### IX JORNADAS SOBRE CALIDAD EN EL CONTROL DE LA RADIACTIVIDAD AMBIENTAL

### Sitges, 15-17 de junio de 2016









Dos Campus d'Excel·lència Internacional:



### Edición: Comité Organizador de las IX Jornadas sobre La Calidad en el Control de la Radiactividad Ambiental

Montserrat Llauradó Tarragó

Joana Tent Petrus

Jordi Fons Castells

Vanessa Barjola Molina

### **COMITES Y SECRETARÍAS**

### COMITÉ ORGANIZADOR

Montserrat Llauradó Tarragó, Universitat de Barcelona (Presidenta) Joana Tent Petrus, Universitat de Barcelona (Vicepresidenta) Jordi Fons Castells, Universitat de Barcelona Vanessa Barjola Molina, Universitat de Barcelona

### **COMITÉ DE SEGUIMIENTO**

Lucila Mª Ramos Salvador, Consejo Seguridad Nuclear Rafael Núñez-Lagos Roglá, Universidad de Zaragoza Fernando Mª Legarda Ibáñez, Universidad del País Vasco. SNE Margarita Eugenia Herranz Soler, Universidad del País Vasco. SEPR Rafael García-Tenorio García-Balmaseda, Universidad de Sevilla Antonio Baeza Espasa, Universidad Extremadura Montserrat Llauradó Tarragó, Universitat de Barcelona

### Secretaría Técnica

ACTIVA Congresos Pg. de l'Havana, 11-13, A1, 2º 2ª 08030 Barcelona IXjcradiactividad@activacongresos.com Tel +34 933 238 573

### Secretaría Científica

Dra. Montserrat Llauradó Tarragó Laboratori Radiologia Ambiental Dept. Química Analítica, 3ª Planta Fac. Química-Univ. Barcelona Martí i Franquès, 1-11 08028 Barcelona <u>montse.llaurado@ub.edu</u> Tel +34 934 029 083 Fax +34 934 021 233

### ÍNDICE

#### Prólogo

#### Programa

### **Conferencia inaugural**

Lise Meitner y la Energía del Uranio

JAVIER CASTELO TORRAS

#### Sesión 1: TOMA DE MUESTRAS

Ponente:

M<sup>ª</sup> José de Lucas (MEDIDAS AMBIENTALES)

Mesa:

Antonio Baeza (Universidad de Extremadura) Mercedes Miralles (ANAV)

#### Sesión 2: ACREDITACIÓN

Ponente:

Rafael García-Tenorio

#### Mesa:

*Montserrat Llauradó* (Universitat de Barcelona) *Belén Villamiel* (ENAC)

#### Sesión 3: CONTROL DE CALIDAD DE LOS EQUIPOS

#### Ponente:

Margarita Herranz (Universidad del País Vasco)

#### Mesa:

*Eva Navarro* (GEOCISA) *Carme Aguilar* (Universitat Rovira i Virgili)

#### Sesión 4: INCERTIDUMBRES

#### Ponente:

Carlos Sainz (Universidad de Cantabria)

#### Mesa:

*Clodoaldo Roldán* (Universidad de Valencia) *Francisco Piñero* (Universidad de Granada)

### **RESUMEN DE LAS JORNADAS**

#### Moderador:

Rafael Núñez Lagos (Universidad de Zaragoza)

#### Mesa:

Mesa 1.- Toma de Muestras: David Blázquez (ENUSA)

- Mesa 2.- Acreditación: Juan Pedro Bolivar (Universidad de Huelva)
- Mesa 3.- Control de Equipos: Begoña Quintana (Universidad de Salamanca)
- Mesa 4.- Incertidumbres: Alejandro Martín Sánchez (Universidad de Extremadura)

#### NUEVA NORMATIVA

Ponente: Mª Teresa Sanz (Consejo de Seguridad Nuclear)

Avances en la transposición de la Directiva 2013/59/EURATOM sobre normas básicas de protección radiológica.

### Ponente: Sofía Luque (Consejo Seguridad Nuclear)

Reglamento EURATOM sobre normas de tolerancias máximas de alimentos y piensos tras un accidente nuclear.

#### Ponencias Jóvenes Investigadores. Sesión 1

Moderadas:

*Laura Ferrer* (Universitat de les Illes Balears) *Mª Antonia Buergo* (Universidad de Oviedo) Ponencias:

1-1	Jose Manuel Caballero Andrada Universidad de Extremadura	Estudio de la sensibilidad del sistema espectrométrico gamma empleado en una estación automática de monitoraje en agua de la Red de Alerta Radiológica de Extremadura
1-2	Essaid Chham Universidad de Granada	Determinación de la capa muerta del detector de Germanio por el método de Monte Carlo
1-3	Mª del Canto Pedrosa García Universidad de Salamanca	MAZINGER: Sistema de espectrometría gamma de alta eficiencia y muy bajo fondo
1-4	Juan Mantero Cabrera Universidad Universidad Gothenburg/Sevilla	Metodología efectiva en la determinación de emisores gamma naturales minimizando incertidumbres
1-5	Almudena Hierro Gutierrez Universitat Autónoma de Barcelona	Isótopos de Ra como marcadores de las aguas salinas procedentes de la industria minera de potasa
1-6	Elena Prieto Universitat Rovira i Virgili	Estudio comparativo de los valores de equivalente de dosis ambiental H*(10) medidos con diferentes tipos de detectores de radiación
1-7	Melisa Rodas Universitat de les Illes Balears	Estudio de la cinética de lixiviación dinámica de <sup>226</sup> Ra de muestras de fosfoyeso implementando un sistema automático

- 1-8 Javier Oliva Universitat de Barcelona
- 1-9 Jordi Fons Castells Universitat de Barcelona
- 1-10 Saroa Rozas Guinea Universidad del País Vasco

Determinación de <sup>226</sup>Ra y <sup>228</sup>Ra mediante Radium RAD disk y centelleo líquido

Metodología analítica rápida para la determinación de emisores alfa y beta mediante centelleo líquido en aguas

Validación de la determinación rápida y simultánea de <sup>89</sup>Sr y <sup>90</sup>Sr en suelos mediante centelleo líquido

### Ponencias Jóvenes Investigadores. Sesión 2

```
Moderador/a:
Fernando Mosqueda (Universidad de Huelva)
Raquel Idoeta (Universidad del País Vasco)
```

Ponencias:

- 2-1 José Antonio Galván Moreno Universidad de Sevilla
- 2-2 Inmaculada Díaz Francés Universidad de Sevilla
- 2-3 Dani Mulas Capuz Universitat Politècnica de Catalunya
- 2-4 José Luis Guerrero Márquez Universidad de Huelva
- 2-5 Alicia Fernández Villar Universidad de Cantabria
- 2-6 Elisa Gordo Puertas Universidad de Málaga
- 2-7 Elena Fonollosa García Universitat Rovira i Virgili
- 2-8 Joana Martínez Ratia Universitat Rovira i Virgili
- 2-9 Vanesa Delgado Belmar Universidad de Valencia
- 2-10 Santiago Celaya González Universidad de Cantabria

Experimentos de lixiviación de elementos transuránidos con partículas calientes

<sup>210</sup>Po en el tabaco y contribución a la dosis por inhalación

Caracterización radiológica de los materiales filtrantes y subproductos de una planta potabilizadora metropolitana Isótopos de Uranio y <sup>226</sup>Ra como trazadores de procesos hidrogeoquímicos en acuíferos kársticos de áreas áridas

Diseño de mapas predictivos de exposición al radón basados en la información geológica

Características de los flujos deposicionales de  $^7\mathrm{Be},\,^{210}\mathrm{Pb}$  y  $^{40}\mathrm{K}$  en Málaga

Bioacumulación de radionucleidos naturales en moluscos cultivados en la zona del delta del Ebro

Determinación de radionúclidos médicos en muestras procedentes de EDARs

La experiencia de la acreditación en pequeños laboratorios.

Ejercicio de Intercomparación de medida de <sup>222</sup>Rn en agua entre laboratorios españoles, noviembre 2015

### Prólogo

El Laboratorio de Radiología Ambiental de la Universitat de Barcelona (LRA-UB) tuvo el honor de llevar a cabo la organización de las IX Jornadas sobre La Calidad en el Control de la Radiactividad Ambiental que se celebraron en Sitges (Barcelona) del 15 al 17 de Junio de 2016.

La IX edición de dichas jornadas es la continuidad de las ediciones anteriores, encuentros bienales que tuvieron lugar en Bilbao, Salamanca, Valencia, Sevilla, Jaca, Cáceres, Tarragona y Huelva.

Las jornadas se inauguraron con la conferencia *"Lise Meitner y la Energía del Uranio"* impartida por Javier Castelo, que nos introdujo en el mundo de la radiactividad de una forma diferente. Continuaron con cuatro sesiones técnicas: Toma de muestras, Acreditación, Control de Calidad de los equipos e Incertidumbres. En ésta edición se redujo el número de presentaciones a una por sesión dejando tiempo para que se comentara, se discutiera, y en definitiva se interaccionase entre todos los asistentes. Se introdujo también una última mesa en la que se resumieron las mesas anteriores y se tuvo la oportunidad de comentar o profundizar más en alguno de los temas tratados.

Las jornadas finalizaron con una última sesión de nuevas normativas en las que personal del CSN presentaron la directiva 2013/59/EURATOM y el reglamento EURATOM 2016/52, temas de interés para todos los participantes.

Las comunicaciones presentadas fueron seis en las cinco mesas y veinte en las dos sesiones de los jóvenes investigadores. Toda la documentación recogida en ésta publicación refleja la calidad del contenido de las jornadas.

En nombre del Comité Organizador quiero aprovechar la ocasión para agradecer el apoyo y colaboración recibida del Consejo de Seguridad Nuclear que permite la continuidad de estos encuentros bienales, las colaboraciones de la Facultad de Química de la Universitat de Barcelona, de la Sociedad Española de Protección Radiológica, de la Sociedad Nuclear Española y de las empresas patrocinadoras.

Quiero también destacar y agradecer a los componentes de la mesa y conferencia inaugural, y de la mesa de clausura su disponibilidad en formar parte de ellas; al Comité de Seguimiento, por el apoyo en la organización de las diferentes sesiones técnicas; a los compañeros que llevaron a cabo las presentaciones en las diferentes sesiones y a los que moderaron las diferentes mesas, por haber aceptado dicha tarea sin ningún problema; a los jóvenes investigadores, que una vez más nos presentaron el trabajo que están llevando a cabo en los diferentes laboratorios, a los que felicito por la calidad de sus trabajos; agradecer muy especialmente la colaboración de todos los asistentes, tanto los representantes de los laboratorios involucrados en el control de la radioactividad ambiental como a los de diferentes organismos, sin cuya presencia no hubiesen tenido lugar dichas jornadas. Por último, y no menos importantes, agradecer también a los miembros del LRA-UB su colaboración en todas las tareas relacionadas con la organización y desarrollo de dichas jornadas, en las que también se contó con el soporte de ACTIVA congresos en la secretaria técnica. Desde el Comité Organizador, solo nos queda el mostrar nuestro más sincero agradecimiento a todos los asistentes, la colaboración de los cuales hizo que todo fuera una tarea fácil y agradable.

Montserrat Llauradó Tarragó

Presidenta del Comité Organizador

Martes, 14 de Junio				
18:00-20:00	Entrega de documentación en el Hotel Calipolis			
Miércoles, 15	de Junio			
08:30	Entrega de documentación en el Hotel Calipolis			
09:00	INAUGURACIÓN DE LAS JORNADAS			
	José Fermín López Sánchez			
	Vicerector d'Ensenyaments de Grau i Màster. Facultat de Química- Universitat de Barcelona			
	Javier Dies Llovera			
	Pere Palacín Farré			
	Director General d'Energies, Mines i Seguretat Industrial. Generalitat de Catalunya			
	Jose Antonio Gago Badenas			
	Vicepresidente de la Sociedad Nuclear Española y Director de Ascó-Vandellòs			
	Presidenta Comité Organizador			
09:30	CONFERENCIA INAUGURAL			
	"Lise Meitner y la Energía del Uranio" impartida por Javier Castelo Torras, Físico y Diplomado en			
	Ingeniería Nuclear y exjefe de Protección Radiológica de Vandellós II.			
10:30	Café			
11:00	Sesión 1: TOMA DE MUESTRAS			
	Ponenta:			
	Mª José de Lucas (MEDIDAS AMBIENTALES)			
	Mesa:			
	Antonio Baeza (Universidad de Extremadura)			
	Maria Concepción Orta (ENRESA)			
13:30	Comida			
15:00	Sesión 2: ACREDITACIÓN			
	Ponente:			
	Rafael García-Tenorio			
	Mesa:			
	Montserrat Llauradó (Universitat de Barcelona)			
17.30	Belen Villamiel (ENAC)			
19:00	Visita guiada: Sitges			
21:00				
Jueves, 16 de	Junio			
09:00	Sesión 3: CONTROL DE CALIDAD DE LOS EQUIPOS			
	Repente:			
	Margarita Herranz (Universidad del País Vasco)			
	Mesa:			
	Eva Navarro (GEOCISA)			
	Carme Aguilar (Universitat Rovira i Virgili)			
11:00	Café			

11:30	Sesión 4: INCERTIDUMBRES	
	Ponente:	
	Carlos Sainz (Universidad de Cantabria)	
	Mesa:	
	Clodoaldo Roldán (Universidad de Valencia)	
	Francisco Pinero (Universidad de Granada)	
12.20	Comida	
15:00		
13.00		
	Mesa 1 (Sala ARCOS):	
	Laura Ferrer (Universitat de les Illes Balears)	
	Isabel Serrano (Universitat Politècnica de Catalunya)	
	Mesa 2 (Sala SERT):	
17.20	Fornando Mosqueda (Universidad de Uvelvo)	
17:30	Pernando Mosqueda (Universidad de Huelva)	
	Ruquel lubeta (Offiversidad del País Vasco)	
21:00	Cena Jornadas en el "Mirador de les caves"	
Viernes, 17 de	Junio	
09:00	RESUMEN DE LAS JORNADAS	
	Moderador:	
	Rafael Núñez Lagos (Universidad de Zaragoza)	
	Mesa:	
	Mesa 1 Toma de Muestras: <i>David Blázquez</i> (ENUSA)	
	Mesa 2 Acreditación: <i>Juan Pearo Bolivar</i> (Universidad de Hueiva)	
	Mesa J Control de Equipos. <i>Begona Quintana</i> (Oniversidad de Salamanca)	
	West 4. meet had mores. Alejanaro Wartin Sanchez (oniversidad de extremadura)	
11:00	Café	
11:30	NUEVA NORMATIVA	
	Ponente: Mª Teresa Sanz (Consejo de Seguridad Nuclear)	
	Avances en la transposición de la Directiva 2013/59/EURATOM sobre normas basicas de protección	
	radiologica.	
	Ponente: Sofía Luque (Conseio Seguridad Nuclear)	
	i onente: oojna zaque (consejo oeganada naciear)	
	Reglamento EURATOM sobre normas de tolerancias máximas de alimentos y piensos tras un	
	accidente nuclear.	
13:00	CLAUSURA DE LAS JORNADAS	
	María Farranda Cárabas Olar annar	
	Maria Fernanda Sanchez Ujanguren	
	Directora Techica de Protección Radiológica del Consejo Seguridad Nuclear Marcà Cinigumo Egido	
	Presidenta de la Sociedad Esnañola de Protección Radiológica	
	Fernando Legarda Ibáñez	
	Presidente del Comité de Seguimiento de las Jornadas	
13:30	Aperitivo despedida	





15-17 de junio de 2016 SITGES (Barcelona)





Lisellieito

por JAVIER CASTELO TORRAS





Sentados (i-d): E. Schrödinger, I. Joliot, N. Bohr, A. Joffe, M. Curie, P. Langevin, O.W. Richardson, Lord Rutherford, Th. DeDonder, M. deBroglie, L. deBroglie, <u>L. Meitner</u>, J. Chadwick;

De pié (i-d): E. Henriot, F. Perrin, F. Joliot, W. Heisenberg, H.A. Kramers, E. Stahel, E. Fermi, E.T.S. Walton, P.A.M. Dirac, P. Debye, N.F. Mott, B. Cabrera, G. Gamow, W. Bothe, P. Blackett, M.S. Rosenblum, J. Errera, Ed. Bauer, W. Pauli, J.E. Verschaffelt, M. Cosyns, E. Herzen, J.D. Cockcroft, C.D. Ellis, R. Peierls, Aug. Piccard, E.O. Lawrence, L. Rosenfeld.





### • Lise Meitner 1878 - 1968

## De una importancia excepcional a una importante excepción !!





/		
INI		
$\mathbf{IIN}$		

PRÓLOGO	9
1. INFANCIA	11
2. ESTUDIOS	15
3. UNIVERSIDAD DE VIENA	17
4. UNIVERSIDAD DE BERLÍN	21
5. TRABAJOS CON ISÓTOPOS, RADIACIÓN ALFA,	
ESPECTROMETRÍA BETA Y ELECTRONES AUGER	25
6. EL PROTACTINIO	31
7. LISE PROFESORA	35
8. EL NAZISMO	39
9. INVESTIGACIÓN CON NEUTRONES	43
10. LA FISIÓN DEL URANIO	53
11. LOS PREMIOS NOBEL 1944	61
12. LA BOMBA ATÓMICA	63
13. ESTANCIA EN SUECIA: INICIOS Y DESPUÉS DE LA 2ª GUERRA MUNDIAL	65
14. LISE EN LOS EEUU	69
15. ESTANCIA EN SUECIA: CONSOLIDACIÓN	73
16. EL PRIMER REACTOR NUCLEAR SUECO	75
17. SUS ÚLTIMOS AÑOS EN CAMBRIDGE	77
APENDICE I. HONORES Y EMPLEOS	81
APENDICE II. OBRA CIENTIFICA: PUBLICACIONES DE LISE MEITNER	85
APENDICE III. RELACION DE PERSONAJES CIENTIFICOS	
CITADOS, RELACIONADOS CON LISE MEITNER	91
APENDICE IV. ENTRE LA CIENCIA Y LA POLITICA.	
PROYECTO NUCLEAR ALEMAN.	95
BIBLIOGRAFIA	99
AGRADECIMIENTOS	103
I	





# 1878

8 hijos:



Gisela, Auguste, Elise, Moriz, Carola, Max, Frida, y Walter

### Viena 17 noviembre 1878



A finales del siglo XIX, la educación en la escuela pública acababa a los 14 años, y las mujeres en Austria estaban excluidas legalmente de las universidades.

La única forma de educación superior abierta a las mujeres era la formación como maestras.

Por esto, el primer título que obtuvo la capacitaba para enseñar francés en la escuela elemental.



### Viena

Afortunadamente, a finales del s. XIX la necesidad de dispensar atención médica a las mujeres musulmanas de las zonas ocupadas de Bosnia y Herzegovina propició que en 1897 el Gobierno austríaco consintiera que las mujeres cursaran una licenciatura de ciencias o letras.



Lise a los 22 años (1900)

Solo cuatro jóvenes aprobaron el 1901 el Matura, el examen de la época; entre ellas estaba Lise (23 años)



Memorial dedicado a Lise Meitner, que se va graduó como una alumna externa en el Instituto Académico de Viena en 1901



# Universidad de Viena

- Estudió Física en Viena bajo la dirección de Ludwig Boltzmann.
- 1903: Marie Curie P.N. Física
- En 1905 comenzó a estudiar radiactividad.



 El 1906 se doctoró: "Conducción del calor en 
Qualificación: sólidos no homogéneos"
 Qualificación: "Summa cum laude"





# Berlín

En 1907 se trasladó a Berlín

No le permitieron matricularse en la Universidad de Berlín Pero le pidió permiso a Max Planck para asistir a sus clases.

Si bien Planck sostenía que, por norma general, las mujeres no debían acceder a la universidad, consideraba oportuno permitírselo a aquellas que tuviesen un talento extraordinario, y no tardó en reconocérselo.

Trabajó midiendo las longitudes de onda de los rayos gamma

Como no recibía ninguna compensación económica, estaba financiada por su padre, y por tanto tenía que vivir en una habitación de una residencia de señoritas sin baño.







# Lise Meitner: Investigadora

Consiguió trabajar en el instituto de Química Emil Fischer, pero como mujer no tenia permiso para subir a los laboratorios. Le cedieron una sala de la carpintería para sus estudios con tres microscopios para contar rayos alfa beta y gamma.



El 1912 colaboró con Otto Hahn, químico alemán que trabajaba con la radiactividad en el Instituto Kaiser Wilhelm



Otto Hahn y Meitner *fotografiados en su* laboratorio de la Universidad de Berlín hacia 1910, fueron colegas y buenos amigos desde 1907 hasta que Meitner se vió obligada a huir de Alemania el 1938

10



### Primera guerra mundial

- El 28 de Julio del 1914 empezó la primera de las guerras que vivió Lise. Simultaneó su colaboración con el hospital Lichterfelde como técnica de rayos X y el mantenimiento del laboratorio totalmente sola porque no disponía de personal. Siguió con sus investigaciones sobre el uranio.
- El 1917 consiguió la creación del Laboratorio Meitner y perfeccionó la técnica de preparación de muestras de Otto Hahn.
- Conjuntamente con él, el año 1918, enviaron un articulo sobre el descubrimiento del protactinio en que consta Hahn como a investigador principal.
- Esta situación era admitida por Lise en agradecimiento hacia Hann y como una forma de compensarle la pérdida de años de investigación durante su permanencia en el frente de guerra.





### 1918 junto con Hahn, descubren el Protactinio



10 Tm de pechblenda (óxido de uranio)



1 g de protactinio (3 g si es una mena del Congo)



El protactinio natural se produce por la desintegración alfa del uranio seguida de una desintegración beta del Torio-231, por tanto se encuentra en todos sus minerales, siendo su concentración proporcional al porcentaje de estos elementos.

- El protactinio es un elemento metálico que presenta una brillantez intensa.
- Significa "el primer actinio"



Hann, Meitner y una de las hermanas gemelas de Planck

## Lise Meitner: Profesora

- En 1919 fue la primera mujer en obtener la plaza de profesora de universidad.
- En 1919 la Asociación de Química Alemana condecoró a Hahn con la medalla Emil Fischer (P.N. Química 1902).
- El tribunal ofreció una copia de la medalla a Meitner pero sin un reconocimiento explícito de su contribución. Lise no dijo nada, simplemente no asistió a la ceremonia para recoger la copia





## Lise Meitner: Profesora



Kaiser-Wilhelm de Química. Primera visita de Niels Bohr a Berlín.

### 1924

Primera mujer en recibir el Premio Ellen Richards, EEUU, para Mujeres Científicas, basado en las reglas de la Fundación Nobel; compartió el premio con la química francesa Ramart Lucas

Primera mujer en recibir el Premio Liebniz de la Academia de Ciencias Prusiana de Berlín.

El equipo Hahn-Meitner fue nominado al Nobel cada año durante 5 años por Max Planck

### 1922

Obtuvo "la Habilitación" a la Universidad de Berlin y fue nombrada "Privatdozentin" la primera mujer en conseguirlo en Prusia y la segunda en Alemania

Su lectura inaugural va ser: "*El significado de la radiactividad en los procesos cósmicos*" fue incorrectamente publicada como "*El significado de la radiactividad en los procesos cosméticos*"

# La física nuclear en Europa





El descubrimiento del neutrón por James Chadwick en 1932 impulsó una carrera entre los 4 equipos potentes en Europa para crear nuevos isótopos

Se empezó a especular en la comunidad científica sobre la posibilitad de crear elementos más pesados que el uranio.



Lise convenció a Hahn para emprender esta línea de investigación



Sentados (i-d): E. Schrödinger, I. Joliot, N. Bohr, A. Joffe, M. Curie, P. Langevin, O.W. Richardson, Lord Rutherford, Th. DeDonder, M. deBroglie, L. deBroglie, <u>L. Meitner</u>, J. Chadwick;

De pié (i-d): E. Henriot, F. Perrin, F. Joliot, W. Heisenberg, H.A. Kramers, E. Stahel, E. Fermi, E.T.S. Walton, P.A.M. Dirac, P. Debye, N.F. Mott, B. Cabrera, G. Gamow, W. Bothe, P. Blackett, M.S. Rosenblum, J. Errera, Ed. Bauer, W. Pauli, J.E. Verschaffelt, M. Cosyns, E. Herzen, J.D. Cockcroft, C.D. Ellis, R. Peierls, Aug. Piccard, E.O. Lawrence, L. Rosenfeld.





SOCIEDAD NUCLEAR ESPAÑOLA

### Copenhagen Physics Conference, 1937



Primera fila, a partir de la izquierda:

N. Bohr, W. Heisenberg, W. Pauli, O. Stern, L. Meitner, R. Ladenburg, J. C. Jacobsen. Segunda fila, sentados, desde la izquierda:

V. Weisskopf, C. Moller, H. Euler, R. Peierls, F. Hund, M. Goldhaber, W. Heitler, E. Segrè . . . Tercera fila, sentados, a partir de la izquierda

G. Placzek, C. yon Weiszacker, H. Kopferman . . .

De pié: H. D. Jensen, L. Rosenfeld, G. C. Wick.



# El experimento





Originariamente su distribución estaba en 3 salas separadas : irradiación, medida, y química en el Kaiser Wilhelm Institute for Chemistry en Berlín.



Hitler 1933-38





Durante los años 30 la vida en la Alemania nazi era bastante complicada para una austríaca de origen judío (aunque su familia se había convertido al cristianismo, en el año 1908).

La mayor parte de sus colegas judíos habían emigrado, empujados por el clima antisemita

- Después de la unión forzada de Alemania y Austria el 1938 comenzó un período oscuro de su vida, y le quedó clara la imposibilidad de permanecer en Alemania.
- Con la ayuda de los físicos holandeses Adriaan Fokker y Dirk Coster escapó de aquel país en julio de aquel año, a pesar de que las autoridades nazis habían estado informadas por un colega, de su intención de huir. Tenia 59 años.
- De hecho, la odisea de su viaje es merecedora de una película o novela de aventuras y espionaje.





## Interpretación del experimento













 $E=mc^2 \implies E=200 \text{ MeV}$ 

30 gramos de uranio producen tanta energía como 1.700 litros de petróleo.

Societad Nilo Lead Esta Nola



### Descubrimiento

En 1939 Hahn publicó sus resultados, pero fue Meitner quien explicó el fenómeno introduciendo el termino de *fisión nuclear*, en un trabajo publicado en la revista *Nature.* 

El uranio-235 se divide en dos y emite entre dos y tres neutrones nuevos, estableciéndose así una reacción en cadena





Lise fue la primera persona entendió que *E=mc*<sup>2</sup> explicaba la energía emitida en las reacciones nucleares.



# La bomba atómica

- En 1942 se le ofreció participar en un grupo internacional de investigación para conseguir una bomba atómica y acabar con el régimen nazi.
- Ello le habría supuesto una oportunidad para trasladarse de Suecia a EEUU, y dejar el laboratorio que no la quería y trabajar conjuntamente con los grandes cerebros de la época; pero no aceptó.
- Dejó muy claras sus razones: no quería tener nada que ver con una bomba.
- Ningún otro científico rehusó la oferta.



# Los Premios Nobel del 1944

### En Suecia el otoño es la estación Nobel:

Octubre: las especulaciones, Noviembre: los anuncios y el Diciembre 10: la ceremonia

### Causas:

- ¿Judía?
- ¿Mujer ?
- ¿El jurado del Nobel no tuvo en cuenta el trabajo de la científica por culpa de la situación política en la Alemania nazi ?
- ¿Se consideraba a Lise como la ayudante de Hahn (Mitarbeiterin) ?
- ¿Si le daban a Lise, también debían concedérselo a Frisch y Strassmann y como máximo habían de ser tres los laureados ?
  - ¿Rechazo de Manne Siegbahn?



Nobel Química Otto Hahn por el descubrimiento de la fisión del uranio



Library of Congres





## Suecia

En 1949 obtuvo la nacionalidad sueca

### 1938-47







R1: primer reactor de investigación sueco

### 1947-60

Profesora e investigadora del Real Instituto de Tecnología (KTH)

Rehusó volver a Berlín a dirigir el Instituto de Química del Max Planck debido a su visión durante la Alemania nazi

Sne


"Woman of the Year," Women's National Press Club, Washington, D.C. 1946

# 1946 viaje a EEUU

#### Visita a su familia:

- Lola (Carola casada con Rudolf Allers, profesor de psicología en la Catholic University of América en Washington D.C.)
- Frida (en New York casada con Leo Frischauer)



Finalistas de la competición Science Talent Search

- Fue recibida en Washington con todos los honores.
- Fue nombrada la mujer del año y el premio fue entregado por el presidente Truman.
  - Tuvo gran eco e incluso le hicieron una propuesta de Hollywood para una película, que ella no aceptó por "no tener sentido nada de lo que de quería narrar".



LISE MEITNER 1878 ·1968



# Reconocimiento de los méritos

Lise Meitner recibió cinco doctorados *honoris causa* y varias condecoraciones:

- La Sociedad de Física Alemana le otorgó la medalla de oro Max Plank, en 1949;
- el premio Otto Hahn de Física y Química,1955,
- el premio Enrico Fermi, el 1966







Lise Meitner, Otto Hahn y Willy Brandt, (alcalde de Berlin), invitados de honor en la ceremonia de inauguración del Hahn Meitner Institute 1958



El elemento químico número 109, creado artificialmente en 1982, ha sido nombrado oficialmente como: Meitnerio.

Un pequeño homenaje para una gran mujer, para una gran persona



Fission Tom Woston







De cuerpo menudo pero grande en convicciones, brillante, tímida, decidida en sus metas, maltratada y traicionada por ser mujer, pero, siempre fue fiel a su humanidad



- A través de su vida, Lise Meitner tuvo dos grandes amores aparte de la física: la música y andar por sus amadas montañas austríacas.
- Oficialmente se retiró el año 1947 (69 años), pero no fue hasta 1960 (82 años) que dejó de trabajar y se retiró a una pequeña casa de campo e Cambridge, Inglaterra







Meitner es recibida por Dr. Sigvard Eklund, Director General de la International Atomic Energy Agency (IAEA), a su llegada al aeropuerto Schwechat. Vienna, Austria, 19 May 1963 **(85 años)** 



Meitner en su casa en Cambridge, UK, recibiendo el premio Enrico Fermi 1966, compartido con Hahn y Strassmann. A la derecha está Dr. Glenn T. Seaborg, Presidente de la the US Atomic Energy Commission, y a la izquierda el profesor Otto Frisch (88 años)





# Lise Meitner murió el 27 de octubre del 1968

### En su tumba se puede leer:



"Lise Meitner: una física que nunca perdió su humanidad"









javiercastelotorras@gmail.com



Monumento a Lise Meitner en el patio de la Universidad Humboldt, Berlin















- Parece que, Lise se interesó por la ciencia observando el arco iris que se formaba en una mancha de aceite en un charco de agua.
- Como mujer estaba imposibilitada per acabar la secundaria.
- A finales del siglo XIX, la educación en la escuela pública acababa a los 14 años, y las mujeres en Austria estaban excluidas legalmente de las universidades.
- La única forma de educación superior abierta a las mujeres era la formación como maestras.
- Por esto, el primer título que obtuvo la capacitaba para enseñar francés en la escuela elemental.
  37





# Universidad de Viena



 Paul Ehrenfest le solicitó que se mirara un articulo sobre los resultados de un experimento hecho por Lord Rayleigh (P.N. física 1904) que no podía explicar.

 Lise no solamente lo explicó sino que además predijo unas consecuencias que fueron comprobadas experimentalmente y publicadas como:

"Conclusiones obtenidas a partir de la fórmula de la reflexión de Fresnel"

Intentó, sin conseguirlo – trabajar en París con Marie Sklodowska-Curie (P.N. Física 1903);



Transmisión parcial y reflexión parcial de una onda unidimensional que proviene de un medio con índice de refracción menor que el del medio al cual se transmite (al reflejarse cambia de fase). Coeficiente de transmisión ½: la mitad de la onda es transmite i la otra se refleja.





Protactinio (Pa)









Se utiliza como trazador en geología y en paleocenografía

- Hahn y Strassmann publicaron sus resultados de la forma siguiente: "Como químicos, actualmente debemos decir que las nuevas partículas no se comportan como el radio sino, de hecho, como el bario. Como químicos nucleares, próximos en cierto modo a la física, no nos podemos decidir aún a admitir este salto, que está en contradicción con toda la experiencia anterior de la física nuclear. Quizá una serie de raras coincidencias accidentales nos ha inducido otra vez a error...".
- Hahn envió a publicar los resultados el 22 de diciembre del 1938, sin mencionar el papel que había tenido Lise Meitner. Paul Rosbaud, el editor de Naturwissenschaften, quedó tan impresionado que incluyó su publicación en el siguiente número de la revista, aún cuando ésta ya se hallaba completa con otros artículos impresos. Los resultados se publicaron el 6 de enero de 1939 (Hahn, Strassmann, 1939). Era políticamente imposible para la exiliada Meitner publicar junto con Hahn en 1939.
- Posteriormente, Hahn argumentó que los experimentos decisivos los había hecho cuando ella ya estaba fuera, pero no dijo que fue ella quien los inspiró y los supo interpretar.

### UAB

### 1932: Chadwick descubre el neutrón

queda establecido que el núcleo está constituido por protones y neutrones

(Hipótesis de Iwaivenko y Heisenberg)











Scanned at the American Institute of Physics

1947



### LISE MEITNER





A finales de abril de 1945, las tropas anglonorteamericanas conquistaban Haigerloch y otras instalaciones esenciales para el programa nuclear alemán, mientras el Ejército Rojo hacía lo propio por el este. El día 30, Hitler se suicidaba en su búnker. El 2 de mayo, el comandante de Berlín rendía la capital del Tercer Reich al general soviético Vasily Chuikov. Cinco días después, los restos de la Alemania nazi se rendían incondicionalmente a los aliados. Las misiones Alsos norteamericana y soviética hicieron su particular agosto.

La historia aún tuvo un último coletazo: el 14 de mayo, un buque estadounidense capturaba al submarino U-234. Iba cargado con materiales nucleares y otros componentes tecnológicos avanzados, en dirección a Japón. Algunos de estos productos llegarían a su destino tres meses después... como parte de las bombas de Hiroshima y Nagasaki.



Soldados norteamericanos y británicos desmontan el reactor nuclear nazi B-VIII de Haigerloch tras su captura. Archivo Gubernamental del Reino Unido.





#### Toma de muestra

#### María José de Lucas de Rose

Laboratorio Medidas Ambientales, S.L.

#### I. Introducción

La toma de muestras es un proceso que engloba las siguientes actuaciones: (1) el establecimiento del programa de recogida, (2) la obtención de las muestras a ensayar y (3) su identificación, conservación y transporte hasta el laboratorio de análisis.

Es esencial garantizar que las muestras obtenidas sean adecuadas para los análisis que posteriormente se efectúan en ellas y representativas del medio de dónde han sido separadas.

Del mismo modo, se debe asegurar la integridad de las muestras recolectadas hasta su entrega en el laboratorio, lo cual se consigue mediante la aplicación de una preservación adecuada que mantenga su composición y propiedades.

Cabe resaltar la importancia que tiene la forma en la que se recogen las muestras, ya que influye significativamente en la validez de los resultados de los ensayos subsiguientes.

En el presente documento se describe la metodología empleada por la empresa Medidas Ambientales en la toma de distintos tipos de muestra para la determinación de la radiactividad ambiental.

La recogida de muestras que se expone a continuación comprende las matrices de aire, aguas, suelos, sedimentos, organismos indicadores y alimentos.

*Palabras clave:* toma de muestra, radiactividad ambiental, procedimiento, herramientas

#### II. Experiencia de Medidas Ambientales, S.L.

La empresa Medidas Ambientales se constituyó en 1996 y es una sociedad participada por Nuclenor, S.A. y Grupo Eulen.

La compañía dispone de un laboratorio, creado en 1983 por Nuclenor, S.A., que está localizado en Medina de Pomar (Burgos). Asimismo, cuenta con unas oficinas comerciales ubicadas en Madrid.

Medidas Ambientales reúne una experiencia de más de 20 años en la toma de muestras y en la ejecución de análisis.

Entre las diversas actividades que desarrolla la entidad, hay que señalar la realización de la toma de muestras del Programa de Vigilancia Radiológica Ambiental (P.V.R.A.) en el entorno de la Central Nuclear de Santa María de Garoña, cuya metodología se presenta en este documento. Anualmente Medidas Ambientales recoge alrededor de 1100 muestras.

Además, la empresa efectúa los análisis radiológicos del programa mencionado y los de las centrales nucleares en operación e instalaciones de Enresa. Los análisis llevados a cabo por Medidas Ambientales se muestran en la Tabla 1.

Análisis radiológicos del programa	Duración	
P.V.R.A. de la C.N. de Sta. María de Garoña	1996 – Actualidad	
P.V.R.A. de la C.N. de Trillo	1996 - Actualidad	
P.V.R.A. de la C.N. de Cofrentes	1998 – Actualidad	
P.V.R.A. de la C.N. de Ascó	1999 – Actualidad	
P.V.R.A. de la C.N. de Vandellós II	1999 – Actualidad	
P.V.R.A. de la C.N. de Almaraz	2006 – Actualidad	
Control de calidad del P.V.R.A. de las instalaciones de Enresa	2014 - Actualidad	
Programa de Vigilancia de Aguas Subterráneas de la C.N. de Sta. María de Garoña	1996 - Actualidad	
Programa de Vigilancia de Aguas Subterráneas de la C.N. de Cofrentes	2003 - Actualidad	
Programa de Vigilancia de Aguas Subterráneas de la C.N. de José Cabrera	2011 - Actualidad	
Número total de análisis	Aproximadamente 11000 análisis radiológicos/año	

Tabla 1: Análisis radiológicos realizados por Medidas Ambientales

#### **III.** Normas y procedimientos

Actualmente existen diversos procedimientos técnicos publicados por el Consejo de Seguridad Nuclear (C.S.N.) y normas UNE referentes a la toma de muestras ambientales.

Este conjunto de procedimientos y normativa puede observarse en la Tabla 2.

Tipo de muestra	Procedimientos técnicos del C.S.N. Colección Informes Técnicos	Normas UNE
Aerosoles y radioyodos	Procedimiento nº 1.7 [1]	UNE 73320-3 [7]
Deposición total	Procedimiento nº 1.12 [2] y 1.15 [3]	UNE-EN ISO 5667-1 [8] y 3 [9]
Suelos	Procedimiento nº 1.1 [4]	UNE 73311-1 [10]
Aguas	Procedimiento nº 1.15 [3]	UNE-EN ISO 5667-1 [8] y 3 [9]
Sedimentos	Procedimiento nº 1.10 [5]	UNE 73320-2 [11]
Muestras orgánicas		UNE 34 – 117 [12], UN – EN ISO 707 [13], UNE – EN ISO 24333 [14]
Vapor de agua (*)	Procedimiento nº 1.14 [6]	

(\*) Fuera del alcance de este documento; tipo de muestra no requerido en el programa ejecutado. Tabla 2: Procedimientos técnicos del C.S.N. y normas UNE de toma de muestras ambientales

Medidas Ambientales ejerce su actividad empleando una sistemática de recolección de muestras basada en los citados procedimientos y normas, dada su especial utilidad en este campo.

En concreto, el uso de estos procedimientos y normas como documentos de apoyo se fundamenta en los siguientes motivos:

- Establecen prácticas que reducen las posibles fuentes de variabilidad y errores de la toma de muestra contribuyendo a un incremento de la calidad de los resultados obtenidos.
- Recogen los conocimientos y los mejores métodos disponibles al ser elaborados por expertos técnicos de organizaciones reconocidas.
- Ha sido solicitada su aplicación por los clientes de la empresa.

Sobre esta documentación de referencia, Medidas Ambientales ha adecuado sus procedimientos internos llevando a cabo, a tal fin, las siguientes actuaciones:

- En cuanto a los aerosoles y radioyodos, se han completado los captadores con controladores horarios y caudalímetros.
- Respecto a la deposición total, se ha incluido la limpieza de la batea con agua destilada y la recogida de la muestra de deposición seca. También se han fijado las pautas para identificar las muestras como deposición total o deposición seca.
- En relación con el suelo y sedimento de fondo, se ha implementado la extracción de muestras compuestas, su homogeneización y pesaje in situ.

- En lo referente al agua, se ha contemplado la preservación de las muestras mediante la acidificación (no en campo sino a su recepción en el laboratorio).

En adición a lo anterior, hay que señalar que la toma de muestras de Medidas Ambientales está sujeta al Sistema de Gestión de la Calidad de la Empresa, de acuerdo con la norma UNE- EN ISO 9001 [15], que asegura, entre otros, los siguientes aspectos:

- La formación, experiencia y conocimiento del personal involucrado
- La realización de inspecciones y auditorías tanto internas como externas
- La calibración, verificación y mantenimiento de los equipos y sistemas
- La definición de criterios de aceptación y rechazo de las muestras obtenidas

Igualmente, es preciso subrayar que la toma de muestras de Medidas Ambientales es considerada conforme con la norma UNE 73401 [16] por el Grupo de Evaluación de Suministradores (formado por el Comité de Energía Nuclear de UNESA, las centrales nucleares y ENRESA).

Finalmente y como otra herramienta de control de calidad del proceso de recolección, en ocasiones Medidas Ambientales desarrolla la recogida de muestras en paralelo con diferentes instituciones públicas.

#### **IV.** Programa de toma de muestras

El P.V.R.A. de la Central Nuclear de Santa María de Garoña tiene por objeto evaluar el potencial impacto radiológico en el entorno producido por el funcionamiento de la instalación.

El diseño del P.V.R.A. está basado en la Guía de Seguridad 4.1 [17] del C.S.N. y en el Estudio Analítico Radiológico (E.A.R.) [18] de la central nuclear, que ha sido elaborado por el titular de la planta.

La instalación se sitúa en el norte de la provincia de Burgos, tomando agua para diversos usos y descargando los efluentes líquidos al río Ebro. Por lo que respecta a los efluentes gaseosos, éstos se vierten a la atmósfera a través de la chimenea de ventilación de la planta.

El área de estudio de este programa se encuentra comprendida dentro de un círculo de 30Km de radio con centro en la chimenea de ventilación.

Por su parte, los puntos en los que se obtienen las muestras poseen las siguientes características:

- Están establecidos para cada vía de exposición y tipo de muestra.
- Están situados en el límite de la central nuclear o fuera de la zona de acceso restringido al público.
- Se encuentran definidos por sus coordenadas geográficas y la distancia a la chimenea de la central nuclear.

- Se clasifican en puntos de seguimiento y testigo atendiendo a la concentración/deposición prevista a nivel del suelo o si pueden estar o no afectados por las descargas.

# V. Toma de muestra en la vía de exposición de aire. Aerosoles y radioyodos

La finalidad de la toma y análisis de las muestras de aerosoles y radioyodos es estimar la dosis potencial recibida por la población a causa de la inhalación.

Para ello, se emplean captadores o recolectores (Figura 1), que son equipos fijos y de bajo flujo y están ubicados en casetas cerradas con llave (Figura 2).



Figura 1: Captador de bajo flujo



Figura 2: Caseta en la que se ubica el captador

Los captadores constan de los siguientes componentes:

- Boquilla o embocadura (Figura 3), situada fuera de la caseta a una altura superior a 1,5m del suelo. Se evita que haya obstáculos delante o próximos y zonas con emisiones excesivas de polvo. Está protegida de las condiciones meteorológicas adversas y de la intrusión mediante una estructura metálica abierta.



Figura 3: Boquilla con muestra de aerosoles

- Colector con su soporte (cabezal)
  - En las muestras de aerosoles, el colector es un filtro de nitrato de celulosa (de 0,45µm de tamaño de poro y 47mm de diámetro) con una eficiencia de recolección alta. Posee un fondo radiactivo bajo y una buena solubilidad en las separaciones radioquímicas que se desarrollan en los análisis. (Figura 4).
  - En las muestras de radioyodos, el colector utilizado es un filtro de carbón activado con TEDA, libre de yodo y con una eficiencia de retención buena. El filtro se almacena en una bolsa de plástico hasta su uso para aislarlo de la humedad. (Figura 5).



Figura 4: Colector de aerosoles

Figura 5: Colector de radioyodos

En cuanto al soporte del colector, éste dispone de unos elementos de fijación de los filtros.

- Bomba de aspiración. Proporciona el caudal necesario y minimiza la reducción del flujo de aire originada por la carga del filtro. La descarga del aire saliente se realiza dentro de la caseta sin que haya recirculación hacia la captación.
- Controlador de caudal. Incluye un totalizador del volumen de aire recolectado y un caudalímetro que mide el caudal instantáneo. Ambos están calibrados.
- Controlador horario. Indica el tiempo total de funcionamiento del equipo.
- Vacuómetro. Se sitúa en la aspiración de la bomba y está calibrado.

El procedimiento para la captación de la muestra se puede dividir fundamentalmente en las dos siguientes fases:

- Inicio del periodo de recolección (Figura 6)
  - Con el equipo parado y los controladores puestos a cero (o los valores de inicio anotados) se coloca sobre el soporte del captador el cartucho de carbón activado y, delante de éste, se sitúa el colector de aerosoles. Los bordes de los filtros han de quedar aprisionados por el sistema de fijación.
  - Acto seguido, se pone en funcionamiento el equipo con un caudal en torno a 30L/minuto.

- Se anota la fecha y hora, la lectura del caudalímetro y la presión del vacuómetro.
- Se comprueba que el paso del aire no produce alteraciones en la superficie del filtro.
- Fin del periodo de recolección (Figura 7)
  - Antes de parar el equipo, se registran las lecturas del caudalímetro, controlador horario y vacuómetro. El volumen de aire captado se considera a partir del registro del totalizador del volumen.
  - A continuación, se detiene el equipo y se extraen los colectores del captador, examinando su estado de conservación y la homogeneidad de la deposición. Cada filtro de aerosoles y radioyodos se deposita en un contenedor (portafiltros y bolsa de plástico respectivamente).
  - El correcto funcionamiento del equipo durante el periodo de captación se debe verificar a través de los datos proporcionados por el controlador horario, caudalímetro y vacuómetro.
  - Antes de colocar los nuevos filtros se limpia el soporte con un cepillo.



Figura 6: Colector colocado sobre el soporte en el inicio del periodo de recolección



Figura 7: Colector finalizado el periodo de recolección

#### VI. Toma de muestra en la vía de exposición de deposición

#### VI.1. Deposición total

El objetivo de la toma de muestra y análisis de la deposición total es evaluar el contenido radiactivo emitido por los efluentes gaseosos de la instalación tanto de las precipitaciones atmosféricas y las partículas arrastradas por ellas (depósito húmedo) como de la materia posada por procesos gravitatorios y turbulentos (depósito seco).

El sistema de recogida de la deposición total está formado por los siguientes elementos:

- Batea (Figura 8), que es un colector de superficie abierto. Tiene un área de 1m<sup>2</sup>, un borde de 5cm y una inclinación superior a 15º hacia el orificio de desagüe. Está alejada varios metros de obstáculos altos (árboles, arbustos, edificios) y se emplaza encima de un soporte elevado en un recinto vallado o en la cubierta de las casetas de captación de aerosoles y radioyodos (entre 2 y 3m sobre el terreno). Se ubica en una zona con césped y no próxima a caminos, para minimizar el polvo.
- Depósito de almacenaje de la muestra (Figura 9), fabricado en acero inoxidable. Dispone de llaves de toma y vaciado total del depósito, así como de un indicador del volumen de agua almacenado. Se encuentra en el interior de un edificio (generalmente dentro de las casetas de captación de aerosoles y radioyodos).



Figura 8: Batea

Figura 9: Depósito

- Conducto de transporte, de acero inoxidable o polietileno. Comunica la batea con el depósito.
- Recipiente para trasladar la muestra (Figura 10). Es un bidón de cuello ancho de polietileno de alta densidad. Se cierra con una tapa de polipoprileno y un obturador interior de polietileno de baja densidad. Antes de usarlo se efectúa un control de su fondo mediante contaje por espectrometría gamma y una limpieza (con detergente) y enjuagado (con agua y ácido nítrico diluido).



Figura 10: Bidón con tapa y obturador

Para definir las muestras de deposición total y deposición seca se adoptan dos criterios:

- La deposición total, se fija con un volumen de agua almacenado mayor o igual a 3L.
- La deposición seca, se establece con un volumen de agua almacenado inferior a 3L.

Los pasos que se han de seguir para la obtención de la muestra comprenden estas actuaciones:

- En primer lugar, hay que retirar de la batea los objetos extraños a la muestra.
- Seguidamente, se anota el volumen del depósito húmedo recogido durante el periodo de recolección.
- A continuación se lava la batea con 1L de agua destilada arrastrando la deposición seca acumulada (Figura 11). Esta agua se tiene que añadir al depósito húmedo recolectado.



Figura 11: Limpieza de la batea con agua destilada

- Si se cuenta con cantidad suficiente de deposición total, se aclara el recipiente con la propia muestra.
- Posteriormente se homogeneiza el contenido del depósito y, acto seguido, se recoge la muestra en el recipiente.
- Concluido el periodo de recolección y antes de comenzar con el siguiente, se vacía el depósito y se lava con agua destilada.

#### VI.2. Suelo

El propósito de la toma de muestra y análisis de suelo es determinar la concentración de los radionucleidos procedentes de las emisiones de la central nuclear que pueden ir acumulándose en la capa superficial del terreno (5 primeros centímetros).

El instrumento de extracción empleado es una plantilla metálica (de dimensiones 11,5cm x 11,5cm y una profundidad de 5cm) (Figura 12), así como material de uso común (mazo, azada, balanza de campo y bolsas de plástico resistentes).



Figura 12: Plantilla metálica

Hay que tener presente que para impedir que se produzca una contaminación cruzada de las muestras, el instrumental se debe limpiar con agua destilada entre las recogidas de los distintos puntos.

Por su parte, el método para la obtención de la muestra es el siguiente:

- El punto de toma se ha de localizar en un emplazamiento no apantallado, lo menos inclinado posible y no al pie de una pendiente, que esté drenado y que no sea pedregoso. Se tienen que evitar lugares manipulados por la acción humana y animal. Igualmente, se debe procurar que la vegetación existente sea baja o de tallo corto, puesto que favorece la fijación de posibles contaminantes al terreno.
- En el punto de extracción se eliminan las ramas y hojas desprendidas del suelo que no forman parte de la muestra. Además, la hierba que pueda haber se corta a ras de la superficie y se retira.
- El paso siguiente consiste en clavar la plantilla, alineando los bordes con la superficie del terreno, y cavar alrededor. Seguidamente, se levanta la plantilla y se extrae el suelo marcado por ésta. Se introduce la submuestra conseguida de este modo en el interior de una bolsa de plástico.
- Posteriormente, a lo largo de una línea recta se repite el proceso anterior hasta reunir un total de 5 submuestras distanciadas entre sí 50cm. Estas submuestras se juntan, mezclan y homogeneizan para constituir la muestra final.
- Por último se sella la bolsa y se pesa la muestra en campo.

En la Figura 13 aparecen reflejadas distintas etapas del proceso de extracción de la muestra de suelo.



Figura 13: Etapas del proceso de extracción de la muestra de suelo

#### VII. Toma de muestra en la vía de exposición de agua

#### VII.1. Agua potable, superficial y subterránea

La finalidad de la toma de muestra y análisis de agua es determinar la concentración de los radionucleidos emitidos por los efluentes líquidos de la central nuclear y evaluar la dosis potencial que puede recibir la población por su incorporación.

Los materiales utilizados son recipientes (los mismos envases que los usados para la deposición total) y bidones con un contrapeso. En el canal de descarga de la central nuclear se dispone de un sistema de recogida de muestras automático e intermitente, que bombea volúmenes concretos de muestra a intervalos de tiempo seleccionados.

La metodología para la recolección es la siguiente:

- Antes de recoger las muestras, se aclaran los recipientes con el agua objeto de la toma.
- Las muestras de agua potable se obtienen en los grifos de los consumidores finales que tienen que estar libres de aparatos (pulverizadores, mangueras, válvulas...), ya que éstos pueden introducir contaminación. Primeramente, se enjuagan las tuberías, dejando circular el agua por ellas durante unos minutos. A continuación, se coloca el recipiente a unos centímetros por debajo del grifo, sin que haya contacto con éste, se llena el envase completamente y se sella.
- Las muestras de agua superficial se recogen en puntos turbulentos del río y, si es posible, en el centro de la corriente o lo más próximo a ésta (preferentemente desde puentes). Se recolecta la muestra por inmersión del recipiente por debajo de la superficie del agua y sin acercarse al fondo. Una vez lleno, se extrae el recipiente y se sella. En el canal de descarga se utiliza el sistema allí disponible.

- Por su parte, las muestras de agua subterránea se recogen de pozos sumergiendo bidones con un contrapeso. Se debe asegurar que la obtención de la muestra se lleva a cabo a la profundidad deseada. Se saca el bidón lleno y se precinta.

En la Figura 14 se muestra la toma de agua potable, superficial y subterránea.



Figura 14: Toma de muestra de agua potable (izquierda), superficial (centro) y subterránea (derecha)

#### VII.2. Sedimentos de fondo

El motivo de la toma de muestra y análisis de la capa superficial de sedimentos de fondo (5 primeros centímetros) es vigilar la acumulación de los radionucleidos no disueltos a los que las personas pueden estar expuestas indirectamente (por ingestión de especies acuícolas o de agua de bebida) o directamente (debido a la irradiación durante su permanencia en las orillas).

Con este fin, se emplea una pala metálica (Figura 15) y útiles frecuentes (recipientes de plástico, espátulas, bolsas de plástico resistentes y balanza de campo).



Figura 15: Pala metálica

Para eliminar la probabilidad de contaminación cruzada, se deben limpiar los utensilios empleados con agua destilada entre las recogidas de los diferentes

puntos. Se comenzará extrayendo la muestra en el punto testigo y luego se continuará con la toma en los puntos de seguimiento.

La sistemática para la obtención de la muestra es la siguiente:

- Previamente, se selecciona el lugar del río con una máxima sedimentación. Para ello debe cumplir que esté siempre o la mayor parte del tiempo cubierto por agua, se encuentre alejado de turbulencias y obstáculos, se sitúe en una zona con circulación lenta de la corriente (por lo tanto cerca de la orilla o en los meandros del río) y no aparezca perturbado por la acción humana.
- No se debe recoger la muestra durante ciclos extremos naturales (lluvias torrenciales, heladas, avenidas...).
- Para la obtención de la muestra hay que aproximarse al punto vadeando contracorriente.
- Se introduce despacio y suavemente la pala en el sedimento y se extrae de la misma forma.
- Se recoge una muestra compuesta de 6 submuestras, tomadas de manera aleatoria en el entorno del punto de recogida y minimizando la perturbación de cada extracción sobre la siguiente. De estas submuestras se elimina el material ajeno a ellas, se juntan en cantidades similares y, se mezclan y homogeneizan, separando la cantidad necesaria para los análisis y desechando el resto.
- Para finalizar, la muestra compuesta se acondiciona en una bolsa de plástico que se sella y pesa in situ.

En la Figura 16 se observan distintas etapas del proceso de recolección de sedimentos de fondo.



Figura 16: Etapas del proceso de recolección de sedimentos de fondo

#### VII.3. Organismos indicadores

El objetivo de la toma y análisis de muestras de organismos indicadores (flora y fauna) es evaluar el progreso de la radiactividad en la cadena trófica.

Al efecto, se emplea una pértiga telescópica (Figura 17) para obtener las muestras vegetales acuáticas y utensilios comunes (bolsas de plástico resistentes, azada y balanza de campo).



Figura 17: Pértiga telescópica

Como ya se ha señalado anteriormente, hay que prevenir la contaminación cruzada limpiando los utensilios con agua destilada entre las recogidas sucesivas. Además, se empezará tomando la muestra en el punto testigo y luego se continuará con la toma en los puntos de seguimiento.

Las directrices a seguir en la recolección de las muestras son las siguientes:

- Se localiza el punto de recogida en la orilla o en el interior del río. En la Figura 18 se presenta, a modo de ejemplo, uno de los puntos de toma de muestra.



Figura 18: Punto de toma de muestra de organismos indicadores

- En el caso de las muestras vegetales, se recoge la planta completa.
- Se depositan las muestras en bolsas que a continuación se sellan.
- Se pesa la muestra.

### VIII. Toma de muestra en la vía de exposición de alimentos.

#### Leche, cultivos, azúcar, carne, huevos y peces

El objetivo de la toma y análisis de muestras de alimentos, tanto de origen vegetal como animal, es estimar la dosis que potencialmente recibirían los individuos procedente de los radionucleidos incorporados a través de la ingestión.

Se utilizan herramientas de uso común, tales como bidones, bolsas de plástico resistentes, hueveras, azada, trasmallo (para la pesca) y nevera portátil.

Como reglas generales, los alimentos deben ser representativos de la dieta de la población de la zona y tienen que estar relacionados con el uso de la tierra y del agua.

Es importante conocer la procedencia exacta de los alimentos que deben estar producidos en la zona. Asimismo, las muestras se toman directamente de los productores, rechazándose aquellas de origen dudoso.

Conviene indicar que hay que recoger cantidad suficiente de muestra, teniendo en cuenta que sólo se analizará la parte comestible.

El procedimiento para la obtención de las muestras de leche se indica a continuación:

- Se han de obtener de granjas lecheras.
- La muestra procede del ordeño del mismo día o de la tarde anterior.
- Se agita la leche almacenada en tanques refrigerados de acero inoxidable y a continuación se recoge la muestra directamente en el recipiente de toma.
- El recipiente se llena casi completamente y se cierra inmediatamente.

Para las muestras de cultivos se efectúa lo siguiente:

- Se recogen durante la época de cosecha en casas particulares con huerta o en cooperativas agrícolas.
- Las hortalizas de hoja ancha se obtienen directamente del campo procurando que estén exentas de raíces y tierra.
- Se introducen las muestras en bolsas de plástico que se sellan.

En el caso de la muestra de azúcar, se recoge a granel de la cinta transportadora o del silo de la planta azucarera.

En las muestras de carne y huevos se siguen las pautas indicadas a continuación:

- Las muestras se obtienen de granjas en las que los animales se sacrifican el mismo día o el anterior a la toma.

- En el caso de que no se pueda conseguir la muestra según lo indicado en el párrafo anterior, se acordará con un distribuidor de la zona su obtención, garantizando la procedencia.
- Las muestras se introducen en bolsas de plástico y hueveras, que se sellan, y a su vez en neveras portátiles.

En las muestras de peces hay que tener en consideración los siguientes aspectos:

- Se debe disponer de la autorización correspondiente para la captura de especies acuícolas en el río.
- El trasmallo ha de ponerse en el punto de toma hasta conseguir la cantidad de muestra necesaria. Si la captura es superior, se devolverán al agua los ejemplares vivos que no se precisen.
- Hay que colocar las muestras en bolsas de plástico, que se sellan, y a su vez en neveras portátiles.

En la Figura 19 se presentan, a modo de ejemplo, distintos puntos de obtención de alimentos.



Figura 19: Puntos de toma de muestra de leche y carne (arriba/izquierda), carne y huevos (arriba/derecha), cultivos (abajo/izquierda) y peces (abajo/derecha)

#### IX. Identificación, conservación y transporte

Para asegurar la trazabilidad del proceso de toma de muestra, en campo se tienen que identificar inequívocamente las muestras recogidas a través de una etiqueta adhesiva fijada al recipiente/contenedor en la que figure, entre otra información, su referencia (Figura 20).

También se deben registrar las operaciones y datos relativos a la obtención de las muestras en las fichas de campo (Figura 20), anotando las condiciones ambientales relevantes, así como la información significativa para la preparación y el análisis de las muestras.



Figura 20: Etiqueta identificativa de la muestra (izquierda) y ficha de campo (derecha)

En la toma llevada a cabo por Medidas Ambientales, las muestras se entregan en mano e inmediatamente en el laboratorio por lo que no requieren unas condiciones específicas de conservación.

No obstante, existen algunas excepciones que implican la adopción de ciertas medidas tendentes a la preservación de las muestras:

- No se exponen a altas temperaturas y se mantienen fuera de la incidencia directa de la luz solar.
- Se almacenan en recipientes cerrados herméticamente para impedir la absorción o pérdida de humedad (dependiendo del tipo de muestra), así como el deterioro o pérdida de materia.
- Las muestras de carne y peces se transportan en neveras portátiles con bloques enfriadores.

Si el traslado de las muestras al laboratorio no fuera inmediato, se ha de procurar que sea lo antes posible. En la Tabla 3 se refleja cuáles serían las técnicas de conservación en este supuesto.
Tipo de muestra	Técnica de conservación/Precauciones	
Aire	Mantener en lugar fresco, evitando pérdida del depósito y la absorción de humedad (recipientes cerrados).	
Agua	No someter a alta T <sup>a</sup> y a la incidencia directa de la luz solar (t. máx. de conservación hasta 7 días excepto C-14, radio y tritio hasta 5 días, 2 meses y 3 meses respectivamente).	
	Acidificar pH<2 con HNO <sub>3</sub> , evitar alta T <sup>a</sup> e incidencia directa de la luz solar (t. máx. de conservación hasta 1 mes excepto actínidos, radio y estroncio 2 meses). No usar en muestras con análisis de tritio.	
	Basificar a pH>10 con NaOH (t. máx. de conservación 1 mes; para C-14).	
	Refrigerar a (3±2)°C (t. máx. de conservación 1 día; para el radón).	
Suelo/sedimento	Evitar pérdida de humedad (bolsa cerrada o recipiente hermético).	
Muestras orgánicas	Leche, añadir NaOH; además congelar si la entrega>24h Resto, a ≈4°C (48h) y ≈-18°C.	

Tabla 3: Técnica de conservación/precauciones a adoptar por tipo de muestra

# X. Referencias

[1] Procedimiento nº 1.7. Procedimiento de toma de muestras de aerosoles y radioyodos para la determinación de la radiactividad. Colección de Informes Técnicos. C.S.N.. 2005.

[2] Procedimiento nº 1.12. Procedimiento de toma de muestras de la deposición total para la determinación de la radiactividad. Colección de Informes Técnicos. C.S.N.. 2007.

[3] Procedimiento nº 1.15. Procedimiento para el muestreo, recepción y conservación de muestras de agua para la determinación de la radiactividad ambiental. Colección de Informes Técnicos. C.S.N.. 2009.

[4] Procedimiento nº 1.1. Procedimiento de toma de muestras para la determinación de la radiactividad en suelos: capa superficial. Colección de Informes Técnicos. C.S.N.. 2003.

[5] Procedimiento nº 1.10. Procedimiento de toma de muestra de sedimentos para la determinación de la radiactividad ambiental. Colección de Informes Técnicos. C.S.N. 2007.

[6] Procedimiento nº 1.14. Procedimiento de toma de muestras de vapor de agua para la determinación de tritio. Colección de Informes Técnicos. C.S.N.. 2009.

[7] UNE 73320-3. Procedimiento para la determinación de la radiactividad ambiental. Toma de muestras. Parte 3: Aerosoles y radioyodos. 2004.

[8] y [9] UNE-EN ISO 5667-1 y 3. Calidad del agua. Muestreo. Parte 1: Guía para el diseño de los programas de muestreo y técnicas de muestreo. 2007. Parte 3: Conservación y manipulación de las muestras de agua. 2013.

[10] UNE 73311-1. Procedimiento de toma de muestras para la determinación de la radiactividad ambiental. Parte 1: Suelos, capa superficial. 2002.

[11] UNE 73320-2. Procedimiento para la determinación de la radiactividad ambiental. Toma de muestras. Parte 2: Sedimentos. 2004.

[12] UNE 34 – 117 – 81. Frutas y verduras frescas. Muestreo. 1981

[13] UNE – EN ISO 707. Leche y productos lácteos. Directrices para la toma de muestras. 2009.

[14] UNE – EN ISO 24333. Cereales y productos derivados. Toma de muestras. 2010.

[15] UNE – EN ISO 9001. Sistemas de gestión de la calidad. Requisitos. 2015.

[16] UNE 73401. Garantía de la calidad en instalaciones nucleares. 1995.

[17] Guía de Seguridad nº 4.1 del C.S.N.. Diseño y desarrollo del Programa de Vigilancia Radiológica Ambiental para centrales nucleares. 1983.

[18] Estudio Analítico Radiológico de la Central Nuclear de Santa María de Garoña.

# Acreditación. Visión desde un laboratorio en vías de acreditación

#### **Rafael García-Tenorio**

Grupo de investigación Física Nuclear Aplicada. Universidad de Sevilla

**Nota Inicial:** Esta contribución no ha sido construida ni diseñada siguiendo la estructura típica de un artículo científico, al reflejar fundamentalmente opiniones personales. Esta contribución por otra parte no tiene porque reflejar la opinión de todos los miembros del grupo de investigación ni de la institución a la que pertenece el firmante.

# Introducción

El autor de esta contribución pertenece al Grupo de investigación Física Nuclear Aplicada de la Universidad de Sevilla, grupo que realizó sus primeros pasos en el campo de la Radiactividad Ambiental hace ya 35 años. Es actualmente un grupo de investigación muy consolidado, con mucha experiencia , en el seno del cual se han defendido unas 25 Tesis Doctorales y que ha desarrollado en los últimos 25 años y de una forma continuada Proyectos de I+D financiados por el Estado, la Comunidad Autonoma Andaluza y otros organismos públicos Nacionales y/o regionales. Posee por otra parte, una clara vocación internacional, habiendo participado en proyectos de investigación financiados por la Unión Europea en los IV, V, VI y VII Programas Marco.

Sus objetivos se centran fundamentalmente en el campo de la investigación, estando limitadas sus labores de servicio a su pertenencia a la red de Vigilancia Radiológica Nacional y a la implementación del Plan de Vigilancia Radiológica independiente en el entorno de la antigua Fábrica de Uranio de Andújar y en el entorno de las instalaciones de almacenamiento de residuos de El Cabril. Podemos pues indicar que el grupo Física Nuclear Aplicada de la Universidad de Sevilla es un grupo muy consolidado .....pero a lo que hay que añadir que no se encuentra acreditado. Las "razones" que históricamente han llevado a no dar el paso de la acreditación, las reflexiones del firmante que muestran las dificultades y problemáticas a las que hay que enfrentarse en el proceso de acreditación (proceso en el que se encuentra el grupo en la actualidad) y los pros y contras que se pueden considerar asociados de una forma indeleble a esa acreditación, forman el núcleo central de esta comunicación.

# ¿Por qué el laboratorio del grupo de investigación Física Nuclear Aplicada de la Universidad de Sevilla no se encuentra ya acreditado?

A comienzos de este siglo, no era ya ni mucho menos infrecuente en reuniones científicas de muy diverso tipo el oír hablar de la necesidad de la acreditación, y de la existencia de un número cada vez mayor de laboratorios acreditados. El grupo de investigación de la Universidad de Sevilla, y fundamentalmente el autor de esta ponencia, que se encontraba en plena efervescencia de su carrera investigadora, rehuía sistemáticamente el dar ese paso con base en un razonamiento simple (pero discutible como veremos posteriormente) fundamentado en para qué un laboratorio dedicado a la investigación necesita de la acreditación. En ese estadio, se obviaba o simplemente se cubría con un tupido velo nuestra pertenencia a la Red de Vigilancia Radiológica Nacional. Todo el razonamiento además se reforzaba con la idea de que el proceso de acreditación era un proceso tedioso dominado por la burocracia (principal enemigo del investigador) y con un mínimo retorno positivo.

Es necesario reconocer que el firmante tenía en ese estadio la firma idea de "resistir" sin plantearse el proceso de acreditación, al ver ese proceso como un interferente retardador de su carrera investigadora y con un nulo impacto en su carrera universitaria. El pensamiento "No quiero perder el tiempo en la acreditación, `pues es mucho más gratificante realizar investigación" era el pensamiento dominante. Incluso de una forma un poco soberbia el firmante de este trabajo pensaba que la acreditación de los laboratorios era una "moda" que iría difuminándose hasta su desaparición a lo largo del tiempo.

Pero el tiempo fue pasando, la idea de "moda" desapareció hecha añicos con base en la evidencia de una consolidación y auge de las acreditaciones de los laboratorios en muy diferentes ámbitos y el autor de esta comunicación con base en la experiencia que había ido adquiriendo llega a la conclusión de que necesita realizar una evaluación profunda, sosegada y desapasionada sobre la acreditación, sobre su necesidad, sobre sus limitaciones y sobre su rango de aplicación. Las principales conclusiones de esta evaluación, vuelvo a repetir puramente personal, se recogen y detallan en los siguientes párrafos.

#### Reflexiones sobre la necesidad de Acreditación

En la reflexión indicada, nos planteamos las siguientes interrogantes:

¿Que significa la Acreditación?

¿Qué implica? ¿Qué conlleva?

¿Qué ventajas e inconvenientes acarrea?

Y el primer resultado de la reflexión fue muy claro: Había que evitar extrapolaciones y fundamentalmente no darle una interpretación más amplia de la debida al concepto de acreditación. No hay que salirse del significado literal de la palabra acreditación (Ello puede quedar muy claro poniendo un ejemplo: un laboratorio acreditado para la medida de isótopos de uranio por espectrometría alfa, es un laboratorio con un procedimiento normalizado y auditado para esas determinaciones y periódicamente validado que se aplica en un entorno de control de calidad y con una trazabilidad asegurada). Y ello implica que no se debe pensar en la existencia de una correspondencia biunívoca entre laboratorio acreditado y laboratorio de reconocido prestigio.

Bastantes técnicos, investigadores e incluso laboratorios actualmente acreditados aprendieron, ensayaron, tomaron contacto con los procedimientos que actualmente aplican, en nuestros laboratorios de la Universidad de Sevilla. Pero ello no debe inducir al error de pensar o creer que nuestros laboratorios se puedan considerar "in pectore" con la categoría de laboratorio acreditado (este es el error clave que ha dilatado en el tiempo la acreditación de nuestro grupo). Es más, tras la reflexión realizada, y tal como indicaré en los próximos párrafos, el laboratorio del que soy responsable no merece, ni puede aspirar a día de hoy y de la noche a la mañana a la acreditación.

Los motivos son muy claros: los laboratorios del grupo Fisica Nuclear Aplicada de la Universidad de Sevilla poseen establecidos y validados unos procedimientos robustos para la medida de diversos radionucleidos mediante diversas técnicas de medidas y están provistos de equipamiento único perfectamente validados y puestos a punto, poseen una infraestructura humana con bastante experiencia y una formación muy rigurosa... pero nos falta un paso final, y ese es un plus imprescindible en CULTURA DE CALIDAD.

El grupo debe mejorar y deben ser aspectos a cuidar los siguientes:

a) Trazabilidad absoluta de las muestras desde su entrada en el el laboratorio y de los procedimientos aplicados a ellas,

b) control de toda la información inherente al procedimiento aplicado, a la medida realizada, al cálculo de actividades realizado y al reporte de resultados,

c) validación periódica de procedimientos, control trazable de blancos y fondos...
etc.

En esta dirección citaré un simple ejemplo que refleje claramente las ideas expresadas en los dos párrafos previos. Este ejemplo se centra en la medida en nuestro laboratorio de partículas calientes por espectrometría gamma con el objetivo de determinar varios radionucleidos artificiales presentes en ellas que emiten en coincidencia. En el campo de correcciones por suma en coincidencias se realizó en el seno del grupo una tesis doctoral y se desarrollaron métodos rigurosos, validados, y apropiados para realizar esas correcciones, pero éstos no fueron desarrollados siguiendo una cultura de calidad. En el momento que fue necesario recurrir a esos métodos en el estudio de las partículas calientes indicados, la información se encontraba dispersa y no controlada salvo para el autor de la tesis, pero como éste había abandonado temporalmente el grupo, el trabajo de reconstrucción de todo lo realizado fue muy costoso.

Tras 30 años de experiencia trabajando en el campo de la radiactividad ambiental, tras dirigir una veintena de tesis doctorales, y cegado quizás muchas veces por la exigencia e inmediatez exigida por los proyectos de investigación en curso... actualmente considero como un importante error el no haber promovido y mantenido la comentada cultura de calidad.



Figura 2.- Espectro gamma de una partícula caliente micrométrica aislada de un suelo afectado por el accidente de Thule (Groenlandia) y medida en nuestro laboratorio.

Como laboratorio Universitario, mi laboratorio puede ser considerado como de alto flujo de personal: laboratorio de transito con muchas incorporaciones y salidas asociadas al desarrollo de tesis doctorales. Pues bien una evaluación desapasionada me lleva actualmente a la conclusión de que por la indicada ausencia de esa cultura de calidad, mucho conocimiento y mucha información generada en el seno del grupo se ha perdido o dilapidado.

Y para ello citaré otro ejemplo bien diáfano: dentro de mi labor investigadora: hace 10 años fui director de una tesis doctoral sobre la determinación de isotopos de radio emisores alfa por espectrometría alfa de alta resolución....y actualmente es un procedimiento que no podemos aplicar en nuestro laboratorio pues debido a la ausencia de una cultura de calidad los conocimientos que se adquirieron durante la realización de dicha tesis "se perdieron" al abandonar el grupo de investigación el doctorando ejecutor de la tesis doctoral una vez alcanzado el grado de doctor.



Figura 1.- Sistema de espectrometría utilizado por el grupo Física Nuclear Aplicada para la medida de isótopos de Ra emisores alfa

Es evidente pues que los conceptos de laboratorio universitario dedicados a la investigación y laboratorio acreditado no son términos que se contrapongan o que se repelan entre sí. Mi idea actual es totalmente la contraria. Un laboratorio universitario debe fijar como objetivo ser un laboratorio acreditado pues la cultura

de calidad que ello conlleva, acarreará un gran beneficio en la calidad y productividad de la investigación desarrollada.

Terminaremos esta sección indicando que habiendo dejado bien claro que la idea de laboratorio de prestigio no implica laboratorio acreditado "in pectore", es también bien claro que no se tiene también porque dar la correspondencia inversa: dicho en otras palabras , laboratorio acreditado no implica laboratorio aportando resultados de calidad. Particularmente creo que esta última opinión será compartida por muchos de los lectores de este documento...pero desgraciadamente no es una idea que tengan muy clara numerosos stakeholders, lo que creo que es preocupante. El sello de laboratorio acreditado, no lleva consigo el sello de resultados correctos y fiables, y una creencia contraría a este comentario puede llevar a una tendencia a la deformación y a la burocracia en los laboratorios más preocupados de aspectos formales que en la corrección de los resultados.

#### Etapas de la Acreditación

La acreditación de un laboratorio conlleva una etapa inicial hasta la obtención de ésta que puede considerarse como una etapa crítica como veremos a continuación, y unas etapas posteriores de mantenimiento y renovación de la acreditación que se pueden considerar mucho más asequibles y llevaderas lo que provoca un menor impacto en el quehacer habitual del laboratorio. Esta clasificación en etapas se refleja incluso en el aspecto económico asociado a la acreditación pues es necesaria generalmente una inversión inicial fuerte, no desdeñable en equipamiento variado, calibración de equipos, asistencias a cursos de formación, tasas, etc, mientras que las inversiones posteriores son mucho más llevaderas.

Son varios los motivos que nos llevan a clasificar como crítica la etapa inicial del proceso de acreditación. En este sentido:

 a) Es absolutamente imprescindible contar con la complicidad, compromiso y motivación de todo el personal del laboratorio en la búsqueda de cubrir el objetivo propuesto,

b) Los "cuadros de mando" del laboratorio son los primeros que tienen que mostrar ejemplaridad y compromiso, con apoyo absoluto a la causa.

c) Es imprescindible realizar una distribución de tareas que optimice el proceso de acreditación y que haga que sea clara y diáfana la distribución de responsabilidades entre el personal.

En particular, durante el proceso de acreditación,

a) Es imprescindible la elección de una persona con formación para que lidere y coordine todo el proceso.

b) Esta persona debe de tener capacidad de liderazgo suficiente para catalizar todos los esfuerzos y para guiar, reconducir si es necesario y corregir al equipo de trabajo formado, y

c) La persona elegida debe tener el apoyo absoluto y una consideración especial de los responsables del laboratorio.

La elección de la persona del laboratorio que vaya a liderar el proceso de acreditación, no es un proceso ni mucho menos trivial, en particular en un laboratorio universitario. Esta elección en el ámbito universitario es más bien un problema grave que debe ser tenido en consideración pues:

a) Exige una dedicación muy elevada casi exclusiva

b) Es un trabajo NO reconocido en el mundo universitario y

c) Es un trabajo con una componente muy tentadora de tender a la excesiva burocratización, aspecto contrario al espíritu universitario.

Precisamente por ello, la acreditación no debe ser un proceso a realizar de una forma autónoma e independiente por el grupo de investigación universitario responsable del laboratorio, sin otros apoyos. Es imprescindible la involucración, el apoyo y el reconocimiento por parte de los órganos de gobierno universitarios-

O dicho en otras palabras, es imprescindible en el ámbito universitario la potenciación, la promoción y "discriminación positiva" para la creación de puestos laborales asociados a este tipo de trabajos.

El proceso de acreditación exige una elevada dedicación que la persona involucrada debe detraer de sus labores docentes e investigadoras. El Curriculum vitae investigador de esa persona puede verse afectado al disminuir su productividad investigadora, sin que esa disminución se vea compensada en procesos de promoción y reconocimiento en la carrera universitaria. Un artículo de investigación por ejemplo, puede ser crucial para la obtención de un sexenio de investigación para un investigador universitario pero una dedicación casi en exclusiva durante varios meses a lograr la acreditación de un laboratorio no tiene peso alguno en los mencionados procesos de promoción y valoración. Es por ello que la creación de un puesto laboral específico para la realización de estas labores a ser ejercido por una persona fuera del círculo de promoción universitaria sea absolutamente imprescindible en un laboratorio universitario. Si el tamaño del laboratorio universitario es apreciable, veo pues absolutamente necesario la figura de un gerente, persona con formación especializada en el campo de la radiactividad ambiental y la protección radiológica, con un contrato laboral con la Universidad y sin interacción con los procesos de promoción y evaluación del profesorado universitario.

Toda la teoría mantenida hasta ahora en este documento sobre el proceso de acreditación, es solo aplicable a un laboratorio consolidado, con una cierta infraestructura tanto de equipamiento como personal. Pero no es ni mucho menos aplicable en muchos de los laboratorios existentes en nuestro país, particularmente en muchos de los laboratorios universitarios perteneciente a la red de vigilancia radiológica nacional, formados fundamentalmente por un número muy limitado de personas, incluso en algún caso quasi unipersonal. Es un tema bastante recurrente, pero que exige de toma de decisiones imaginativas y prácticas que permitan al menos un avance en la gestión de calidad de esos laboratorios sin

provocar su colapso. En este sentido, es necesario indicar que la entidad acreditadora a nivel nacional está dando los pasos necesarios con el objetivo de simplificar el proceso a este tipo de laboratorios, y los resultados de ello se verán dentro de un futuro no muy lejano.

#### Acreditación: Proceso de evaluación y auditoría

Tanto en el proceso inicial de acreditación como en las etapas posteriores de renovación un proceso esencial es el proceso de evaluación y auditoría, proceso muy delicado pero en el que de una forma directa voy a exponer mi opinión puramente personal.

¿Por qué indico que el proceso de evaluación y auditoría es un proceso delicado? La razón es clara: los laboratorios dedicados en nuestro país a la medida de radiactividad ambiental son laboratorios muy especializados, específicos con un campo de actuación bien definido y en el que todos los agentes involucrados nos conocemos debido a su limitado número.

El número de evaluadores es también muy limitado y generalmente se corresponden con responsables de laboratorios de radiactividad ambiental que también necesitan y deben ser evaluados. Por ello es clave que en este proceso se actúe de una forma muy transparente, para evitar susceptibilidades asociadas a hipotéticos conflictos de intereses.

Obviamente la labor de todo evaluador estará sujeta en algunos casos a opiniones discrepantes, controversias e incluso críticas, pero todo ello bajo la premisa de que el evaluador o auditor es un especialista de reconocido prestigio en la materia a auditar. La cualificación del auditor debe ser exhaustiva, especializada y bien definida, pues al menos en mi caso quiero que me acredite, que me audite alguien que esté específicamente cualificado en todas las técnicas y procedimientos en las que se me va a auditar.

Dejemos este último punto claro, mediante un ejemplo: Si el objetivo es la acreditación para la medida de <sup>210</sup>Pb en aguas continentales por centelleo líquido, opino que debo ser auditado por una persona con notable experiencia en particular en la técnica de centelleo líquido.

Esta ultima opinión, puede llevar a preguntarse cómo actuar en el proceso de evaluación y auditoria de un procedimiento o técnica que se esté aplicando de forma única o exclusiva en un único laboratorio a nivel nacional, pues ello implicará generalmente no poder encontrar en el país ningún evaluador independiente al laboratorio a auditar con formación especializada en esa técnica o procedimiento. (Un claro ejemplo surge en el grupo de investigación Física Nuclear Aplicada de la Universidad de Sevilla, responsable del único acelerador del país en el que se pueden determinar diversos radionucleidos en cantidades traza por AMS). La respuesta en mi opinión es clara: habrá que recurrir a evaluadores internacionales especializados aunque ello conlleve el encarecer el proceso de acreditación. El proceso de acreditación sobre todo de técnicas exclusivas debe tomarse con tal seriedad y tiene una repercusión tan importante que el proceso de evaluación y auditoría debe ser llevado con rigor y cuidando todos los detalles.



Figura 3.- Sistema AMS Tandetrom de 1 MV sito en el Centro Nacional de Aceleradores (Sevilla)

En este sentido finalizaré indicando que la entidad encargadas de la acreditación en nuestro país ya en casos particulares y por los motivos indicados previamente, ha recurrido a auditores internacionales, y tal como manifestó en las mismas Jornadas pretende seguir recurriendo a ello, siempre que por la especificidad o exclusividad de la técnica o procedimiento a auditar sea necesario.

#### CONCLUSIONES

En esta presentación he tratado de reflejar de una manera directa, y sin recurrir a tecnicismos, mis reflexiones personales sobre la importancia y la necesidad de la acreditación de un laboratorio como el que está bajo mi responsabilidad: laboratorio universitario y consolidado, que realiza fundamentalmente labores de investigación, pero también presta servicios especializados.

Las opiniones aquí vertidas únicamente deben ser interpretadas como de responsabilidad del firmante de este trabajo y reflejan la evolución experimentada por mí a lo largo del tiempo en la evaluación y consideración del tema tratado. Obviamente estas opiniones no tienen que ser coincidentes con las de otros agentes y miembros de la comunidad trabajando en el campo de la Radiactividad Ambiental, pero me sentiría simplemente satisfecho con que alguna de las opiniones vertidas y/o algunos de los comentarios realizados induzcan a algunos lectores a la reflexión.

## DEDIDACTORIA

Este trabajo se lo dedico a la Dra. Inmaculada Diaz Francés, miembro del Grupo de Investigación Física Nuclear Aplicada de la Universidad de Sevilla, que está ejerciendo la labor que podemos denominar "gerencial" en el proceso de preparación de nuestro laboratorio para la acreditación en diversas técnicas y procedimientos. Inma, gracias por tus esfuerzos, tu entusiasmo... y tu buen hacer.

# Controles y calibración de los equipos de detección

# Margarita Herranz Soler<sup>(1)</sup>

(1) LMBA. Dpt. Ing. Nuclear y Mec. de Fluidos. Escuela de Ingeniería de Bilbao (UPV/EHU), alda Urquijo s/n. 48013 Bilbao

Palabras clave: mantenimiento, calibración, equipos de detección y medida.

# I. Introducción

El objetivo predefinido de esta mesa trabajo es *Que cada laboratorio, al final de esta sesión, tenga una idea clara de qué controles y calibraciones debe de hacer, cuándo y cómo; en función de las características de su laboratorio.* 

Por lo tanto, y para iniciar la discusión, voy a iniciar yo la mesa con una presentación sobre el tema. Y, lo primero que tengo que hacer es definir a que equipos me voy a referir, y son los siguientes.

- 1.- Espectrómetro alfa
- 2.- Espectrómetro gamma
- 3.- Centelleo líquido
- 4.- Contador proporcional

es decir, me voy a referir a los equipos más comunes en los laboratorios de medida de radioactividad: espectrómetros: alfa, beta y gamma y a los contadores proporcionales. También tengo que dejar bien claramente establecido, que están fuera del objeto de esta "MESA" los controles sobre las determinaciones

Y, en esta charla, me voy a centrar en las actividades de calibraciones de los equipos y en las que se llaman de mantenimiento, que a su vez se dividen en mantenimiento operativo, o aquellas actuaciones tendentes a asegurarse el correcto funcionamiento "formal", o mecánico, del equipo y en lo que se suele llamar controles, o aquellas actuaciones tendentes a asegurar que el resultado que ese equipo me proporciona es compatible con el contenido real de actividad presente en la muestra, si la calibración es correcta. Lógicamente, ambos mantenimientos están fuertemente relacionados. Figura 1.

También hay que señalar, que a la hora de diseñar un Plan de Control de Calidad, para cada una de estas actividades habrá que definir no solo su tipo, sino también su frecuencia y su intervalo de tolerancia, en ocasiones en función del rango de tolerancias que señale el fabricante.



Figura 1: Esquema de controles a realizar en el equipo.

Esta presentación consta de dos partes, la primera es una colección de comentarios generales y propuestas y las segunda es una breve descripción de un plan especifico de calibración y mantenimiento que, a rasgos generales, se corresponde con el que tenemos implantado en el Laboratorio de Medidas de Baja actividad de la UPV/EHU.

# **II.** Parte 1: Comentarios Generales y Propuestas

En esta Parte 1 voy a hacer unos comentarios generales sobre cada uno de estos tres ítems: controles, calibraciones y mantenimiento. Antes de empezar, os agradecería que os olvidarais por un momento que existe ENAC, una cosa llamada la ISO 17025 y hasta el CSN. Por el momento, solo somos unos técnicos con muchos años de experiencia, al cargo de un equipo y procurando que mida lo mejor posible.

## Y, en este contexto, empezaré por el mantenimiento.

Estos, para cada equipo, serán del tipo y frecuencia y, en su caso, con los intervalos de tolerancias que nos marque el fabricante en casos como, por ejemplo, los gases y sus mecanismos de gestión y trasferencia, los equipos de refrigeración y bombas de vacío, etc. En otros casos, se definirán con los criterios que nos marque el sentido común, como por ejemplo, con la limpieza; está claro que no es lo mismo un equipo situado en una sala "semi blanca" con T<sup>a</sup>, humedad y accesos controlados y donde el personal se pone guantes para manipular muestras y equipos que uno situado en medio del pasillo de acceso al bar.

En cuanto a las *calibraciones*.

No hace falta que os recuerde que cuando calibramos, no todos, pero casi todos nosotros, no estamos calibrando con patrones primarios, ni siquiera secundarios. Compramos patrones secundarios y con ellos, el mismo laboratorio, que quizás trabaje fatal o no, está preparando unos patrones de trabajo con los que después va a calibrar. Esto aplica sobre todo a los espectrómetros gamma, al centelleo líquido y al contador proporcional.

Después, al cabo de un cierto tiempo, que dependiendo de los laboratorios, oscila entre 1 y 5 años, se vuelve a calibrar el equipo. Y, muchas veces, para esta

recalibración, se tienen que volver a hacer los patrones de trabajo, bien porque han decaído, bien por su inestabilidad física o química.

Lo lógico, es que ahora nos pongamos en plan crítico y nos hagamos una serie de preguntas:

- ✓ ¿De verdad es necesario repetir las calibraciones después de la inicial si no ha habido cambios de envergadura en el equipo?
- ✓ ¿No es posible que sea mayor el error que introducimos al preparar nuevos patrones de trabajo que al asumir la constancia de la calibración?
- ✓ ¿Sería posible, con un correcto control del equipo, prescindir de esta repetición?

Ya os adelanto que mis respuestas son: NO a la primera y SI a las otras dos. El tema es definir el correcto control que nos evite la calibración. Volveré sobre este punto más adelante.

Y, por último, hablemos de los *controles* 

Veamos, hay un montón de normativa de rango nacional e internacional, procedimientos procedentes de diferentes instituciones públicas y privadas y de publicaciones científicas que tratan el tema de los controles de equipo. Generalmente definen con bastante detalle el tema de los tipos de controles que hay que realizar, pero pocas veces lo hacen con el tema de las frecuencias o los intervalos de validez de estos controles.

Aun así, hay que señalar que:

- ✓ La electrónica avanza rápidamente. Por ejemplo: Los ajustes de nivel DC o Polo cero que se hacen en los gamma analógicos, pero no así en los digitales.
- ✓ También la electrónica es mucho más estable. Por ejemplo: No tiene nada que ver un Packard antiguo con un Quantulus; el primero pedía un control diario con 14C y 3H para ajustar los fotomultiplicadores y el Quatulus ya no lo necesita.
- ✓ Las condiciones de los laboratorios a nivel global han mejorado muchísimo. Por ejemplo: con temperatura y humedad controladas y con UPS haciéndose cargo de los equipos, ¿realmente es un riesgo el corrimiento en energía de los canales gamma?

Pero, sin embargo, estos cambios en los equipos y laboratorios se traducen muy lentamente en cambios en los documentos reseñados. ¿Por qué? Bueno, claramente se me ocurren algunas cosas:

- ✓ El proceso de modificación de documentos normativos en muy lento. Podría poner algunos ejemplos, pero no creo que sea necesario.
- ✓ Un documento ya publicado y que se referencia habitualmente, sigue un proceso de inercia en su uso. Un ejemplo claro es el caso de la publicación de

Currie'68 y de la ISO 11929 sobre límites de detección; todo el mundo los cita y después se usan formulas completamente diferentes.

- ✓ Hay muchos documentos que se basan unos en otros y si nos remontamos al origen nos damos cuenta que estamos poco menos que en los años 50.
- ✓ Muchos redactores, o gente que realiza el seguimiento de documentos ya publicados, son/somos bastante conservadores (por no decir viejos) y por si acaso, pensando que más vale que sobre que no que falte y recordando que en nuestra época los equipos iban a pedales, se deja que se arrastren procedimientos en los documentos que están ya obsoletos o son innecesarios.
- ✓ Y, por último, como no toda la culpa va a ser de los redactores: los laboratorios no se fijan demasiado en la fecha de edición de los documentos de uso, cogen uno por rutina aunque ya esté obsoleto y una vez aplicado de rutina, es más fácil seguir con la inercia de su aplicación que estar pendiente de las modificaciones e implementarlas.

Así es que, también en el caso de los controles, habría que plantearse algunas preguntas. Entre ellas:

- ✓ ¿Todos los controles que realizamos sobre un equipo son realmente necesarios?
- ✓ ¿Son los adecuados para un determinado equipo? (en este caso, el ejemplo más claro son los centelleos líquidos)
- ✓ Si periódicamente medimos una fuente, y el número de cuentas y en su caso: ubicación del pico y su anchura, son constantes ¿Esto no nos dice ya que el equipo está funcionando correctamente?

## Más aún:

¿Este hecho no nos diría que la calibración es correcta y se mantiene constante?

Y, por último: ¿Podría ser este el correcto control del equipo que evite la repetición rutinaria de las calibraciones?

Nosotros desde luego pensamos que sí, y, que por lo tanto, bastaría con calibrar los equipos al llegar, medir una fuente radiactiva, de unas ciertas características y con una cierta periodicidad, ambas a definir, y olvidarse del resto de controles y calibraciones, salvo cuando hubiera una avería o un cambio significativo en el equipo.

Por lo tanto, la propuesta radical seria:

- ✓ calibrar solo los equipos a recepción y después de cada reparación/cambio significante.
- ✓ hacer el mantenimiento requerido por el fabricante.
- ✓ hacer controles periódicos consistentes en la medida de una fuente radiactiva, cuidadosamente definida en función del equipo.

Antes de continuar, conviene realizar un par de puntualizaciones:

La primera es sobre los fondos/blancos. Estos se consideran parte del control de calidad de la determinación, no del equipo. Si se hacen "fondos" solo de equipo, estos se deberían de añadir al Control o bien al Mantenimiento operativo si se quieren considerar como un control de su "limpieza".

También señalar que, en todo caso, la muestra preparada para ser medida periódicamente en un equipo en el marco de la realización de sus controles, en principio no tiene por qué estar calibrada, pero sí que deberá de ser bastante activa y, en el caso de los espectrómetros gamma, contener dos o tres radionucleidos.

Se pueden plantear otras propuestas, en cuanto a calibración, pero ya menos radicales. Por ejemplo, si no nos queda más remedio que calibrar por cuestiones relacionadas, por ejemplo, con acreditaciones, requerimientos de clientes, etc., ¿Por qué no procuramos minimizar el trabajo? Veamos:

Asumiendo que en el proporcional y en el centelleo hay que tener calibraciones para cada radionucleido que medimos en él y, además, para cada geometría/densidad si nos referimos a los espectrómetros gamma. ¿Por qué no plantearse una de estas alternativas a la repetición de las calibraciones con muchas geometrías y muchos radionúclidos?

- ✓ Sistemas Monte-Carlo.
- ✓ Funciones "Efficiency transfer" de diferentes software.
- ✓ Calibrar con programas de calibración reducidos. Por ejemplo, establecer al inicio, las relaciones entre calibraciones realizadas con distintos patrones de trabajo tomar uno de ellos como referencia y calibrar, a partir de este momento, solo con él.
- $\checkmark$  Mezcla de lo anterior.

Es decir existen diferentes opciones que, aunque algunas parezcan trabajosas en un primer momento, permiten que el tiempo dedicado a las calibraciones y también, el error que se comete/o puede cometer en estas por la preparación reiterada de los patrones de trabajo, se minimicen.

Igual os ha llamado la atención el que en ningún momento he nombrado al espectrómetro alfa, esto es así porque se considera que este equipo no necesita, casi para nada, estar calibrado si se trabaja usando un trazador interno de actividad conocida en todas las muestras a analizar; y esta es la forma más habitual de trabajar en los laboratorios que hacemos espectrometría alfa con separación radioquímica.

Y, ya solo faltaría hablar de esa frecuencia del "control" y también de los rangos de validez de los resultados. En este caso, ambas cosas, se puede considerar que dependerán de lo siguientes:

- ✓ Del tipo de equipo.
- ✓ De su uso y ubicación.
- ✓ Del histórico del equipo

- ✓ De los requerimientos de los clientes
- ✓ De la práctica del laboratorio.

Es decir, variable para cada laboratorio y circunstancias, y deberá de ser definido cuando se compre cada equipo.

Con esto concluyo está primera parte, en la que he presentado una serie de propuestas para optimizar la realización del plan mantenimientos y calibración de los equipos. A continuación, os voy a contar brevemente cual es el plan que tenemos implementado en le LMBA de la UPV/EHU en Bilbao.

# III. Parte II – Plan de Mantenimiento y Calibración tipo, aplicado en el LMBA (UPV/EHU)

Antes que nada debo de señalar que nuestro sistema de control está desarrollado e implementado hace años, cuando éramos menos expertos, más obedientes, más influenciables y además, hace tantos años que algunos de nuestros equipos iban a pedales. Los mantenemos porque cuesta mucho cambiar todos los procedimientos, por inercia, por conservadores y por todo lo demás que he dicho en un apartado anterior. Señalado esto, voy a pasar a su.

Por último, y antes de pasar a la descripción, debo hacer las dos siguientes puntualizaciones:

*Análisis de Tendencias:* Una vez al año hay que analizar y registrar la posible existencia de tendencias en los parámetros que se controlan en cada equipo.

*Superación de los Intervalos de tolerancia o Tendencias reseñables:* Para la gran mayoría de estos parámetros se tienen definidos unos intervalos de tolerancia, así es que siempre que se superen estos, se debe de realizar un análisis de causas, verificando el mantenimiento operativo y en función de los resultados obtenidos, habrá que actuar en consecuencia.

# III.1. Espectrómetro alfa

## III.1.1. Mantenimiento operativo

Tipos

- 1. aceite de la bomba (control de palas del motor)
- 2. gomas o enlaces del sistema de vacío
- 3. hermeticidad del cierre: grasa, anillos de goma
- 4. limpieza de cámaras y detectores: utilizar chorro de nitrógeno gas sobre cámara y detector y como alternativa: celulosa empapada con acetona

## Frecuencia

- verificar una vez al año;
- cambiar componentes una vez cada 5 años (palas, gomas, grasa)

- limpiar una vez al año.

# III.1.2. Calibración

# Tipos

- 1. eficiencia
- 2. resolución
- 3. energías (relación pico/canal)

Aquí hay que señalar que dado que utilizamos MRC como trazadores internos, estas calibraciones no son necesarias para realizar cálculos de actividad de la muestra; tan solo se usan para el control de calidad de la determinación (cálculo de rendimientos y análisis de interferentes) y del equipo. Por lo tanto, esta calibración no debería de existir y debería de ser considerada un control del equipo.

# III.1.3. Controles

Tipos

- 1. corriente de fuga
- 2. presión de vacío
- 3. tensión de polarización
- 4. fondos
- 5. control de calibración

Y ahora, para cada uno de estos controles:

# 1.- Corriente de fuga

Frecuencia: Verificar antes de poner cada muestra

*Intervalo de tolerancia:* Definido por el fabricante entre 0 y 5  $\mu$ A. Hay que registrar los valores iniciales del equipo y también las lecturas que sean superiores al doble del valor de inicio.

# 2.- Presión de vacío

Frecuencia: Verificar antes de poner cada muestra

*Intervalo de tolerancia:* Definido por el fabricante entre 0.0 y 0.3 mmHg. Hay que registrar los valores iniciales del equipo y también las lecturas que sean superiores a dos veces el valor de inicio.

# 3.- Tensión de polarización

Frecuencia: Verificar cada vez que se ponga una muestra

*Intervalo de tolerancias:* Definido por el fabricante en torno a 40 +/- 2 V. Hay que registrar los valores iniciales del equipo y también las lecturas que sean superiores a +/- 0.5 V el valor de inicio.

# 4.- Fondos

*Frecuencia:* Para fondos largos: Equipo en uso continuo, una vez al trimestre. Equipos en uso discontinuo, antes de cada medida. Fondos cortos: Mayor frecuencia

*Intervalo de tolerancia:* Tan bajo como sea necesario. Considerando que las Incertidumbres y el LID dependen del fondo, cada laboratorio debe de establecer los límites de su valor de fondo para cada radionucleido.

# 5.- Control de calibración

*Equipamiento:* Usar fuente calibrada.

Frecuencia: Una vez al año.

*Intervalo de tolerancia:* Registrar los valores iniciales del equipo para determinadas condiciones de medida. Variaciones superiores al 5% en eficiencia, 10% en resolución y desplazamientos de pico superiores a 5 canales, se consideraran fuera del intervalo de tolerancia.

# III.2. Espectrómetros gamma

# III.2.1 Mantenimiento Operativo

Tipos

- 1. control de frecuencias de llenado y consumo de nitrógeno
- 2. verificación del sistema de trasvase
- 3. limpieza detector e interior del blindaje utilizando un paño seco.

## Frecuencia:

- nitrógeno: anotar pesos antes y después de cada recarga (semanalmente)
- sistema de trasvase: verificar 1 vez al año; cambiar de tubos, cada 5 años
- limpieza: 1 vez al mes

*Tendencias:* Una vez al año analizar y registrar la posible existencia de tendencias en el consumo de nitrógeno. Debo señalar que desconozco los controles para el sistema de refrigeración eléctrica.

## III.2.2. Calibración

Tipos:

- 1. eficiencia
- 2. resolución
- 3. energía (relación canal/energía)

*Frecuencia:* Cada 3 años o tras modificaciones del equipo, tras las cuales se realice una nueva calibración.

*Intervalo de tolerancia:* Por comparación con la calibración de inicio, para un patrón y unas características de equipo:

eficiencia: +/- 5% resolución: +/- 5% energías: +/- 1%

*Análisis de tendencias:* Control chart para registrarlas. Esta es una de las realizaciones de rutina que consideramos carente de sentido ya que con un dato cada tres años un control chart no proporciona ninguna información de utilidad al laboratorio.

# III.2.3. Controles:

Tipos

- 1. controles en la cadena electrónica
  - 1.1. Nivel DC
  - 1.2. Ajuste de polo cero
- 2. control de calibración.
- 3. fondos

Y, para cada uno de estos controles:

#### 1.- Controles a la cadena electrónica

#### 1.1.- Ajuste del nivel DC (para equipos analógicos)

Equipamiento: Osciloscopio.

Frecuencia: Cada 3 años, previo a la calibración

*Intervalo de tolerancia:* No ha lugar, consiste en una alineación de la línea de base de la señal de salida con la línea central de la red del osciloscopio

## 1.2.- Ajuste polo-cero

Equipamiento: Osciloscopio.

Frecuencia: Cada 3 años, previo a la calibración

*Intervalo de tolerancia:* No ha lugar, tan solo hay que corregir la sobre/subcompensación de la línea.

## 2.- Control de calibración

*Equipamiento:* Fuente radiactiva, con dos o más picos, no necesariamente calibrada.

Frecuencia: Verificar a diario o cada vez que se vaya a poner una muestra.

Intervalo de tolerancias:

eficiencia:  $< \pm 10\%$  respecto a los valores medios de la anualidad. resolución  $< \pm 10\%$  respecto a la de calibración. centroide del pico:  $< \pm 1\%$  respecto a la de calibración.

# 3.- Fondos

*Frecuencia:* Equipo en uso continuo, una vez al trimestre. Equipos en uso discontinuo, antes de cada medida.

*Intervalo de tolerancia:* Tan bajo como sea necesario ya que incertidumbres y LID dependen del fondo, por lo que cada laboratorio debera de establecer los límites de su valor de fondo.

# III.3. Contador proporcional de flujo de gas

## III.3.1. Mantenimiento operativo:

Tipos:

- 1. mantenimiento de gas PR con control de presión de gas en el circuito
- 2. limpieza de los soportes de muestra.

Frecuencia:

- control de gas PR, cada vez que se inicia la medida y cuando se cambia la bombona.
- limpieza, cada 6 meses utilizando papel celulosa + etanol

## III.3.2. Calibración:

Tipos:

- 1. eficiencia
- 2. spillover (o cros-talk)

Aquí hay que señalar que para todo tipo de determinación, con o sin separación radioquímica, se necesita calibrar en eficiencias y, a veces, elaborar curvas de autoabsorción.

*Frecuencia:* Cada 3 años o tras modificaciones del equipo que supongan realizar una nueva calibración.

*Intervalo de tolerancias:* Por comparación con la de inicio para un patrón y determinadas características del equipo:

eficiencia: +/- 5% cross-talk: +/- 5%

*Análisis de tendencias:* Control chart para registrarlas. Como en el caso de la espectrometría gamma, realización de rutina que consideramos carente de sentido.

#### III.3.3. Controles:

Tipos:

- 1. control de calibración
- 2. controles de mesetas

## 3. fondos

Y, para cada uno de estos controles:

#### 1.- Controles de calibración

Equipamiento: Fuentes radiactivas no necesariamente calibradas

*Frecuencia:* Equipo en uso continuo, diariamente. Equipos en uso discontinuo, antes de cada medida

*Intervalo de tolerancia:*  $< \pm 10\%$  respecto a la media de los controles efectuados en la anualidad anterior.

## 2.- Control de mesetas

Equipamiento: Fuentes radiactivas no necesariamente calibradas

Frecuencia: Cada tres años, antes de las calibraciones

Intervalo de tolerancia: No ha lugar

#### 3.- Fondos

*Frecuencia:* Equipo en uso continuo, una vez al trimestre. Equipos en uso discontinuo, antes de cada medida.

*Intervalo de tolerancia:* Tan bajo como sea necesario, recordando que tanto las Incertidumbres como el LID dependen del fondo. Pero, en general, el fabricante indica que se debe de cumplir lo siguiente:

< 1 cpm en beta < 0.1 cpm en alfa

# III.4. Centelleo Líquido

## III.4.1. Mantenimiento operativo:

Tipos:

- 1. control del sistema de refrigeración: mantenimiento de filtros
- 2. control del sistema de refrigeración: recogida agua de condensación
- 3. limpieza interior de la cámara utilizando un paño seco.
- 4. (control de la T<sup>a</sup> interior de la cámara optativo, dependiendo de las condiciones del laboratorio)

Frecuencia: 1 vez al semestre

# III.4.2. Calibración:

Tipos:

- 1. eficiencia
- 2. spillover

Aquí hay que señalar que hay tres tipos de formas de trabajar: Calibrando en eficiencias y spillover, y elaborando curvas de extinción. Usando un método de trazador interno, en este caso, no se precisa calibrar. Métodos numéricos como CIEMAT-NIST. Este apartado se refiere a la primera de las tres.

*Frecuencia:* Cada 3 años o tras modificaciones del equipo que impliquen una nueva calibración

*Intervalo de tolerancia:* Por comparación con los valores de eficiencia iniciales obtenidos para un determinado patrón, eficiencia medida: +/- 5% de la inicial.

*Análisis de tendencias:* Control chart para registrarlas. Como en los casos anteriores, realización de rutina que consideramos carente de sentido.

# III.4.3. Controles:

Tipos:

- 1. controles de estabilidad del equipo
  - 1.1. Eficiencias (C14 y H3)
  - 1.2. Repetitividad
- 2. fondos

3. ruido de fotomultiplicadores

Y, para cada uno de estos controles:

1. Controles de estabilidad del equipo (dependen fuertemente del equipo, presento aquí las que realizamos en un Packard y en un Quantulus)

## 1.1. Eficiencias (C14 y H3)

## Packard:

Equipamiento: Fuentes calibradas suministradas por el fabricante

*Frecuencia:* Equipo en uso continuo, diariamente. Equipos en uso discontinuo, antes de cada medida.

*Intervalo de tolerancia:* Definido por el fabricante: Baseline (5 primeros bloques de datos)  $\pm$  3%

#### Quantulus:

Equipamiento: Fuentes no calibradas preparadas en el laboratorio

*Frecuencia:* Equipo en uso continuo, diariamente. Equipos en uso discontinuo, antes de cada medida.

*Intervalo de tolerancia:*  $< \pm 1.5\%$  respecto a los valores medios de la anualidad.

#### 1.2. Repetitividad

#### Packard:

Equipamiento: Fuentes calibradas suministradas por el fabricante

*Frecuencia:* Equipo en uso continuo, diariamente. Equipos en uso discontinuo, antes de cada medida.

*Intervalo de tolerancia:*  $14 \le \chi^2 \le 43$ 

## Quantulus:

Equipamiento: Fuentes calibradas suministradas por el fabricante

*Frecuencia:* Equipo en uso continuo, trimestralmente. Equipos en uso discontinuo, antes de cada medida.

*Intervalo de tolerancia:*  $7.6 \le \chi^2 \le 36.2$ 

2. Fondos (dependen fuertemente del equipo)

## Packard:

Equipamiento: Fuentes blanco suministradas por el fabricante

*Frecuencia:* Equipo en uso continuo, diariamente. Equipos en uso discontinuo, antes de cada medida.

Intervalo de tolerancia: Baseline (5 primeros bloques de datos)  $\pm 4 \sigma$ 

## Quantulus:

Equipamiento: Fuentes blanco suministradas por el fabricante

*Frecuencia:* Equipo en uso continuo, una vez al trimestre. Equipos en uso discontinuo, antes de cada medida.

*Intervalo de tolerancia:* <+3 cpm del valor de referencia del fabricante.

## 3. Ruido de fotomultiplicadores (solo para Quantulus)

Equipamiento: Fuentes calibradas suministradas por el fabricante

*Frecuencia:* Equipo en uso continuo, una vez al trimestre. Equipos en uso discontinuo, antes de cada medida.

*Intervalo de tolerancia:* Definido por el fabricante: suma de cpm de ambos < 30000.

Y esto es todo, tan solo recordar que los controles descritos son los que en este momento tenemos implementados, pero que tal y como he señalado en la primera parte de mi presentación, estamos seguros de que son susceptibles de revisarse fuertemente y, desde luego, simplificarse sin perdida en el control del equipo.

# Incertidumbres en medidas de radiactividad ambiental

# **Carlos Sainz Fernandez**<sup>(1)</sup>

(1) Laboratorio de Radiactividad Ambiental de la Universidad de Cantabria (LARUC)

En este artículo se presenta una transcripción de la ponencia realizada durante IX Jornadas sobre la Calidad en el Control de la Radiactividad Ambiental, celebradas en Sitges (Barcelona) en junio de 2016. La presentación, que sirvió de introducción e inicio del debate en la Mesa Redonda sobre "Incertidumbres", recoge una serie de reflexiones basadas en la experiencia del ponente. Por esta razón, el artículo está lejos de pretender en modo alguno aproximarse a un manuscrito científico o ensayo sobre un tema tan vasto y complejo como es el de la naturaleza de las incertidumbres que afectan a la medida de la radiactividad ambiental, y los métodos de evaluación de las mismas.

Palabras clave: incertidumbre, espectrometría, radón

# I. Introducción

Para comenzar una discusión acerca de la incertidumbre inherente a cualquier tipo de medida, resulta necesaria una breve reflexión previa acerca del significado de medir. Pueden encontrarse muchas definiciones de este concepto, teniendo todas ellas al menos dos aspectos en común. Por un lado, medir es acercarse a la realidad de una magnitud, o dicho de forma más precisa, acercarse al valor real que dicha magnitud posee en el momento de la medida. Ese contacto o acercamiento casi nunca son directos a través de los sentidos del observador, sino que se realizan a través de instrumentos graduados conforme a patrones o estándares reconocidos. Precisamente por ello, suele decirse que medir es comparar. En efecto, cuando se mide y se asigna un determinado valor numérico a una magnitud, dicho valor está comparado con el valor de un patrón tomado como referencia y, en última instancia, con el valor asignado a la unidad en la que se expresa dicha magnitud.

Cualquier medida se realiza en condiciones susceptibles a cambios de diferentes tipos. Las condiciones ambientales, el uso de instrumentos con sensibilidades limitadas, el factor humano, los valores de referencia o incluso la propia naturaleza aleatoria de determinadas magnitudes, hacen que el resultado de la medida nunca sea un valor numérico único, sino un intervalo de valores posibles. Dicho intervalo normalmente está centrado en el valor más probable, y su anchura debería recoger la variabilidad de los principales factores involucrados en el proceso de medida. El resultado de la evaluación numérica de dicha variabilidad suele denominarse incertidumbre combinada o simplemente incertidumbre, dependiendo de que la

medida se realice por lectura directa de un instrumento o a través de un procedimiento de medida más complejo. La forma más habitual de expresar el resultado es:

$$x \pm u(x)$$
;  $(x - u(x), x + u(x))$  (1)

donde x es el resultado de la medida y u (x) la incertidumbre asociada.

Durante la presentación, se enfatizó la importancia de expresar los resultados de nuestras medidas con su correspondiente incertidumbre como indicador de rigor en el proceso metrológico. Esta forma de expresar los resultados es por un lado honesta, ya que la incertidumbre aporta información y además es inevitable. Por otro lado, proporciona una indicación de la calidad de la medida que está relacionada con la naturaleza predictiva que tiene el intervalo de valores obtenidos. Este intervalo de valores recoge el conjunto más probable de valores que se obtendrían de la repetición del experimento de medida bajo las mismas condiciones. Si el método de medida está adecuadamente calibrado (comparado con un patrón), el intervalo estará centrado en un valor muy próximo al valor real (desconocido) de la magnitud, y su anchura dependerá de la precisión de dicho método.

Solamente en el caso de que se conozca la distribución de probabilidad que siguen los valores dentro del intervalo, se podrá realizar una predicción cuantitativa de la probabilidad con la que se obtendría un resultado dentro de un determinado rango de valores. Esto puede realizarse por medio de la incertidumbre expandida U(x):

$$\boldsymbol{U}(\boldsymbol{x}) = \boldsymbol{k} \cdot \boldsymbol{u}(\boldsymbol{x}) \tag{2}$$

Donde k es un valor constante denominado factor de cobertura, que depende del tipo de distribución estadística que siguen los valores.

La situación más habitual consiste en suponer que los valores posibles del resultado de una medida siguen una distribución de probabilidad normal, en cuyo caso la correspondencia entre los factores de cobertura y las probabilidades (denominadas habitualmente "nivel de confianza") es:

Nivel de confianza <i>p</i> (en porcentaje)	Factor de cobertura $k_p$
68,27	1
90	1,645
95	1,960
95,45	2
99	2,576
99,73	3

#### Figura 1: Factores de cobertura comúnmente usados en la distribución normal [1]

Durante la presentación se planteó la cuestión acerca del nivel de confianza más adecuado para las medidas de radiactividad ambiental que realizan nuestros laboratorios. Hay que tener en cuenta que gran parte de las medidas proporcionan valores cercanos al límite de detección de los métodos empleados, y que en estas circunstancias, la incertidumbre de las medidas tiende a aumentar. Por esta razón, la elección del factor de cobertura determinará en cierta medida la proporción de falsos positivos o falsos negativos que estamos dispuesto a asumir.

Finalmente, destacar que la expresión de resultados en forma de intervalo de confianza permite la comparación de los mismos, cuando son obtenidos por medidas repetidas, o por medio de diferentes técnicas y métodos. Desgraciadamente, está extendida la costumbre de comparar resultados experimentales a través de valores numéricos únicos. Por supuesto, los números siempre son diferentes entre si, pero los intervalos que representan pueden ser significativamente diferentes o no desde el punto de vista estadístico, lo cual se puede comprobar cuantitativamente con tests de hipótesis apropiados.

# II. Evaluación de incertidumbres.

En este apartado se trata de manera genérica la estrategia para la evaluación de las principales fuentes de incertidumbre, y se presentan algunos ejemplos con el fin de plantear algunas dudas comunes.

Como se ha mencionado anteriormente, lo habitual es que el resultado de una medida se obtenga por medio de medidas de magnitudes intermedias, cuya relación con el resultado final puede expresarse por medio de una función matemática. Durante la presentación realizada antes de la Mesa Redonda se usó, a modo de analogía, la imagen de un motor de combustión representando a dicha función matemática. En esta analogía, la vibración total del motor se correspondería con la incertidumbre combinada, siendo esta el resultado de las vibraciones de las principales piezas del motor.

Cuanto más completo sea el conocimiento de las variables que intervienen en el resultado final, más ajustada será la evaluación de la contribución relativa de cada una de ellas y por tanto, de la incertidumbre combinada final. Por esta razón, resulta fundamental la adecuada identificación de todas las fuentes de incertidumbre cuantificables que afectan al resultado final.

Si consideramos que el mensurando Y se mide a partir de otras magnitudes  $x_i$ , la relación funcional genérica puede expresarse como:

$$Y = f(x_1, x_2, \dots, x_n) \tag{3}$$

La forma más extendida de evaluación de la incertidumbre combinada es la conocida como ley de propagación de incertidumbres [2]. En su versión más sencilla (considerando que las diferentes contribuciones  $x_i$  no están correlacionadas entre sí) es:

$$u_{c}^{2}(y) = \sum_{i=1}^{N} \left(\frac{\partial f}{\partial x_{i}}\right)^{2} u^{2}(x_{i})$$
(4)

Si las contribuciones x<sub>i</sub> están correlacionadas, la expresión para la incertidumbre combinada sería:

$$u_{c}^{2}(y) = \sum_{i=1}^{N} \left(\frac{\partial f}{\partial x_{i}}\right)^{2} u^{2}(x_{i}) + 2\sum_{i=1}^{N} \sum_{j=i+1}^{N} \left(\frac{\partial f}{\partial x_{i}}\right) \left(\frac{\partial f}{\partial x_{j}}\right) u(x_{i}, x_{j})$$
(5)

Donde u (x<sub>i</sub>, x<sub>j</sub>) sería la covarianza de x<sub>i</sub> y x<sub>j</sub>

Como puede observarse, en la suma cuadrática de las incertidumbres debidas a cada componente, cada una de ellas está ponderada por los llamados coeficientes de sensibilidad (derivadas parciales de la función con respecto a cada componente x<sub>i</sub>) que nos indican la importancia relativa de cada fuente de incertidumbre.

Teniendo esto en cuenta, el CSN en su Informe Técnico 11.2003 [1] muestra los pasos a seguir para el cálculo de la incertidumbre, tal y como se resume en el siguiente esquema:



Figura 2: Procedimiento para evaluación de incertidumbres (CSN) [1]

# III. Ejemplos prácticos

En esta sección se muestran dos ejemplos utilizados durante la presentación con el fin de ilustrar lo anteriormente expuesto, y plantear además cuestiones que pudieran ser de interés para estimular la discusión durante la mesa redonda.

# III.1. Ejemplo 1: Determinación de la concentración en actividad por espectrometría gamma

En primer lugar, se plantean ecuación habitualmente empleada para determinar la concentración en actividad (C) de un determinado isótopo por medio de esta técnica:

$$\boldsymbol{C} = \frac{(N - f \cdot t)}{\boldsymbol{m} \cdot t \cdot \boldsymbol{P} \boldsymbol{E} \cdot \boldsymbol{E} \boldsymbol{f}} \tag{6}$$

Donde:

N es el área neta del pico correspondiente al radionúclido en la energía E. f es la tasa de fondo para esa energía t es el tiempo de conteo en segundos m es la masa en kg PE es la proporción de emisión del radionúclido correspondiente Ef es la eficiencia para esa energía

Las fuentes de incertidumbre están relacionadas con las componentes que aparecen en la Ec. 6, y dado que es razonable asumir en este caso que dichas componentes no están correlacionadas entre sí, puede usarse la Ec. 4 para el cálculo de la incertidumbre combinada. Cuando se calcula cada uno de los coeficientes de sensibilidad se observa que las contribuciones más relevantes a la incertidumbre total son el recuento neto del área del fotopico y la eficiencia de detección.

Uno de los problemas planteados para el posterior debate, estuvo relacionado con la evaluación de la incertidumbre asociada a la eficiencia. En muchos casos, el isótopo que se pretende cuantificar emite en una energía que no coincide con las utilizadas en el proceso de calibración del sistema. En esta situación, se usa un valor de la eficiencia obtenido a partir de un ajuste polinómico que relaciona los logaritmos naturales de la eficiencia y la energía Eq. 7. Los coeficientes (a<sub>i</sub>) de dicho ajuste tienen incertidumbres asociadas, que no son proporcionadas por algunas hojas de cálculo de uso común. Por esta razón, la incertidumbre combinada puede ser subestimada en la medida de determinados isótopos.

$$\ln Ef = \sum_{i=0}^{n} \alpha_i \left( \ln E \right)^i \tag{7}$$

Adicionalmente, existe una dependencia entre la eficiencia de detección y la densidad de la matriz que debe ser tenida en cuenta, especialmente en el rango de bajas energías [3]. En el caso de nuestro laboratorio, tal dependencia tiene la siguiente presentada en la siguiente ecuación, lo cual añadiría otra contribución a la incertidumbre.

$$Ef(\rho) = \frac{a}{\rho} \cdot (1 - e^{-b \cdot \rho}) \tag{8}$$

donde a, b son los parámetros del ajuste y  $\rho$  es la densidad de la muestra en kg m<sup>-3</sup>

# **III.2.** Ejemplo 2: Determinación de la exposición a radón en aire por medio de detectores de trazas

Los detectores de trazas nucleares (CR39) se exponen en el lugar donde se pretende medir la concentración de radón por un periodo determinado (semanas, meses, etc). Posteriormente se realiza un proceso de revelado químico de los mismos y se observan al microscopio para contar el número de trazas por unidad de superficie presente. Este valor se utiliza para el cálculo de la exposición, habitualmente expresado en kBq m<sup>-3</sup>h por medio de la ecuación:

$$E = (D_e - D_f)CF \tag{9}$$

Donde

 $D_e$ : es la densidad de trazas (tr mm<sup>-2</sup>) presente en el detector expuesto

 $D_{\rm f}$  : es la densidad de trazas de fondo (presentes en el detector antes de ser expuesto)

CF: es un factor de calibración que relaciona la densidad de trazas con la exposición

Las principales fuentes de incertidumbre son las correspondientes a las densidades de trazas (del detector expuesto y del fondo) y al factor de calibración, ya que la asociada al tiempo de exposición puede considerarse despreciable.

La densidad de trazas  $(D_e)$  del detector expuesto puede determinarse a partir de la expresión:

$$\boldsymbol{D}_{\boldsymbol{e}} = \frac{N}{S} \cdot \boldsymbol{F} \tag{10}$$

N es el promedio del número de trazas en n lecturas realizadas por cada detector

*S* es la superficie del detector

F es un factor de corrección para el número de trazas leídas por el microscopio establecido por el fabricante.

En este caso, la propagación de incertidumbres nos sirve para el cálculo de la incertidumbre combinada sin mayores problemas. Sin embargo, como no es posible conocer la densidad de trazas de fondo para cada detector expuesto individualmente, esta se determina revelando una muestra aleatoria de detectores de cada lote recibido en el laboratorio, y se asocia a todos los detectores que componen dicho lote. La incertidumbre asociada a dicha estimación depende básicamente de tamaño de muestra seleccionado (número de detectores), y de la homogeneidad en la fabricación de dicho lote de detectores.

Por otro lado, el factor de calibración CF suele ser proporcionado por el fabricante. Sin embargo, como control adicional de calidad, nuestro laboratorio dispone de una cámara de bajas pérdidas donde pueden exponerse detectores a concentraciones de radón conocidas por medio de sistemas de medida de radón trazados a patrones primarios. El uso de la cámara permite, para cada nuevo lote de detectores, determinar el factor de calibración y compararle con el proporcionado por el fabricante. La forma típica de la curva que se obtiene en estas exposiciones es:



Figura 3: Ejemplo de curva típica de exposición a radón en cámara de radón

Esta curva se confecciona a partir de valores de concentración ( $C_i$ ) obtenidos a intervalos de tiempo regulares (típicamente de 10 min). A partir de la concentración media y la duración de la experiencia puede calcularse la exposición total. La incertidumbre asociada a la exposición puede estimarse de diferentes formas. Algunas posibles son:

1.- Calculo de la variabilidad de los valores concentración, a través de la desviación estándar, por ejemplo

2.- Cálculo del error medio de los asociados a cada valor individual de la concentración.

3.- Propagación de incertidumbres a partir de la expresión de la exposición como producto entre el promedio de concentraciones ( $C_i$ ) y el tiempo total.

La tercera opción suele proporcionar la incertidumbre combinada menor, aunque hay que tener en cuenta que en este caso, los sucesivos valores de concentración registrados en continuo están fuertemente correlacionados entre sí. Por otro lado, la primera opción está sujeta a la forma de la curva, por lo que sus valores son muy dependientes del diseño del experimento.

# **IV.** Observaciones finales

Como elemento final para la discusión y el debate, durante la presentación se expusieron algunas reflexiones y cuestiones abiertas que inevitablemente están asociadas al desarrollo de medidas experimentales en situaciones realistas, en las que la mayoría de parámetros influyentes en la incertidumbre del resultado no pueden ser controlados. Algunas de ellas son:

- Influencia del muestreo. Todo lo expuesto aplica a medidas puntuales (de una muestra de suelo obtenida de un terreno, de medida de la concentración de radón en un punto de una habitación, etc...). ¿Cómo influyen factores como la homogeneidad espacial en la inferencia realizada a partir de un resultado puntual?
- ¿Cómo suelen incorporar los laboratorios las incertidumbres que proporcionan los sucesivos controles de calidad de los ensayos (ensayos en paralelo, participación en ejercicios de intercomparación, etc...)?
- ¿Es posible alcanzar un consenso o entendimiento entre aproximaciones complementarias al cálculo y estimación de incertidumbres (bayesiana y frecuentista)? ¿Podría ese consenso plasmarse en una guía de uso para no especialistas?

# V. Referencias

[1] Procedimiento para la evaluación de incertidumbres en la determinación de la Radiactividad Ambiental, Colección Informes Técnicos 11.2003, Serie Vigilancia Radiológica Ambiental, Procedimiento 1.4, Consejo de Seguridad Nuclear

[2] Evaluación de datos de medición. Guía para la expresión de la incertidumbre de medida . 3ª Edición en español, 2009, Centro Español de Metrología

[3] L. S. Quindós, C. Sainz, I. Fuente, J. Nicolas, L. Quindos, J. Arteche, Correction by self-attenuation in gamma ray spectrometry for environmental samples, Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 270: 339-343, 2006
#### Resumen Sesión: "Muestreo y Toma de Muestra"

David Blázquez Pérez

Responsable Técnico Radiactividad Ambiental y Servicio de Dosimetría Externa bpd@enusa.es

> IX JORNADAS SOBRE CALIDAD EN EL CONTROL DE LA RADIACTIVIDAD AMBIENTAL Sitges, 15-17 de julio de 2016







#### 0. Recordamos...



#### **MUESTREO Y TOMA DE MUESTRA**



#### 0. Primer paso imprescindible...

### Definir el <mark>ObjetO</mark> del muestreo

#### ¿Qué es lo que queremos medir?



Una vez definido el objeto, se desarrollarán los procedimientos específicos en base a normas y procedimientos referencia.

Existen procedimientos que dan información detallada en algunos aspectos aunque a veces, escasa en lo relacionado con el control de calidad u homogeneidad de muestras. Complejidad de llegar a un alto grado de detalle.





#### 2. Normas y Procedimientos



#### 3. Normas y Acreditación



🕖 enusa 🚯

#### 3. Normas y Acreditación

#### UNE-EN ISO/IEC 17025:2005

NT-43 "Laboratorios de Ensayo: Acreditación de muestreo y toma de muestra".

ANULADA (Abril-2015)

<u>ENAC no acredita</u> la toma de muestras <u>como una actividad</u> <u>aislada dentro del laboratorio, sino como una parte del</u> ensayo para el cual se solicita la acreditación.



#### 3. Normas y Acreditación



Ahora es posible acreditar la **toma de muestra** para un ensayo determinado como una actividad aislada, siempre y cuando el ensayo lo realice un <u>laboratorio</u> <u>acreditado.</u> (Cambio en la ILAC).





#### 4.1. Aerosoles y radioyodos



#### 4.2. Deposición total



**Componente seca + húmeda** = depósito total.

**Muestreador**: batea + conducto + depósito.

Altura del muestreador.



#### 4.3. Suelos



Asegurar la **REPRESENTATIVIDAD** (5 submuestras).

Tipo de **muestreador**. *Sacabocados ó plantilla*. Penetrómetros de impacto (muestra suficiente).

Control de calidad. Finos/Piedras.

Tamices previos en campo.

No hay indicaciones en los procedimientos sobre la posible **disgregación** por ejemplo, cuando se emplea molinos de bolas.





#### 4.4. Aguas



Estabilización química/por refrigeración.

Procedimientos específicos para el personal de muestreo. Aplicar conservación en campo.

Análisis de **radón en aguas**. Necesidad de criterios de aceptación/rechazo en la recepción en laboratorio.





PROPIEDAD DE ENUSA – CONFIDENCIAL



15

#### 4.5. Sedimentos



Sedimentos de **fondo / orilla** (5 cm de profundidad)

Muestra compuesta: 4 submuestras o más (sedimento + agua). Representatividad.

No coincidir con ciclos extremos naturales. **Minimizar perturbación.** Se debe procurar recogerlo en la misma ápoca del año.





PROPIEDAD DE ENUSA - CONFIDENCIAL

16

#### 4.6. Muestras biológicas



**Alimentos**. Falta de representatividad en muestra. Necesidad de conocer la procedencia.

Indicadores. Dificultad en homogeneización (partición de muestra).







#### 5. Homogenización y control de calidad de muestras.



18

#### 6. Cualificación y Supervisión



PROPIEDAD DE ENUSA - CONFIDENCIAL

19

#### 7. Recepción de muestra en laboratorio

PARTE DE ENVÍO DE MUESTRA Y MEDIDAS "IN SITU"

<b>Ø</b> enusa	PROGRAMA VIGILANCIA Y CONTROL DE AGUAS PARTE DE ENVÍO DE MUESTRA Y MEDIDAS "IN SITU"							
REFERENCIA MUESTRA:			TIPO DE MUESTRA:					
Fecha de Recogida:	scha de Recogida:			Volumen Muestreado:				
Factores anómalos observados:			Condiciones meteorológicas:					
Cota del Sondeo (pozo):		Nivel freático: Antes: Después:		Nivel del fondo del pozo o sondeo:				
RESULTADOS DE MEDIDAS "IN SITU": Temperatura (°C): pH: Conductividad a 25 °C (µS/cm): Alcalinidad: TA=0; TAC= mg CO3Ca/l Eh (mV): Oxígeno disuelto (mg/L):			CALIBRACIÓN DE EQUIPOS: pH - 7,00 pH - 4,01 (a 25 °C) 1413 µSicm (a 25 °C) 					
OBSERVACIONES:								
MUESTRA TOMADA POR:	MUL	ESTRA ENVIAD BORATORIO DE	A AL JUZBADO:	PARTE DE ENVÍO REALIZADO POR:				
Nombre:	Fec Nor	ha: nbre:		Fecha: Nombre: Firma:				

#### \_\_\_ ETIQUETAS IDENTIFICATIVAS (Recipientes pequeños)

MUESTRAS DE AGUA								
Referencia del Programa:								
Referencia muestra:	Tipo muestra:							
Fecha recogida:	Hora de recogida:							
(dd/mm/aa)								
Volumen de la muestra (L):	Volumen total recogido (L):							
Fecha de envío:	Responsable envío:							
(dd/mm/aa)								
Analisis a realizar:								
Acondicionamiento de la muestra								



**Criterios aceptación/rechazo** (observaciones en partes de toma).

Correcta identificación.

Integridad y confidencialidad.

Sistema de registro. Envío instantáneo información.

PARTE DE RECOGIDA DE MUESTRAS Y MEDIDAS "IN SITU" DE LA

RIODO: 1 trimestre 2016

PUNTO DE MUESTREO REFERENCIA	TIPO DE MUESTRA <sup>(1)</sup>	VOLUMEN (L)	NIVEL	NIVEL FONDO	T <sup>a</sup> Amb. (°C)	Cond. Meteor.	рН	T* Agua (°C)	Conduct.(2) (µS-cm)	Eh	Alcalin.	FECHA	HORA RECOGIDA	OBSERVACIONES
472	50	38	A: 715 D: 7/87	7187	9,2	Ju Hunde	7,24	14,7	594	204	310	21/01/201	6 E:6:20	000
21	A5	16,5	A: -	-	8,6	u	7,53	9,9	1892	223	-	21/01/2=1	6 E:9:15 T:10:56	ଚଟଡ
681	54	16	A:526 D:526	678	9,4	hable	7,43	13,9	2920	158	520	21/01/2	16 E:11:30 T:12:15	Q
1/2	50	16	A:5,24 D5 25	5,93	13,1	N	7,47	16,8	2840	162	500	21/01/20	16 E:12.20 T:13:10	DOD
			A: D:								1.0		E: T:	
Aguas superfici	ales (AS) / Agu	as subterránea	us – pozos (F	Z) / Aguas	subterrán	as - sonder	s (SO);	(2) Medida	a a 25°C	+ 445	adiced	- 140	50 @ 4.2.	when hyper dif
OBSERVACIONES: Un otra in bin de bio Cadalance								MEDIDA pH		EQUIPO			MODELO/Nº SERI	E F. CALIBRACIÓ
										pH-Metro Portátil			PH25 nº 3033	33 24/03/2015
REALIZADO: OS chafter (2 york & -to) OS							Conductividad y T* Conductimetro + Sonda			ia T*	CM 35 nº 7270	24/03/2015		
						- 1	Potencial R	edgx i	pH-Metro Portstil			PH25 nº 30333	1 13/03/2015	

#### 8. Ensayos interlaboratorio

Ante las <u>posibles discrepancias</u> entre laboratorio principal y laboratorio de control de calidad en cuanto al ensayo, no hay que olvidar que disponemos un potente instrumento...

#### **INTERCOMPARACIONES**

(falta de intercomparaciones de muestreo)







#### ¡Gracias por su atención!

www.enusa.es



David Blázquez Pérez

#### Resumen de las jornadas **Mesa 4: Incertidumbres**

Alejandro Martín Sánchez

Universidad de Extremadura (Badajoz)



G

**IX JORNADAS SOBRE** LA CALIDAD EN EL CONTROL DE LA RADIACTIVIDAD AMBIENTAL

15-17 de junio de 2016 SITGES (Barcelona)

Maybe Yes

R

No

#### Resumen de las Jornadas

IX JORNADAS SOBRE LA CALIDAD EN EL CONTROL DE LA RADIACTIVIDAD A M B I E N T A L

• Sesión 4: INCERTIDUMBRES

15-17 de junio de 2016 SITGES (Barcelona)

- Ponente:
- Carlos Sainz (Universidad de Cantabria)
- Mesa:
- Clodoaldo Roldán (Universidad de Valencia)
- Francisco Piñero (Universidad de Granada)

#### Algunas consideraciones iniciales

- Expression of the uncertainties of final results. C. Eisenhart.
  Science 160, 1201-4 (14 June1968)
- Expression of imprecision, systematic error, and uncertainty associated with a reported value. H. H. Ku. Measurements & Data 2, 72-7 (July-August, 1968)
- Limits for qualitative detection and quantitative determination. Application to radiochemistry. L. A. Currie. Anal. Chem. 40, 586-93 (March 1968)
- Evaluation of measurment data Guide to the expression of uncertainty in measurement (GUM 1995) BIMP, IEC, IFCC, ISO, IUPAC, IUPAP, OIML.
- Guidelines for evaluating and expressing the uncertainty of NIST measurement results. B. N. Taylor, C. E. Kuyatt. NIST Technical note 1297, 1994 edition.

#### IMPRESCINDIBLES

• En el resultado de toda medida debe figurar siempre:

- Cuantía de la medida
- Incertidumbre estadística del resultado
- Unidad en la que se expresa la magnitud
- Para poder expresar la capacidad de un método de medida, es necesario cuantificar su límite inferior de detección (LID), o equivalentemente, su actividad mínima detectable (AMD)

. El receptor de la información solicita qué cantidades desea conocer

# INDEX Introduction ¿Comocalcular/estimar) las incertidumbres? **Ejemplos prácticos**

#### Desde mi punto de vista ...

- Las incertidumbres en las medidas (mensurandos) se ESTIMAN
- (pueden "calcularse" si se sabe que los procesos que dan lugar a un determinado resultado siguen una distribución estadística conocida)
- Las incertidumbres de cantidades derivadas de los resultados primarios de medidas experimentales se CALCULAN mediante la conocida fórmula de propagación
- ... pero proceden de ESTIMACIONES
- ASÍ PUES:
- ESTIMAR LA INCERTIDUMBRE

#### Clasificación y propagación

- Incertidumbres tipo A
- (tratamiento matemático)
- Incertidumbres tipo B
- (no proceden de un modelo matemático)
- Por tanto, en tipo B, ESTIMACIÓN
- La mejor forma de proseguir es considerar propagación de todos los tipos de incertidumbre sin discriminación, es decir, la varianza global será la suma de todas las varianzas de cualquier tipo

#### Ahora bien ...

- Hasta ahora hemos estado pensando en magnitudes no correlacionadas
- "Don't worry"
- PROPAGACION DE INCERTIDUMBRES CONSIDERANDO CORRELACIONES
- (HORROR, cálculos matriciales) ...
- "Don't worry", de nuevo ...
- Es más, quizás habría que considerar siempre esto, porque si no hay correlación, las covarianzas serán cero

#### Otros asuntos ...

- 1. Ajustes mediante mínimos cuadrados:
- Peligro si se utilizan hojas Excell sistemáticamente
- (se consideran todos los datos con la misma incertidumbre)
- 2. Puede que la mayor fuente de incertidumbres se produzca ya en el propio muestreo
- (¿Es la muestra medida representativa de lo que querríamos realmente medir?)
- 3. ¿Al público en general (y diputados, congreso, etc.) le interesa conocer la incertidumbre?
- 4. ¿Resultados muy próximos al límite inferior de detección?

Posibles soluciones (esto es nue<u>vo y de mi cosecha)</u>

## UNCERTAINTY BUDGET

Vaya, ahora si que la hemos "liao" ya del todo





### Ciertamente: INCERTIDUMBRE

(Vocabulario Internacional de Metrología)

#### Problema de recapitulación (deberes para casa)

- A + B = 100
- $\dot{z}$ Podría ser el resultado de A = 99 ± 1?
- Categóricamente NO
- Veamos: derivamos, UA = UB
- Si admitimos esto, entonces A = 99  $\pm$  1, pero B = 1 $\pm$  1 ??????
- IMPORTANCIA DE TENER EN CUENTA LAS CORRELACIONES
- Un resultado de porcentaje de 99 ± 1 nunca puede ser correcto.
# ¿Seguridad en la incertidumbre?

## • $(1-R) = 0,99894 \pm 0,00999$

• Luca A. et al. Radon gas activity measurements in the frame of an international comparison. (Recently presented at RANC 2016)



Muchísimas gracias por vuestra amable atención

... y sobre todo, perdón por mi atrevimiento



#### IX JORNADAS SOBRE CALIDAD EN EL CONTROL DE LA RADIOACTIVIDAD AMBIENTAL Sitges, del 15 al 17 de Junio de 2016



María Teresa Sanz Alduán

17 de junio de 2016



# Índice

- 1. Directiva 2013/59/Euratom
- 2. Transposición
- 3. Reglamento de protección sanitaria contra radiaciones ionizantes
- 4. Reglamento sobre instalaciones nucleares y radiactivas
- 5. Plan nacional sobre el radón
- 6. Materiales de construcción
- 7. Conclusiones





Deroga 5 directivas previas.

Directivas derogadas traspuestas en las siguientes normas principales:

- Directiva 96/29/Euratom: Reglamento sobre protección sanitaria contra radiaciones ionizantes y Reglamento sobre instalaciones nucleares y radiactivas.
- Directiva 97/43/Euratom: Real Decreto sobre justificación del uso de radiaciones ionizantes para la protección radiológica de las personas con ocasión de exposiciones médicas.



01.2 Directiva 2013/59/Euratom

Directiva derogadas traspuestas en las siguientes normas principales (cont.):

- Directiva 89/618/Euratom: Acuerdo del Consejo de Ministros relativo a la información del público sobre medidas de protección sanitaria aplicables y sobre el comportamiento a seguir en caso de emergencia radiológica.
- Directiva 90/641/Euratom: Real Decreto sobre protección operacional de los trabajadores externos con riesgo de exposición a radiaciones ionizantes por intervención en zona controlada.
- Directiva 2003/122/Euratom: Real Decreto sobre el control de fuentes radiactivas encapsuladas de alta actividad y fuentes huérfanas.

Otras disposiciones de desarrollo.





#### Características de la directiva

- Pretende fundir las directivas previas asociadas a la exposición a las radiaciones ionizantes y adaptar lo establecido en ICRP 103, "The 2007 Recommendations of the International Commission on Radiological Protection".
- No presenta una estructura coherente y sistemática que se pueda transponer de forma fácil en una sola norma.
- Afecta a normas diferentes en vigor.
- > Afecta a competencias de diversas autoridades, entre ellas al CSN.



**1.4** Directiva 2013/59/Euratom

### Características de la directiva (cont.)

- Normas de protección radiológica y otras: control reglamentario de las prácticas, responsabilidades generales de los estados miembros en relación con la infraestructura institucional y sobre gestión de emergencias.
- Enfoque inicial dirigido a las situaciones de exposición y desarrollo en el que se mantiene el término prácticas.
- Radiación natural: Solo regula la exposición al radón, aunque requiere identificación de las prácticas que conlleven material radiactivo natural (anexo VI). Consideración en el preámbulo.
- Incorpora requisitos sin desarrollo ni orientación para su aplicación. Ej. Materiales de construcción.



# 02.1 Transposición

### Grupo de trabajo con representantes de las autoridades competentes

- Responsabilidad asignada al Ministerio de Industria, Energía y Turismo. Creación grupo de trabajo.
- Otras autoridades: Ministerio de Sanidad, Servicios Sociales e Igualdad, del Interior, de Empleo y Seguridad Social, de Fomento y CSN.
- > Grupos de trabajo de la Comisión Europea para orientar en la transposición.
- Plazo límite de transposición: febrero 2018.
- Actividades iniciadas con el análisis de las normas afectadas por la transposición.
- Elaborada tabla con cada uno de los artículos de la directiva.



# 02.2 Transposición

Direc BS	ctiva SS	Directivas modificadas	Normas afectadas	Ministerio afectado	Artículos afectados	Necesidad de modificación	Necesidad de añadir concepto nuevo	Nueva norma o existente	Propuesta de modificación
Art	t 1	Art 1 de la 96/29	Varios	Varios					
	Art 2 de la 96/29			2.c	Incluir PR de tripulaciones de naves espaciales.	Tema no recogido en norma RD 783/2001. actual Título VII			
Art	t 2	Art 2 de la 96/29	Varios	Varios	2.d	Incluir radón en viviendas y materiales de construcción en ámbito de alguna norma	Tema no recogido en norma actual	Nueva	
Art	t 3	Art 2 de la 96/29	Varios	Varios					
Art	t 4	Varias	Varios	Varios	4	Incluir definiciones nuevas o modificadas por la nueva Directiva en todas las normas			
Art	t 5	Art 6 de la 96/29	Art 4 del RD 783/2001	Industria	5	Nueva formulación de los tres principios básicos de protección	Indefinición de autoridad competente en materia de justificación	RD783/2001 Art.4	Definir autoridad competente en materia de justificación (solo en ámbito no médico)
Art	t 6	Art 7 de la 96/29	Art 6 del RD 783/2001	Industria	6	Definir responsabilidades en establecimiento de restricciones de dosis	No definidas en norma actual y sí en la Directiva	RD783/2001 Art 6	
Art	t 7	Nuevo	Nuevo	Varios	7	Incluir el concepto de niveles de referencia	Tema no recogido en norma actual	RD783/2001	Incluir art.7 de la Directiva después de art´.6 del RD
Art	t 8	Art 8 de la 96/29	Art 19 del RD 783/2001	Industria					
Art	+ 9	Art 9 de la	Art 9 del RD	Industria	9.2	Adecuar límite de dosis efectiva al art. 9.2 de la Directiva		RD783/2001 Art. 9.1	
AIL 5		96/29	96/29 783/2001	783/2001	9.3.a	Adecuar límite de dosis al cristalino al art. 9.3.a de la Directiva		RD783/2001 Art. 9.2	
Art	10								

8



02.3 Transposición

Imposibilidad de transponer la directiva en una única norma

- Decisión de mantener las normas actuales dentro de lo posible y agrupar algunas.
- Iniciado el trabajo con el RPSRI por ser la norma básica de protección radiológica.
- Borrador del RPSRI muy avanzado: pendiente de decidir algunos aspectos que pasarían al RINR.

<u>Subgrupos de trabajo para otros temas</u>: <u>plan nacional sobre el radón, materiales de</u> <u>construcción, exposiciones médicas y gestión de emergencias</u>.



# 02.4 Transposición

### Pendiente de transposición

- Aspectos a incorporar al RINR. Se ha hecho un análisis de los aspectos necesarios a discutir con el MINETUR.
- Aspectos de gestión de emergencias. Borrador del Plan Básico de Emergencia Nuclear
- Exposiciones médicas.
- > Exposiciones al radón en viviendas (Borrador Código Técnico de la Edificación)
- Plan nacional sobre el radón.
- Exposiciones médico-legales.
- Materiales de construcción.



### **3 1** Reglamento de protección sanitaria contra radiaciones ionizantes

### Modificaciones destacadas

- > Estructura mas acorde con ICRP 103.
- Modificación de los límites de dosis para exposiciones planificadas de acuerdo con la directiva (dosis anual y dosis al cristalino).
- > Nuevos niveles de referencia para exposiciones existentes y de emergencia.
- > Modificación de los anexos relativos a la estimación de dosis (ICRP 116).
- Dosis debida al radón en aquellas exposiciones planificadas en las que la concentración de radón supere los 300 Bq/m3 o la dosis pueda superar 6 mSv/año.
- Incorporación de la regulación sobre trabajadores externos



## **3**.2 Reglamento de protección sanitaria contra radiaciones ionizantes

#### Nuevos anexos:

- Justificación de nuevas clases o tipos de prácticas en relación con productos de consumo.
- > Tipos de situaciones de exposición existente
- Listado de materiales de construcción

### Aspectos a trasladar al RINR:

- > Autorizaciones de los servicios y unidades técnicas de protección radiológica
- > Régimen de declaración y registro de las actividades NORM.



## 3.3 Reglamento de protección sanitaria contra radiaciones ionizantes

Dificultad de transposición de las situaciones de exposición existente:

> Niveles de referencia de aspectos no regulados en el reglamento.

Exposición a la radiación natural. Opciones planteadas:

- > Integración con las prácticas a lo largo de todo el texto del reglamento.
- Inclusión en el Título sobre exposiciones existentes junto con el radón y tratamiento similar al actual.
- Posible inclusión de los requisitos de la IS-33.



## 4.1 Reglamento sobre instalaciones nucleares y radiactivas

### Transposición de la directiva

- Valores de exención/desclasificación. Único conjunto de valores (OIEA). Se utilizan como niveles de desclasificación incondicionales y sustituyen a los valores establecidos en RP-122. Valores no justificados.
- Incorporación de requisitos de autorización (declaración y estudio) de las actividades laborales NORM.
- Incorporación de autorizaciones de servicios y unidades técnicas de protección radiológica.
- > Incorporación de requisitos aplicables a las exposiciones médico-legales.
- > Regulación de fuentes de alta actividad. Actualmente RD independiente.



# 04.2 Reglamento sobre instalaciones nucleares y radiactivas

Modificaciones no asociadas a la transposición

- > Revisión de las categorías de fuentes radiactivas.
- Regulación del desmantelamiento y cierre. Instalaciones para el almacenamiento definitivo de residuos.
- > Eliminación del artículo 81 sobre suelos contaminados.



# 05.1 Plan nacional sobre el radón

Los estados miembros establecerán un plan de acción a nivel nacional para hacer frente a los riesgos a largo plazo debidos a las exposiciones al radón.

Anexo XVIII- Aspectos a considerar para la preparación del plan de acción:

- Estrategias para realizar estudios de concentraciones de radón en recintos cerrados.
- > Identificación de lugares de trabajo y edificios con acceso público.
- > Base para el establecimiento de niveles de referencia.
- Asignación de responsabilidades y recursos. Mecanismos para poner en marcha el plan.
- > Estrategias para reducir la exposición al radón en viviendas.



# 05.2 Plan nacional sobre el radón

Anexo XVIII- Aspectos a considerar para la preparación del plan de acción (cont.):

- Estrategias (métodos y técnicas) para prevenir la entrada de radón en viviendas), incluyendo la identificación de materiales de construcción con exhalación significativa de radón.
- Estrategias para la ejecución de medidas correctoras.
- > Estrategia de comunicación al público y responsables de toma de decisiones.
- Orientación sobre métodos de medida
- Apoyo financiero.
- Objetivos a largo plazo.
- Grupo de trabajo liderado por el MSSSI. Una reunión hasta la fecha.
- Terminado el mapa de radón



# 05.3 Plan nacional sobre el radón





# 06.1 Materiales de construcción

Nivel de referencia (1 mSv/año) para la exposición a la radiación gamma emitida por los materiales de construcción en recintos cerrados e índices de concentración de actividad.

Índice de concentración de actividad I=CRa226/300Bq/kg+ Стh232/200 Bq/kg+ Ск40/3000Bq/kg

- Establecimiento de medidas por los estados miembros si el índice supera el valor de 1.
- Índice que se usa como herramienta de cribado

19



# 06.2 Materiales de construcción

### Dificultades de transposición

- > Nivel de referencia y listado de materiales posible transposición en el RPSRI.
- Medida del índice de concentración de actividad: requisitos previo a la comercialización.
- Reglamento (UE) 305/2011 sobre materiales de construcción. Autoridad MINETUR. No considera las sustancias radiactivas. No exige control previo.
- > No hay autoridad competente. El MINETUR no asume este caso.
- Materiales que superen el valor de referencia: Código Técnico de la Edificación para edificios de nueva construcción. Aplicación práctica difícil.
- Mediciones y control.



07



# QUEDA MUCHO POR HACER

21



IX Jornadas sobre calidad en el control de la radiactividad ambiental. 15-17 de junio de 2016, Sitges.





- Reglamento 3954/87 de 22 de diciembre sobre tolerancias máximas de contaminación radiactiva de los productos alimenticios y los piensos tras un accidente nuclear o emergencia radiológica
- Reglamento 944/89 de 12 de abril sobre tolerancias máximas para productos alimenticios secundarios
- Reglamento 770/90 de 29 de marzo sobre tolerancias máximas para piensos

CSN CONSEJO DE SEGURIDAD NUCL www.csn.es	ear (m	to 3954/87 nodif. Rgto 2219/89)	Rç	gto 944/89	9 R	gto 770/	′90
3 RESUMEN	TOLERAN	CIAS MÁXI	MAS REG		TOS EURA	атом	
		Máximos	niveles pern	nitir'os (Bq,	/kg / Bt /l)		
Radionúcleidos	Alimentos para lagtantes (0,6 meses)	Productos lácteos	Otros alimentos excepto menores	Allimentos menores	Producto: líquidos	Piens (sólo Cs-1 137	505 134+Cs+ 7)
Isótopos de Sr, principalmente Sr-90	75	125	750	7500	125		
Isótopos de I, principalmente I-131	150	500	2000	20000	500		
lsótopos emisores de plutonio y americio, principalmente Pu- 239 y Am-231	1	20	80	800	20		
Resto de radionucleidos con vida media > 10 días, especialmente Cs-137 y Cs- 134 (Excluidos C-14 y H-3)	400	1000	1250	12500	1000	Cerdos Aves, cordero, ternero Otros	1250 2500







## **REVISIÓN TOLERANCIAS REGLAMENTO**

### 1998: RADIATION PROTECTION 105

Elaborado por GE artículo 31 Euratom ante la necesidad de evaluar estos valores para un rango mayor de circunstancias: Revisión de la base científica y de los niveles de tolerancia máximos en base de los nuevos coeficientes de dosis Revisión de las dosis en función de hábitos alimentarios



#### Dosis D= $\Sigma_k \Sigma_i I_i \times A_{ki} \times h_k$

- radionucleido k, categoría i
- I: consumo anual (kg/a)
  - I=I<sub>med</sub> x f (fracción contaminada a máximo nivel)
- A: concentración de actividad (Bq/kg)
  - A=A<sub>max</sub>
- h: coeficiente de dosis (Sv/Bq) Directiva 1996 (RPSRI)

Nivel de referencia: 1 mSv/a

Alimento	< 1 año	Adu	lto UE
		Mínimo	Máximo
Alimentos lactantes	35 (6 m)	-	
Productos lácteos	200	49	206
Patatas	10	35	126
Carne	10	55 106	
Fruta	20	52	172
Vegetales	20	71	156
Cereales	20	58	115
Alimentos líquidos (1% contaminación)	2501	6001	-



# REVISIÓN TOLERANCIAS REGLAMENTO

ODCANIZACIÓN							
ORGANIZACIÓN	KADIONUCLEIDUS	NIVELES RECOMENDADOS BQ/ Kg					
ICRP	Emisores Β-δ	1000-1000	0				
	Emisores α	10-100		ICRP consistente			
IAEA/CODEX		Alimentos pa	ira consumo general	Alimentos para niños, le	eche y agua de bebida	excepto para el Sr-90	
	Cs-137, Cs-134, Ru-106, Ru-103, Sr-89	1000		1000		que, podría encuadrarse en el	
	I-131	1000		100		intervalo (100-1000)	
	Sr-90	100		100			
	Am-241, Pu-238, Pu-239, Pu-240, Pu-242	10		1			
Reglamento EURATOM		Alimentos para lactantes	Productos lácteos	Otros alimentos	Productos líquidos	IAEA/CODEX menos restrictivo en Cs-137	
	Isótopos de Sr, principalmente Sr-90	75	125	750	125	en lactantes y más en Sr-90 otros alimentos	
	Isótopos de I, principalmente I-131	150	500	2000	500	l-131 productos lácteos	
	Isótopos emisores de plutonio y transplutónidos	1	20	80	20		
	Resto de radionucleidos con vida media > 10 días, especialmente Cs-137 y Cs-134	400	1000	1250	1000		



## CONCLUSIÓN REVISIÓN REGLAMENTO

Conclusiones:

7

- No se encontró necesidad de revisar los valores por inconsistencia con otra reglamentación internacional, aunque podría ser deseable de cara al obtener beneficios administrativos
- Recomendación de revisión de la categoría 4 de la tabla de tolerancias subdividiéndola por factores de conversión a dosis (>E-08 y <E-08) e inclusión de H-3 y C-14 (incremento x10)

Radionucleido	Alimentos para lactantes	Productos lácteos	Otros Alimentos	Alimentos menores	Alimentos líquidos
Sr-90	75	125	750	7500	125
I-131	150	500	2000	20000	500
Pu-239	1	20	80	800	20
Vida media > 10 días y factor > 10E-08, Cs-137	400	1000	1250	12500	1000
Vida media > 10 días y factor < 10E-08, C-14 y H-3	4000	10000	12500	125000	10000



## **REVISIÓN TOLERANCIAS CODEX**

### 2006: Concentraciones derivadas de 1 mSv/año

	Radionucleidos	Nivel (Bq/kg)
Alimentos para lactantes	Pu-238, Pu-239, Pu-240, Am- 241	1
	Sr-90, Ru-106, I-129, I-131, U- 235	100
	S-35, Co-60, Sr-89, Ru-103, Cs- 134, Cs-137, Ce-144, Ir-192	1000
	Н-3, С-14, Тс-99	1000
Otros productos	Pu-238, Pu-239, Pu-240, Am- 241	10
	Sr-90, Ru-106, I-129, I-131, U- 235	100
	S-35, Co-60, Sr-89, Ru-103, Cs- 134, Cs-137, Ce-144, Ir-192	1000
	H-3, C-14, Tc-99	10000

GL=IED/(M x ipf x eing),

siendo, IED: Nivel de intervención de dosis (mSv/año) M: Masa de alimento consumido (550 kg adultos y 200 k niños) Ipf: factor de importación (10%) Eing: coeficiente de dosis (ICRP 72, 1996)



### INICIO PROCESO LEGISLATIVO REVISIÓN REGLAMENTO

2007: Proyecto de propuesta de codificación del reglamento sobre tolerancias máximas....retirado en 2011 por no adaptarse al proceso de Comitología

# ¿Qué es la comitología?

Conjunto de procedimientos mediante los cuales **los países de la UE supervisan** el modo en el que la Comisión Europea **aplica la legislación**. Hablando a grandes rasgos, para poder aplicar una norma jurídica, la Comisión debe primero consultar a un **comité en el que están representados todos los países miembros** sobre las medidas detalladas que propone para ejecutarla. <u>Reglamento (EU) Nr 178/2002</u>

Comité de expertos del artículo 31 de Euratom (DG ENER)
Comité permanente de la cadena alimentaria y de sanidad animal (DG SANCO)



# **2011: FUKUSHIMA**

	Máxin	nos niveles permitidos Máximos niveles perr	(Bq/kg o Bq/l) nitidos (Bq/kg	q/l)		
		Máximos niveles permitidos (Bq/kg o Bq/l) <b>Rgto 6/2016 de 5 de enero</b>				
Radionúcleidos	;	Alimentos para lactantes y niños de corta edad	Lácteos	Otros	Líquidos	
F Cs-137 y Cs-134	Ļ	50	50	100	10	
		V				



### **11** PROPUESTA CODIFICACIÓN REGLAMENTO 3954/87

- Junio 2011: se solicita al GE del artículo 31 opinión sobre la propuesta de revisión de los reglamentos 3954/87, 944/89 y 770/90, quienes concluyen que lo establecido en el Radiation Protection 105 (1998) sigue siendo válido, considerando que:
  - Ante nuevos datos científicos sobre dosis y riesgos de ICRP se deberán revisar los valores
  - La categoría "alimentos para lactantes" se extienda de 6 meses a un año

Octubre 2012: Nueva propuesta consolidando los niveles de los Reglamentos citados y adaptada al proceso de Comitología



## **12** PROPUESTA CODIFICACIÓN REGLAMENTO

Proyecto de propuesta de Reglamento del Consejo por el que se establecen tolerancias máximas de contaminación radiactiva a los alimentos y piensos tras una accidente nuclear o emergencia radiológica





### **13** REGLAMENTO 52/2016 SOBRE TOLERANCIAS MÁXIMAS (2016)

- Considerandos (19):
- Las aguas destinadas a consumo humano se regirán por la Directiva 2013/51/Euratom, aunque en caso de emergencia los EEMM pueden optar por hacer referencia a los alimentos líquidos del Reglamento 52/2016
- Se amplia a doce meses la aplicación de tolerancias máximas a alimentos para lactantes
- Los reglamentos de ejecución deben incluir la opinión del GE art 31 del Tratado de Euratom
- Para comprobar el cumplimento de las tolerancias deben someterse los alimentos a los controles oficiales establecidos en el Reglamento (CE) nº 882/2004 por el que se establecen normas generales para la realización de controles oficiales
- Al preparar los reglamentos la Comisión tendrá en cuenta la ubicación, naturaleza y alcance del accidente nuclear


#### Artículo 1. Objeto

- Artículo 2. Definiciones
- Artículo 3. Tolerancias máximas aplicables
- Artículo 4. Medidas restrictivas
- Artículo 5. Procedimiento de comité
- Artículo 6. Informes
- Artículo 7. Derogación
- Anexos I, II y III



#### Artículo 1. Objeto

- Sestablecer las tolerancias máximas de contaminación radiactiva de los alimentos, alimentos secundarios y piensos, que podrán comercializarse tras un accidente nuclear o cualquier otro caso de emergencia radiológica que pueda producir o haya producido una contaminación radiactiva significativa de alimentos y piensos.
- establecer el procedimiento de adopción o ulterior modificación de los reglamentos de ejecución por los que se establecen las tolerancias máximas aplicables.



Artículo 1. Objeto

- Artículo 2. Definiciones
- Artículo 3. Tolerancias máximas aplicables
- Artículo 4. Medidas restrictivas
- Artículo 5. Procedimiento de comité
- Artículo 6. Informes
- Artículo 7. Derogación

Anexos I, II y III



### Artículo 2. Definiciones

- Alimento
- \* Alimento secundario
- Pienso
- \* Emergencia radiológica
- \* Comercialización



- Artículo 1. Objeto
- Artículo 2. Definiciones

#### Artículo 3. Tolerancias máximas aplicables

- Artículo 4. Medidas restrictivas
- Artículo 5. Procedimiento de comité
- Artículo 6. Informes
- Artículo 7. Derogación
- Anexos I, II y III



#### Artículo 3. Tolerancias máximas

- En caso de emergencia se establecerán reglamentos de ejecución con tolerancias máximas que no superen las de los anexos I, II y III, con duración lo más breve posible (1er reglamento < 3 meses), revisados por la Comisión según la naturaleza y evolución del accidente
- Al revisar los reglamentos la Comisión consultará al grupo de expertos del artículo 31.
- La Comisión podrá autorizar excepciones temporales para algún EEMM en casos debidamente justificados.



- Artículo 1. Objeto
- Artículo 2. Definiciones
- Artículo 3. Tolerancias máximas aplicables

#### Artículo 4. Medidas restrictivas

- Artículo 5. Procedimiento de comité
- Artículo 6. Informes
- Artículo 7. Derogación
- Anexos I, II y III



Artículo 4. Medidas restrictivas

- Los alimentos que superen los valores establecidos en los reglamentos de ejecución no podrán comercializarse dentro de la UE.
- Cualquier caso de incumplimiento será notificado a través del Sistema de Alerta Rápida para los Productos Alimenticios (RASFF)



- Artículo 1. Objeto
- Artículo 2. Definiciones
- Artículo 3. Tolerancias máximas aplicables
- Artículo 4. Medidas restrictivas

#### Artículo 5. Procedimiento de comité

- Artículo 6. Informes
- Artículo 7. Derogación
- Anexos I, II y III



#### Artículo 5. Procedimiento de comité

 La comisión estará asistida por el Comité Permanente de Vegetales, Alimentos y Piensos (Rgto 178/2002)



- Artículo 1. Objeto
- Artículo 2. Definiciones
- Artículo 3. Tolerancias máximas aplicables
- Artículo 4. Medidas restrictivas
- Artículo 5. Procedimiento de comité

#### Artículo 6. Informes

Artículo 7. Derogación

Anexos I, II y III



#### Artículo 6. Informes

En caso de emergencia nuclear o radiológica la Comisión presentará un informe al Parlamento Europeo y al Consejo con las medidas adoptadas.



- Artículo 1. Objeto
- Artículo 2. Definiciones
- Artículo 3. Tolerancias máximas aplicables
- Artículo 4. Medidas restrictivas
- Artículo 5. Procedimiento de comité
- Artículo 6. Informes

#### Artículo 7. Derogación

Anexos I, II y III



#### Artículo 7. Derogación

 Este reglamento deroga a los Reglamentos 3954/87 (alimentos), 944/89 (alimentos secundarios) y 770/90 (piensos)



- Artículo 1. Objeto
- Artículo 2. Definiciones
- Artículo 3. Tolerancias máximas aplicables
- Artículo 4. Medidas restrictivas
- Artículo 5. Procedimiento de comité
- Artículo 6. Informes
- Artículo 7. Derogación
- Anexos I, II y III



15 Anexo		Excluida agua de bebida				
Incluye C-14, H-3	Radionucleidos	Alimento para lactantes	Productos lácteos	Otros alimentos excepto menores	Productos líquidos	
	Isótopos de Sr, principalmente Sr-90	75	125	750	125	
	Isótopos de I, principalmente I-131	150	500	2000	500	
	lsótopos emisores de plutonio y americio, principalmente Pu-239 y Am-231	1	20	80	20	
	Resto de radionucleidos con vida media > 10 días, especialmente Cs-137 y Cs-134	400	1000	1250	1000	



#### **TOLERANCIAS REGLAMENTO 52/2016** 16

#### Anexos II. Tolerancias máximas en alimentos secundarios

Citizen INC	Degrada de la consenta			
010) (010)	Also Beause of Special			
010111-00	Toda (Fasa a effigicali)		Valaraa 10 yaaaa	
C101+1+ 40	Alegener (Seese and Special		valores 10 veces	
0111-90-30	Alegana (amenala probleminario pro te que pou d'amena et as obde)			
ar\$15 te 🖬	Tala jana, minu, minus, minisja, kilonda a mjalin, pra do popusiona paler rimaj		superiores a los de	
erse.	kalen de mendiene provente alleg, operatorene fictione) bester y relate y bekenden derdaren elanaren Kalen era bester, forante, eralligenden, mengleiken eta anen, yaran erkenen, era miligio er geretakien eralden de aget		"otros alimentos"	
011+00-00	Contexe di apite (difina), di solare y di solar, franz, corplada, ana a provinda an gra alak, olfarea a ar atra adalare par ar amar solar partidosi			
010100.00	ian in the second se			
0101	Referie àl given Apre Inder à la given Oppisse a Assau, sons, Massia a se paire	/		
0101 00 20	uel.		Insuch Manager	
0101	Goods y firms de vandem			
010100	Com Princeton, dollar y palitadaj		Teda (mparaka natarraka, mapin mitaga natiki akita)	
0404	the mask nationess partness	1001.00	Statutes, how, they have you are set and other they parts the plantes, and take plant-	
0101	terific de arte ballas, bingte alerine, mentre o alerens legar de antre	10.000	Control particle in marked in deal interruptions marked for marked (any) foreign of the second of the leaderst marked properties.	
0110	(regime, contributions), include include in land, and printing pairs			
1106.90	Bein, stolk y pilo de agé a de la solar a historia de la petiti 30 014	2014	Perfective y destructive completive products products (administrative administrative administrative administrative products and destructive administrative admin	
100114-00	Nede de condition (para)			
1110				
	Course of the same same same in the shares of the			
111	Contex o provincia provincia antica y contexto, provincia provincia regione Nestes y provincia provincia anticazione de produce a destano estas produceres en professolo, formato e provincia monitaria forquinte a destano forma e ante, estere, rescalare de actuales e or professo program de provincia professo atilizado por la pro- ductiva de actuales e or professo professo e professo atilizado por la pro- ductiva de actuales en professo professo e professo atilizado por la pro- tectario de actuales en professo professo e professo atilizado por la pro- tectario de actuales e professo professo professo e professo atilizado por la pro- tectario de actuales e professo professo professo e professo de professo e actuales por la pro- tectario de actuales e professo professo professo e professo de professo de actuales por la pro- tectario de actuales por la professo professo professo de professo de actuales por la professo de actuales portes de actuales por la professo de actuales portes de actuales de actuales portes de actuales portes de actuales de actuales portes de actuales de actuales portes de actuales de actu	195	Antie service feiterprede und bekändte in erweite in denties schrifte der rechte is einen in dieteinen erweiteke is aufer artikken geset, seite für er- te einerfeit defen, einerkanne erfeitete einer schrifte in der feiter sch- feite die inderen einer alle is auter erfolgte aufer ander some erstellten inderties in der	
1901	Constant appart de plante photoise auffair y brand de la capada callende photoise Rente y parter de plante photoise auffair y brand de la capada callende photophonom de parlacede, branden en parter autoritation de plante estadours mana autores renadas de aleman. Const hau parter, maler generantes y alemantes gine (exple), bilanced valuedo	1101	Antie seriele feitegende und beleiche series a destaus schrifte der reiten is ersalle fickelen ersetzich is alle series ergen, sein für er- en marke deltes startig er effektiv susseille dependen tryften of- tiche is is interpretie is alle seriele information ergebiet dependen.	
1)01 1)01	Contra spine in plante plante and a series of the spine stream open. Hence your a plante plante in the stream of the spine stream open stream of the stre	1101	Antie media fategorale eraj bekile je neverne e dosime odratke de- restor i otrazlje fategorale provinski i administratiko o praz, od o Bor er ne e natele dolan, distriko provinski i narodin objekto i rejilan od biolo ili i koleporale i azire neviče koleko zama oračino y dokate manete administrativ	
1951 1952 1959	Construição da las casas partes comos por prese protectar opera- ficara por o fermio a por um brandido político a debito de porte athema principalmente en primeros, formado a porte um brandido político a debito. Anome o mon entres estandos debitos e portes protectarios por desplois debitos entres dandire de deprese. Como face poste a moise que montes o primeiros de primeiros debitos por la por- dandire de deprese. Como face poste a moise que montes o primeiros de primeiros de la porte por portes en estado a porte de poste a porte por político a porte por preparatos de region que la participación a no maise manda. Como y antes y no facilares, de paración à montes mandamentes por de activo entidade político porte políticos de la político a porte político. Como y antes y no facilares, de paración à montes mandamentes de activos en estas entidades políticos entes portes de la político de la porte de entidades políticos entes portes dela políticos de la político de las portes de entidades políticos de las políticos de las políticos entes portes de entidades políticos entes políticos de las políticos entes portes de entidades políticos de las políticos de las políticos entes portes de entidades políticos de las políticos de las políticos entes portes de entidades políticos de las políticos de las políticos entes políticos entes portes de entidades políticos de las políticos de las políticos entes políticos de las políticos de las políticos de entidades políticos de las políticos de entidades políticos de las políticos de las políticos de las políticos de las políticos de entidades políticos de las políticos de entidades de las políticos de entidades de las políticos de las políticos de las políticos de las polític		Antie medike (komposite oraj bekile je meneter u doshun odratke do- ratke i otrazlje filozofica osnovatske i zako zavida o pose odla (je or- na u meto i odlava doshu pr oficula zavidin obješta o pose odlava do kale i i i komposite i zako zavidin koluke zavid orazilar y koluber meto i zako zavide	
1101 1102 1103 1104	Contra seguint statute and perior contract, any perior provides option. Hence y perior plants (basicle and bar y bang) is the product of basic principle of an perior behavior or perior, any perior be plants without a basic root by the basility of alterna. Const have prove when perior provides prior by plants of basic perior basility of alterna. Days a statute product matching priority priority approximation prior basility of alterna. Days a statute provide matching basic priority priority approximation perior prior basic description applied prior basic perior perior perior of any perior basic prior basic description applied period perior perior perior perior perior perior basic description applied perior basic perior perior perior perior perior constructions of the perior basic perior perior perior perior perior perior perior basic perior basic perior basic perior perior perior perior perior perior perior basic perior perior basic perior perior perior perior perior perior perior basic perior perior basic perior perior perior perior perior perior perior basic perior pe	16	Antie medide (bezopradu e rei) beldie (n. mereten e chedine estatio de- reste de estation factolese encritede à actie media es para celle fac ar- ra e metric deden electric per effectiv e meretic dependent reption ad- hais de la deservatio à acte archite definit encode centricary dedates metric adre archite	
1901 1905 1909 1904 1904 (1) 00 1904 (1) 00	Links spisst kalo se skalo prese konstant, jorgen spisst spisster operet. Hener y post og forter pletikk antiker y benej is in operete utilhøne prisigiskeret er priseste, konsta og post om bredskip kylske a spisster, hener a som prises skalde i denem. Com kan gene som en prise menne in pleter at bese in gjene at blesse hener i denem. Dene som gene som en prisester pleter at spis spisste spisster at sette prisester de spisster. Den som en at spisster at prisester agerege y denis mellige i operation de spis mylet prisester prisester spisster agerege y denis mellige i operation de spis mylet prisester i en ander som en at bese prisester at spis spisster at spisster at spis spis spis spis spis spis som en at mellige particular spis spis spis spis spis spis spis spi		Antie zerolak (komposie oraj jednik je zerodne o doslate ostalile do- radne i otrazlje filozofice ostaritski i zače zerolak o pose, zače (ko do o o načel odraz, istorik pro otrazlje i zače zerolak obrazili zače i odražni podražni podraž	
1911 1951 1959 1954 1954 1955 1954 1955 1955 1955	Links in plant has been plantic and the plantic of the optimizer optime. Hence yours of plants plantic and the plantic is the optimizer of the production of the market of the optimizer optime is plantic in plantic and the plantic and the market of the optime. Cases have prese, where presentance of densities are optimized in the statistic of densities. Cases have prese, where presentance of densities are optimized in and plantic properties do subject and the presentance of the optime of the optimizer of the optime. Cases have present and the optimizer of the optime optime of the optime of the and the optime optime optime of the optime optime optime of the and the optime optime optime optime of the optime optime optime of the and the optime optime optime optime optime optime optime optime. Cases and the optime optime optime optime optime optime optime optime optime optime optime of the optime.		Antie zerdzie fotopowie z naj bekie in zerozne z dosine zabrite in roku i obrazie fotopowie znaj bekie zabrite zerdzie z poze, zabri da obraz na zabrite informite in produkt z naj odkie zerdzie dosine in obrazie in dokie in heteropowie in zabri zerdzie informati z dosine in obrazie pod informati z dosi zerdzie	
101 102 102 102 102 102 102 102 102 102	Linke spine in plant had an operation of the spine of the spine of the plant point of the spine plant in the spine of t	16	Antie zerdike (doznaceje oraj beliške je zarozna u okolsko odražke dov rodnu i otrazlje filozofice osnarozna i odražna odražna oprava pola ije or u o načel odražni kolekcije predstala o načelo zerdika odražna obražka predstala dože do k interpretije iz zafer zerdike izdikih zarozna orazilan y doželova name iz zafer zerdike	



## **17** TOLERANCIAS REGLAMENTO 52/2016

#### Anexos III. Tolerancias máximas en piensos

#### TOLERANCIAS MÁXIMAS DE CONTAMINACIÓN RADIACTIVA DE LOS PIENSOS

Las tolerancias máximas de aplicación a la suma del cesio-134 y del cesio-137 no serán superiores a:

Piensos para	Bq/kg (1) (2)		
Porcino	1 250		
Aves de corral, corderos, terneros	2 500		
Otros	5 000		



## **18** CONTROLES OFICIALES

Reglamento (CE) nº 882/2004

- La autoridad competente designará los laboratorios que pueden realizar el análisis de las muestras tomadas en los controles oficiales.
- Los controles se harán en los tipos de alimentos y piensos y frecuencias establecidas en el Reglamento

#### PIF o PED







### **19** RESUMEN Y CONCLUSIONES



## Protección radiológica de la población





## GRACIAS POR SU ATENCIÓN

slh@csn.es

#### Estudio de la sensibilidad del sistema espectrométrico gamma empleado en una estación automática de monitorización en agua de la Red de Alerta Radiológica de Extremadura.

#### Jose Manuel Caballero Andrada

#### LARUEX. Universidad de Extremadura

#### Resumen

Los dispositivos de monitorización en agua desarrollados y utilizados en numerosas redes de emergencia radiológica están diseñados para detectar grandes concentraciones de radionucleidos artificiales liberados en accidentes de instalaciones nucleares. Sin embargo, el uso de estos dispositivos para la monitorización de niveles de actividad ambientales es cuestionable. El presente trabajo se centra en el análisis de la sensibilidad de uno de los sistemas de monitorización de agua basado en espectrometría gamma actualmente operativo en la RARE. Para este estudio se emplearon concentraciones conocidas de actividad de <sup>131</sup>I y <sup>40</sup>K que fueron incorporadas en el sistema de monitorización para la medida y análisis de sus actividades utilizando diferentes tiempos de adquisición.

Los resultados muestran una elevada precisión en las medidas de tiempos de adquisición en torno 600 s tanto en el caso de concentraciones del orden de kBq/L, como previsiblemente se encontraría en caso de una descarga accidental, como para la monitorización de las descargas rutinarias en las instalaciones del ciclo de combustible nuclear sobre aguas potencialmente destinadas para el consumo por la población, con el fin de evaluar las consecuencias radiológicas para la población.

*Palabras clave:* Análisis de sensibilidad, monitorización de agua, red de alerta, vigilancia, espectrometría gamma, tiempo real

#### I. Introducción

El objetivo de las redes radiológicas automáticas es el de realizar, en tiempo casi real, medidas de los niveles de radiactividad en diferentes entornos con el fin de tener la capacidad de proporcionar un aviso inmediato a las autoridades en caso de emergencia radiológica que implique la superación de unos niveles preestablecidos.

La red de alerta radiológica automática en tiempo casi real de Extremadura (RARE), encargada de la vigilancia del entorno de la Central Nuclear de Almaraz (CNA) desde 1992 [1], ha crecido secuencialmente desde sus inicios aumentando no sólo el número de estaciones y el área estudiada, sino también el número de parámetros analizados y registrados, tanto radiológicos, como meteorológicos y de control técnico de los equipos en las estaciones. En particular, durante los últimos tres años, los esfuerzos de la RARE se han centrado en la mejora de las capacidades de sus estaciones de monitorización radiológica de agua [2,3] y aire [4] mediante la incorporación de equipos de espectrometría gamma. Esto ha supuesto la posibilidad de identificar un elevado número de radionucleidos y determinar, de forma precisa, sus concentraciones en tiempo casi real.

El conocimiento de la sensibilidad de los sistemas de detección utilizados puede revelar no sólo su capacidad real de detección sino el desarrollo de nuevas estrategias de medida que permitan una mayor precisión en la monitorización. En este trabajo se presenta un estudio sobre la sensibilidad de la medida de espectrometría gamma incorporada a los sistemas de monitorización de agua de la RARE. El objetivo principal es el de determinar el tiempo mínimo de medida que ha de tener implementado el sistema de monitorización de agua para garantizar unos límites de detección adecuados tanto en una situación con una contaminación radiológica significativa (accidente radiológico), como en el caso de medidas rutinarias de vigilancia, y siempre, de forma que se obtengan unos valores de actividad lo más precisos posible.

#### II. Material y métodos

El sistema de monitorización de agua que se ha utilizado para el presente estudio, figura1, está constituido por un recipiente cilíndrico de acero inoxidable de 32.79 cm de diámetro y 42 cm de altura con una capacidad de 25 L, donde el agua fluye con un caudal conocido (30 L/min). Este recipiente se encuentra en el interior de un blindaje pasivo de plomo de 10 cm de espesor. La tapa del recipiente tiene, en su centro, una cavidad cilíndrica de 10 cm de diámetro hecha de acero inoxidable y PVC, donde se sitúa el detector y se evita el contacto directo con el agua a analizar.



Figura 1. Sistema de monitorización de agua. Constituido por recipiente de 25 L y detector de centelleo sólido.

Como espectrómetros gamma se han utilizado un detector de NaI(Tl) (tamaño del cristal 2 "x2" y una resolución de energía de 7% a 661,7 keV) estabilizado respecto a las variaciones de temperatura [5] y un LaBr<sub>3</sub> (Ce) (tamaño del cristal 2"x2" y una resolución en energía de 3% a 661,7 keV) [6], acoplados en ambos casos a un módulo electrónico digital compacto. La electrónica del detector incluye una fuente integrada de alto voltaje, un preamplificador, un amplificador y un analizador multicanal de 2.048 canales [2,3].

La calibración en eficiencia de cada uno de los detectores empleados se realizó mediante un método mixto, es decir, a partir de una simulación de Monte Carlo verificada posteriormente con datos experimentales obtenidos a partir de la medida de muestras de actividades conocidas. Las determinaciones experimentales se realizaron para las siguientes energías: 364 y 1460 keV. Para ello, se utilizaron dos disoluciones que consistían en 25L de agua doblemente destilada con concentraciones conocidas de <sup>131</sup>I (364 keV) y <sup>40</sup>K (1460,7 keV) presente en la sal de KCl. Siendo sus actividades  $(293 \pm 8) \times 10^2$  Bq y  $(13 \pm 2) \times 10^3$ Bq, respectivamente.

Para el análisis de los espectros gamma colectados se empleó el software comercial Genie2K-integrado en un software desarrollado por el personal de la RARE que permite el análisis y cuantificación de espectros de tiempos de adquisición breves, pero también el análisis y cuantificación de espectros acumulados en intervalos de tiempo configurables, por ejemplo, de 6 y 24 horas.

La experiencia se realizó empleando diferentes disoluciones con concentraciones de actividad superiores e inferiores al nivel de notificación para agua consumible. En particular las disoluciones elaboradas están compuestas independientemente por dos radionucleidos distintos: 1)<sup>40</sup>K contenido en sales de KCl para emular las emisiones del isótopo <sup>60</sup>Co próximas a 1460.7 Kev (<sup>40</sup>K) evitando la contaminación artificial de la vasija y 2)<sup>131</sup>I dispuesto en una disolución de

KCl		<sup>131</sup> I Patrón
Cantidad (gramos/25L)	Actividad de <sup>40</sup> K (Bq/25L)	Actividad de <sup>131</sup> I (Bq/25L)
30.059	440± 80	$46 \pm 5$
90.121	1300±200	$29300\pm900$
470.081	$7000 \pm 1000$	
866.242	13000±2000	

actividad conocida. Las distintas disoluciones generadas con ambos radionucleidos son mostradas en la tabla 1.

Tabla 1. Concentraciones de <sup>40</sup>K y <sup>131</sup>I empleadas en la experiencia. Los niveles de notificación para <sup>60</sup>Co y <sup>131</sup>I son 4790 y 680 Bq respectivamente.

#### III. Resultados y discusión

# *III.1* Estudio del tiempo óptimo de medida para actividades superiores al nivel de notificación [7].

Como se ha indicado con anterioridad el propósito de un sistema de monitorización en tiempo cuasi real es el proporcionar un valor de actividad fiable y preciso en el menor tiempo posible. Para ello hemos considerado los siguientes tiempos de medida: 5, 10, 20, 30, 60, 300 y 600s. Hemos descartado los tiempos de medida superiores a 600 s puesto que en casos de emergencia no aportarían información inmediata a las autoridades responsables de tomar las decisiones. Por otro lado, no han encontrado en otras redes de monitorización automática de la radiactividad tiempos de medida superiores a 600 s [8,9]

Para el estudio del tiempo óptimo de medida para actividades superiores al nivel de notificación se ha empleado, en primer lugar, una disolución de <sup>131</sup>I con una concentración del orden de 30 kBq. Para cada tiempo de medida seleccionado se han registrado 5 espectros gamma. La figura 2.a muestra los valores de actividad de <sup>131</sup>I y su error obtenidos en cada medida realizada con el detector de NaI (Tl) y el de LaBr<sub>3</sub> (Ce). Con una línea continua se muestra el valor teórico de actividad de referencia de la disolución de <sup>131</sup>I. En primer lugar, se observa una elevada

dispersión de los niveles de actividad detectados para tiempos de medida inferiores a 30 s lo cual implica una significativa pérdida de precisión. De hecho, para tiempos de adquisición inferiores a 30 s, los valores de las incertidumbres relativas para ambos detectores, son superiores al 10%. Por el contrario, para tiempos de medida iguales o superiores a 30 s las incertidumbres relativas son inferiores a 5% y dentro de la incertidumbre propia del material de actividad conocida utilizado.

Se ha realizado la misma experiencia anterior utilizando una disolución de KCl con una- actividad de <sup>40</sup>K del orden de 13 kBq. En la figura 2.b se muestran los niveles de actividad medidos utilizando únicamente el detector de NaI(Tl). Para esta disolución no se utiliza el detector de LaBr<sub>3</sub>(Ce) debido a que se produce una superposición de los fotopicos de <sup>40</sup>K con el fotopico de <sup>138</sup>La (1436 KeV) emitido por el cristal del detector y que impide la correcta determinación del área de <sup>40</sup>K y, por tanto, de su actividad. Los resultados obtenidos muestran que, para tiempos de medida inferiores a 300 s la dispersión de los valores de actividad es superior a 20% lo cual disminuye sensiblemente la precisión.

Por lo tanto, de los resultados obtenidos se puede deducir que, para concentraciones de actividad del orden de kBq, el tiempo óptimo de medida es de 300s porque, por un lado, proporciona valores de actividad suficientemente precisos y, por otro lado, garantiza un valor de LID adecuado (5.6 Bq/L para <sup>131</sup>I y 36 Bq/L para <sup>40</sup>K).



Figura 2.- Determinación de la actividad de solución de (a) <sup>131</sup>I (293 ± 8) x 10<sup>2</sup> Bq con detectores 2 "x 2" de NaI (Tl) y LaBr<sub>3</sub> (Ce) y (b) <sup>40</sup>K (13 ± 2) 10<sup>3</sup> Bq utilizando el detector de NaI(Tl) 2 "x2", para diferentes tiempos de adquisición.

# **III.2** Estudio del tiempo óptimo de medida para concentraciones de actividad inferiores al nivel de notificación [7].

Las evacuaciones rutinarias o no de una instalación del ciclo de combustible nuclear cuyas concentraciones se encuentran por debajo del nivel de notificación que establece el organismo regulador en España [7] pueden considerarse como ambientales. En este sentido, se ha realizado una experiencia similar a la descrita en el apartado anterior en la que se han utilizado concentraciones significativamente inferiores de <sup>131</sup>I y <sup>40</sup>K. En particular, para el <sup>40</sup>K, se elaboraron dos disoluciones compuestas por 1300 ± 300 Bq y 440 ± 80 Bq que fueron medidas reiteradamente en intervalos de tiempo de 5 a 600 s, marcados en el apartado anterior, salvo para la disolución de 440 Bq donde, para tiempos de medida inferiores a 300 s, los valores de actividad calculados son inferiores al límite de detección del detector.

Los resultados, mostrados en figura 3, indican que los valores de actividad de <sup>40</sup>K obtenidos para tiempos superiores a 300s su el error de cálculo se encuentra en torno al 20% respecto al valor de actividad depositada mientras que, para tiempos menores, este porcentaje puede alcanzar hasta un 50% ( disolución de 1300 Bq).

Al igual que ocurriera para concentraciones de KBq, la dispersión de los resultados de actividad calculados disminuyen con el incremento del tiempo de medida pasando de un 35% en medidas de 5s, a un 10 % para las medidas de 600s.



Figura 3.- Actividades calculadas de dos disoluciones con concentraciones de <sup>40</sup>K conocidas con diferentes tiempos de adquisición utilizando el detector de NaI(Tl) 2 "x 2".

Por otra parte, una disolución de <sup>131</sup>I con actividad próxima al AMD (del orden de

50 Bq) de ambos detectores fue fabricada para la realización de diferentes medidas con distintos tiempos de adquisición utilizando ambos detectores de NaI(Tl) y LaBr<sub>3</sub>(Ce). De los resultados obtenidos, que se muestran en la Figura 4, se observa nuevamente que, para tiempos de medida superiores a 300s los valores de actividad obtenidos a partir de ambos detectores difieren en un valor inferior al 30% respecto del valor real y cuya dispersión es inferior al 30% del valor de actividad medido. Medidas con intervalo de tiempo inferiores presenta valores actividad dispares y con gran desviación, mayores al 30%.



Figura 4.- Determinaciones de actividad de <sup>131</sup>I sistema de monitorización usando 2"x 2" NaI(Tl) y detectores de LaBr<sub>3</sub>(Ce) para diferentes tiempos de adquisición representan en la parte inferior del gráfico.

En conclusión, el tiempo óptimo de medida para la monitorización de agua con concentraciones de actividad inferiores al nivel de notificación es de 300 s, proporcionando así valores de actividad de la muestra con suficiente precisión y exactitud y garantizando unos valores de LID adecuados para el propósito que se persigue.

## **III.3** Evolución temporal de las actividades de los radionucleidos presentes en un evento radiológico.

Tras la detección de actividad neta de isótopos en el sistema de monitorización de agua procedente de una contaminación es importante conocer el intervalo de tiempo necesario que ha de transcurrir para que dicho sistema de medida esté de nuevo preparado para determinar nuevas posibles contaminaciones sin alteraciones significativas del fondo habitual de la zona. En este apartado se muestra que dependiendo de las características químicas tanto del radionucleido como del agua (ph, temperatura,...) que conforman la muestra contaminada, el intervalo de tiempo que puede mantenerse en el interior del equipo puede ser desde minutos ( $^{40}$ K) hasta días ( $^{131}$ I).

Tras el uso de la disolución de <sup>131</sup>I la experiencia descrita en la sección 3.1, se procedió a su retirada del sistema de monitorización y su limpieza con agua y jabón. A continuación, se introdujo en la vasija una muestra de agua bidestilada que, previamente había sido analizada en nuestro laboratorio baja actividad utilizando un detector HPGe. El nuevo análisis de esa muestra en el sistema de monitorización tenía como objetivo identificar una posible contaminación de <sup>131</sup>I del sistema. Después de la adquisición de un espectro 52000s usando el detector de NaI (Tl), se detectó una actividad <sup>131</sup>I de 46  $\pm$  2 Bq en el interior de la vasija asociada a la adherencia de dicho elemento químico tanto a las paredes de la vasija como la tapa de la vasija. Dado que el periodo de semidesintegración del <sup>131</sup>I es relativamente corto (8.021 días [10]), diferentes concentraciones de actividad estarían presentes en las siguientes semanas en el interior de la vasija, lo cual permitió programar una nueva tanda de medidas con objeto de evaluar el estado del sistema mediante el análisis de la evolución de la contaminación. En este caso, con el fin de emular una situación real, el sistema de monitorización en agua se mantuvo en su estado habitual de rutina con la correspondiente incorporación de muestras de agua de forma continua (flujo de 30 L / min) y su adquisición de espectros gamma de 10 minutos obtenidos con el detector de centelleo de NaI(Tl) para su posterior análisis automatizado. Transcurridos dos días la concentración determinada pasó a ser  $35 \pm 2$  Bq y esta fue disminuyendo paulatinamente hasta alcanzar un valor difícilmente cuantificable en medidas de corta duración. Esta situación brindaba la oportunidad apropiada para revisar el funcionamiento de nuestro sistema de monitorización en medidas de largo tiempo (concretamente, espectros acumulados de 6 y 24 horas).

En la figura 5, se muestran los resultados de los niveles de actividad obtenidos en los análisis de los espectros gamma acumulados de 6 h y 24 h durante 15 días. Por día, el valor medio de las actividades de estos espectros de 6 y 24 h presentan valores similares, pero sus valores promedio difieren en 14 Bq respecto a los valores de las actividades teóricas calculadas a partir de la concentración inicialmente detectada. De hecho, si obtenemos la constante de semidesintegración experimental, dicho valor es 0.14 d<sup>-1</sup> frente a 0.08 d<sup>-1</sup> [10] que es el valor teórico. Esto es debido a que la contaminación de <sup>131</sup>I estaba siendo eliminada tanto por su desintegración natural como por el arrastre ocasionado por

el agua que se encontraba fluyendo a través de la vasija. Los resultados muestran que con medidas de 6 y 24 horas, el sistema de monitorización en agua es capaz de identificar y cuantificar concentraciones de baja actividad, pero superiores a 7 y 14 Bq (AMD\*25L), que son las actividades mínimas que pueden ser medidas en espectros de 24 y 6 h respectivamente para <sup>131</sup>I.



Figura 5.- Evolución temporal de la actividad de <sup>131</sup>I en un sistema de monitorización contaminado a partir del modo de vigilancia (espectros acumulados de 6 y 24 h) y empleando un detector de NaI (Tl) de tamaño de cristal de 2 "x 2".

Para el caso de la disolución de <sup>40</sup>K, una disolución homogénea e insaturada de 13.000 ±2.000 Bq fue incorporada en el interior de la vasija para, posteriormente, restablecer el rutinario flujo de agua de 25L/min para mostrar el comportamiento de una contaminación con un elemento químico de características similares al potasio. Los valores de actividad de <sup>40</sup>K durante el proceso se representan gráficamente en la figura 6, donde se puede observar que la contaminación con <sup>40</sup>K abandona la vasija 20 minutos después del inicio del flujo de agua (desde el minuto 50 al 70) y, por tanto, se puede asumir que el sistema de monitorización de agua estaría preparado para la detección de nuevas contaminaciones en menos de 20 minutos frente a los 10 días de la contaminación del <sup>131</sup>L.



Figura 6.- Valores de actividad proporcionados por el sistema de monitorización de agua en modo rutina cuando una disolución de  $13.000 \pm 2.000$  Bq de <sup>40</sup>K abandona la vasija (espectros de 10 minutos).

Las experiencias realizadas nos muestran que la evolución temporal de un radionucleido en el interior del sistema de detección dependerá principalmente de sus características químicas y las del agua en el que está disuelto, permitiendo que, aquellos que sean de fácil dilución, desaparezcan rápidamente de la vasija mientras que, los que precipitan fácilmente en forma de productos insolubles, pueden dejar remanentes en el interior de la misma. Por lo tanto, es importante que los equipos de medida puedan realizar medidas de largos y cortos intervalos de tiempo para conocer, en todo momento, el estado en el que se encuentra nuestro sistema de monitorización después del paso de una contaminación radiológica.

#### **IV. Conclusiones**

La espectrometría gamma es una poderosa herramienta de análisis cuando se trabaja en una estación de monitorización de agua en redes de alerta radiológica temprana. El uso de los detectores de centelleo proporciona una gran cantidad de información cualitativa y cuantitativa. Por comparación de los resultados analíticos, se puede afirmar que la precisión de las medidas de los detectores de BrLa<sub>3</sub>(Ce) y NaI(Tl) es similar. Un tiempo de adquisición mínimo de 300 s es requerido para obtener medidas precisas de actividad tanto para contaminaciones que supera el nivel de notificación (del orden de kBq) como para las contaminaciones que no lo superen presentando incertidumbres totales del 10 y 30

% respectivamente.

La experiencia muestra que el detector BrLa<sub>3</sub>(Ce) dispone de una mejor resolución en energías y por lo tanto, puede identificar y cuantificar un mayor número de radionucleidos si es empleado. Sin embargo, podemos asegurar que, en caso de accidente o de post-accidente donde la mayor concentración de actividad liberada proviene de isótopos radiactivos de cesio y yodo [11, 12], un detector de NaI(Tl) es suficiente para proporcionar una respuesta rápida y precisa adquiriendo espectros 600 s para obtener resultados en tiempo casi real.

A partir de los resultados obtenidos, se debe incidir que tras la detección de un evento radiológica, una contaminación del sistema de monitorización puede tener lugar ya que algunos radionucleidos (<sup>131</sup>I en disolución homogénea) se pueden fijar en la pared interna de la vasija, de tal manera que muestras posteriores y exentas de contaminantes radiológicos pueden presentar valores de actividad superiores a sus AMD.

Por otra parte, para concentraciones de baja actividad (1Bq / 25L) no detectable en periodos de tiempo cortos (hasta 600 s), se han identificado y cuantificado por nuestro sistema de monitorización en agua a partir del análisis de espectros de 6 y 24h obtenidos mediante la suma algebraica de los espectros de 10, con lo cual, se recomienda que la estación de monitorización realice siempre dos tipos de medidas automatizadas: medidas breves (tiempo cuasireal con espectros de 300 o 600s) y medias prolongadas (con límites de detección inferiores a través de espectros de 6 y 24 horas).

#### V. Agradecimientos.

Este trabajo fue posible gracias a la financiación de la Junta de Extremadura y el Consejo de España de Seguridad Nuclear (CSN) a través del Acuerdo de Cooperación firmado por la operación, administración, y el acceso a los datos de las estaciones automáticas de vigilancia radiológica del medio ambiente, y por fondos FEDER de la cooperación española-portuguesa "Implantación de redes de alerta temprana para la Planificación de Protección Civil y Emergencias Sistemas EXTREMADURA - Beira Interior Sul" (0662\_RAT\_PC\_II\_4\_E, 2013-2015). También estamos agradecidos a la Junta de Extremadura para el apoyo financiero al Grupo de Investigación LARUEX (FQM001) a través de su IV Regional de I + D + I Plan, el DOE nº 250 de 30.12.2010.

#### VI. Referencias.

[1] A. Baeza, J. A. del Puerto, L. M. del Río, C. Miró, F. Ortiz, J. M. Paniagua, el Desarrollo y la operatividad de una red de vigilancia radiológica en tiempo real centrado en la central nuclear de Almaraz (España), IEEE Trans. Nucl. Sci., 40 (6) (1993), pp. 2014-2020.

[2] A.Baeza, J. M. Caballero, J. A. Corbacho, M. A. Ontalba-Salamanca, J. Vasco, mejoras en los sistemas de monitoreo de agua existentes en las redes de alerta automáticos radiológicos, J. Radiol propuesto. Prot. 34 (2014) 313-324.

[3] R. Casanovas, J. J. Morant, M. Salvadó, Aplicación de la espectrometría de rayos gamma en dos monitores de agua en tiempo real utilizando detector de NaI (Tl) de centelleo, Radiación Aplicada e Isótopos, 80 (2013), pp. 49-55.

[4] A.Baeza, J. M. Caballero, J. A. Corbacho, M. A. Ontalba-Salamanca, J. Vasco, Calibración de un prototipo de monitor de aire para una red de vigilancia de la radiación basada en la espectrometría gamma, radiación aplicada e Isótopos, 87 (2014), pp. 57-60.

[5] Canberra. NAIS-3x5x16-NaI (Tl) LED detector de centelleo estabilizada la temperatura.

http://www.canberra.com/products/detectors/pdf/NAIS-3x5x16\_C40197.pdf. 2015

[6] Canberra. LABR-1.5x1.5-LaBr3 (Ce) Detector de centelleo. http://www.canberra.com/products/detectors/pdf/LABR-SS-C38657.pdf. 0152

[7] Control radiológico del agua de bebida. Guia de Seguridad nº 7.7. ISBN: 84-87275-27-3.

[8]Red de alerta de la República Checa. <u>http://www.suro.cz/en/rms</u>

[9] Red de alerta de Australia.

http://www.ansto.gov.au/Resources/Localenvironment/Atmosphericmonitoring/Ra diationmonitoring/index.htm

[10] The Gamma Rays of the Radionuclides: tables for applied gamma ray spectrometry. Ed. Dr. Hans F. Ebel. ISBN: 3-527-25816-7

[11] UNSCEAR, fuentes, EFECTOS Y RIESGOS de la radiación ionizante 1988 Informe a la Asamblea General. Anexo D. ISBN: 92-1-142143-8. 09000P

[12] UNSCEAR, fuentes, EFECTOS Y RIESGOS de la radiación ionizante 2013 Informe a la Asamblea General. Volumen I. Anexo A ISBN: 92-1-142143-8. 09000P

# Determinación de la capa muerta del detector de Germanio por el método de Monte Carlo

#### Essaid Chham, Francisco Piñero-García

Laboratorio de Radioquímica y Radiología Ambiental, Dpto. Química Inorgánica, Facultad de Ciencias, Univ. Granada

La capa muerta (CM) del detector representa la región exterior del detector que aún no se ha empobrecido y que el fotón tiene que atravesar antes de llegar a la capa activa. Con el paso del tiempo esta aumenta y da lugar a lo que se conoce como capa "Li-difuse". El efecto de empobrecimiento que CM tiene sobre la eficiencia de medida está muy relacionado con la región energética de los fotones analizados siendo su efecto más pronunciado en la región de bajas energías (< 100 keV). Por tanto, la determinación de la CM en los detectores de Ge es de vital importancia para garantizar la calidad de las medidas.

La modelización del detector junto con la validación del modelo se ha realizado mediante el código MCNP 5 de Monte Carlo, en el rango de energía 50-1900 keV. Para ello, se ha iterado el espesor de la CM hasta llegar a determinar el espesor óptimo que represente los resultados experimentales. Además, se ha considerado que la CM del detector no es uniforme y que por tanto era necesario simularla en diferentes partes del detector, para ello se han seguido las siguientes etapas:

- **1. Diseño del Detector de Germanio;** el detector se ha diseñado a partir de las especificaciones técnicas proporcionadas por el fabricante.
- 2. Determinación CM frontal ( $CM_{Frontal}$ ); a partir de un coctel gamma conocido se ha preparado una fuente del mismo diámetro que el cristal del detector para determinarla simulando una medida directa sobre el cristal.
- **3. Determinación CM lateral** ( $CM_{Lateral}$ ); a partir de un coctel gamma conocido se ha preparado una fuente que recubra el perímetro exterior del detector para dicha simulación.
- 4. Determinación del Volumen Activo de Detección del cristal ( $V_{AD}$ ); para realizar esta última etapa se ha usado una fuente preparada a partir de un coctel gamma en un Marinelli de 1 L.

Los resultados del estudio demuestran que la CM del detector estudiado no es uniforme y que a la hora de simularla es necesario considerar la energía del fotopico. Considerando los resultados obtenidos, se puede concluir que los valores óptimos que mejor representan, en general, el comportamiento del detector son  $CM_{Frontal} = 0.25 \text{ mm}, CM_{Lateral} = 0.06 \text{ mm y un } V_{AD} = 91.48 \text{ cm}^3$ .

Palabras clave: Capa Muerta, Detector HPGe, Monte-Carlo.

## MAZINGER: Sistema de espectrometría $\gamma$ de alta eficiencia y muy bajo fondo

#### M<sup>a</sup> del Canto Pedrosa García<sup>(1)</sup>

(1) Laboratorio de Radiaciones Ionizantes, Departamento de Física Fundamental, Universidad de Salamanca

Supervisor: Begoña Quintana Arnés

#### Resumen

Mazinger es un sistema de espectrometría  $\gamma$  que consta de dos detectores de germanio hiper-puro HPGe, con contacto cuasi-puntual, enfrentados. Cada detector está rodeado por un sistema anti-Compton compuesto por un anillo de NaI(Tl). Su blindaje pasivo está compuesto por hierro de 10 cm de espesor, plomo muy antiguo de 5 cm y cobre electrolítico de 3 mm. La cámara del blindaje se ventila con un flujo constante de gas N<sub>2</sub>. A esto hay que añadir su localización a 12 metros de profundidad con respecto al nivel del suelo en el nuevo edificio de I+D+i de la Universidad de Salamanca, lo que lo dota de unos niveles de fondo únicos en este tipo de sistemas. Las señales producidas en los detectores son procesadas mediante electrónica digital, la cual permite hacer anticoincidencias vía software entre los detectores HPGe y sus respectivos anillos de yoduro de sodio.

En este trabajo se presentará el método empleado para la optimización de dicha electrónica, la cual permite obtener de manera directa el espectro total frente a canal. El propósito final de Mazinger es su aplicación a la datación de testigos sedimentarios de interés paleoclimático. Para ello, es necesario determinar la actividad de radionucleidos naturales, principalmente<sup>230</sup>Th y<sup>238</sup>U, de manera que, una vez optimizado, se estudiarán las prestaciones de Mazinger como sistema de espectrometría  $\gamma$  adecuado a la medida de bajas actividades. Concretamente, se obtendrán la resolución en energía y la eficiencia de pico en el intervalo que va desde el  $^{210}$ Pb (46,539 keV) hasta el  $^{40}$ K (1460,822 keV). Se estudiará el fondo de laboratorio con Mazinger comparado con el fondo típico de un detector individual de las mismas características en diferentes localizaciones y se calcularán los factores de mérito y AMD asociados a Mazinger y al detector convencional correspondientes a los radionucleidos naturales. Por último, se mostrarán los resultados para la determinación del <sup>230</sup>Th en un testigo sedimentario antiguo con el sistema de espectrometría y Mazinger y el sistema convencional y por espectrometría  $\alpha$ .

Palabras clave: Mazinger, espectrometría gamma, muy bajo fondo.

#### I. Introducción

La espectrometría  $\gamma$  de muy bajo fondo ha demostrado en las últimas décadas ser una de las herramientas más potentes en diferentes campos de investigación como
protección radiológica en lo que se refiere a la radiactividad ambiental, el estudio del impacto ambiental en zonas costeras y de cambio climático [1-5]. La utilización de cualquier sistema de espectrometría  $\gamma$  requiere de una buena caracterización del fondo ambiental [6-8], el cual está muy condicionado por el efecto Compton. En la datación de muestras de gran interés paleoclimático es necesario determinar radionucleidos como el <sup>230</sup>Th, <sup>238</sup>U, <sup>235</sup>U y <sup>231</sup>Pa, entre otros, puesto que permiten ampliar el periodo cubierto por el <sup>14</sup>C. En concreto, para realizar dataciones mediante el desequilibrio entre el <sup>230</sup>Th y el <sup>238</sup>U. Debido a la semivida del <sup>230</sup>Th, de 75.38(30)·10<sup>3</sup> años, pueden realizarse dataciones de hasta aproximadamente 750·10<sup>3</sup> años. Las ventajas de la medida de este radionucleido por espectrometría  $\gamma$  son, entre otras, que el método de preparación de la muestra es rápido y no destructivo, no requiere de procedimientos radioquímicos, y se miden simultáneamente todos los radionucleidos contenidos en la muestra. El <sup>230</sup>Th se desintegra por  $\gamma$  con una intensidad de emisión de 0.38(3)%, a 67.672 keV, por lo que, a priori, es difícil de detectar por espectrometría  $\gamma$ . Los sistemas de espectrometría  $\gamma$  compuestos por detectores simples muestran ciertas limitaciones a la hora de medir estos radionucleidos.

En la actualidad, ya hay algún sistema de espectrometría  $\gamma$  compuesto por dos detectores HPGe enfrentados pero que trabajan en coincidencia limitando su aplicación a radionucleidos con emisiones en cascada [9-11]. Sin embargo, los sistemas de detectores HPGe múltiples pueden diseñarse para aumentar la eficiencia de los detectores y reducir el fondo mediante la supresión de eventos Compton, mediante blindajes activos que funcionan en anticoincidencia [12-16]. En este trabajo se presenta el sistema de espectrometría  $\gamma$  de muy bajo fondo y alta eficiencia, Mazinger, la puesta a punto de su electrónica digital y los resultados preliminares obtenidos en la medida de sedimentos de interés paleoclimáticos.

## II. Material y métodos

### **II.1.** Descripción del sistema de espectrometría γ Mazinger

El sistema de espectrometría  $\gamma$  de alta eficiencia y muy bajo fondo Mazinger está formado por dos detectores coaxiales de germanio hiperpuro HPGe, tipo p con contacto puntual, modelo BEGe5030 de Canberra, enfrentados en el eje vertical a la superficie. La ventana es de carbón/epoxi de 0.6 mm para evitar la atenuación de los rayos  $\gamma$  de baja energía. Ambos detectores están montados sobre dos criostatos horizontales idénticos, libres de impurezas modelo 7915-30/S-ULB y con un preamplificador modelo 2002C de Canberra. Se denomina BEGe1 al detector situado en la parte inferior mirando hacia arriba y BEGe 2 al situado en la parte superior mirando hacia abajo y sus respectivos sistemas anti-Compton, AC1 y AC2 (verf Figura 1).

Mazinger está dotado de un blindaje activo que consiste en un sistema anti-Compton de un anillo de cristal centellador de NaI(Tl) con cuatro fotomultiplicadores que se coloca alrededor del detector, modelo 70AP S102/3(4)M-E1X de Scionix, con cuatro fotomultiplicadores. La salida de los cuatro fotomultiplicadores está conectada al mismo preamplificador, modelo 2005 de Canberra.

La etapa de preamplificación de la señal tanto de los detectores HPGe como de sus respectivos sistemas anti-Compton es la única en la que se trabaja con señales analógicas. A partir de aquí, la señal procedente de cada detector se envía a una tarjeta digitalizadora, modelo Pixie 4 de Xia. Esta tarjeta posee cuatro entradas que se utilizan para la adquisición y tratamiento de las cuatro señales que genera Mazinger. La tarjeta está instalada en un chasis, modelo PXI-1033 de National Instruments, que cuenta con un software de adquisición propio. La tarjeta tiene una frecuencia de barrido para digitalizar la señal de 75MHz, lo que equivale a a unos 3000 puntos por señal eléctrica.

El sistema de medida completo está rodeado de un blindaje pasivo en forma de prisma rectangular compuesto, de fuera hacia dentro, de hierro dulce de 10 cm de espesor, plomo muy antiguo de 5 cm de espesor y cobre electrolítico de 3 mm de espesor. La cámara interior del blindaje se ventila con un flujo constante de N<sub>2</sub> de 2 l/min para reducir y estabilizar el fondo debido al radón y a sus descendientes. A esto hay que añadir su localización a 12 metros de profundidad con respecto al nivel del suelo en el nuevo edificio de I+D+i, lo que lo dota de unos niveles de fondo únicos en este tipo de sistemas.

### **II.2.** Otros detectores

Con el propósito de comparar los resultados obtenidos con Mazinger con los obtenidos con un detector convencional, se utiliza también un detector coaxial de germanio hiperpuro HPGe, tipo p con contacto puntual, modelo BEGe5030 de Canberra, montado sobre un criostato horizontal libre de impurezas modelo 7915-30/S-ULB y preamplificador modelo 2002CP de Canberra. Este detector, que se denominará a partir de ahora como BEGe, dispone de un blindaje pasivo formado compuesto, de fuera hacia dentro, de hierro dulce de 10 cm de espesor, plomo muy antiguo de 5 cm de espesor y cobre electrolítico de 2 mm de espesor. La salida del preamplificador se envía a un analizador digital DSA1000 de Canberra.

También se comparan los resultados con los obtenidos por espectrometría  $\alpha$ . Para estas determinaciones se utilizan detectores de semiconductor tipo PIPS de 450 mm<sup>2</sup>, alojados en espectrómetros NIM modelo 7401VR de Canberra, con un módulo Maestro 919 de Ortec.

### II.3. Medidas

La selección de la geometría de las fuentes a medir con Mazinger viene condicionada por conveniencia de usar un posicionador en Mazinger. Este posicionador garantiza que la fuente esté colocada en el punto que se encuentra a la misma distancia de los dos detectores de HPGe y que la posición sea reproducible. La primera de estas geometrías consiste en una caja cilíndrica de poliestireno cristal de 40.0 mm de diámetro y 23.6 mm de alto, denominada geometría C11. Esta caja se llena hasta el borde superior con el material que se desea medir. Se coloca en el posicionador con la ayuda de un adaptador de metacrilato. La segunda geometría consiste en una caja cilíndrica de poliestireno cristal de 94.0 mm de diámetro y 32.5 mm de alto, denominada geometría C21. Esta caja se llena únicamente hasta una altura de 20.9 mm y se coloca directamente sobre el posicionador.



Figura 1: Sistema de espectrometría Mazinger.

En geometría C11 se han preparado diversas matrices. Para la puesta a punto de la electrónica digital y para la calibración de la energía, la matriz utilizada es agua desionizada que se marca con 5 ml de un disolución-patrón multigamma, con referencia 9ML01ELMH[05] certificada por la empresa Areva a 25 de marzo de 2013. La muestra se identifica como MGHOC11 y la medida se realiza en Mazinger el 4 de marzo de 2016, durante un periodo de tiempo de 252960 s. Debido al tiempo trascurrido entre la certificación del patrón y la medida de este en el detector, algunos de los radionucleidos, los de semivida más corta, ya no son detectables. Los que se observan son los indicados en la Tabla 1.

Para el estudio comparativo del rendimiento de Mazinger se han preparado, también en geometría C11, siete fuentes de calibración de sedimentos marinos antiguos que pertenecen a la parte superior del testigo sedimentario MD992348 de

300 m de profundidad obtenido en el sondeo PRGL1-4 realizado en el interfluvio de los cañones submarinos de los ríos Aude y Hérault durante la campaña oceanográfica PROMESS1 [17]. Para la preparación de las fuentes, independientemente del la disolución-patrón, se marca mediante pipeta automática con 1 ml de disolución certificada y a continuación, se seca en estufa calefactora a 45° C, hasta que se comprueba por pesada que ha perdido la humedad por completo. Después, se homogeniza con un mortero de ágata y se pasa a caja de geometría C11. Las fuentes preparadas (ver Tabla 2) son: tres con patrón multigamma, correspondientes identificación el MG1MDC11, MG2MDC11 y MG3MDCSe preparan tres fuentes; tres con una disolución-patrón de <sup>210</sup>Pb, con identificación Pb1MDC11, PB2MDC11 y Pb3MDC11; una con una disolución-patrón de <sup>230</sup>Th con identificación Th1MDC11. El patrón de <sup>210</sup>Pb, con referencia FRC-2013-00309/2, tiene una actividad de 100.1(18) Bq/g certificada por el Ciemat a 25 de mayo de 2014. El patrón de <sup>230</sup>Th, con referencia FRC-2016-00459, tiene una actividad de 17.28 (15) Bq/g certificado también por el Ciemat a 1 de julio de 2015.

Radionucleido	a (Bq/g)
<sup>241</sup> Am	2.67(05)
$^{190}$ Cd	24.1(06)
<sup>57</sup> Co	1.339(34)
<sup>137</sup> Cs	5.34(11)
<sup>60</sup> Co	7.55(15)

Tabla 1: Radionucleidos detectados en Mazinger para la fuente de calibración multigamma.

También se utiliza una fuente sólida de calibración de <sup>60</sup>Co, de referencia FRC-2011-00219 con una actividad de 9.96(11) kBq, certificada por el Ciemat a 14 de julio de 2011, utilizando la emisión a 1173.23 keV, para obtener la mejor resolución en energía posible.

Se han seleccionado siete muestras del testigo sedimentario MD992348 para su medida por espectrometría  $\gamma$  en geometría C11 (ver Tabla 3), y por espectrometría  $\alpha$ , para lo cual ha sido necesario realizar un procedimiento radioquímico optimizado en el marco del proyecto coordinado entre las universidades de Salamanca, Bilbao, Huelva y Sevilla, titulado "Optimización de un procedimiento general para la determinación de los isótopos de torio en muestras ambientales e industriales". Este procedimiento realiza el ataque de la muestra a partir de 0.3 g de sedimento que se digiere en horno microondas, modelo Multiwave 3000-Rotor XF100 de Anton Para, con 8 ml de una mezcla de HF:HCl:HNO<sub>3</sub> (2:1:1) a temperaturas entre 200 y 240 °C durante 20 minutos. De la suspensión obtenida, el torio se separa y preconcentra mediante coprecipitación con fluoruro de neodimio. Posteriormente se elimina el exceso de ion fluoruro enmascarado con ácido bórico mediante una sucesión de evaporaciones con HNO3 concentrado. Eliminado el

ion fluoruro, el torio es coprecipitado de nuevo con hidróxido de neodimio. Disuelto el precipitado en medio HNO3 3M, el torio se fija en resina TEVA 50-100  $\mu$ m de Eichrom-TRISKEM previamente acondicionada en ese medio. Después de lavar la resina con 30 mL de HNO<sub>3</sub> 3M, el torio se recupera ya purificado en medio HCl 9M. Finalmente el torio se electrodeposita sobre planchetas de acero inoxidable siguiendo el método de Hallstadius [18].

Identificación	Matriz correspondiente	m (g)	t (s)
MG1MDC11	MD992348-1	21.123	197849
MG2MDC11	MD992348-3	18.141	158586
Th1MDC11	MD992348-7	19.685	166149
Pb1MDC11	MD992348-48	20.615	94743
MG3MDC11	MD992348-50	19.915	258586
Pb2MDC11	MD992348-50	20.81	83707
Pb3MDC11	MD992348-50	19.921	82330

Tabla 2: Fuentes de calibración para el estudio comparativo del rendimiento en Mazinger,donde m es la masa, en gramos, y t el tiempo, en segundos.

Identificación	Profundidad (mm)	m (g)	t (s) Mazinger	t (s) BEGe
MD992348-2	91	20.39	619996	345135
MD992348-4	151	20.62	337249	573813
MD992348-5	191	19.42	274743	352235
MD992348-6	231	19.46	334951	611264
MD992348-35	1391	23.06	440440	326906
MD992348-46	2001	22.08	348499	273125
MD992348-47	2081	21.96	440442	209894

 Tabla 3: Muestras de sedimento marino medidas en Mazinger y BEGe, donde m es la masa, en gramos, y t el tiempo, en segundos

Se miden también espectros de fondo ambiental para los dos sistemas de espectrometría  $\gamma$  descritos, Mazinger y BEGe. El tiempo de medida en Mazinger es de 1118300 s y en BEGe de 1902483 s.

### II.4. Análisis de espectros

Para el análisis de espectros obtenidos por espectrometría  $\gamma$  se usa el programa Galea, que es una herramienta de análisis de espectros  $\gamma$  propia. Este programa se caracteriza por su capacidad de calcular una única función que representa la totalidad del continuo del espectro analizado y ajustar picos y multipletes utilizando un algoritmo genético [19]. Además emplea una biblioteca de emisiones procedentes de redionucleidos natrales para obtener una identificación completa de las líneas que aparecen en el espectro. En el análisis tiene en cuenta de forma automática relaciones de intensidad entre emisiones y relaciones isotópicas.

En la Figura 2 se muestra un momento del análisis del espectro de la muestra MD992348-4, para un rango de energías entre [45-95] keV. En esta figura se observa la identificación de las emisiones encontradas, así como la deconvolución del multiplete formado por las emisiones del radionucleido <sup>234</sup>Th para las energías 92.38 y 92.80 keV y de los radionucleidos <sup>235</sup>U y <sup>228</sup>Ac a 83.351 keV. En la parte superior de la imagen se observa la actividad calculada, junto con su incertidumbre, para el <sup>234</sup>Th. Se puede comprobar que, tras la deconvolución realizada para las dos emisiones de 92.38 y 92.80 keV, los valores de actividad concuerdan el calculado a partir de la emisión de 63.30 keV.

Para en análisis de los espectros obtenidos por espectrometría  $\alpha$  se utiliza un código de elaboración propia llamado ALFIT [20] (ver Figura 3).

# III. Método de puesta a punto de la electrónica digital de Mazinger

La puesta a punto de la electrónica digital implica fundamentalmente dos etapas: obtención de valores óptimos de los parámetros de forma de los pulsos procedentes de los detectores HPGe (*rise time*, *flat top* y  $\tau$ ) y el ajuste de las coincidencias.

Para lo primero, se realiza un barrido sistemático y se selecciona la terna de valores que conducen a un menor FWHM, manteniendo la forma de los picos del espectro. Para la segunda, se utiliza una cadena analógica convencional que nos permite determinar la ventana temporal adecuada.

Los valores que se aplican tas la puesta a punto son, 5.547  $\mu$ s para el  $\tau_{rise time}$ , 1.493  $\mu$ s para el  $\tau_{flat top}$  y para  $\tau$ , 45.8  $\mu$ s para (BEGe1 a partir de ahora) y 43.5  $\mu$ s para el situado en la parte superior (BEGe2 a partir de ahora).

Para los NaI(Tl), debido a que se utiliza como blindaje activo anti-Compton, se utilizan los mismos valores de *rise time* y *flat top* que para los germanios.



Figura 2: Análisis de la zona de baja energía del espectro MD992348-4 con Galea.



Figura 3: Análisis del espectro MD992348-35 con Alfit.

Para la utilización de Mazinger como un sistema que proporcione un espectro único correspondiente a la medida de los detectores, es necesario un procedimiento que permita realizar la suma de los espectros de los detectores canal a canal, sin hacer ningún tratamiento previo. El procedimiento implementado para Mazinger realiza el alineamiento de los espectros proporcionados por los dos detectores previamente a las medidas. Si se consigue un buen alineamiento, el efecto sobre la resolución en energía será mínimo. Para que este alineamiento sea óptimo primero se selecciona la ganancia de BEGe1 de acuerdo al intervalo de energías de interés en las medidas y se obtiene una calibración del canal frente a la energía utilizando la fuente de calibración MGHOC11. La recta de calibración tiene pendiente  $m_1$  y término independiente  $n_1$ . A continuación, con la misma fuente, se realiza una serie de medidas aplicando diferentes ganancias a las señales de BEGe2. De cada medida se realiza la calibración canal-energía, obteniéndose una pendiente m<sub>2</sub> para cada ganancia aplicada g<sub>i</sub>. Se comprueba que la relación entre ganancia y pendiente es lineal y se realiza la regresión lineal de los datos, de donde se obtendrá la recta que se muestra en la Ecuación 1.

$$G = a \cdot m_2 + b \tag{1}$$

siendo a y b, la pendiente y el término independiente, respectivamente. Esta recta nos permite conocer el valor de la ganancia que hay que aplicar a la electrónica de BEGe2 para que la pendiente de la calibración canal-energía sea la misma que para BEGe1. A esa ganancia le corresponde la recta de calibración que se muestra en la Ecuación 2, ya que ahora  $m_2=m_1$ . La diferencia entre los términos independientes de las rectas correspondientes a BEGe1 y BEGe2,  $n_2-n_1$  será el desplazamiento que haya que aplicar a todos los canales del espectro de BEGe2 para que pueda sumarse al espectro de BEGe1. Los datos de cada recta se muestran en la Tabla 4.

$$ch = m_1 \cdot E + n_2 \tag{2}$$

Detector	Ganacia	Pendiente (ch/keV)	Ordenada en el origen(ch)	$\mathbf{R}^2$
BEGe1	1.217	16.70604(52)	-5.10(45)	0.99999999970
BEGe2	1.191	16.71282(56)	-5.87(47)	0.99999999967

 Tabla 4: Valores para las ganancias, pendientes de calibración y ordenada en el origen para la relación canal-energía de los dos detectores de germanio.

Como consecuencia del procedimiento de la suma de los espectros, se obtienen los valores de FWHM (Full Width at Half Maximum) mostrados en la Tabla 5 para las emisiones de la fuente multigamma.

	$\mathbf{E}(\mathbf{k}_{0}\mathbf{V})$	FWHM (keV)	FWHM (keV)	FWHM (keV)
	E(KeV)	BEGe1	BEGe2	BEGeS
<sup>241</sup> Am	59.5409(01)	1.07	0.62	0.76
<sup>190</sup> Cd	88.034(01)	1.09	0.67	0.79
<sup>57</sup> Co	122.0600(01)	1.11	0.71	0.81
<sup>137</sup> Cs	661.657(03)	1.47	1.19	1.32
<sup>60</sup> Co	1173.228(03)	1.73	1.48	1.6
<sup>60</sup> Co	1332.492(04)	1.79	1.57	1.72

#### Tabla 5: Anchura a media altura de los picos medidos con BEGe1, BEGe2 y en el caso de sumar los espectros de ambos (BEGeS) a las energías de las emisiones de la fuente multigamma.

Los resultados obtenidos para BEGe2 son muy similares, incuso mejores, a los certificados por el fabricante. Sin embargo, para BEGe1 a bajas energías se obtienen valores superiores a los valores nominales.

### **IV.** Resultados

Los espectros de fondo ambiental obtenidos para Mazinger, una vez puesta a punto su electrónica, se muestran en la Figura 4. En esta misma figura se muestran también los espectros de fondo ambiental del detector BEGe y de cada detector de Mazinger: BEGe1 y BEGe2.

Las condiciones de emplazamiento, flujo de ventilación con  $N_2$  de 2 l/min y blindaje pasivo son similares en ambos sistemas de espectrometría  $\gamma$ . Para poder comparar estos espectros, se refieren al mismo tiempo de contaje y se representan gráficamente el número de cuentas adquiridas en cada cámara frente a la energía.

El número de cuentas totales por unidad de tiempo o ritmo de contaje total obtenidas en los espectros de fondo son: para BEGe1, 0.50 cuentas por segundo; para BEGe2, 0.50 cuentas por segundo; para Mazinger, 1.00 cuentas por segundo; y para BEGe, 1.02 cuentas por segundo. Se observa que con BEGe1 y con BEGe2 se reduce a la mitad el ritmo de contaje de fondo, al usar el Mazinger y sumar los espectros, mantenemos el mismo ritmo de contaje. Esta reducción de del ritmo de contaje es debida al sistema anti-Compton acoplado a cada detector de Mazinger.

En la Tabla 6 se muestra el análisis de las emisiones procedentes de cada detector. Los radionucleidos cuyas emisiones se detectan en los espectros de fondo ambiental pertenecen a las cadenas de desintegración del <sup>232</sup>Th y del <sup>238</sup>U. Se observa que el aumento del área de pico que se consigue con la suma de espectros en Mazinger permite detectar radionucleidos como por ejemplo, el <sup>234</sup>Th a 63.30 keV o el 208Tl a 860.57 keV, que no se detectan con BEGe.

En el caso de la emisión que aparece a 66.833 keV, corresponde a la reacción  $^{72}\text{Ge}(n,\gamma)^{73}\text{Ge}$ , vemos que se observa en Mazinger y no en BEGe. Esto es debido a que el blindaje pasivo de Mazinger tiene un volumen superior al de BEGe, por tanto, el número de neutrones terciarios generados por la radiación cósmica secundaria es superior, ya que estos se producen en materiales de Z alto.

Además de tener un blindaje pasivo Mazinger, la cavidad interior de este blindaje también es mayor y contiene más material y por lo tanto, lo que se observa es que el flujo de  $N_2$  de 2 l/min es menos efectivo en Mazinger.

Los resultados de la eficiencia [21-22] a las energías de emisión de los radionucleidos de interés, en geometría C11 y matriz de sedimento, se muestran en la Tabla 7. La eficiencia en BEGe1 y BEGe2 a 59.54 keV es aproximadamente del 14%, mientras que en BEGe a 59.54 keV para la misma geometría y la misma matriz la eficiencia es de aproximadamente el 19%, sin embargo, para Mazinger se obtiene una eficiencia del 29%, incrementado la eficiencia para Mazinger en aproximadamente 15% a dicha energía.



Figura 4: Espectros de fondo para un BEGe convencional, en azul oscuro, Mazinger, en azul claro, y los dos detectores de germanio que componen Mazinger antes de su suma, BEGe1 en rojo y BEGe 2 en verde.

		BEGe1	BEGe2	Mazinger	BEGe
E (keV)	Radionucleido	$(x10^{-6} \text{ cps})$	$(x10^{-6} \text{ cps})$	$(x10^{-6} \text{ cps})$	$(x10^{-6} \text{ cps})$
46.539	<sup>210</sup> Pb	39(20)	134(26)	247(38)	134(28)
53.225	<sup>214</sup> Pb	105(28)	86(23)	227(35)	127(30)
63.30	<sup>234</sup> Th		94(25)	110(38)	
66.833	$^{72}$ Ge(n, $\gamma$ ) $^{73}$ Ge	102(26)	208(29)	270(40)	
74.970	Pb $K_{\alpha 1}$	132(31)	201(33)	381(48)	263(32)
77.109	Bi K <sub>α1</sub>	137(30)	251(33)	468(48)	
84.80	Pb $K_{\beta 1}$				158(31)
92.797	<sup>234</sup> Th*	80(36)	171(32)	354(50)	
186.211	<sup>226</sup> Ra	128(33)	384(40)	762(60)	102(39)
198.30	<sup>71m</sup> Ge				91(33)
238.632	<sup>212</sup> Pb	763(42)	733(39)	1581(60)	
241.997	<sup>214</sup> Pb	225(35)	195(33)	409(73)	
295.224	<sup>214</sup> Pb	521(36)	502(34)	1068(52)	93(29)
338.32	<sup>228</sup> Ac	170(33)	104(27)	297(46)	
351.932	<sup>214</sup> Pb	1130(42)	1061(39)	2223(58)	257(27)
583.187	<sup>208</sup> Tl	157(21)	212(22)	447(32)	39(17)
609.312	<sup>214</sup> Bi	584(29)	581(28)	1233(42)	186(21)
661.10	<sup>214</sup> Bi				92(18)
727.33	<sup>212</sup> Bi	82(18)	53(18)	149(25)	
794.950	<sup>228</sup> Ac	27(14)		64(21)	
860.57	<sup>208</sup> Tl			40(18)	
911.196	<sup>228</sup> Ac	244(21)	270(20)	561(30)	
962.10	<sup>63*</sup> Cu				69(15)
968.96	<sup>228</sup> Ac	54(12)	114(14)	288(25)	
1001.03	<sup>234</sup> Pa			119(19)	
1120.29	<sup>214</sup> Bi	86(16)	122(16)	255(23)	57(18)
1173.23	<sup>60</sup> Co			42(19)	
1238.11	<sup>214</sup> Bi	18(10)	23(13)	71(19)	
1332.49	<sup>60</sup> Co	11(7)		52(16)	
1377.67	<sup>214</sup> Bi	17(13)		57(14)	
1460.822	$^{40}$ K	1271(35)	1314(35)	2632(50)	910(26)
1588.20	<sup>228</sup> Ac		14(8)	33(12)	
1764.52	<sup>214</sup> Bi	186(14)	216(16)	423(23)	69(12)

\*Corresponde a la suma de las emisiones del <sup>234</sup>Th a 92.380 keV y 92.800 keV.

Tabla 6: Análisis de las líneas de fondo en los detectores que conforman Mazinger, BEGe1 y BEGe2, en el propio Mazinger como resultado de la sumar los espectros de BEGe1 y de BEGe2 y en BEGe.

Este resultado indica que la geometría C11 no es la adecuada para Mazinger, ya que debido a que el posicionador, la muestra queda separada de los dos detectores, mientras que para BEGe, la muestra directamente sobre el detector.

Radionucleido	E (keV)	8Mazinger	8 <sub>BEGe</sub>
<sup>210</sup> Pb	46.54	0.2493(48)	0.1620(50)
<sup>241</sup> Am	59.54	0.2882(90)	0.1916(72)
<sup>234</sup> Th	63.30	0.2822(57)	0.1975(45)
<sup>230</sup> Th	67.67	0.2861(63)	0.1992(171)

Tabla 7: Eficiencia calculada para los radionucleidos de interés a bajas energías.

Para poder comparar los resultados obtenidos en los dos sistemas de espectrometría  $\gamma$  es necesario determinar la figura de mérito (FOM). Como únicamente queremos comparar ambos sistemas, definimos la FOM como  $\epsilon^2/4B$  [23], donde  $\epsilon$  es la eficiencia obtenida para cada sistema de espectrometría  $\gamma$  a las energías de emisión de los radionucleidos de interés, y B es el fondo para los de energía donde se encuentran dichos radionucleidos. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 8, donde se observa que la figura de mérito tal y como se ha calculado es mayor en Mazinger. Este resultado es debido a que el ritmo de contaje para Mazinger y para BEGe es aproximadamente el mismo, tal y como se ha visto anteriormente, pero la eficiencia obtenida a las energías mencionadas es mayor en Mazingera.

Radionucleido	E (keV)	FOM <sub>Mazinger</sub>	FOM <sub>BEGe</sub>
<sup>210</sup> Pb	46.539	21	9
<sup>241</sup> Am	59.54	27	10
<sup>234</sup> Th	63.30	25	11
<sup>230</sup> Th	67.672	26	13

Tabla 8: Figura de mérito (FOM) para las emisiones de interés a bajas energías para los ds sistemas de espectrometría γ.

Los resultados de las medidas realizadas de las fuentes de sedimentos del MD992348 correspondientes a la actividad de <sup>230</sup>Th se muestran en las Tablas 9, 10 y 11. En la Tabla 9 se muestra además, la cronología correspondiente a la profundidad para ver a qué intervalo de edades corresponden los sedimentos analizados. Esto nos permite deducir que debido a la semivida del <sup>230</sup>Th, de 75.38(30)·10<sup>3</sup> a no se vean diferencias significativas en la actividad del <sup>230</sup>Th.

Se observa que Mazinger tiene sensibilidad suficiente para detectar la emisión del <sup>230</sup>Th a 67.672 keV en todas las fuentes mientras que BEGe no (ver Figura 5).

Además, las actividades proporcionadas por el análisis de espectros son estadísticamente compatibles con los resultados obtenidos por espectrometría  $\alpha$ . La incertidumbre es en algunos casos equivalente y en promedio es el doble.

Se observa también que la incertidumbre de la actividad calculada por espectrometría  $\gamma$  y AMD son mayores que para la espectrometría  $\alpha$ . El cálculo de la incertidumbre de la actividad por espectrometría  $\gamma$  está condicionado, entre otros factores, por la intensidad de emisión del <sup>230</sup>Th a 67.672 keV, que es de 0.38(3)%, cuya incertidumbre es del 10%.



Figura 5: Espectro para la medida del sedimento MD992348-6 en geometría C11 para BEGe, Mazinger y BEGe2 a baja energía.

MUESTRA	Profundidad (mm)	Edad (años)	$a (x10^{-1} Bq/g)$	$\begin{array}{c} AMD \\ (x10^{-1}Bq/g) \end{array}$
MD2	91	16672(109)	0,284(51)	0,12
MD4	151	16873(110)	0,301(77)	0,17
MD5	191	17016(193)	0,324(50)	0,18
MD6	231	17540(199)	0,329(56)	0,16
MD35	1391	22099(1172)	0,351(37)	0,13
MD46	2001	24993(1599)	0,272(68)	0,16
MD47	2081	25203(1702)	0,264(60)	0,14

Tabla 9: Actividad específica (a) y mínima actividad detectable (AMD) de <sup>230</sup>Th para la emisión de <sup>230</sup>Th a 67.672 keV en varias muestras del sedimento marino antiguo determinada por espectrometría  $\gamma$  con Mazinger.

MUESTRA	a $(x10^{-1}Ba/g)$	$AMD_{(x10^{-1}Bq/g)}$
	(XIO Dq/g)	(XIO Dq/g)
MD2		0,21
MD4	0,181 (68)	0,15
MD5	0,177(73)	0,19
MD6		0,22
MD35		0,13
MD46		0,19
MD47		0,22

Tabla 10: Actividad específica (a) y mínima actividad detectable (AMD) de <sup>230</sup>Th para la emisión de <sup>230</sup>Th a 67.672 keV en varias muestras del sedimento marino antiguo determinada por espectrometría γ con BEGe.

a	AMD
$(x10^{-}Bq/g)$	$(x10^{-}Bq/g)$
0,362(32)	0,24
0,329(29)	0,35
0,329(28)	0,29
0,329(30)	0,32
0,318(29)	0,42
0,346(30)	0,41
0,358(32)	0,36
	$\begin{array}{c} a\\ (x10^{-1}Bq/g)\\ 0,362(32)\\ 0,329(29)\\ 0,329(28)\\ 0,329(30)\\ 0,318(29)\\ 0,346(30)\\ 0,358(32) \end{array}$

Tabla 11: Actividad específica (a) y mínima actividad detectable (AMD) de <sup>230</sup>Th en varias muestras del sedimento marino antiguo determinada por espectrometría α.

## V. Conclusiones

En este trabajo se ha realizado la puesta a punto de un sistema de espectrometría  $\gamma$  de muy bajo fondo, Mazinger, con una configuración de detectores multiples, formada por dos detectores de germanio hiper-puro (HPGe) rodeados por un sistema anti-Compton compuesto por un anillo de un cristal centellador de NaI(Tl). La resolución de pico obtenida con Mazinger, una vez realizada la optimización de la electrónica y realizada la suma de espectros canal a canal, es, para bajas energías, de 0.8 keV, y, para altas energías, de 1.6 keV.

En la medida de espectros de fondo ambiental se ha obtenido una disminución en el ritmo de contaje a la mitad para los detectores individuales que conforman Mazinger, BEGe1 y BEGe2, debido al sistema anti-Compton. En estos espectros de fondo observan los radionucleidos perteneiccentes a las cadenas de desintegración del <sup>232</sup>Th y del <sup>238</sup>U. Debido al aumento del área de pico, que se consigue con la suma de espectros en Mazinger, se observan radionucleidos que no se ven para un sistema de espectrometría y convencionales con un solo detector, como por ejemplo, a 860.57 keV (<sup>208</sup>Tl), donde a pesar de no detectarse dicha emisión para los detectores BEGe1 y BEGe2 con sus correspondientes sistemas anti-Compton, el aumento del área de pico hace que Mazinger sea capaz de detectarlo. La cavidad interior de este blindaje también es mayor y contiene más material y por lo tanto, lo que se observa es que el flujo de N<sub>2</sub> de 2 l/min es menos efectivo en Mazinger y se detectan los descendientes del radón, para BEGe1 y BEGe2, con mayor intensidad que en el sistema convencional. Este resultado da cuenta de la importancia de una buena adecuación de la ventilación con N<sub>2</sub> a cada sistema de espectrometría  $\gamma$ .

Para los resultados preliminares de precisión y eficiencia, debido a que para Mazinger es necesario usar un posicionador para colocar la muestra, esta no está colocada en contacto con ninguno de los dos detectores, sino que queda situada a una pequeña distancia de ambos detectores. Esto no sucede en BEGe, donde la muestra se coloca sobre el detector, por lo tanto, la eficiencia de medida a diferentes energías para BEGe1 y BEGe2 es inferior que para BEGe. No es así para Mazinger, que debido a la suma de espectros, se obtiene una eficiencia de medida aproximadamente el doble que para BEGe1 y BEGe2, obteniendo como consecuencia una figura de mérito mayor. Como consecuencia de este resultado, las siguientes medidas a tomar para este sistema de espectrometría  $\gamma$  son la búsqueda de nuevas geometrías de medida y la adaptación del posicionador para conseguir la mayor proximidad posible entre la muestra y los dos detectores.

En la determinación de la actividad del <sup>230</sup>Th con Mazinger, no solo es capaz de detectarlo, sino que se obtienen resultados comparables estadísticamente a los obtenidos por espectrometría  $\alpha$ . Este resultado es consecuencia de la gran precisión y la eficiencia de medida a esa energía, en torno al 30% de eficiencia, haciendo de Mazinger una herramienta útil para la datación de testigos sedimentarios mediante el desequilibrio de <sup>230</sup>Th y <sup>238</sup>U.

### VI. Referencias

[1] P. Álvarez-Iglesias, B. Quintana, B. Rubio y M. Pérez-Arlucea. Sedimentation rates and trace metal input history in intertidal sediments from San Simón Bay (Ría de Vigo, NW Spain) derived from 210Pb and 137Cs chronology. Journal of Environmental Radioactivity 2007; 98; 229-250.

[2] Sanchez-Cabeza, J.A., Masque', P., Martı'nez-Alonso, M., Mir, J., Esteve, I. 210Pb atmospheric flux and growth rates of a microbial mat from the Northwestern Mediterranean Sea (Ebro River Delta). Environ. Sci. Technol. 1999; 33; 3711-3715.

[3] Eduardo Leorri, Siddhartha Mitra, María Jesús Irabien, Andrew R. Zimmerman, William H. Blake, Alejandro Cearreta. A 700 year record of combustion-derived pollution in northern Spain: Tools to identify the Holocene/Anthropocene transition in coastal environments. Science of The Total Environment 2014; 470–471; 240-247.

[4] Pfitzner, J., Brunskill, G., Zgorskis, I. 137Cs and excess 210Pb deposition patterns in estuarine and marine sediment in the central region of the Great Barrier Reef Lagoon, North-eastern Australia. J. Environ. Journal of Environmental Radioactivity 2004; 76, 1–2; 81-102.

[5] Carolina Olid, Jordi Garcia-Orellana, Pere Masqué, Antonio Martínez Cortizas, Joan Albert Sanchez-Cabeza, Richard Bindler. Improving the 210Pb-chronology of Pb deposition in peat cores from Chao de Lamoso (NW Spain). Science of The Total Environment 2013; 443; 597-607.

[6] P. Bossew. A very long-term HPGe-background gamma spectrum. Applied Radiation and Isotopes 2005; 62: 635-644.

[7] P. Jagam, J.J. Simpson y J.L. Campbell. Background events in the energy region below 4 MeV detected with a 208 cm3 intrinsic germanium detector. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research 1985; A239: 214-220.

[8] H.L Malm, M.M. Watt, I. Bostock, J.L. Campbell, P. Jagam y J.J. Simpson. Background reduction in germanium spectrometers: material selection, geometry and shelding. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research 1984; 223: 420-425.

[9] Richard Britton, Mark J. Jackson y Ashley V. Davies. Quantifying radionuclide signatures from a  $\gamma$ - $\gamma$  coincidence system. Journal of Environmental Radioactivity 2015; 149: 158-163.

[10] Richard Britton, Mark J. Jackson y Ashley V. Davies. A high-efficiency HPGe coincidence system from environmental analysis. Journal of Environmental Radioactivity 2015; 146: 1-5.

[11] Richard Britton, Mark J. Jackson y Ashley V. Davies. Coincidence corrections for a multi-detector gamma spectrometer. Journal of Environmental Radioactivity 2015; A769: 20-25.

[12] J.L. Burnett y A. V. Davies. Compton suppressed gamma-spectrometry for Comprehensive Nuclea-Test-Ban Treary samples. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry 2013; 295: 497-499.

[13] J.L. Burnett y A. V. Davies. Development of a cosmic veto gammaspectrometer. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry 2012; 292: 1007-1010.

[14] J.L. Burnett, A. V. Davies y J.L. McLarty. Further development of a cosmic veto gamma-spectrometer. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry 2013; 298: 987-992.

[15] M. Moszynski. Limitation of the Cmpton Suppression in Ge-BGO Compton Suppression Spectrometers. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research 1989; A280: 73-82.

[16] Chien Chung y Cheng-Jong Lee. Environmental Monitoring Using a HPGe-NaI(Tl) Compton Suppression Spectrometer. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research 1988; A273: 436-440.

[17] J. Frigola, M. Canals, I. Caho, A. Moreno, F.J Sierro, J.A. Flores J.O. Grimalt. LA huella de las oscilaciones globaes del nivel del mar durante los últimos 530 000 años en el Golfo de León y su variabilidad durante el estadio isotópico marino 3. Cuadernos de invertigación geográfica 2013; 39(1); 7-24.

[18] L. Hallstadius. A method for electrodeposition of actinides. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research 1984; 223; 266-267.

[19] Quintana, B., Ferández, F. Continuous component determination in  $\gamma$ -ray spectra. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research 1998; A411: 475-493.

[20] J.C. Lozano, F. Fernández. ALFIT: a code for the analysis of low statistic alpha-particle spectra from silicon semiconductor detectors. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research 1998; 413A; 357-366.

[21] M.J Daza, B. Quintana, M. García-Talavera, F. Fernandez. Efficiency calibration of a HPGe detector in te [46.54-2000]keV energy range for the measurement of environmental samples. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research 2001; A470: 520-532.

[22] I. Bikit, J. Slivka, M. Krmar, Ž. Đurčić, N. Žikić, Lj. Čonkić, M. Vesković y I. Aničin. Detection Limits of the NaI(Tl) Shielded HPGe. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research 1999; A421: 266-271.

[23] Capítulo 3: Glenn F. Knoll. Counting Statistics and Error Prediction. Wiley. Radiation Detyection and Measurement. John Wiley & Sonns, Inc. Unitet States of America. 1999.

# Metodología efectiva en la determinación de emisores gamma naturales minimizando incertidumbres.

#### Juan Mantero Cabrera<sup>(1,2)</sup>

<sup>(1)</sup> Department of Radiation Physics, Institute of Clinical Sciences, Sahlgrenska Academy, University of Gothenburg, Sweden.

<sup>(2)</sup> Departamento de Física Aplicada II, E.T.S.A., Universidad de Sevilla, Sevilla. **Supervisor:** Rafael García-Tenorio

Este trabajo aborda la medida del cálculo de concentración de actividad por espectrometría gamma en muestras medioambientales. Se centra principalmente en la metodología seguida para la determinación de emisores naturales de las series del  $^{238}$ U y  $^{232}$ Th si bien, en determinadas situaciones, no se puede obviar la presencia de emisores de la serie del  $^{235}$ U.

Se abordan los siguientes aspectos: interferencias entre líneas espectrales, bases de datos sobre intensidades de emisión y cálculos de eficiencia de fotopico corrigiendo tanto por autoabsorción como teniendo en cuenta el efecto suma en coincidencia por cascada.

Todo este trabajo se ha llevado a cabo en un detector de germanio tipo XtRa con 37% de eficiencia relativa rodeado por un blindaje pasivo de plomo antiguo y, en su parte superior, de un blindaje activo formado por un detector de plástico centelleador (Bicron BC-418) con el que trabaja en anticoincidencia reduciendo notablemente la señal de fondo en el sistema de medida.

Cada uno de los aspectos anteriores serán brevemente descritos, centrándonos en el análisis y solución a cada uno de ellos con una metodología habitual. A continuación se plantea otra metodología alternativa que simplifica aspectos metodológicos como la eficiencia de fotopico y el efecto de suma en coincidencia permitiéndonos reducir las incertidumbres en muchos casos.

Una comparativa con las ventajas e inconvenientes entre ambas metodologías concluirá que el uso de materiales de referencia con radionucleidos de las series naturales son una solución óptima que simplifica la tarea de obtener concentraciones de actividad con incertidumbres del 10-15% incluidos diferentes factores de corrección.

Palabras clave: espectrometría gamma, series naturales, autoabsorción, suma en coincidencia.

# Isótopos de Ra como marcadores de las aguas salinas procedentes de la industria minera de potasa

#### Almudena Hierro Gutierrez<sup>(1)</sup>;

<sup>(1)</sup> Institut de Ciència i Tecnologia Ambientals (ICTA), Universitat Autònoma de Barcelona, Campus UAB, 08193 Bellaterra, Spain

<sup>(2)</sup> Departament de Física, Universitat Autònoma de Barcelona, Campus UAB, 08193 Bellaterra, Spain

Supervisor: Jordi Garcia Orellana<sup>(1,2)</sup>

#### Resumen

En la cuenca central del Río Llobregat existen varias minas de potasa. Esta actividad produce grandes cantidades de desechos que se almacenan en los alrededores de estas minas, con frecuencia sin impermeabilización. El agua subterránea de esta zona tiene alta salinidad (hasta 21 g Cl<sup>-</sup> L<sup>-1</sup>), sin embargo, el origen de esta salinidad es controvertido ya que puede ser atribuido a la interacción natural de agua subterránea con las formaciones evaporíticas subterráneas o una consecuencia de la contaminación de la minería de potasa. Los isótopos de Ra han sido ampliamente utilizados como trazadores de procesos ambientales en la hidrosfera. El objetivo de este estudio es determinar si los isotopos de vida corta ( $^{224}$ Ra y  $^{223}$ Ra) y de vida larga ( $^{228}$ Ra y  $^{226}$ Ra) pueden ser utilizados como trazadores de los tiempos de residencia del agua en el acuífero y así ayudar a distinguir el origen natural o antrópico de la salinidad de las aguas subterráneas de la zona de estudio. Los resultados de los cocientes <sup>224</sup>Ra/<sup>228</sup>Ra y <sup>223</sup>Ra/<sup>226</sup>Ra nos han permitido distinguir diferentes grupos de muestras en la zona de estudio. Por un lado, los puntos de muestreo donde se han alcanzado altos valores de dichos cocientes (hasta 7,97 para el <sup>224</sup>Ra/<sup>228</sup>Ra y 3,0 para el <sup>223</sup>Ra/<sup>226</sup>Ra) indican tiempos de tránsito cortos del agua en el acuífero y por ello una posible influencia antrópica de la salinidad en las aguas. Por otro lado, puntos donde se han alcanzado altas concentraciones del isótopo de vida larga <sup>226</sup>Ra de hasta 3800 dpm 100L<sup>-1</sup> así como de cocientes <sup>224</sup>Ra/<sup>228</sup>Ra y <sup>223</sup>Ra/<sup>226</sup>Ra similares a los valores típicos de aguas subterráneas naturales, indicando así un origen natural de la salinidad de sus aguas. Finalmente, puntos con valores de cociente <sup>224</sup>Ra/<sup>228</sup>Ra y <sup>223</sup>Ra/<sup>226</sup>Ra intermedios entre las muestras de origen natural y antrópico, en los que en base a los valores de dichos cocientes no es posible atribuirle un claro origen a la salinidad de sus aguas, sólo aportando dichos cocientes información sobre el tránsito de las aguas en los acuíferos. La combinación de los isótopos de Ra, parámetros hidroquímicos e isótopos estables puede convertirse en una buena herramienta para determinar la influencia antrópica en esta zona de estudio.

Palabras clave: isótopos de Ra; tiempos de tránsito; minas de potasa; salinización aguas

## I. Introducción

En la tramo media del Río Llobregat (Noreste de España) existen diversas minas de potasa en las localidades de Sallent, Súria, Balsareny y Cardona (Fig. 1). Esta actividad minera se desarrolla desde la época del Neolítico hasta la actualidad debido a los afloramientos evaporíticos (yeso-anhidrita, halita y potasa) de la edad del Eoceno Superior que se encuentran en su cuenca [1]. Como consecuencia de esta actividad minera existen grandes escombreras salinas alrededor de las minas sin ningún tipo de impermeabilización de hasta 165 m de altura (Fig 1.).

Debido a esta actividad, algunas de las surgencias de agua cerca de estas zonas mineras están altamente salinizadas. El origen de esta salinidad es una controversia, ya que puede ser debido, por un lado a la interacción natural de las aguas subterráneas con dichos materiales evaporíticos característicos de la zona, y por otro lado, debido a la contaminación por los lixiviados procedentes de las escorias salinas de la minería.



Figura 1: Localización de la zona de estudio, así como de los puntos de muestreo.

Los isótopos de Ra han sido ampliamente utilizados como trazadores geoquímicos en la hidrosfera: descarga de agua subterránea en diversos ambientes como el mar [2], lagos [3], lagunas costeras [4] o humedales [5]; procesos de interacción aguaroca [6]; circulación y mezcla de aguas oceánicas [7] y en sistemas hidrotermales [8]. El Ra es un elemento insoluble en agua dulce, pero aumenta su solubilidad en agua salada, y además sus cuatro isótopos tienen diferentes períodos de semidesintegración: 1600 años para <sup>226</sup>Ra de la serie del <sup>238</sup>U, 5,75 años para el <sup>228</sup>Ra, 3,66 días para el <sup>224</sup>Ra, ambos de la cadena de desintegración del <sup>232</sup>Th y 11,4 días para el <sup>223</sup>Ra perteneciente a la cadena del <sup>235</sup>U. De esta forma, debido a la diversidad de los períodos de semidesintegración, el uso de los isótopos de Ra nos permiten distinguir entre procesos de disolución (cuando predomina los isótopos de Ra de vida larga, <sup>226</sup>Ra y <sup>228</sup>Ra) y procesos de retroceso de partículas alfa (cuando hay más abundancia de isótopos de vida corta, <sup>224</sup> Ra y <sup>223</sup>Ra) [9]. Además, debido a esta diversidad de los períodos de semidesintegración, se puede determinar la intensidad del flujo y el tiempo de residencia de las aguas subterráneas.

Aunque existen estudios previos en la zona donde se han utilizado isótopos de azufre ( $^{34}$ S) como una herramienta para discriminar entre los diferentes orígenes (natural o antropogénico) de las aguas subterráneas [10], el objetivo de este trabajo es utilizar los diferentes isótopos de Ra como trazadores que permitan determinar el origen de la salinización de las aguas subterráneas en el área central de la cuenca del Río Llobregat.

## II. Materiales y Métodos

#### II.1. Muestreos

Se han realizado diferentes campañas de muestreo de aguas subterránea desde Diciembre del 2014 hasta Mayo de 2015 en la zona media del Río Llobregat afectada por la minería de potasa. Se utilizaron diversos piezómetros localizados a lo largo de dicha zona (Fig. 1) y se realizó un muestreo del agua subterránea en función del origen preliminar de la salinidad de las aguas subterráneas en base a estudios previos [10]:

- Origen natural debido a la interacción de las aguas subterráneas con las formaciones salinas subterráneas de la zona: Santa Maria d'Oló, Avinyó Riu y Avinyó Marge. En este caso, en estos puntos de muestreo no se colocaron piezómetros ya que se trataban de puntos donde existía una surgencia de agua.
- Origen antrópico como consecuencia de la influencia de los desechos y escorias procedentes de la minería de potasa: Soldevila y Cogolló.
- Origen controversible: Illa Sud, Riu d'Or, Conangle Alt y Conangle Baix.

En los puntos donde el origen de la salinidad de sus aguas era previsiblemente natural y antrópico se tomaron muestras en Diciembre de 2014 y Mayo de 2015, mientras que los puntos donde el origen de la salinidad de sus aguas es una controversia se tomaron muestras de agua mensualmente durante dicho periodo.

Las muestras de agua fueron tomadas después de purgar los diferentes pozos usando una bomba sumergible cogiendo un total de 10 - 15 L en cada punto de muestreo. Los valores de temperatura y conductividad se midieron en el campo con un conductímetro portátil Multi 3430 (SET F).

#### II.2. Análisis de isótopos de Ra

Las muestras de agua se filtraron a través de fibra acrílica impregnada en MnO<sub>2</sub> a un caudal inferior a 1 L min<sup>-1</sup> [11]. Los isotopos de Ra de vida corta (<sup>223</sup>Ra y <sup>224</sup>Ra) fueron medidas con un detector alfa de coincidencia retardada (*Radium Delayed-Coincidence Counter, RaDeCC*) [12]. Para la determinación de los isótopos de Ra de vida larga (<sup>226</sup>Ra y <sup>228</sup>Ra) se incineraron las fibras a 820 °C, y después se homogeneizaron y fueron introducidas en viales de contaje para su medida por espectrometría gamma mediante un detector de tipo pozo de Ge Hiper-Puro (HPGe) (CANBERRA). El <sup>226</sup>Ra y el <sup>228</sup>Ra fueron determinados, tras tres semanas para asegurar el equilibrio entre el <sup>226</sup>Ra y sus progenitores, a través de las líneas de emisión del <sup>214</sup>Pb (352 keV) y el <sup>228</sup>Ac (911 keV), respectivamente.

#### III. Resultados

En la figura 2 se muestra las concentraciones de los diferentes isótopos de Ra en función de la conductividad. Por un lado, las concentraciones de <sup>224</sup>Ra varían entre  $312 \pm 48$  dpm  $100L^{-1}$  (Avinyó Marge) y  $5227 \pm 611$  dpm  $100L^{-1}$  (Santa Maria d'Oló), mientras que las concentraciones de <sup>223</sup>Ra varían entre  $20 \pm 11$  dpm  $100L^{-1}$  (Conangle Alt) y  $1306 \pm 139$  dpm  $100L^{-1}$  (Avinyó Riu). Por otro lado, en relación a los isótopos de vida larga, las concentraciones de <sup>228</sup>Ra varían entre 230  $\pm 14$  dpm  $100L^{-1}$  (Avinyó Marge) y  $6790 \pm 680$  dpm  $100L^{-1}$  (Santa Maria d'Oló), mientras que las concentraciones de <sup>226</sup>Ra varían entre 80  $\pm 5$  dpm  $100L^{-1}$  (Cogolló) y  $4266 \pm 428$  dpm  $100L^{-1}$  (Santa Maria d'Oló).

Primeramente si nos centramos en los valores de conductividad se pueden definir dos grupos claros de muestras. Por un lado, las muestras con conductividades más elevadas (180 - 252 mS cm<sup>-1</sup>) correspondientes a las muestras de Soldevila y Cogolló; y por otro lado, el resto de muestras cuyas conductividades varían entre 33 - 83 mS cm<sup>-1</sup>. Basándonos en los valores de conductividad se podría deducir que el origen de las aguas subterráneas de las muestras de Soldevila y Cogolló son de origen antrópico. Además estos altos valores de conductividad son dos órdenes de magnitud más alta que los valores de conductividad de los ríos Cardener (0,48 - 0,95 mS cm<sup>-1</sup>) y Llobregat (0,48 - 1,60 mS cm<sup>-1</sup>) [13].

El uso de los isótopos de Ra nos permite observar tres grupos de muestras con tendencias diferentes (Fig. 2):

- muestras donde la concentración de los isótopos de Ra aumenta con la conductividad, indicando una desabsorción de los isótopos de Ra a medida que aumenta la salinidad (p.e. Illa Sud).

- otro grupo de muestras con valores similares de conductividad y una concentración de los isotopos de Ra constante (Conangle Alt y Conangle Baix), indicando que el Ra de la matriz geológica ya ha sido completamente desabsorbido.

- muestras donde para valores similares de conductividad las concentraciones de Ra van variando de un muestro a otro. Se tratan, por un lado, de muestras de origen natural (Santa Maria d'Oló, Avinyó Riu y Avinyó Marge) y por otro lado, las muestras de Riu d'Or. En el caso de las muestras naturales de Santa Maria d'Oló, Avinyó Riu y Avinyó Marge, al tratarse de puntos de muestreo con surgencias de agua anóxicas, la oxigenación de las muestras favoreció la precipitación del hierro disuelto como hidróxidos de hierro y con ello la coprecipitación del Ra con dichos hidróxidos [14].



Figura 2: Variación de las concentraciones de <sup>224,223,228,226</sup>Ra (dpm 100L<sup>-1</sup>) con la conductividad (mS cm<sup>-1</sup>).

En este estudio se han representado los valores de concentración del <sup>228</sup>Ra frente a los de <sup>226</sup>Ra donde se puede observar 2 tendencias y por lo tanto diferencias en los valores de dichos cocientes (Fig. 3). Esta diferencia en dichos cocientes puede ser atribuido a variaciones en la distribución del <sup>238</sup>U y <sup>232</sup>Th en la matriz geológica [15]



Figura 3: <sup>228</sup>Ra vs <sup>226</sup>Ra (dpm 100L<sup>-1</sup>) en los diferentes puntos de muestreo

En la figura 4 se representa los valores de los cocientes  $^{224}$ Ra/ $^{228}$ Ra frente a los cocientes  $^{223}$ Ra/ $^{226}$ Ra. Los cocientes  $^{224}$ Ra/ $^{228}$ Ra, al pertenecer a la misma cadena de desintegración, proporcionan una medida de las constantes de velocidad de producción para estos isótopos de Ra [16, 17]. Dentro de la matriz geológica estos isótopos están equilibrio,  $^{224}$ Ra/ $^{228}$ Ra = 1, mientras que en aguas subterráneas los valores típicos de estos cocientes varían en un rango entre 0,5 y 2,0, debido a la mayor productividad de  $^{224}$ Ra respecto al  $^{228}$ Ra. En nuestro estudio estos cocientes varían entre 0,73 ± 0,13 y 7,97 ± 0,91. En relación a los cocientes  $^{223}$ Ra/ $^{226}$ Ra, ya que tanto el  $^{223}$ Ra como el  $^{226}$ Ra son generados del  $^{235}$ U y  $^{238}$ U, respectivamente, las aguas subterráneas donde los tiempos de residencia en el acuífero fuesen muy altos el cociente  $^{223}$ Ra/ $^{226}$ Ra debería ser similar al encontrado en la matriz geológica ( $^{235}$ U/ $^{238}$ U), es decir, 0,046. En nuestro estudio los cocientes  $^{223}$ Ra/ $^{226}$ Ra varían entre 0,04 ± 0,01 y 3,0 ± 0,4, indicando que existen un grupo de muestras donde existe una mayor producción de  $^{223}$ Ra y por tanto una mayor velocidad del agua en el acuífero. Si representamos (Figura 4) los cocientes de  $^{224}$ Ra en función del  $^{223}$ Ra epueden observar tres grupos muestras:

- muestras con valores de cocientes <sup>224</sup>Ra/<sup>228</sup>Ra y <sup>223</sup>Ra/<sup>226</sup>Ra dentro del rango de los valores típicos de los cocientes de aguas subterráneas naturales (Illa Sud, Santa María d'Oló, Avinyó Riu, Avinyó Marge y Riu d'Or).

- muestras con elevados cocientes <sup>224</sup>Ra/<sup>228</sup>Ra y <sup>223</sup>Ra/<sup>226</sup>Ra. En este grupo de muestras nos encontramos con las correspondientes a Soldevila con valores

medios de 7,0 ± 0,1 para el  $^{224}$ Ra/ $^{228}$ Ra y 2,5 ± 0,3 para el  $^{223}$ Ra/ $^{226}$ Ra, y por otro lado, las correspondientes a Cogolló con valores medios de 5,3 ± 0,8 para el  $^{224}$ Ra/ $^{228}$ Ra y 1,9 ± 0,3 para el  $^{223}$ Ra/ $^{226}$ Ra.

- las muestras de Conangle (Alt y Baix), a los cuales no se le puede atribuir un origen claro a la salinidad de sus aguas a partir de los valores de los cocientes  $^{224}\text{Ra}/^{228}\text{Ra}$  y  $^{223}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$ , ya que en el caso de Conangle Alt tienen un valor medio de 3,92  $\pm$  0,64 para el  $^{224}\text{Ra}/^{228}\text{Ra}$  y de 0,31  $\pm$  0,07 para el  $^{223}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$ ; y en el caso de Conangle Baix unos valores de 3,34  $\pm$  0,47 y 0,50  $\pm$  0,07, respectivamente.



Figura 4: <sup>223</sup>Ra/<sup>226</sup>Ra vs <sup>224</sup>Ra/<sup>228</sup>Ra en los diferentes puntos de muestreo. Las líneas punteadas nos indica los valores típicos de los cocientes <sup>223</sup>Ra/<sup>226</sup>Ra y <sup>224</sup>Ra/<sup>228</sup>Ra para aguas subterráneas naturales.

#### IV. Discusión

Los resultados serán analizados en función de la clasificación de las muestras que se realizó a la hora de diseñar el muestreo teniendo en consideración estudios anteriores [2].

Muestras de origen natural (Santa Maria d' Olo, Avinyó Riu y Avinyó Marge)

Las muestras recogidas en Santa Maria d' Olo, Avinyó Riu y Avinyó Marge son denominadas de origen natural ya que no se desarrolla ninguna actividad minera en sus alrededores, por tanto el origen de la salinidad de su aguas proviene de la interacción de las aguas subterráneas con las capas evaporíticas del subsuelo. Esto se puede ver reflejado, primeramente, con los valores de la conductividad, los cuales no muestran variación entre los diferentes muestreos alcanzándose valores medios de 52 mS cm<sup>-1</sup> en Santa Maria d' Olo, 65 mS cm<sup>-1</sup> en Avinyó Riu y 83 mS cm<sup>-1</sup> en Avinyó Marge (Fig. 2).

Por otro lado, este origen natural de la salinidad de sus aguas puede ser ratificado con las concentraciones de isótopos de vida larga encontradas en dichos puntos, alcanzándose valores medios de 3200 dpm 100L<sup>-1</sup> de <sup>226</sup>Ra en Santa Maria d' Olo, 3340 dpm 100L<sup>-1</sup> en Avinyó Riu y 2160 dpm 100L<sup>-1</sup> en Avinyó Marge (Fig. 2). La generación del <sup>226</sup>Ra es muy lenta ya que tiene un tiempo de desintegración de 1600 años. Por tanto, las altas concentraciones de <sup>226</sup>Ra encontradas en dichas zonas nos puede estar indicando que el tiempo de tránsito del agua del acuífero de estas zonas es suficientemente lento para permitir el enriquecimiento del <sup>226</sup>Ra en sus aguas.

Pero sin nos centramos en los valores de las cocientes <sup>224</sup>Ra/<sup>228</sup>Ra y <sup>223</sup>Ra/<sup>226</sup>Ra existen diferencias entre ambas muestras (Fig. 4). Mientras que para Santa Maria d' Oló se observa un mayor enriquecimiento de los isótopos de vida larga (<sup>226</sup>Ra y <sup>228</sup>Ra) frente a los de vida corta (<sup>223</sup>Ra y <sup>224</sup>Ra), en Avinyó Riu y Marge ocurre lo contrario, un mayor enriquecimiento del <sup>223</sup>Ra y <sup>224</sup>Ra frente al <sup>226</sup>Ra y <sup>228</sup>Ra, indicándonos un tiempo de tránsito corto de las aguas del acuífero en la zona de Avinyó.

#### Muestras de origen antropogénico (Soldevila y Cogolló)

Las muestras correspondientes a la zona de Soldevila y Cogolló son muestras tomadas con piezómetros colocados a los pies de las escombreras de residuos de las minerías de potasa. Los altos valores de conductividad encontrados en dichos puntos, muy diferenciados del resto de muestras, nos está marcando una posible contaminación de sus aguas subterráneas con los lixiviados de los residuos mineros y no por una interacción natural con la roca geológica de la zona (Fig. 2).

Pero por otro lado, si nos centramos en los isótopos de Ra, por un lado en dichos puntos son alcanzados los valores más altos de concentraciones de isótopos de vida corta (valores medio de  $2258 \pm 228$  dpm  $100L^{-1}$  para el  $^{224}$ Ra y  $236 \pm 27$  dpm  $100L^{-1}$  para el  $^{223}$ Ra en Soldevila y  $2975 \pm 325$  dpm  $100L^{-1}$  y  $215 \pm 27$  dpm  $100L^{-1}$  respectivamente en Cogolló) y los más bajos de vida larga (valores medio de  $328 \pm 26$  dpm  $100L^{-1}$  para el  $^{228}$ Ra y  $95 \pm 8$  dpm  $100L^{-1}$  para el  $^{226}$ Ra en Soldevila y  $555 \pm 48$  dpm  $100L^{-1}$  y  $115 \pm 14$  dpm  $100L^{-1}$  respectivamente en Cogolló). Así, las aguas de estos dos piezómetros tienen un recorrido corto y rápido en el acuífero ya que se encuentran enriquecidas en  $^{224}$ Ra y  $^{223}$ Ra, respecto al  $^{228}$ Ra y  $^{226}$ Ra y  $^{226}$ Ra , respectivamente, como queda reflejado con los altos cocientes  $^{223}$ Ra/ $^{226}$ Ra y  $^{224}$ Ra/ $^{228}$ Ra . Esto puede ser debido al aporte de lixiviados de las escombreras de las minas que provoca que el tránsito de las aguas en estos puntos sea rápido.

# Muestras de origen controvertido (Illa Sud, Riu d'Or, Conangle Alt y Conangle Baix)

Primeramente, las muestras de Illa Sud, al estar cerca de una escombrera de las minas de potasa (La Botjosa, Fig. 1) se podría pensar que tuviera una influencia de las minas, por lo tanto un origen antrópico de la salinidad de sus aguas. Pero esto no queda reflejado con los valores de conductividad medidos durante este estudio (valor medio de 60 mS cm<sup>-1</sup>), ya que están cercanos a los valores de conductividad de la muestra anteriormente considerada de origen natural (Santa Maria d'Oló) (Fig. 2). Además, si nos fijamos en las concentraciones de los diferentes isótopos de Ra, éstos van aumentando con la conductividad (Fig. 2), indicándonos una desabsorción del Ra a medida que va aumentando la salinidad, y por lo tanto un posible origen natural de sus aguas. Además los valores de los cocientes <sup>224</sup>Ra/<sup>228</sup>Ra y <sup>223</sup>Ra/<sup>226</sup>Ra son bajos en relación a las muestras consideradas de origen antropogénico (Soldevila y Cogolló), por lo que nos podría estar indicando que el tiempo de tránsito de las aguas por este punto de muestreo no es tan rápido como en las zonas de Soldevila y Cogolló.

De la misma manera que para Illa Sud, las muestras tomadas en Riu d'Or presentan, las mismas características en relación a los cocientes  $^{224}$ Ra/ $^{228}$ Ra y  $^{223}$ Ra/ $^{226}$ Ra , ya que presentan valores próximos a los encontrados en otros acuíferos cuyas aguas son de origen natural [17, 18], y por lo tanto, que posiblemente el tiempo de tránsito de sus aguas es largo y por ello, un posible origen natural.

Pero por otro lado, las muestras de Conangle Alt y Conangle Baix, la mayor presencia de <sup>224</sup>Ra y <sup>223</sup>Ra respecto a los dos isótopos de vida larga (Fig. 4) indica que los tiempos de transito de estas aguas en el acuífero son cortos y por tanto indicarían que estos dos puntos podrían estar influenciados por alguna escombrera (p.e. Vilafrunys, Fig. 1) en el caso de Conangle Baix, o por una zona de recarga muy próxima a la zona de muestreo en el caso de Conangle Alt.

Por ello, esta controversia en el origen de la salinidad de las aguas subterráneas en estos puntos no se puede determinar con isótopos de Ra para estas muestras y deberían realizarse estudios complementarios, como un análisis de elementos mayoritarios en sus aguas (Na, K, Mg, SO<sub>4</sub>, NO<sub>3</sub>, Cl, Ca, Fe, etc), un estudio de isótopos estables (<sup>2</sup>H,  $\delta^{18}$ O,  $\delta^{34}$ S, <sup>86</sup>Sr/<sup>87</sup>Sr) para determinar la influencia real de las actividades antrópicas en esta zona de muestreo.

## V. Conclusiones

La principal conclusión de este estudio es que los isótopos de radio no pueden ser utilizados como única herramienta para poder diferenciar el origen natural o antrópico de la salinidad de las aguas subterráneas de los acuíferos de la cuenca media del Río Llobregat afectado por la minería de potasa.

Sólo nos permite distinguir las muestras de origen natural caracterizadas por altos contenidos de isótopos de vida larga (Santa María d'Oló) y bajos cocientes <sup>223</sup>Ra/<sup>226</sup>Ra y <sup>224</sup>Ra/<sup>228</sup>Ra, y por otro lado, las muestras de origen antrópico que se

encuentran enriquecidas en isótopos de vida corta (<sup>224</sup>Ra y <sup>223</sup>Ra) respecto al <sup>228</sup>Ra y <sup>226</sup>Ra, indicando que los tiempos de transito de estas aguas en el acuífero son cortos y por tanto, podrían estar influenciados por alguna escombrera de la zona minera

Para puntos donde el origen es una controversia necesitamos estudios adicionales sobre isótopos estables y estudios hidroquímicos que unidos a la información que nos da los isótopos de radio sobre los tiempos de tránsito de las aguas en los acuíferos podemos llegar a determinar el origen natural u artificial de la salinidad de las aguas.

## VI. Referencias

[1] F. Orti, J.M. Salvany, L. Rosell, M. Ingles. Sistemas lacustres evaporíticos del Terciario de la Cuenca del Ebro. Geogaceta 1989; 6: 103-104.

[2] W.S. Moore. The subterranean estuary: a reaction zone of ground water and seawater. Marine Chemistry 1999; 65: 111-125.

[3] T. Kluge, J. Ilmberger, C. von Rohden, W. Aeschbach-Hertig. Tracing and quantifying groundwater inflow into lakes using a simple method for radon- 222 analysis. Hydrology and Earth System Science 2007; 11: 1621-1631.

[4] E. Garcia-Solsona, P. Masqué, J. Garcia-Orellana, J. Rapglia, A.J. Beck, J.K. Cochran, H.J.Bokuniewicz, L. Zaggia, F. Covallavini. Estimating submarine groundwater discharge around Isola La Cura, northern Venice Lagoon (Italy), by using the radium quartet. Marine Chemistry 2008; 109: 292-306.

[5] V. Rodellas, J. Garcia-Orellana, E. Garcia-Solsona, P. Masqué, J.A. Domínguez, B.J. Ballesteros, M. Mejías, M. Zarroca. Quantifying groundwater discharge from different sources into a Mediterranean wetland by using <sup>222</sup>Rn and Ra isotopes. Journal of Hidrology 2012; 466-467: 11-22.

[6] F. Chabaux, B. Bourdon, J. Riotte. U-series geochemistry in weathering profiles, river waters and lakes. S. Krishnaswami y J.K. Cochran (editores). U-Series Nuclides in Aquatic Systems. Elsevier, 2008.

[7] M.E. Gonneea, P.J. Morris, H. Dulaiova, M.A. Charette. New perspectives on radium behaviour within a subterranean estuary. Marine Chemistry 2008; 109: 250-267.

[8] J.K. Cochran, D.C. Kadko. Uranium- and thorium- series radionuclides in marine groundwaters. S. Krishnaswami y J.K. Cochran (editores). U-Series Nuclides in Aquatic Systems. Elsevier, 2008.

[9] D. Porcelli. Investigating groundwater processes using U- and Th-series nuclides. S. Krishnaswami y J.K. Cochran (editores). U-Series Nuclides in Aquatic Systems. Elsevier, 2008.

[10] N. Otero, A. Soler. Sulphur isotopes as tracers of the influence of potash mining in groundwater salinisation in the Llobregat Basin (NE Spain). Water Research 2002; 36: 3989-4000.

[11] W.S. Moore, D.F. Reid. Extraction of radium from natural waters using manganese-impregnated acrylic fibers. Journal of Geophysical Research 1973; 79, 8880-8886.

[12] E. Garcia-Solsona, J. Garcia-Orellana, P. Masqué, H. Dulaiova. Uncertainties associated with <sup>223</sup>Ra and <sup>224</sup>Ra measurements in water via Delayed Coincidence Counter (RaDeCC). Marine Chemistry 2008; 109: 198-219.

[13] C. Barata, I. Lekumberri, M. Vila-Escalé, N. Prat, C. Porte. Trace metal concentration, antioxidant enzyme activities and susceptibility to oxidative stress in the tricoptera larvae *Hydropsyche exocellata* from the Llobregat river basin (NE Spain). Aquatic Toxicology 2005; 74: 3-19.

[14] Z. Szabo, V.T. dePaul, J.M. Fischer, T.F. Kraemer, E. Jacobsen. Occurrence and geochemistry of radium in water from principal drinking-water aquifer systems of the United States. Applied Geochemistry 2012; 27: 729-752.

[15] F. Ribera, H. Dorca, P. Martínez, J. Piña, N. Otero, J. Palau, A. Soler. Estudio hidrogeológico de la cuenca potásica catalana en el entorno de Sallent y la antigua Mina Enrique. Provincia de Barcelona (España). Boletín Geológico y Minero 2009; 120 (4): 607-616.

[16] D. Porcelli, P.W. Swarzenski. The behavior of U- and Th-series nuclides in groundwater. Reviews in Mineralogy and Geochemistry 2003; 52: 317-361.

[17] S. Krishnaswami, W.C. Graustein, K.K. Turekian, J.F. Dowd. Radium, thorium and radioactive lead isotopes in groundwaters: Application to the in-situ determination of adsorption-desorption rate constants and retardation factors. Water Resources Research 1982; 18: 1633-1675.

[18] A. Tricca, G.J. Wasserburg, D. Porcelli, M. Baskaran. The transport of Uand Th-series nuclides in a sandy confined aquifer. Geochimica et Cosmochimica Acta 2001; 65: 1187–1121.

## Estudio comparativo de los valores de equivalente de dosis ambiental H\*(10) medidos con diferentes tipos de detectores de radiación

#### Elena Prieto

<sup>(1)</sup> Universitat Rovira i Virgili
 <sup>(2)</sup>Servei de Coordinació d'Activitats Radioactives de la Generalitat de Cataluña
 Supervisor: Dr. Marçal Salvadó Artells<sup>(1,2)</sup>

El equivalente de dosis ambiental, H\*(10), es la magnitud operacional recomendada por la ICRP para la vigilancia radiológica de área ya que aporta un valor conservador de la dosis efectiva y está directamente relacionada con los límites de dosis máximos permitidos de exposición para el público. El objetivo del presente estudio será comparar los valores de H\*(10) medidos en un mismo emplazamiento con diferentes tipos de detectores de radiación y establecer metodologías para homogeneizar dichas medidas.

La Red Catalana de Vigilancia Radiológica Ambiental de la Generalitat de Catalunya dispone de sondas Geiger-Müller y un contador proporcional, calibrados según el fabricante en H\*(10), situados en la central nuclear de Ascó. Adicionalmente, durante los últimos años, se han incorporado a la Red distintos tipos de equipos de espectrometría gamma con detectores de centelleo de NaI(Tl) y LaBr<sub>3</sub>(Ce) para la medida directa y sobre filtro de papel en tiempo real. En un estudio previo, se describió la metodología utilizada para la obtención del H\*(10) a partir de medidas de espectrometría gamma [1]. En el presente trabajo se compararan los valores de H\*(10) medidos con dosímetros de termoluminiscencia (TLD) durante un período de 30 días, que se tomarán como referencia, con las medidas obtenidas empleando los detectores descritos anteriormente.

Los resultados de la intercomparación muestran diferencias significativas en los valores de  $H^*(10)$  obtenidos por cada tipo de detector. Se han desarrollado distintas estrategias para unificar dichos valores con el fin de minimizar las diferencias en los valores de  $H^*(10)$  medidos en situaciones equivalentes.

Palabras clave: H\*(10), equivalente de dosis ambiental, espectrometría gamma.

**Referencias:** [1] R. Casanovas, E. Prieto, M. Salvadó. Obtención del equivalente de dosis ambiental H\*(10) a partir de medidas de espectrometría gamma usando cristales de centelleo. Comunicación oral presentada en el 4 Congreso Conjunto de la Sociedad Española de Física Médica (SEFM) y la Sociedad Española de Protección Radiológica (SEPR), 2015, 23-26 de junio, Valencia.

## Estudio de la cinética de lixiviación dinámica de <sup>226</sup>Ra de muestras de fosfoyeso implementando un sistema automático

Melisa Rodas Ceballos<sup>1\*</sup>, Antoni Borràs<sup>1</sup>, Rafael García-Tenorio<sup>2</sup>, José Manuel Estela<sup>3</sup>, Víctor Cerdà<sup>3</sup>y Laura Ferrer<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Laboratorio de Radioactividad Ambiental (LaboRA), Universidad de las Islas Baleares, 07122 Palma de Mallorca, España.

<sup>2</sup>Dpto. Física Aplicada II, Universidad de Sevilla, ETSA, Avda. Reina Mercedes s/n, 41012 Sevilla, España

<sup>3</sup>Laboratorio de Química Analítica Ambiental(LQA<sup>2</sup>), Universidad de las Islas Baleares, 07122 Palma de Mallorca, España.

El <sup>226</sup>Ra se acumula en el fosfoyeso, el cual es un subproducto de la industria de fertilizantes de fosfato. Con el objetivo de estudiar la cinética de lixiviación dinámica de <sup>226</sup>Ra con agua de lluvia artificial en muestras de fosfoyeso, se utilizó un sistema automático, basado en técnicas de análisis en flujo. El sistema permite tanto la lixiviación, como la posterior extracción y pre-concentración para determinar el <sup>226</sup>Ra en un contador proporcional de bajo fondo. Se analizaron 8 fracciones de lixiviado de 30 mL cada una y la fracción residual de cada muestra. El método fue validado con una muestra de referencia de fosfoyeso (MatControl CSN- CIEMAT2008). Se evaluó la lixiviación en muestras de fosfoyeso proveniente de Huelva a pH 5,4±0,2 y 2,0±0,2. Los resultados muestran que la actividad de <sup>226</sup>Ra va disminuyendo conforme aumentan las fracciones, llegando al AMD (7 Bq Kg<sup>-1</sup>) en la novena fracción. Con agua de lluvia artificial a pH  $5,4\pm0,2$ , la suma de las 8 fracciones lixiviadas da un promedio de actividad específica de  $^{226}$ Ra de 104 $\pm$ 3 Bq Kg<sup>-1</sup>, que representa un 37% de  $^{226}$ Ra lixiviado. En el caso de la lixiviación con agua de lluvia artificial a pH 2,0 $\pm$ 0,2, la actividad específica de <sup>226</sup>Ra de las 8 fracciones lixiviadas alcanza los 166±3 BqKg<sup>-1</sup>, que representa un 50% de <sup>226</sup>Ra lixiviado. Estos resultados son significativamente diferentes (la lixiviación dinámica es mayor) de aquellos obtenidos para estudios de lixiviación estáticos de <sup>226</sup>Ra, donde los procesos de readsorción del radio sobre el fosfoyeso tienen lugar.

Palabras clave: fosfoyeso, lixiviación dinámica, <sup>226</sup>Ra, sistema automático.

### I. Introducción

El fosfoyeso es un subproducto de la industria de fertilizantes de fosfato, y es generadoen gran cantidad en el proceso de producción del ácido fosfórico por vía húmeda [1–3]. El fosfoyeso contiene radionucleidos naturales, principalmente el <sup>226</sup>Ra y sus productos de decaimiento [4–6]. Después del proceso húmedo entre un 80-90% de <sup>226</sup>Ra originalmente presente en la roca fosfatada se queda en el fosfoyeso [1,7–9]. Gran parte del fosfoyeso producido es almacenado en balsas,

estando expuestos a procesos meteorológicos [10,11] y por tanto convirtiéndose en una potencial fuente de contaminación del medio ambiente, especialmente en las zonas costeras [12].

El <sup>226</sup>Ra es parte de la cadena de decaimiento del uranio, es un emisor alfa y tiene un período de semidesintegraciónde 1600 años, lo que aumenta el interés de controlarlo en el medio ambiente [13]. La actividad de <sup>226</sup>Ra en el fosfoyeso varía si la muestra es recolectada en diferentes balsas dentro de la misma área geográfica y si es recolectada en diferentes puntos dentro de la misma balsa [9].

Además de los estudios ambientales, la cinética de lixiviación de radionúclidos del fosfoyeso es de gran importancia industrial debido a sus posibilidades de reutilización. La lixiviación del <sup>226</sup>Ra de las balsas de fosfoyeso ha sido estudiado principalmente en un enfoque estático, es decir manteniendo un tiempo de contacto elevado entre la muestra y el agente lixiviante [1,2,14–16]. El método convencional de la lixiviación estática tiene algunas limitaciones, incluyendo la readsorción del <sup>226</sup>Ra que puede llegar a ser un 89% del contenido de lixiviado [16]. Además, largos períodos en las pruebas de lixiviación son más susceptibles a errores experimentales, son métodos más laboriosos y consumen mucho tiempo.

Para resolver los inconvenientes mencionados anteriormente, se propone una lixiviación dinámica del <sup>226</sup>Ra explotando las técnicas de análisis en flujo. El flujo continuo del agente de lixiviación a través de la muestra permite la renovación constante del agente lixiviante, desfavoreciendo el proceso de readsorción por la variación continua del equilibrio líquido-sólido [17]. La combinación de las técnicas análisis por inyección en flujo multijeringa (MSFIA) [18]y el lab-on-valve (LOV)[19]permiten obtenerlas ventajas de estas dos técnicas en un solo sistema.

Así, el objetivo principal del presente trabajo es la evaluación de la cinética dinámica de lixiviación de <sup>226</sup>Ra en muestras de fosfoyeso, utilizando agua de lluvia artificial como agente de lixiviación por medio de un sistema automático (MSFIA-LOV).

## II. Experimental

#### **II.1. Reactivos y soluciones**

Todas las soluciones se prepararon a partir de reactivos de grado analítico con agua ultra pura obtenida a partir de un sistema de purificación de agua Milli-Q de Millipore (Bedford, MA, USA).

La solución madre de agua de lluvia artificial fue preparada por el peso exacto de MgSO<sub>4</sub> (3,55 mg L<sup>-1</sup>, Probus, Barcelona, España), NaNO<sub>3</sub> (12,2 mg L<sup>-1</sup>, Probus), K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (0,98 mg L<sup>-1</sup>, Panreac, Barcelona, España), CaCl<sub>2</sub> (4,43 mg L<sup>-1</sup>, Probus), (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (7,67 mg L<sup>-1</sup>, Probus),NaCl (1,69 mg L<sup>-1</sup>, Scharlau, Barcelona, España) y disuelto en agua Milli-Q[20]. La disolución de trabajo de agua de lluvia artificial (100 veces diluida la disolución madre) fue preparada con agua Milli-Q y el pH fue ajustado con HNO<sub>3</sub> diluido. Además, fue utilizado NaOH0,22 mol L<sup>-1</sup> (Scharlau)

para ajustar el lixiviado de fosfoyeso a pH=7,0 $\pm$ 0,5, después del protocolo de extracción y pre-concentración.

La disolución estándar de <sup>226</sup>Ra fue preparada a partir de un material certificado con una actividad inicial de 34,68 $\pm$ 0,69 Bq g<sup>-1</sup> en HNO<sub>3</sub>1 mol L<sup>-1</sup>(CIEMAT, Madrid, España).

Los reactivos y materiales utilizados para la extracción y pre-concentración del  $^{226}$ Ra son: perlas de celulosa (Iontosorb<sup>®</sup>MT50, Rep. Checa) de 50-100 µm de tamaño de partícula, KMnO<sub>4</sub>0,025 mol L<sup>-1</sup>(Scharlau),Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>0,5 mol L<sup>-1</sup>(Scharlau), buffer ácido acético-acetato 2 mol L<sup>-1</sup>a pH3 con 50 mg L<sup>-1</sup>Ba<sup>2+</sup> (Scharlau), NH<sub>2</sub>OH·HCl0.1 mol L<sup>-1</sup> (Scharlau) en 0,2 mol L<sup>-1</sup>HCl (Scharlau). También se utilizaron filtros de nitrocelulosa de 0,22 µmde tamaño de poro (Millipore), unidades de filtros de 0,45 µm de tamaño de poro para jeringas de 25 mm de diámetro (Millex®), filtros de nylon de 0,45 µm de tamaño de poro (Millipore) y fibra de vidrio para cromatografía.

#### II.2. Muestras de fosfoyeso

Las muestras de fosfoyeso se obtuvieron de los depósitos inactivos de Fertiberia en Huelva, España. La muestra de referencia MatControl (CSN-CIEMAT 2008), fue preparada por el Laboratorio de Preparación de Materiales para el Control de Calidad (Mat Control) en colaboración con el Laboratorio de Preparación de Radiología Ambiental (LRA), del Departamento de Química Analítica de la Universidad de Barcelona.

Todas las muestras de fosfoyeso se secaron hasta peso constante en un crisol cerámica a una temperatura de  $55\pm5^{\circ}$ C.

La digestión de las muestras de fosfoyeso y de la fracción residual, se llevó a cabo con 10 mL de HNO<sub>3</sub> (69%, Scharlau), en un microondas (MultiwaveGo, AntonPaar) utilizando el método EPA 3051. Después del proceso de digestión, la disolución de digestión se llevó a sequedad y el residuo seco fue diluido con 25 mL de agua Milli-Q. Por último, las disoluciones fueron filtradas a través de unidades de filtro de 0,45µm para jeringas y el pH fue ajustado a 7,0±0,5.

#### II.3. Procedimiento analítico

La lixiviación, extracción y pre-concentración del <sup>226</sup>Ra se llevó a cabo con un sistema automático MSFIA-LOV presentado en la Figura 1.

Primero, se realizó la lixiviación del fosfoyeso colocando una cantidad de muestra seca (~400mg) en la columna de lixiviación y pasando fracciones de 30 mL cada una, de agua de lluvia artificial a través de la misma. Luego de cargar en el bucle de carga (HC<sub>1</sub>), una cantidad apropiada de NaOH (puerto 2 del LOV), ésta se le agregó al lixiviado de fosfoyeso recogido(ubicado en el puerto 5) para ajustar el pH a 7,0±0,5. El lixiviado fue agitado para su homogenización.

Después, se acondicionó la columna de perlas de celulosa (puerto 8) con agua desionizada a 70°C.Se aspiró KMnO<sub>4</sub> (puerto 7) dentro del HC<sub>1</sub> y se dispensó en la columna, dejándolo en contacto durante 2 minutos para la formación del MnO<sub>2</sub>. A continuación, se pasó a través de la columna agua desionizada para eliminar el excedente de KMnO<sub>4</sub>. Se cargó la muestra (fracción lixiviada o muestra digerida, puerto 6) dentro del HC<sub>1</sub> del LOV y se dispensó a 1,5 mL min<sup>-1</sup>a través de la columna.

La elución del<sup>226</sup>Ra se realizó cargando NH<sub>2</sub>OH·HCl (puerto 1) dentro del HC<sub>1</sub> y dispensándola a través de la columna. La NH<sub>2</sub>OH·HCl permitió reducir y disolver el MnO<sub>2</sub> adsorbido sobre las perlas de celulosa, que se eluye en forma conjunta con el <sup>226</sup>Ra depositado. Sobre el eluato recogido, se agregó Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>y buffer acético/acetato/Ba<sup>+2</sup> para formar el co-precipitado de <sup>226</sup>Ra. Se esperaron 30 min para la formación de Ba(Ra)SO<sub>4</sub>.

La columna fue regenerada (después de reutilizarla 5 veces) reemplazando las perlas de celulosa de forma automática. Para ello, se cargan las perlas en el HC<sub>1</sub> y se dispensan al desecho (puerto 7). Las nuevas perlas, que se encuentran en 20:80 metanol:agua (v/v), se cargan en el HC<sub>1</sub> y se dispensan hacia la columna. Asimismo, se hizo pasar agua desionizada a 70°C, para limpiar la tubería.

Finalmente, el co-precipitado formado se filtró a través de un filtro de nylon (0,22µm de tamaño de poro) y se llevó a sequedad sobre una plancheta de acero inoxidable bajo la lámpara infrarrojos. La determinación de la actividad alfa del co-precipitado de <sup>226</sup>Ra se realizó en un contador proporcional Canberra LB4200, con un tiempo de contaje de 60000 s. Además, se realizaron blancos y patrones que fueron utilizados para la cuantificación de la actividad del <sup>226</sup>Ra.

## III. Resultados y discusión

### III.1. Optimización de las condiciones experimentales

Para este trabajo, se construyó una celda de metacrilato para contener la muestra de fosfoyeso(Figura 2), y se llevó a cabo la optimización de las variables "cantidad de muestra" y "caudal de lixiviación". Esta celda se acopló a un sistema automático desarrollado en nuestro grupo de trabajo, para la extracción, pre-concentración y co-precipitación de <sup>226</sup>Ra, el cual se optimizó previamente [21].

Para llevar a cabo la optimización de las variables independientes mencionadas, se realizó un diseño factorial completo  $2^2$ , donde el rango experimental estudiado fue de 200-600 mg de cantidad de muestra y de 2,0-5,0 mL min<sup>-1</sup> de caudal de lixiviación.Los valores máximos de ambos rangosse seleccionaron, con el fin de no causar sobrepresión en el sistema. Los resultados analizados mediante un diagrama de Pareto, indicaron que las variables analizadas dentro del rango estudiado no producen cambios significativos en la respuesta (cuentas por minuto-CPM), con un nivel de confianza del 95% (p=0,05). Por esta razón, se seleccionaron los puntos centrales (400 mg y 3,5 mL min<sup>-1</sup>) para la realización de los ensayos posteriores, ya que los resultados presentaron mejor precisión. El hecho de que la señal no aumente
significativamente al aumentar la cantidad de muestra está ligado a la naturaleza higroscópica del fosfoyeso, la cual provoca la formación de canales preferenciales (observados después de cada ensayo), que impide un mayor contacto entre muestra y extractante. Por la misma razón, no fue posible mantener un lecho fluidizado, ni aún al máximo caudal ensayado.

La optimización del pH del lixiviado se llevó a cabo de forma univariante, estudiando un rango de pH entre 6 y 8, con unadisolución estándar de 0,05 Bqde <sup>226</sup>Ra. No se encontraron diferencias entre los resultados obtenidos en un rango de pH entre 6,5 a 7,5.

Para la extracción, pre-concentración y co-precipitación del <sup>226</sup>Ra fueron utilizadas las condiciones óptimas de trabajo reportadas previamente[21].

## III.2. Validación del método

La validación del método se llevó a cabo por medio de una muestra de referencia (MatControl CSN-CIEMAT 2008).La muestra se analizó siguiendo el protocolo descrito anteriormente, lixiviando con agua de lluvia artificial a pH 2,0 $\pm$ 0,2. Después del proceso de lixiviación, la fracción residual fue colocada en un crisol cerámico en estufa a una temperatura de 55 $\pm$ 5°C hasta peso constante. Finalmente,la fracción residual fue digerida y analizada con el método propuesto a partir de los pasos de extracción/pre-concentración. De la misma forma, se analizó el contenido total de <sup>226</sup>Ra en la muestra de referencia de fosfoyeso. Como puede observarseen la Tabla 1,al compararse los valores del contenido total a partir de la suma de las fracciones más la fracción residual, y del contenido total a partir de la digestión de la muestra, con el valor de referencia no se hallaron diferencias estadísticamente significativas, evaluados con el estadístico *z-score*.

## III.3. Cinética de lixiviación dinámica

El estudio de la cinética de lixiviación dinámica de  $^{226}$ Ra se llevó a cabo con agua de lluvia artificial como agente lixiviante a pH 5,4±0,2. También para estudiar el comportamiento de la lixiviación dinámica en un medio más ácido, se realizó la lixiviación a un pH 2,0±0,2.

En todos los casos, se obtuvieron 8 fracciones de lixiviado, ya que la novena fracción se solapaba con la actividad mínima detectable (AMD, 7 Bq Kg<sup>-1</sup>). Como se muestra en la Figura 3, la actividad de <sup>226</sup>Ra va disminuyendo conforme aumentan las fracciones.

En la Tabla 2 se resumen los resultados obtenidos. Evaluando la suma de las 8 fracciones, el agua de lluvia artificial a pH 5,4±0,2 lixivió un 37% del<sup>226</sup>Ra contenido en la muestra de fosfoyeso. Siendo este porcentaje más elevado que aquel obtenido en estudios de lixiviación estática, en los cuales se lixivia entre <1% hasta un 24% del contenido total de <sup>226</sup>Ra [1,2,15].En el caso de la lixiviación con agua de lluvia artificial a pH 2,0±0,2, la suma de las 8 fracciones lixivió un 50% del<sup>226</sup>Ra

contenido en la muestra de fosfoyeso. Estos aumentos, i.e. un mayor % de lixiviación dinámica frente a la estática, como un mayor% de lixiviación con un extractante más ácido, son debidos a que el proceso de lixiviación depende directamente de las condiciones de lixiviación como el pH del extractante y del tiempo de contacto entre muestra y extractante [2].

En este estudio de lixiviación dinámica del <sup>226</sup>Ra, el tiempo de contacto entre muestra y extractante viene dado por el caudal utilizado de 3,5 mL min<sup>-1</sup>, que debido a la capacidad de la celda de lixiviación diseñada, representa 9 min de contacto desde que el agente entra en la celda hasta que sale. En este caso, el agente extractante es renovado continuamente, y el equilibrio es desplazado para beneficiar la extracción. Por el contrario, el tiempo de contacto en los estudios estáticos puede llegar a ser de días (sin renovación del extractante), en donde se alcanza el equilibrio en el extractante y, además se da lugar a procesos de readsorción, que pueden llegar a ser de un 89% del contenido total [1,2,15,16].

Por último, cabe mencionar que la masa de fosfoyeso, obtenida después de finalizar el proceso de lixiviación, se redujo entre18-20%, debido a la solubilidad del mismo fosfoyeso. Este hecho representa que además del proceso de lixiviación, el <sup>226</sup>Ra cuantificado en cada fracción lixiviada también tendría un aporte de una pequeña fracción de fosfoyeso que se solubiliza [1–3].

## **IV.** Conclusiones

- La cinética de lixiviación dinámica de <sup>226</sup>Ra en fosfoyeso mediante un sistema automático, incluyendo su lixiviación, extracción y preconcentración, muestra que la actividad específica va disminuyendo con las fracciones, llegando al AMD (7 Bq Kg<sup>-1</sup>) en la novena fracción (30 mL cada una).
- El método fue validado por medio de una muestra de referencia MatControl CSN-CIEMAT 2008.
- Un 37% del contenido total de <sup>226</sup>Ra fue lixiviado utilizando como agente lixiviante agua de lluvia artificial a pH=5,4. Mientras que alrededor de un 50% del contenido total de <sup>226</sup>Ra presente en la muestra de fosfoyeso fue lixiviado a pH=2.
- La lixiviación dinámica evita los procesos de readsorción del <sup>226</sup>Ra en el fosfoyeso, presentes en estudios de lixiviación estática.
- Entre un 18-20% del fosfoyeso se disuelve al finalizar el proceso de lixiviación.

# V. Imágenes y tabla



Figura 1.Sistema automático para la lixiviación dinámica, extracción y pre-concentración de <sup>226</sup>Ra en muestras de fosfoyeso. S: jeringa, HC: bucle de espera, V: válvula solenoide externa, C1: conector de tres vías.



Figura 2. a) Sistema de lixiviación dinámica de <sup>226</sup>Ra en muestras de fosfoyeso. b) Componentes de la celda de lixiviación de fosfoyeso: 1) tapa superior, 2) junta, 3) soporte del filtro, 4) filtro de nylon, 5) junta de goma, 6) recipiente de la muestra de fosfoyeso, 7) tapa inferior (medidas expresadas en mm).



Figura 3. Cinética de lixiviación dinámica de <sup>226</sup>Ra en muestras de fosfoyeso, con agua de lluvia como agente extractante a pH 5,4 y 2,0.

Tabla 1. Resultados de la validación del método por medio de una muestra de referen	ıcia de
fosfoyeso.	

	Actividad específica (Bq Kg <sup>-1</sup> seco)	% <sup>226</sup> Ra**	Z- score
Suma de 8 fracciones	295±14*	52	
Fracción residual	276±13*	48	
Contenido total (Suma fracciones + residual)	571±14*	100	-0.03
Contenido total (digestión)	585±8*		0.13
Valor de referencia	573±115		

\*La actividad específica esta expresada como la media ponderada de tres réplicas  $\pm$  incertidumbre (varianza externa).

\*\*El porcentaje de <sup>226</sup>Ra lixiviado es respecto al contenido total (suma de fracciones + fracción residual).

Tabla 2. Actividad específica de <sup>226</sup>Ra en las fracciones lixiviadas y en la fracción residual en muestras de fosfoyeso, usando agua de lluvia artificial como agente extractante a pH 5,4 y

2,0.

	pH=5,4	±0,2	pH=2,0	±0,2
	Actividad específica* (Bq Kg <sup>-1</sup> )	% <sup>226</sup> Ra	Actividad específica* (Bq Kg <sup>-1</sup> )	% <sup>226</sup> Ra
Fracción 1	16±3	6	28±4	9
Fracción2	17±3	6	25±3	7
Fracción 3	15±3	5	22±3	5
Fracción 4	10±3	4	18±3	5
Fracción 5	10±3	4	23±3	9
Fracción 6	12±3	4	18±3	6
Fracción 7	12±3	4	19±3	4
Fracción 8	11±3	4	12±3	3
$\sum_{F=1}^{8} F$ (sumade fracciones)	104±3	37	166±3	50
Fracción residual	177±36	63	163±18	50
Sumafracciones + residual	280±25	100	329±13	100

## VI. Referencias

- [1] J.L. Aguado, J.P. Bolívar, E.G. San Miguel, and R. García-Tenorio. "Ra and U isotopes determination in phosphogypsum leachates by alpha-particle spectrometry". Radioact. Environ. 2005; 7: 160–165.
- P.P. Haridasan, C.G. Maniyan, P.M. B. Pillai, and A.H. Khan. "Dissolution characteristics of <sup>226</sup>Ra from phosphogypsum".J. Environ. Radioact.2002; 62 (3): 287–294.
- [3] J.M. Rutherford, P.M., Dudas, M.J., Arocena. "Radium in phosphogypsum leachates".J. Environ. Qual. 1995; 24: 307–314.
- [4] M.J. Gázquez, J.P. Bolívar, R. García-Tenorio, and F. Galán. "Natural occurring radionuclide waste in Spain: the Huelva phosphogypsum stacks case": 2009. 1st Spanish National Conference on Advances in Materials Recycling and Eco – Energy2009 November 12-13, pp. 75–78; Madrid.
- [5] M.S. Al-Hwaiti, J.F. Ranville, and P.E. Ross, "Bioavailability and mobility of trace metals in phosphogypsum from Aqaba and Eshidiya, Jordan". Chemie der Erde Geochemistry2010; 70(3): 283–291.
- [6] "Subpart R- National Emission Standard for Radon Emissions from phosphogypsum stacks." [Online]. Available: http://www.ecfr.gov/cgibin/textidx?SID=3fb89e719353c5dbee592eac8d84c73a&mc=true&node=sp40.9.6 1.r&rgn=div6#se40.9.61\_1201. [Accessed: 18-Apr-2016].
- [7] J.M. Abril, R. García-Tenorio, and G. Manjón. "Extensive radioactive characterization of a phosphogypsum stack in SW Spain: 226Ra, 238U, 210Po concentrations and 222Rn exhalation rate".J. Hazard. Mater.May 2009; 164: 790–797.
- [8] J.P. Bolívar, R. García-Tenorio, and J. Mas, "Radioactivity of Phosphogypsum in the South-West of Spain".Radiat. Prot. Dosimetry1998; 76(3): 185–189.
- [9] EPA, Potential uses of phosphogypsum and associated risks. Background information document for 40 CFR 61 Subpart R National Standard for Radon emissions from phosphogyspum stacks. Washington, D.C. 20460: U.S. Environmental Protection Agency Office of Radiation Programs, 1992.
- [10] M. Villa, F. Mosqueda, S. Hurtado, J. Mantero, G. Manjón, R. Periañez, F. Vaca, and R. García-Tenorio. "Contamination and restoration of an estuary affected by phosphogypsum releases". Sci. Total Environ. 2009; 408(1): 69–77.
- [11] E. Rodríguez López, "Movilidad de radionucleidos naturales en fosfoyeso," Trabajo de Fin de Màster, Universidad Internacional de Andalucía, 2016.
- [12] P. Rutherford, M. Dudas, and R. Samek. "Environmental impacts of phosphogypsum". Sci. Total Environ. 1994.

- [13] D.A. Atwood. First edit. Chichester, West Sussex.Radionuclides in the environment,United Kingdom. 2010.
- [14] M. Azouazi, Y. Ouahidi, S. Fakhi, Y. Andres, J. Abbe, and M. Benmansour. "Natural radioactivity in phosphates, phosphogypsum and natural waters in Morocco".J. Environ. Radioact.2001; 54(2): 231–242.
- [15] J.L. Aguado and J.P. Bolívar. "226 Ra determination in phosphogypsum by alpha-particle spectrometry".Czechoslov. J. Phys.1999; 49: 439–444.
- [16] A. May and J. W. Sweeney, "Evaluation of radium and toxic element leaching characteristics of Florida phosphogypsum stockpiles". The Chemistry and technology of gypsum, ASTM STP 861. 1984; 140–159.
- [17] J.R. Bacon and C.M. Davidson, "Is there a future for sequential chemical extraction?".Analyst.2008; 133(1): 25–46.
- [18] V. Cerdà, J. Estela, R. Forteza, A. Cladera, E. Becerra, P. Altimira, and P. Sitjar. "Flow techniques in water analysis". TalantaNov. 1999; 50: 695–705.
- [19] J. Wang and E.H. Hansen. "Sequential injection lab-on-valve: the third generation of flow injection analysis," TrAC Trends Anal. Chem. Apr. 2003; 22: 225–231.
- [20] J. Zhang, S. M. Liu, X. Lü, and W.W. Huang. "Characterizing Asian winddust transport to the Northwest Pacific Ocean. Direct measurements of the dust flux for two years". Tellus1993; 45B: 335–345.
- [21] R. Rodríguez, A. Borràs, L. Leal, V. Cerdà, and L. Ferrer. "MSFIA-LOV system for <sup>226</sup>Ra isolation and pre-concentration from water samples previous radiometric detection". Anal. Chim. ActaJan. 2016; 911: 75–81.

# Determinación de <sup>226</sup>Ra y <sup>228</sup>Ra mediante Radium RAD Disk<sup>TM</sup> y centelleo líquido en muestras de agua potable

#### Javier Oliva, Jordi Fons Castells, Montserrat Llauradó Tarragó

Laboratori de Radiologia Ambiental. Departamento d'Enginyeria Química i Química Analítica. Universitat de Barcelona. Martí i Franquès, 1-11 3ª planta,

#### 08028 Barcelona

Palabras clave: Radio 226, Radio 228, Plomo 210, centelleo líquido, agua potable, directiva EURATOM 2013/51.

### I. Resumen

La determinación de <sup>226</sup>Ra y <sup>228</sup>Ra es importante tanto desde el punto de vista de protección ambiental como desde la radioprotección. Por una parte, la determinación de isotopos de radio se considera necesaria en un amplio abanico de estudios medioambientales relacionados con NORM y TE-NORM. Por otra, debido a la química del radio, que es semejante a la del calcio, sumado a las características radiológicas, convierten al <sup>226</sup>Ra y el <sup>228</sup>Ra en isótopos con una radiotoxicidad alta. Teniendo en cuenta que el mayor contribuyente a la ingesta de radio para los humanos es debido al agua bebida, estos radionúclidos se han incluido en la directiva EURATOM 2013/51 en la que se establecen los requisitos para la protección sanitaria de la población con respecto a las sustancias radiactivas en las aguas destinadas al consumo humano. Es por ello que en este trabajo se ha optimizado la determinación de <sup>226</sup>Ra y <sup>228</sup>Ra en muestras de agua de bebida empleando *Radium* RAD Disk para su separación.

En el método empleado, se filtra a través de los filtros de extracción en fase sólida RAD disk, un volumen de agua previamente acidificado con ácido nítrico a pH<2. Los isótopos de radio, así como los de plomo, se retienen en el filtro mientras que otros interferentes radioactivos, se eliminan con la fase acuosa. En este trabajo se ha optimizado la elución de los isótopos de radio y plomo, de modo que se pueda cuantificar,  $^{226}$ Ra,  $^{228}$ Ra y  $^{210}$ Pb de forma simultánea. También se ha llevado a cabo la optimización de la medida directa del RAD disk por centelleo líquido. Todo ello con la finalidad de obtener un método sencillo, con poca manipulación de la muestra y especialmente rápido. .

### II. Objetivos

El objetivo de este trabajo ha sido la optimización y validación de un nuevo método analítico rápido para la determinación simultanea de <sup>226</sup>Ra, <sup>228</sup>Ra y <sup>210</sup>Pb.

Este método se lleva a cabo mediante filtros de extracción de fase solida RAD disk en muestras de aguas naturales que cumpla con la directiva EURATOM 2013/51[1], en la que se establecen los requisitos para la protección sanitaria de la población con respecto a las sustancias radiactivas en las aguas destinadas al consumo humano.

#### Con formato: Sin Resaltar Con formato: Fuente: Negrita, Sin Resaltar Con formato: Sin Resaltar

### III. Materiales y reactivos

#### **III.1.** Detector

El detector utilizado es el QUANTULUS 1220, de la marca Wallac, espectrómetro de centelleo líquido con capacidad para discriminar entre impulsos alfa y beta mediante el *Pulse Shape Analyzer* (PSA) y almacernarlos en distintos multicanales.

#### **III.2.** Reactivos

III.2.1. Ácidos y coctel de centelleo

Ácido nítrico 69% RA, suministrado por VWR Prolabo.

Ácido clorhídrico 37% RA, suministrado por VWR Prolabo.

Coctel de centelleo Optiphase HiSafe III, suministrado por PerkinElmer.

#### III.2.2. Patrones radioactivos

Solución de <sup>210</sup>Pb de concentración de actividad 2,02  $\pm$  0.016 Bq/g, preparada por pesada a partir del patrón de <sup>210</sup>Pb (35,4  $\pm$  3 kBq/g, fecha de referencia 20/01/1998) suministrada por DAMRI.

Solución de <sup>226</sup>Ra de concentración de actividad 0,993  $\pm$  0,002 Bq/g, preparada por pesada a partir del patrón de <sup>226</sup>Ra (1.986  $\pm$  3,1 Bq/g, fecha de referencia 01/02/2015) suministrada por Eckert-Ziergler.

Solución de <sup>228</sup>Ra de concentración de actividad 1,37  $\pm$  0,06 Bq/g preparada por pesada a partir del patrón <sup>228</sup>Ra (73,22  $\pm$  3,1 Bq/g, fecha de referencia 01/02/2015) suministrada por Eckert-Ziegler.

#### III.2.3. Muestras

Muestras de agua destilada trazada con el correspondiente radionucleido objeto de estudio.

Muestra sintética, muestra de agua destilada con un contenido en sales (cationes y aniones) representativa de una agua que se puede calificar mixta[2], trazada con el correspondiente radionucleido objeto de estudio.

### **III.3.** Material

Filtros de extracción en fase sólida de 47 mm de diámetro, Empore radium RAD disks.

Equipo de filtración al vacio.

Rampa de filtración en acero inoxidable LABBOX con múltiples col·lectores.

Frascos lavadores.

Material de uso común de laboratorio.

### IV. Procedimiento analítico

#### IV.1.1. Tratamiento de la muestra

El tratamiento previo de la muestra consiste en acidificar 1 L mediante la adición de HNO<sub>3</sub> concentrado hasta alcanzar un pH inferior a 2.

#### IV.1.2. Etapa de separación

Se coloca el filtro de extracción en fase sólida (RAD Disk) en el soporte de vidrio previamente acoplado al sistema de filtración al vacío, se acondiciona el disco filtrando 20 mL de ácido nítrico 2 mol/L a un caudal inferior a 50 mL/min.

Una vez acondicionado, se filtra 1 L de muestra previamente tratada sin superar el caudal de 50 ml/min. Seguidamente se lava el recipiente y el disco con 20 mL de  $HNO_3$  2 mol/L para eliminar posibles interferentes adsorbidos en el filtro.

Seguidamente, se lleva a cabo la elución con 7 mL de una solución de hidrogeno citrato de amonio (HCA) 0,05 mol/L a pH 5,75 y se recogen en un vial. En este proceso se consigue eluir selectivamente todo el <sup>210</sup>Pb retenido en el filtro.

Se toma una alícuota de 5 mL de la fracción de HCA y se introduce en un vial de centelleo líquido al cual posteriormente se le añade 15 mL de coctel OptiPhase Hisafe III, fracción eluida (fracción HCA).

Seguidamente se recoge el filtro donde están retenidos los isótopos del radio y se coloca dentro en un vial de centelleo líquido y por último se añaden 20 mL de OptiPhase Hisafe III, fracción retenida (fracción RAD disk).

#### IV.1.3. Medida

Las medidas se realizan mediante el espectrómetro de centelleo líquido QUANTULUS.

La medida de la fracción HCA, que contiene el <sup>210</sup>Pb, se realiza después de 2 horas de preparar el vial, a un valor de PSA de 100 y durante un tiempo de 100 minutos.

La medida de la fracción RAD Disk se realiza a un PSA de 80 durante 100 minutos. En ésta fracción, es importante destacar que el tiempo transcurrido desde la preparación de este vial hasta su medida deben de transcurrir un mínimo de 9 horas para conseguir una buena impregnación del RAD Disk por el coctel de centelleo y así conseguir una correcta discriminación alfa/beta evitando posibles desplazamientos del espectro que afectarían a la repetitividad de este método.

#### V. Resultados

#### V.1. Optimización del método

#### V.1.1. Volúmenes de muestra

Se llevó a cabo el estudio del volumen máximo que puede soportar el filtro de extracción en fase sólida RAD Disk. Para ello, se hizo un estudio preliminar filtrando diferentes volúmenes de muestra. Se inició el estudio con 1 L de agua desioniazada acidificada que contenía <sup>226</sup>Ra con una concentración de actividad de 3 Bq/kgLos resultados obtenidos mostraron una retención del radio superior al 95 %. Se llevó a cabo el mismo estudio con un volumen superior, 5 L . Obteniéndose también resultados superiores al 95 %.

#### V.1.2. Eliminación de interferentes

Con el objetivo de eliminar <sup>210</sup>Pb, el principal interferente radioquímico para la determinación simultánea de <sup>226</sup>Ra y <sup>228</sup>Ra mediante centelleo líquido, se realizaron diferentes pruebas de elución con un agente complejante, HCA, descrito en otros estudios **[3]**.

Dicho estudio se llevó a cabo para diferentes concentraciones de HCA y diferentes valores de pH en las cuales las constantes de formación de los correspondientes compuestos de complejación [4] entre el Pb y Ra, y el agente quelante eran las adecuadas.

Para ello se prepararon 4 muestras de un litro de agua desionizada acidificada a pH inferior a 2, que contenían <sup>210</sup>Pb y <sup>226</sup>Ra con concentraciones de actividad de 4 y 5 Bq/kg respectivamente. Dichas muestras fueron eluidas con diferentes soluciones de HCA a diferentes valores de pH. Las soluciones empleadas para estas eluciones fueron las que se muestran en la Tabla 1. Todas estas eluciones se

llevaron a cabo con un volumen total de 20 mL de HCA, recogiendo el eluido en fracciones de 2 mL. Cada una de las fracciones fue recogida en un vial para posteriormente llevar a cabo la medida correspondiente.

En la Tabla 1, se presentan las soluciones de HCA utilizadas.

Solución HCA	Concentración HCA [mol/L]	рН
А	0,05	6,5
В	0,05	8,5
С	0,05	5,75
D	0,01	6,5

Tabla 1. Valores de la concentración de actividad y pH de las soluciones de HCA.

La Figura 1, muestra los porcentajes de elución del <sup>226</sup>Ra y <sup>210</sup>Pb para cada una de las fracciones de 2 mL de eluido recogidas, y para cada una de las soluciones descritas en la Tabla 1.



Figura 1: Elución de <sup>210</sup>Pb con HCA. (A) HCA 0,05 mol/L a pH 6,5. (B) HCA 0,05 mol/L a pH 8,5. (C) HCA 0,05 mol/L a pH 5,75. (D) HCA 0,01 mol/L a pH 6,5.

La solución de HCA en la cual obtenemos una mayor elución de <sup>210</sup>Pb con un menor volumen de agente extractante es la correspondiente a la concentración de 0,05 mol/L a pH de 5,75 (Solución C), por lo tanto éstas serán las condiciones seleccionadas para la elución del <sup>210</sup>Pb.

En la Figura 2, y con las condiciones de elución seleccionadas anteriormente (Solución C) se muestran los espectros correspondientes a la separación de una muestra de agua sintética fortificada con 1 Bq/g de  $^{210} Pb$  y  $^{226} Ra$ 



Figura 2: Espectros correspondientes a la separación de una muestra de agua sintética fortificada con 1Bq/kg de <sup>210</sup>Pb y 1Bq/kg de<sup>226</sup>Ra. A) Fracción eluida con HCA B) Fracción RAD disk.

### V.2. Validación del método

#### V.2.1. Estudio con radionúclidos individualmente

Se llevaron a cabo diferentes estudios con muestras de 1 L de agua sintética acidificada, por triplicado, que contenían los radionúclidos de interés:  $^{226}$ Ra,  $^{228}$ Ra y  $^{210}$ Pb a dos niveles de actividad 0,1 y 1 Bq/kg.

En la Tabla 2, se muestran los valores promedio de los porcentajes de retención total (fracción RAD disk), eluido respecto a lo retenido (fracción HCA) y de la eficiencia de medida para la fracción de Rad disk (<sup>228</sup>Ra y <sup>226</sup>Ra) y para la fracción eluida(<sup>210</sup>Pb)para cada uno de los radionucleidos estudiados.

	Replicados Actividad		Retención total	Fracción HCA	Eficiencia de contage	
		(Bq/kg)	(%)	(%)	(%)	
<sup>226</sup> Do	3	0,1	07.5+2.0	$14 \pm 0.4$	087+37	
ка	3	1	97,3±2,9	1,4 ± 0,4	96,1 ± 3,1	
<sup>228</sup> Ra	3	0,1	07.5.2.0	14.04	20 ± 1,3	
	3	1	97,5±2,9	$1,4 \pm 0,4$		
<sup>210</sup> Pb	3	0,1				
	3	1	88,4±2,7	99,2 ± 1,0	92,6 ± 3,7	

Tabla 2: Promedios de retención en el RAD disk, eluido respecto al total retenido(fracción HCA) y eficiencia de contaje.

#### V.2.2. Estudio con mezclas de radionúclidos

Se llevaron a cabo diferentes estudios con muestras de 1L de agua sintética acidificada, por triplicado, que contenían mezclas de los diferentes radionucleidos objeto de estudio:  $^{226}$ Ra,  $^{228}$ Ra y  $^{210}$ Pb con diferentes niveles de actividad.

En la Tabla 3, se presentan las 8 soluciones preparadas con actividades de cada uno de los radionucleidos y los resultados obtenidos en cada una de las fracciones (fracción HCA, fracción Rad Disk), así como el correspondientes bias.

	Actividad añadida (Bq/kg)		Activid Ra (B	ad medida dDisk q/kg)	Activida H (Bo	d Medida CA µ/kg)	Bi (%	as 6)	_	
Muestra	<sup>226</sup> Ra	<sup>210</sup> Pb	<sup>228</sup> Ra	<sup>226</sup> Ra	<sup>228</sup> Ra	<sup>226</sup> Ra	<sup>210</sup> Pb	<sup>226</sup> Ra	<sup>210</sup> Pb	<sup>228</sup> Ra
M37	1,00	1,36	0,00	1,06	0,03	0,015	1,220	5	-10	
M38	1,00	0,26	0,00	0,96	0,01	0,016	0,250	-4	-5	
M40	0,10	0,13	0,00	0,11	0,02	0,000	0,122	4	-9	
M50	0,10	0,01	0,11	0,09	0,124	0,007	0,017	-13	26	13
M51	0,00	0,12	1,13	0,00	1,17	0,000	0,123		3	4
M52	0,00	0,12	0,12	0,01	0,13	-0,001	0,145		19	1
M53	0,10	0,14	0,12	0,11	0,12	0,002	0,131	8	-3	-6
M58	1,00	0,26	0,12	0,99	0,13	0,009	0,184	-3	-28	10

Tabla 3: Resultados obtenidos para las muestras de agua sintética fortificadas con <sup>210</sup>Pb, <sup>226</sup>Ra y <sup>228</sup>Ra.

Los datos muestran unos buenos resultados en cuanto a la determinación simultánea de los analítos de interés, obteniéndose valores del % de bias inferiores al 15 %, excepto para el  $^{210}$ Pb donde se observa un bias de un valor de -28 %.

#### V.2.3. Parámetros de calidad del método

En la evaluación de los parámetros de calidad del método se ha seguido la sistemática implantada en el Laboratorio de Radiología Ambiental, laboratorio con acreditación ENAC nº LE 520/1117 según la norma UNE EN ISO/IEC 17025 y descrita en el correspondiente procedimiento interno (PGQ/LRA/011, Validació de mètodes d'assaig).

#### Exactitud y precisión

El estudio de la exactitud y precisión del método se ha evaluado a dos niveles de concentración de actividad, cada uno de ellos por triplicado, uno de ellos próximo al límite de detección (0,1 Bq/kg) y el otro a un orden de magnitud superior al límite de detección (1 Bq/kg).

El estudio ha sido llevado a cabo con muestras de agua sintéticas fortificadas con los radionúclidos de interés.

Los resultados de exactitud y precisión obtenidos se muestran en la Tabla 4.

	Exactitu	d (% Bias)	Precisión (% RSD)		
	1 Bq/kg	0,1 Bq/kg	1 Bq/kg	0,1 Bq/kg	
<sup>226</sup> Ra	-2	2	8	4	
<sup>228</sup> Ra	5	-3	6	7	
<sup>210</sup> Pb	-1	1	1	3	

Tabla 4: Valores correspondientes a la exactitud y precisión del método.

Como puede observarse los resultados obtenidos, para ambos parámetros son inferiores al 10% y cumplen con los requisitos de aceptación de resultados descritos en el procedimiento interno citado anteriormente. Los cuales son de un 15 % para aquellos valores de 1 Bq/kg y un 30 % para las concentraciones de actividad de 0,1 Bq/kg Actividad Mínima Detectable, AMD.

Para la determinación de la actividad mínima detectable se prepararon muestras de 1 L de agua sintética fortificadas con mezclas de los radionúclidos de interés. Para estimar las posibles interferencias radioquímicas entre los radionúclidos estudiados, se determinó la AMD de cada uno de ellos utilizando muestras fortificadas en las cuales no estaba presente el radionúclido en cuestión, pero sí los restantes, los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 5.

	AMD (Bq/kg)	
<sup>226</sup> Ra	0,037	_
<sup>228</sup> Ra	0,058	
<sup>210</sup> Pb	0,035	

Tabla 5. Actividad mínima detectable para los radionúclidos estudiados.

#### Incertidumbre

La incertidumbre total (U) asociada a este método se ha calculado a partir de las incertidumbres estándares asociadas a cada una de las etapas del método de ensayo y para cada uno de los radionúclidos estudiados. Se ha calculado para dos niveles de concentración de actividad, uno próximo al valor de la AMD y el otro para un orden de magnitud superior a la AMD.

En la Tabla 6 se muestran los valores de incertidumbre para k= 1 para los diferentes radionúclidos estudiados.

Incertidumbre (U)						
	1 Bq/kg	0,1 Bq/kg				
<sup>226</sup> Ra	3%	4%				
<sup>228</sup> Ra	6%	7%				
<sup>210</sup> Pb	9%	5%				

Tabla 6. Valores de incertidumbre para cada uno de los radionucleidos y niveles de concentración de actividad estudiados.

## VI. Aplicación a muestras naturales

Finalmente, se llevó a cabo la aplicación del método descrito a muestras naturales procedentes de diferentes zonas de España.

En la Tabla 7, se muestran las actividades detectadas con este método para cada uno de los radionucleidos estudiados. Se llevaron a cabo varias filtraciones de muestras naturales tanto subterráneas (M65-A11, M62-A12 y M61-A83) como potables (M64-A84, M65-A13), algunas muestras previamente analizadas disponían de isótopos de <sup>226</sup>Ra (M65-A13 y M61-A83), estos resultados concuerdan con los obtenidos y mostrados en la Tabla 7

Con formato: Sin Resaltar

	<sup>226</sup> Ra (Bq/kg)	<sup>228</sup> Ra (Bq/kg)	<sup>210</sup> Pb (Bq/kg)
M63-A11	0,013	0,000	0,006
M62-A12	0,004	0,007	0,017
M65-A13	0,505	0,019	0,044
M64-A84	0,082	0,022	0,000
M61-A83	0,189	0,045	0,125

Tabla 7: Concentración de actividad de <sup>226</sup>Ra, <sup>228</sup>Ra y <sup>210</sup>Pb en muestras de aguas naturales procedentes de España.

### **VII.** Conclusiones

El método descrito permite la determinación simultánea de <sup>226</sup>Ra y <sup>228</sup>Ra mediante centelleo líquido en muestras de agua potable.

La separación de los isótopos de Ra estudiados del posible interferente, el  $^{210}$ Pb, es superior al 95%.

El hecho de eliminar el <sup>210</sup>Pb de forma selectiva permite además su determinación.

Por lo tanto este método es capaz de determinar simultáneamente tres radionúclidos que pueden estar presentes en aguas potables de una forma sencilla, con muy poca manipulación de la muestra y en un periodo de tiempo inferior a las 10 horas.

Los valores de los parámetros de calidad obtenidos son satisfactorios y cumplen con los requisitos preestablecidos por el laboratorio en su procedimiento interno.

Finalmente, destacar que los valores de la Actividad Mínima Detectable obtenidos, para un volumen de muestra de 1 L y un tiempo de medida de 100 minutos, son superiores a los recomendados por la directiva EURATOM 2013/51. Pero tan solo aumentando el volumen de muestra de 1 litro a 2 litros, los valores de AMD ya cumplen con los indicados en dicha directiva.

## IIX. Bibliografía

[1] Directiva 2013/51/EURATOM DEL CONSEJO(2013). L 296/12, 12-21

[2] Catalán, J.G., 1990. Química del agua. Ed el autor, 2ª ed., Madird, 1990

[3] MÖBIUS, S., et al. Fast survey for key nuclides and group parameters in drinking water. *Proceedings of the Advances in Liquid Scintillation Spectrometry, LSC*, 2005, vol. 2005, p. 149-156.

[4] RINGBOM, Anders; MONTUENGA, Carlos. Formación de complejos en química analítica. Madrid: Alhambra, 1979.

# Metodología analítica rápida para la determinación de emisores alfa y beta mediante centelleo líquido en aguas

## Jordi Fons Castells y Montserrat Llauradó Tarragó

Laboratori de Radiologia Ambiental. Departament d'Enginyeria Química i Química Analítica. Universitat de Barcelona. Martí i Franquès, 1-11 3ª planta, 08028 Barcelona

## I. Resumen

En los controles radiológicos ambientales resulta de gran importancia disponer de métodos rápidos que proporcionen información útil para la toma de decisiones con celeridad. En el marco del proyecto financiado por el CSN "*Metodología analítica rápida para la determinación de emisores alfa y beta mediante centelleo líquido en aguas*" se han adaptado distintas metodologías rápidas para cumplir este objetivo.

En este trabajo, se han estudiado los radionucleidos que contempla la directiva EURATOM 2013/51 [1] en la que se establecen los requisitos para la protección sanitaria de la población con respecto a las sustancias radiactivas en las aguas destinadas al consumo humano. Además de adaptar y optimizar las metodologías apropiadas para la determinación de estos radionucleidos, se ha aplicado la calibración multivariante (PLS) para la determinación de varios emisores alfa y beta a partir de un único espectro de centelleo líquido. Una vez optimizadas las metodologías, y definidos los pretratamientos y procedimientos para la creación de los modelos PLS, se ha definido un protocolo de realización de medidas y creación de modelos. En éste protocolo, se usa información de las técnicas que proporcionan una mayor discriminación, como la espectrometría gamma, para escoger que radionucleidos hay que incluir en la creación de los modelos PLS empleados en la cuantificación por centelleo líquido.

Finalmente, este protocolo se ha aplicado a muestras de agua procedentes de diversos ejercicios de intercomparación internacionales en los que se había participado y obtenidos resultados satisfactorios.

Palabras clave: emisores alfa, emisores beta, calibración multivariante, método rápido, centelleo líquido, agua potable, directiva EURATOM 2013/51

# II. Introducción

Existe un gran interés en la determinación de radionucleidos en muestras que contienen mezclas de estos. El análisis de mezclas de radionucleidos tiene asociados varios inconvenientes, el más importante de los cuales es la

interferencia entre radionucleidos. Para minimizar esta interferencia existen distintas estrategias que en parte solucionan este problema, pero que suele ser aplicables solos a casos concretos. Una de las estrategias usadas es la determinación mediante técnicas con mucha resolución que permitan la discriminación entre radionucleidos y como consecuencia, la determinación de numerosos radionucleidos en una única medida, como puede ser la espectrometría gamma. Sin embargo, la espectrometría gamma solo puede usarse para de determinación de emisores gamma y en algunos casos, a pesar de la alta resolución de la técnica, existen interferencias espectrales, como la que se da entre el <sup>226</sup>Ra y el <sup>235</sup>U. Por otra parte, esta es una técnica con una excelente resolución, pero baja eficiencia, hecho que puede conllevar la necesidad de medidas muy largas para alcanzar límites de detección adecuados. Otras técnicas. que permiten la determinación de diferentes radionucleidos conllevan separaciones radioquímicas, que permiten aislarlos y determinarlos por separado mediante técnicas de medida menos selectivas tales como contador proporcional, espectrometría alfa o espectrometría de centelleo líquido.

# III. Objetivo

El objetivo fundamental del presente estudio es el desarrollo y optimización de metodologías analíticas rápidas junto con técnicas y herramientas de cuantificación (calibración multivariante), que permitan determinar el contenido radiactivo en aguas de una forma rápida, económica y con una reducción de reactivos químicos y de manipulación de la muestra.

# IV. Material y métodos

Para alcanzar el objetivo propuesto se ha trabajado con cuatro métodos distintos aunando la selectividad de la espectrometría gamma con los bajos límites de detección de la espectrometría de centelleo líquido. También se ha añadido un método que permite la extracción de <sup>226</sup>Ra, <sup>228</sup>Ra y <sup>210</sup>Pb en grandes volúmenes de agua, hasta 5 L, de forma rápida. Seguidamente se describen dichos métodos.

## IV.1. Espectrometría gamma de alta resolución

Se introduce una alícuota de la muestra en una geometría calibrada de 500 mL y se mide durante 5 horas en un espectrómetro gamma de alta resolución de germanio de alta pureza CANBERRA BEGe 3830.

## IV.2. Separación mediante Radium RAD disk y medida por centello líquido

En un sistema de filtración al vacio se monta un Radium RAD disk en la posición del filtro de 47 mm. Se acondiciona el RAD disk con 20 mL de HNO<sub>3</sub> 2 mol L<sup>-1</sup> y se filtra 1 L de muestra previamente acidifica con HNO<sub>3</sub>, a un pH inferior a 2. Se eluye el plomo del RAD disk con 7 mL de hidrógeno citrato de amonio (HCA) 0,05 mol L<sup>-1</sup> a pH 5,75. Una fracción de la parte eluida de 5 mL se mezcla con 15 mL de cóctel Optiphase Hisafe III y se mide en un detector de centelleo líquido de muy bajo fondo Wallac QUANTULUS 1220 en la que se determina <sup>210</sup>Pb. Por

otro lado, el RAD disk después de la elución con HCA, se introduce en un vial con 20 mL de Optiphase Hisafe III y se mide pasadas las 8 horas necesarias para que el RAD disk quede totalmente impregnado de cóctel [2].

## IV.3. Concentración y medida por centelleo líquido

Una alíquota de 100 mL de la muestra se evapora a sequedad. El precipitado obtenido se disuelve en 10 mL ácido clorhídrico diluido, a pH 1,5. 8 mL de la muestra así preparada se mezclan con 12 mL de cóctel Ultima Gold AB en un vial de polietileno. En estas condiciones se ha comprobado que el quenching que presentan las muestras es constante. La medida se realiza en un espectrómetro de centelleo líquido de muy bajo fondo Wallac QUANTULUS 1220 en el modo de discriminación alfa/beta con un valor 100 de PSA (Pulse Shape Analyzer). Se controla el quenching mediante el parámetro SQP[E], que para todas las muestras se mantiene en el intervalo  $800 \pm 10$  [3,4].

## IV.4. Medida directa por centelleo líquido

Se mezclan 8 mL de muestra sin tratar, solo filtrada en caso de observarse materia en suspensión, con 12 mL de cóctel Ultima Gold AB en un vial de polietileno. La medida se realiza en un espectrómetro de centelleo líquido en las mismas condiciones que las descritas por el método de concentración.

# IV.5. Calibración multivariante de los métodos basados en la medida por centelleo líquido

Se realizaron 117 análisis por el método directo (13 radionucleidos por triplicado a tres niveles de actividad) y 99 por el de concentración con medida por centelleo líquido, ya que por el método directo <sup>3</sup>H y <sup>14</sup>C no pueden determinarse. Para cada uno de estos análisis se obtuvieron dos espectros, el alfa y el beta. En cada uno de ellos se eliminaron todos los canales en los que en el 95 % de los casos no se detectaban cuentas y se unieron en un mismo vector los valores correspondientes a las cuentas del espectro alfa y del espectro beta. De este modo la información correspondiente a cada medida quedó almacenada en un vector de 1196 posiciones; 825 correspondientes a canales del espectro alfa. Para ambos conjuntos de espectros (método directo y método de concentración) se realizaron un centrado en la media (sustrayendo de cada canal el promedio de cuentas en ese canal para todos los espectros) y un suavizado aplicando el filtro Savitzky-Golay de grado uno con 31 puntos.

Por otro lado se calculó, para ambos métodos, una matriz con las actividades de patrón añadidas. De este modo para cada método se disponía de dos matrices, una con la información de la actividad de cada radionucleido en cada patrón, y la otra con los espectros alfa y beta centrados en la media y suavizados.

Con esta información pueden construirse diferentes modelos PLS seleccionando las filas correspondientes a los radionucleidos que interesen ser estudiados en cada escenario.

## V. Resultados

# V.1. Calibración multivariante con los procedimientos de medida por centelleo líquido

A modo de ejemplo se muestran los resultados de la calibración multivariante obtenidos al construir un modelo PLS que contiene las medidas por el método de concentración y centelleo líquido de <sup>40</sup>K, <sup>60</sup>Co, <sup>90</sup>Sr/<sup>90</sup>Y, <sup>137</sup>Cs, <sup>nat</sup>U y <sup>241</sup>Am [5]. Para comprobar la robustez de este modelo frente a interferentes, con los espectros de los distintos radionucleidos citados, se realizaron todas las combinaciones lineales posibles para crear espectros compuestos, mezcla de varios radionucleidos (muestras mixtas). Estos espectros se cuantificaron con el modelo PLS obtenido para evaluar la interferencia de otros radionucleidos en la determinación de cada uno de los radionucleidos estudiados. En la Figura 1 se muestra la actividad añadida en cada muestra frente a la actividad determinada mediante el modelo PLS. Los valores en negro corresponden a los espectros usados para crear el modelo, mientras que los rojos corresponden a las muestras mixtas. En cuanto a las líneas, la verde es la de pendiente uno, origen de ordenadas cero (donde la actividad determinada es igual a la añadida, mientras que la roja es la regresión lineal de las muestras mixtas (valores en rojo)



Figura 1. Actividad estimada frente actividad añadida para los patrones de calibración y muestras mixtas para <sup>40</sup>K (a), <sup>60</sup>Co (b), <sup>90</sup>Sr/<sup>90</sup>Y (c), <sup>137</sup>Cs (d), <sup>nat</sup>U (e), and <sup>241</sup>Am (f).

Para todos los radionucleidos se obtuvieron valores de  $R^2$  superiores a 0,999 en las regresiones lineales tanto de la validación cruzada (puntos en negro) como de la determinación de los espectros compuestos (puntos rojos).

# V.2. Estrategia para la aplicación de los distintos métodos y creación de modelos PLS

Se observo que la determinación de emisores alfa y beta es correcta cuando se aplican métodos con determinación por centelleo líquido y calibración multivariante, sin embargo éstos se ven muy afectados por la presencia de interferentes. Es por ello que se definió un protocolo jerárquico en la aplicación de las distintas metodologías que permite crear modelos PLS considerando los radionucleidos que pueden encontrarse en la muestra y sin incluir en el modelo, radionucleidos innecesarios. En la Figura 2 se muestra un esquema de dicho protocolo. Para cada método se marca en la parte superior izquierda, el volumen de muestra analizado, en la inferior izquierda el tiempo de preparación de muestra y en la inferior derecha el tiempo de medida.



Figura 2: Esquema del protocolo de aplicación de los distintos métodos y creación de modelos PLS.

Primeramente, se realiza en análisis de los índices de actividad alfa y beta total por el procedimiento de centelleo líquido concentración. En el caso que los valores estén por debajo de 0,1 Bq l<sup>-1</sup> para el índice alfa y 1 Bq l<sup>-1</sup> para el índice beta, se puede asumir, como recomienda la directiva EURATOM 2013/51, que la dosis indicativa debida al agua de consumo no superará los 0,1 mSv año<sup>-1</sup>. En el caso contrario, se realizarán las medidas con los otros tres métodos; de espectrometría gamma de alta resolución, separación mediante Radium RAD disk y medida por centelleo líquido y medida directa por centello líquido. Por espectrometría gamma se podrán evaluar la presencia de 60Co, 134Cs, 137Cs y <sup>241</sup>Am, y cuantificarlos en casos que se encuentren presentes en la muestra. Del mismo modo, se cuantificara <sup>226</sup>Ra, <sup>228</sup>Ra y <sup>210</sup>Pb por el método de separación mediante RAD disk y medida por centello líquido. A partir de estos resultados se construye un modelo PLS con los espectros del método de medida directa por centelleo líquido, que contenga todos los radionucleidos identificados en la muestra mediante las técnicas anteriores más <sup>3</sup>H, <sup>14</sup>C <sup>40</sup>K, <sup>90</sup>Sr/<sup>90</sup>Y, <sup>nat</sup>U y <sup>239+240</sup>Pu. Con este modelo se cuantificarán <sup>3</sup>H y <sup>14</sup>C en el caso que estén presentes en la muestra. También puede que se detecte la presencia de <sup>40</sup>K, <sup>90</sup>Sr/<sup>90</sup>Y, <sup>nat</sup>U y <sup>239+240</sup>Pu, que se cuantificaran con un modelo creado con los espectros del método de concentración y medida por centelleo líquido, que presentan mejores límites de detección. En la Tabla 1 se muestra la técnica por la que se reportará cada uno de los radionucleidos estudiados.

Método	Radionucleidos
Espect. y	<sup>60</sup> Co, <sup>134</sup> Cs, <sup>137</sup> Cs y <sup>241</sup> Am
RAD disk	<sup>226</sup> Ra, <sup>228</sup> Ra y <sup>210</sup> Pb
LSC <sub>dir</sub>	<sup>3</sup> H y <sup>14</sup> C
LSC <sub>conc</sub>	$^{40}$ K, $^{90}$ Sr/ $^{90}$ Y, $^{nat}$ U y $^{239+240}$ Pu

Tabla 1: Lista de radionucleidos estudiados junto a el método usado para cuantificarlos.

## V.3. Validación del método

La muestra 1 del ejercicio de intercomparación IAEA-TEL-2015-03, es una muestra de agua superficial, trazada con radionucleidos artificiales. De esta muestra se sabía que contenía distintos emisores gamma artificiales y <sup>90</sup>Sr. Por este motivo se realizó inicialmente la medida por espectrometría gamma de alta resolución para identificar que emisores gamma contenía la muestra, y para descartar otros. En este análisis se concluyó que la muestra contenía <sup>134</sup>Cs y <sup>137</sup>Cs, mientras que se descartaron otros emisores gamma como <sup>241</sup>Am y <sup>60</sup>Co. A continuación se construyó un modelo PLS con los radionucleidos detectados por espectrometría gamma y <sup>90</sup>Sr. Los resultados obtenidos con ambos métodos se muestran en la Tabla 2. Sombreados en gris se muestran los resultados que se reportaron en el interlaboratorio, para <sup>134</sup>Cs y <sup>137</sup>Cs los obtenidos por espectrometría gamma y para <sup>90</sup>Sr los obtenidos mediante el modelo PLS usando el método de concentración y medida por centello líquido.

	Met. Acreditados		Acreditados LSC conc.(PLS)		Organizador		Análisis estadístico		
	Actividad Bq kg <sup>-1</sup>	Incert. Bq kg <sup>-1</sup>	Actividad Bq kg <sup>-1</sup>	Incert. Bq kg <sup>-1</sup>	Actividad Bq kg <sup>-1</sup>	Incert. Bq kg <sup>-1</sup>	Bias Relativo	SD robusta	z-score
90Sr	27,4	0,9	34,1	3,4	29,6	0,8	7,4 %	3	0,7
<sup>134</sup> Cs	28,5	2,2	31,9	3,2	30,0	0,9	-5,0 %	1,8	0,8
<sup>137</sup> Cs	30,2	2,4	32,9	3,3	30,1	0,9	0,3 %	1	0,1

Tabla 2: Comparación de los resultados obtenidos aplicando la calibración multivariante, con los valores reportados (espectrometría gamma y centelleo líquido con separación mediante precipitaciones sucesivas) y los valores informados por el organizador para la muestra 1 de IAEA-TEL-2015-03.

Todos los resultados reportados fueron aceptados por el organizador y la z-score en todos los casos inferior a 2. Además, tal como se puede observar en la Tabla 2, los resultados para <sup>134</sup>Cs y <sup>137</sup>Cs aplicando la calibración multivariante con el método de concentración y medida por centelleo líquido, se solapan con los informados por el organizador.

## V.4. Aplicación del modelo a muestras naturales. Determinación de <sup>3</sup>H

El método validado se aplicó para la determinación de tritio en aguas naturales recogidas a lo largo de cuatro años. Las muestras seleccionadas proceden de diferentes puntos de muestreo y presentan distintas características químicas y radiologías puesto que se trata de aguas marinas, superficiales, subterráneas y

potables. Estas muestras se analizador mediante el procedimiento acreditado en el laboratorio [6], que se basa en la destilación en medio básico oxidante y la posterior medida por centelleo líquido. Los valores obtenidos con este procedimiento se compararon con lo obtenidos mediante la medida directa por centelleo líquido con calibración multivariante. En el modelo PLS se incluyeron como radionucleidos de calibración <sup>3</sup>H, <sup>14</sup>C y <sup>40</sup>K. En la Tabla 3 se muestran los resultados de tritio obtenidos mediante el procedimiento de destilación y PLS, para las distintas muestras.

	De	estilación <sup>3</sup> H			PLS <sup>3</sup> H		
Código	Actividad Bq kg <sup>-1</sup>	Incert. Bq kg <sup>-1</sup>	LID Bq kg <sup>-1</sup>	Actividad Bq kg <sup>-1</sup>	Incert. Bq kg <sup>-1</sup>	LID Bq kg <sup>-1</sup>	Bias
Mar. 2012	407,5	27,3	1,98	367,3	36,7	3,15	-10%
Mar. 2013	69,1	4,7	1,85	66,6	6,7	3,15	-4%
Sup. 2012	3,07	0,62	1,88	3,55	0,35	3,15	16%
Sup. 2013	< 1,88	-	1,88	< 3,15	-	3,15	-
Sup. 2014	10,10	1,01	2,32	8,90	0,89	3,15	-12%
Sup. 2015	< 1,66	-	1,66	< 3,15	-	3,15	-
Subt. 2012	3,75	0,67	1,97	3,25	0,32	3,15	-13%
Subt. 2013	2,63	0,60	1,85	< 3,15	-	3,15	-
Subt. 2014	4,91	0,80	2,32	3,59	0,36	3,15	-27%
Subt. 2015	< 1,65	-	1,65	< 3,15	-	3,15	-
Pot. 2014	7,85	0,81	1,87	7,85	0,79	3,15	0%
Pot. 2015	6,63	1,49	1,85	6,02	0,60	3,15	-9%

# Tabla 3: Actividad de <sup>3</sup>H en 10 aguas naturales determinada mediante destilación y medida por centelleo líquido y aplicando el modelo PLS junto al bias entre estas dos medidas.

Al comparar los resultados obtenidos por las dos técnicas se observa, que mientras que el LID para el método acreditado se sitúa alrededor de los 2 Bq kg<sup>-1</sup>, para el método directo con calibración PLS, este supera los 3 Bq kg<sup>-1</sup>. Con esto, solo el agua subterránea de 2013 pudo cuantificarse por el método acreditado y se determino por debajo del LID por el método. Para la otras muestras se ha observado un bias entre los dos métodos inferior al 15 %, a excepción de la muestra subterránea de 2014, que presenta un bias cercano al 30 %, debido a que la actividad se encuentra próxima al LID para el método directo con calibración PLS.

Los valores de <sup>40</sup>K se encontraron por debajo del LID (0,35 Bq kg<sup>-1</sup>) en todas las muestra a excepción de las aguas marinas de 2014 y 2015 con valores de  $8,62 \pm 0,86$  Bq kg<sup>-1</sup> y 7,67  $\pm 0,77$  Bq kg<sup>-1</sup>, respectivamente, y del agua subterránea de 2012 (0,44  $\pm 0,04$  Bq kg<sup>-1</sup>). Finalmente, para todas las muestras la actividad de <sup>14</sup>C se encontró por debajo del LID (0,39 Bq kg<sup>-1</sup>).

Los resultados obtenidos permiten a la vez ser utilizados para la validación de dicha de aplicación de modelos PLS para la calibración multivariante ya que se ha llevado a cabo la comparación con la medida de tritio con destilación previa.

## **VI.** Conclusiones

Se ha definido un protocolo para la aplicación de distintos métodos rápidos que permite la determinación de múltiples radionucleidos en muestras de agua. Los métodos usados aúnan la selectividad de la espectrometría gamma y la extracción en fase sólida (RAD disk) con los bajos limites de detección y la posibilidad de determinar emisores alfa y beta del centelleo líquido. Para lograr este fin, se ha utilizado la calibración multivariante mediante la construcción de modelos PLS. Este protocolo se ha aplicado a distintos muestras trazadas, procedentes de ejercicios de intecomparación, para la determinación de <sup>90</sup>Sr y a muestras naturales para la determinación de <sup>3</sup>H y <sup>40</sup>K con resultados satisfactorios. El protocolo permite diseñar modelos PLS específicos para cada caso de estudio, contemplando solo los radionucleidos de interés más representativos de cada escenario, eliminando así las posibles interferencias entre radionucleidos.

## **VII. Agradecimientos**

Los autores de éste trabajo agradecen la financiación recibida por parte del Consejo de Seguridad Nuclear mediante el proyecto de I+D relacionado con la protección radiológica con título "Metodología analítica rápida para la determinación simultanea de emisores alfa y beta mediante centelleo líquido en aguas". Período:2012-2014.

## VIII. Referencias

[1] EURATOM. Directiva 2013/51/EURATOM del consejo de 22 de octubre de 2013 por la que se establecen requisitos para la protección sanitaria de la población con respecto a las sustancias radiactivas en las aguas destinadas al consumo humano.

[2] Fons-Castells J., Vasile M., Loots H., Bruggeman M., Llauradó M., Verrezen F. On the direct measurement of <sup>226</sup>Ra and <sup>228</sup>Ra using 3M Empore<sup>TM</sup> RAD disk by Liquid Scintillation Spectrometry. J Radioanal Nucl Chem 2016; http://dx.doi.org/10.1007/s10967-016-4740-6

[3] Zaptata-García D., Llauradó M., Rauret G. The implications of particle energy and acidic media on gross alpha and gross beta using liquid scintillation. J Environ Radioact (70) 2012, 705-711

[4] Fons J., Zapata-García D., Tent J., Llauradó M. Simultaneous determination of gross alpha, gross beta and <sup>226</sup>Ra in natural water by liquid scintillation counting, J Environ Radioact (125) 2013, 56-60

[5] Fons-Castells, J., Tente-Petrus J., Llauradó M. Simultaneous determination of specific alpha and beta emitters by LSC-PLS in water samples, J Environ Radioact 2016; http://dx.doi.org/10.1016/j.jenvrad.2016.04.035

[6] Acreditación ENAC nº 520/LE 1117 según la norma internacional UNE EN ISO/IEC 17025,

# Validación de la determinación rápida y simultánea de <sup>89</sup>Sr y <sup>90</sup>Sr en suelos mediante centelleo líquido

## Saroa Rozas Guinea y Fernando Legarda Ibáñez

Laboratorio de Medidas de Baja Actividad. Departamento de Ingeniería Nuclear y Mecánica de Fluidos. Universidad del País Vasco/Euskal Herriko Unibertsitatea (UPV/EHU).

Habiendo participado el Laboratorio de Medidas de Baja Actividad (LMBA) en el desarrollo y validación inter-laboratorios de un método rápido para determinar la actividad de <sup>89</sup>Sr y <sup>90</sup>Sr en suelos, realizado en el marco de la IAEA, se presenta en este trabajo un análisis comparativo entre dicho método y el método actualmente en vigor en el LMBA (acreditación ENAC N° 350/ LE560).

Para ello se han analizado los límites de detección, incertidumbres, tiempo y coste económico de cada uno de ellos cuando se mide en similares condiciones en cuanto a cantidades de muestra. Como conclusión preliminar se ha obtenido que es más adecuado en condiciones de emergencia el método de la IAEA y en condiciones de rutina el método en vigor en el LMBA.

Palabras clave: método rápido, estroncio, centelleo líquido.

# I. Introducción

En situaciones de emergencia nuclear y/o de emergencia radiológica es fundamental dar respuesta a la emergencia en el menor tiempo posible. Para ello es necesario obtener datos de carácter radiológico fiables de forma rápida, y por tanto, desarrollar y optimizar procedimientos para la determinación rápida de radionucleidos en diferentes matrices.

En este sentido, en el marco de la IAEA, el grupo ALMERA (Analytical Laboratories for the Measurement of Environmental Radioactivity) propone un procedimiento para la determinación rápida y simultánea de <sup>89</sup>Sr y <sup>90</sup>Sr en suelos mediante centelleo líquido. Para el desarrollo y la validación del procedimiento ALMERA ha nombrado a 5 laboratorios expertos, entre los cuales se encuentra el LMBA de Bilbao. En estos momentos dicha validación se encuentra en la fase de evaluación de resultados.

La determinación de la actividad de <sup>89</sup>Sr y <sup>90</sup>Sr en suelos requiere las siguientes etapas: tratamiento de la muestra, separación radioquímica de Sr y, en su caso, de Y y medida por centelleo líquido o por contador proporcional. La determinación fiable de ambos isótopos en la misma muestra supone un tiempo considerable si se usan métodos que impliquen el uso del contador proporcional. Es por ello que el diseño de un método rápido y eficaz implica la medida por centelleo líquido.

En el método que propone la IAEA, después de la puesta en solución del Sr contenido en la muestra de suelo, éste se ha coprecipitado, tratado y finalmente separado del Y mediante resinas de cromatografía. Por último, la medida se ha realizado en un Quantulus 1220 en dos etapas: midiendo la radiación Cerenkov (durante 2 h), y posteriormente, tras la adición de líquido centelleador, realizando un recuento convencional por centelleo líquido (durante 3 h). De ambas medidas, conocidas las diferentes eficiencias de detección para <sup>89</sup>Sr, <sup>90</sup>Sr e <sup>90</sup>Y, se han determinado las actividades de los isótopos del Sr.

El método actualmente en vigor en el LMBA, acreditado por ENAC (acreditación ENAC N° 350/ LE560) consiste en la separación de Sr mediante resinas de intercambio iónico, una vez éste puesto en solución, y su medida mediante contador proporcional de flujo de gas en dos etapas: al cabo de al menos 15 días desde la fecha de comienzo de crecimiento de <sup>90</sup>Y y después de cierto tiempo desde la primera medida, cada una de ellas durante 1000 min.

Consideración aparte es el tratamiento de la muestra. En el proceso de validación del método de la IAEA dicho tratamiento se ha realizado de tres formas distintas: mediante disolución ácida, en microondas y en vaso abierto, y mediante lixiviación.

En este trabajo se comparan las incertidumbres y los límites de detección alcanzados con ambos métodos en condiciones de emergencia y en condiciones de rutina, así como el tiempo requerido para obtener los resultados y el coste económico.

# **II.** Comparativa entre los procedimientos

Con el propósito de evaluar el método rápido que la IAEA propone, éste se ha comparado en diferentes condiciones con el método en vigor en el LMBA, en lo que a límites de detección, incertidumbres, tiempo y coste económico se refiere.

La comparativa se ha realizado sobre 1 g de suelo calcinado y un set de 5 muestras, proporcionado por la IAEA, con diferentes cocientes de actividades de  ${}^{89}$ Sr/ ${}^{90}$ Sr: 20, 10 y 5; habiendo en el último caso una muestra con actividades altas, otra con actividades bajas y una tercera previamente sometida a 800 °C.

Las actividades de <sup>89</sup>Sr y de <sup>90</sup>Sr, así como los límites de detección y las incertidumbres asociadas, se han estimado según se indica en el documento IAEA/AQ/27 [1] y en el procedimiento del LMBA [2].

## II.1. Actividades de <sup>89</sup>Sr y <sup>90</sup>Sr

Se presentan en la Figura 1 los valores de actividad de <sup>89</sup>Sr y <sup>90</sup>Sr, en Bq g<sup>-1</sup>, obtenidos en cada muestra y en condiciones de emergencia según el método propuesto por la IAEA y el método del LMBA. Así, las medidas según el método de la IAEA se han realizado el mismo día de la separación de Sr y según el

método del LMBA al cabo de 21 días y 28 días desde la fecha de comienzo de crecimiento de  $^{90}$ Y.



Figura 1: Actividades de <sup>89</sup>Sr y <sup>90</sup>Sr, en Bq g<sup>-1</sup>, en condiciones de emergencia con su correspondiente incertidumbre (k = 1).

Tal y como se observa en la Figura 1, ambos métodos proporcionan, en todos los casos, actividades comparables. También se puede apreciar que tanto por microondas como por disolución ácida en vaso abierto las actividades obtenidas son parecidas; sin embargo, mediante lixiviación las actividades son un 4 - 22 % menores, lo cual implica que parte del Sr contenido en la muestra aún queda retenido en ella.

## II.2. Límites de detección

Se presentan en la Figura 2 los límites de detección (LIDs) para <sup>89</sup>Sr y <sup>90</sup>Sr, en Bq g<sup>-1</sup>, obtenidos en cada muestra y en las condiciones de emergencia descritas en el apartado II.1.



Figura 2: Límites de detección (LIDs) para <sup>89</sup>Sr y <sup>90</sup>Sr, en Bq g<sup>-1</sup>, en condiciones de emergencia.

Tal y como se observa en la Figura 2, según el método de la IAEA, los LIDs para el <sup>89</sup>Sr son menores que para el <sup>90</sup>Sr; sin embargo, según el método del LMBA ocurre exactamente lo contrario; los LIDs para el <sup>89</sup>Sr son mayores que para el <sup>90</sup>Sr.

Para el <sup>89</sup>Sr los LIDs del LMBA son mayores que los de la IAEA; pero para el <sup>90</sup>Sr éstos son similares, siendo algo más bajos los correspondientes a la lixiviación. Además, la Figura 2 muestra que según el cociente de actividades de <sup>89</sup>Sr/<sup>90</sup>Sr aumenta, los LIDs del <sup>89</sup>Sr disminuyen y los del <sup>90</sup>Sr aumentan.

En la Figura 3 se presentan los LIDs para <sup>89</sup>Sr y <sup>90</sup>Sr, en Bq g<sup>-1</sup>, obtenidos en la muestra con cociente de actividades de <sup>89</sup>Sr/<sup>90</sup>Sr = 5 y alta actividad, en condiciones de rutina según el método propuesto por la IAEA y el método en vigor en el LMBA en función del instante de la segunda medida. Así, según el primero de estos métodos, la medida por Cerenkov se ha realizado el mismo día de la separación de Sr y la medida por centelleo cierto tiempo después; según el método del LMBA, en cambio, al cabo de al menos 15 días desde la fecha de comienzo de crecimiento de <sup>90</sup>Y y cierto tiempo después.



Figura 3: Límites de detección (LIDs) para <sup>89</sup>Sr y <sup>90</sup>Sr, en Bq g<sup>-1</sup>, en condiciones de rutina.

En el eje de abscisas, "Días trascurridos" se refiere a los días transcurridos entre la fecha de separación Sr/Y y la segunda medida.

En esta Figura 3, se puede apreciar cómo transcurridos 3 meses desde la primera medida por contador proporcional (transcurridos 112 días), según el método del LMBA, el LID del <sup>89</sup>Sr disminuye un 90 % y el del <sup>90</sup>Sr un 95 %; sin embargo, según el método de la IAEA, el LID del <sup>89</sup>Sr aumenta muy ligeramente (es prácticamente constante) y el del <sup>90</sup>Sr se reduce un 90 %.

Así, considerando la masa de suelo habitual en este tipo de análisis en el LMBA (30 g), el LMBA con su método cumple el LID recomendado por el Consejo de Seguridad Nuclear (CSN) para el <sup>90</sup>Sr (0,001 Bq g<sup>-1</sup>) [3]; no así con el método de la IAEA, que con la misma cantidad de suelo alcanza valores de 0,002 Bq g<sup>-1</sup>.

### **II.3.** Incertidumbres

Se presentan en la Figura 4 las incertidumbres relativas ( $u_r$ ), k = 1, para <sup>89</sup>Sr y <sup>90</sup>Sr, en %, obtenidos en cada muestra y en las condiciones de emergencia descritas en el apartado II.1.



Figura 4: Incertidumbres relativas ( $u_r$ ), k = 1, para <sup>89</sup>Sr y <sup>90</sup>Sr, en %, en condiciones de emergencia.

Tal y como se muestra en la Figura 4, las incertidumbres para el <sup>89</sup>Sr son menores que las incertidumbres para el <sup>90</sup>Sr. Para el <sup>89</sup>Sr la incertidumbre del LMBA es 2 veces mayor que la de la IAEA; sin embargo, para el <sup>90</sup>Sr la incertidumbre del LMBA es tan solo un 30 % mayor que la de la IAEA.

En la Figura 5 se presentan las incertidumbres relativas (u<sub>r</sub>), k = 1, para <sup>89</sup>Sr y <sup>90</sup>Sr, en %, obtenidos en la muestra con cociente de actividades de <sup>89</sup>Sr/<sup>90</sup>Sr 5 y alta actividad, en las condiciones de rutina descritas en el apartado II.2.



Figura 5: Incertidumbres relativas (u<sub>r</sub>), k = 1, para  $^{89}$ Sr y  $^{90}$ Sr, en %, en condiciones de rutina.

Al espaciar las medidas en ambos métodos, según el método de la IAEA, la  $u_r$  del <sup>89</sup>Sr permanece prácticamente constante y la del <sup>90</sup>Sr disminuye un 85 %, tal y como se observa en la Figura 5; según el método del LMBA, en cambio, las incertidumbres tanto para el <sup>90</sup>Sr como para el <sup>89</sup>Sr se reducen: 75 % y 90 %, respectivamente.

Ahora bien, transcurridos 3 meses desde la primera medida por contador proporcional (transcurridos 112 días), las incertidumbres del <sup>89</sup>Sr y del <sup>90</sup>Sr del LMBA son similares a las de la IAEA.

## II.4. Tiempo

En lo que al tiempo requerido por estos procedimientos se refiere, se presenta la Tabla 1, donde se comparan los tiempos de las etapas de tratamiento de muestra, separación de Sr y medida en cada procedimiento.

Microondas	Lixiviación	Disolución ácida	Procedimiento del LMBA
Tratamiento: 1 d	Tratamiento: 1 d	Tratamiento: 2 d	Tratamiento: 2 d
	Separación: 2 d		Separación: 2 d
Medida: • Control diario: 2 • Calibración: 13 f • Muestra: inmed	Medida: • Control diario: 4 min • Calibraciones: 20 h • Muestra: después de 15 dias, 33 h 20 min		
Blanco: 5 h	• Fondos: 133 h 20 min		

Tabla 2: Tiempo requerido por los procedimientos de la IAEA y del LMBA.

De la Tabla 1 se desprende que es la medida la etapa que condiciona la rapidez de estos métodos ya que el tratamiento de la muestra y la separación de Sr requieren tiempos parecidos en ambos métodos. En la medida el procedimiento de la IAEA es considerablemente más rápido puesto que requiere tan solo unas horas, mientras que el procedimiento del LMBA requiere días.

## II.5. Coste económico

En lo referido al coste económico de estos procedimientos, se presenta la Tabla 2, donde se comparan los precios de los reactivos, las resinas usadas, los materiales y los equipos por análisis en cada procedimiento.

Procedimiento de la IAEA	Procedimiento del LMBA
• Reactivos: 5 - 30 €	• Reactivos: 6 €
Resinas de Eichrom: 30 €/análisis	• Resinas Dowex: 22 €/anālisis
• Viales de vidrio: 3 €/u	• Planchetas de acero inoxidable: 2 €/u
<ul> <li>Líquido centelleador: 1 €/vial</li> </ul>	• Gas PR: 5 €/análisis
• Quantulus: 35 €/análisis	Contador proporcional: 25 €/análisis
TOTAL: 100 €, aprox.	TOTAL: 60 €, aprox.

Tabla 2: Coste económico de los procedimientos de la IAEA y del LMBA.

Tal y como se observa en la Tabla 2, el procedimiento de la IAEA es un 40 % más caro que el del LMBA. Ahora bien, en el caso de la IAEA, dependiendo del tratamiento que se haga a la muestra, el coste de los reactivos se puede reducir de 30 a 5 €, y así el coste total se reduciría un 25 %, siendo de esta manera el análisis según el método de la IAEA tan solo 15 € más caro que el análisis según el método en vigor en el LMBA.

## **III.** Conclusiones

Habiendo evaluado el método rápido propuesto por la IAEA, por comparación en condiciones de emergencia y de rutina con el método en vigor en el LMBA, en lo que a límites de detección e incertidumbres se refiere, puede concluirse que en condiciones de emergencia el mejor método es el de la IAEA, mientras que en condiciones de rutina el mejor método es el del LMBA.

Considerando el tiempo necesario para la realización del análisis y su coste económico, hay que decir que el método de la IAEA requiere menos tiempo, pero resulta más caro que el método del LMBA.

Tal y como se observa en la Tabla 3, donde a modo resumen se presentan las principales debilidades y fortalezas de cada método, el método en vigor en el LMBA requiere al menos 15 días de espera para la primera medida, lo cual lo hace inadecuado para situaciones de emergencia. Por otro lado, el método rápido propuesto por la IAEA, aun espaciando las medidas por Cerenkov y por centelleo líquido algo más de 3 meses, no cumple el LID de 0,001 Bq g<sup>-1</sup> requerido por el Consejo de Seguridad Nuclear (CSN) [3], lo cual lo hace menos atractivo desde el punto de vista de análisis ambientales rutinarios.

	Método de la IAEA	Método del LMBA
Debilidades	<ul> <li>Se considera que hay equilibrio <sup>90</sup>Sr/<sup>90</sup>Y en el suelo a analizar</li> <li>No cumple el LID recomendado</li> </ul>	• Se esperan al menos 15 dias al equilibrio <sup>90</sup> Sr/ <sup>90</sup> Y para realizar la primera medida
Fortalezas	<ul> <li>Es rápido</li> <li>No se necesitan grandes volúmenes de reactivos</li> </ul>	• Cumple el LID recomendado en condiciones distintas a las de emergencia

Tabla 3: Principales debilidades y fortalezas de los métodos de la IAEA y del LMBA.

# **IV.** Referencias

[1] IAEA (International Atomic Energy Agency). IAEA/AQ/27 – Rapid Simultaneous Determination of <sup>89</sup>Sr and <sup>90</sup>Sr in Milk: A Procedure Using Cerenkov and Scintillation Counting. IAEA. Vienna (Austria). 2013.

[2] M. Herranz, R. Idoeta, F. Legarda. Analysis of uncertainties and detection limits for the double measurement method of <sup>90</sup>Sr and <sup>89</sup>Sr. Radiation Measurements 2011; 46(8): 680-686.

[3] CSN (Consejo de Seguridad Nuclear). Guía de Seguridad nº 4.1: Diseño y desarrollo del Programa de Vigilancia Radiológica Ambiental para centrales nucleares. CSN. Barcelona. 1993.
# Experimentos de lixiviación de elementos transuránidos con partículas calientes

#### José Antonio Galván Moreno

Departamento Física Aplicada II, Universidad de Sevilla Supervisor: Dr. Guillermo Manjón

Asociada a diferentes eventos nucleares (pruebas de armamento nuclear, accidentes de centrales nucleares, vertidos de plantas de reprocesamiento, etc) parte de la contaminación radioactiva antropogénica existente en algunas zonas de nuestro planeta se encuentra en forma de partículas, generalmente micrométricas, y con un alto contenido radiactivo. Estas partículas, denominadas partículas calientes, presentan un comportamiento radioecológico muy diferente a la contaminación antropogénica mayoritariamente diseminada en forma de aerosoles, pues en muchos casos suelen ser muy refractarias lo que inhibe la posible transferencia de los radionúclidos que contienen a diversos compartimentos de la naturaleza(o al cuerpo humano si las partículas se incorporan a éste).

Es interesante por lo tanto conocer, por ejemplo, el grado de posible lixiviación que pueden experimentar dichas partículas micrométricas si fueran ingeridas de forma inadvertida. Dependiendo del grado de lixiviación, la incorporación al cuerpo humano y la dosis recibida será diferente, pudiendo ocurrir incluso que si las partículas son muy refractarias y la lixiviación mínima, la partícula pueda ser eliminada con las heces en un relativamente corto intervalo de tiempo prácticamente intacta

Por ese motivo y con el fin de comprobar el grado de lixiviación de partículas caliente de diverso origen vía ingestión hemos realizado una serie de experimentos de laboratorio sometiendo a las partículas seleccionadas a una solución de HCl 0,16 M. Este medio ácido simula la acidez y comportamiento de los jugos gástricos. Estos ataquesácidos han sido aplicados durante diferentes intervalos de tiempo, para ver la influencia de este parámetro.

En este trabajo nos centramos fundamentalmente en partículas calientes que presenten en su composición un contenido apreciable de elementos transuránidos. Presentaremos pues los resultados obtenidos en los experimentos de lixiviación para <sup>239+240</sup>Pu, <sup>238</sup>Pu y <sup>241</sup>Am, aplicando para ello la técnica de espectrometría alfa de alta resolución.

### <sup>210</sup>Po EN EL TABACO Y CONTRIBUCIÓN A LA DOSIS POR INHALACIÓN

### Inmaculada Díaz Francés (1)

(1) Universidad de Sevilla

(2) Centro Nacional de Aceleradores

Supervisor: Rafael García-Tenorio García-Balmaseda<sup>(1,2)</sup>

El <sup>210</sup>Po en uno de los radionucleidos más tóxicos, no sólo por su alta actividad específica (144 GBq/mg), sino también por su emisión LET de alta energía ( $E_{\alpha}$ =5,3 MeV) y su bioacumulación en el cuerpo humano. Una cantidad de 0,05 g incorporada al cuerpo humano es considerada una dosis mortal.

La contribución estimada de <sup>210</sup>Po a la dosis total de fondo es de 120  $\mu$ Sv/año según informes de la UNSCEAR 2000, lo que supone un 5% del total estimado en cuanto a promedio global para los seres humanos.

La mayor parte del polonio entra al cuerpo por ingestión, aunque, dado que en el aire también se presentan concentraciones nada despreciables del mismo, no ha de desestimarse otra vía de entrada, la inhalación. En definitiva, a pesar de que numerosos trabajos centrados en el <sup>210</sup>Po que entra a través de la vía digestiva, no hay que restar importancia al que se incorpora por la vía respiratoria. El polonio que entra a través de dicha vía, se incorpora directamente a la sangre en un alto porcentaje, sólo un resto que queda atrapado en las células mucociliares lo incorporará a la vía digestiva.

La incorporación de <sup>210</sup>Po por inhalación puede ser particularmente elevada en el grupo de fumadores, por la presencia en el tabaco de este radionúclido y su conocida alta volatilización que hace que pueda formar parte del humo inhalado. Por ese motivo, se han analizado distintos tipos de tabaco (cigarros, puros, tabaco de pipa y masticable) y se han llevado a cabo distintas pruebas con la finalidad de ver la concentración de <sup>210</sup>Po tanto en el tabaco como tal (la hierba), así como en un filtro por el que vamos a hacer pasar el humo que inhalaría una persona fumadora.

Para la medida de concentraciones de actividad de <sup>210</sup>Po en dichas muestras se ha empleado la técnica de espectrometría alfa, para la cual es necesaria la aplicación de un proceso radioquímico. Dicho procedimiento se encuentra validado en nuestro laboratorio y se fundamenta en el uso de horno microondas y la técnica de extracción líquido-líquido. Una vez aislado el polonio de la matriz en la que originalmente se encuentra, se procede a la preparación de las fuentes de medida mediante autodeposición en planchetas de cobre.

Se han analizado diversas muestras, encontrado altas concentraciones y resultados comparables a los encontrados en la bibliografía. Se observa también que en función del tipo de tabaco analizado las dosis asociadas a su consumo pueden ser muy diferentes. Si estas dosis efectivas de <sup>210</sup>Po debido al consumo de distintos tipos de tabaco, son comparadas con la dosis de dicho radionucleido asociadas a la ingesta de alimentos <sup>210</sup>Po presentes en la dieta, podemos indicar que pueden suponer que una persona fumadora incremente su dosis efectiva debida al <sup>210</sup>Po entre un 3 y un 24% (Para el cálculo de la dosis efectiva debido a la inhalación de este radionucleido, se ha asumido el consumo de una cajetilla diaria que suele contener 20 unidades y el coeficiente empleado presenta un valor de  $4,3 \times 10^{-6}$ Sv/Bq).

Por otra parte, se ha concluido también que para una evaluación dosimétrica lo más realista posible se ha de analizar no la hierba constituyente del tabaco, sino la parte del mismo que pasaría a ser inhalada por el consumidor.

Palabras clave: <sup>210</sup>Po, tabaco, dosis



15-17 de junio de 2016 SITGES (Barcelona)

# Caracterización radiológica de los materiales filtrantes y subproductos de una planta potabilizadora metropolitana

Investigador Joven: Dani Mulas Tel.: (+34) 93-401-1709 E-Mail: dani.mulas@upc.edu

#### Estudiante de doctorado

**Programa**: Ingeniería nuclear y de las radiaciones ionizantes Universitat Politècnica de Catalunya (UPC) Institut de Tècniques Energètiques (INTE) Laboratori d'Anàlisi de Radioactivitat (LARA)





UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE CATALUNYA BARCELONATECH Institut de Tècniques Energètiques





15-17 de junio de 2016 SITGES (Barcelona)

# Índice

- 1. Introducción y objetivos
- 2. Tratamiento y muestreo
- 3. Pretratamiento de muestras y metodología de detección
- 4. Resultados
  - 4.1. Subproductos: Fangos y Salmuera
  - 4.2. Materiales filtrantes: -Arenas

-Carbones Activos Granulados (CAGs)

- 5. Evaluación radiológica de los materiales
- 6. Conclusiones
- 7. Bibliografía

## 1. Introducción y objetivos

X JORNADAS SOBRE LA CALIDAD EN EL CONTROL DE LA RADIACTIVIDAD A M B I E N T A L

15-17 de junio de 2016 SITGES (Barcelona)

-Es habitual que para cumplir con los requisitos de calidad del agua sea necesaria una Estación de Tratamiento de Agua Potable (ETAP)
-Pueden acumularse radionúclidos en subproductos y materiales filtrantes



### **ETAP-Sant Joan Despí**

2007-2014: **74-100 Hm<sup>3</sup>·a**<sup>-1</sup> 30-40% del agua potable de la Área Metropolitana de Barcelona (3.200.000 hab.)

-Río Llobregat (80%)
-Acuífero sedimentario de la Vall Baixa(20%)
Río ≈ Acuífero (IMPRESS 2004)

# 1. Introducción y objetivos



15-17 de junio de 2016 SITGES (Barcelona)

### Características radiológicas del agua

Camacho et al. (2010) Montaña et al. (2013) -Actividad Alfa total  $\approx$  <sup>nat</sup>U= 0.065 - 0.093 Bq·L<sup>-1</sup> -Actividad Beta total  $\approx$  <sup>40</sup>K= 1.2 - 0.8 Bq·L<sup>-1</sup>



### Estado del arte

**Fangos**: radionúclidos naturales de las cadenas del <sup>238</sup>U, <sup>235</sup>U y <sup>232</sup>Th y también <sup>40</sup>K y <sup>7</sup>Be a la vez que artificiales como <sup>60</sup>Co, <sup>90</sup>Sr, <sup>137</sup>Cs o <sup>239/240</sup>Pu

Otros subproductos: no existen tantos estudios previos como en fangos

1. Introducción y objetivos



### **OBJETIVOS**

1) Caracterizar las concentraciones de <sup>238</sup>U, <sup>226</sup>Ra, <sup>210</sup>Pb, <sup>228</sup>Ra, <sup>228</sup>Th, <sup>40</sup>K, <sup>7</sup>Be y <sup>137</sup>Cs en fangos, salmuera, arenas y CAGs de la ETAP-SJD

2) Evaluar el riesgo radiológico de los materiales sólidos analizados como residuo NORM o material de construcción





Inc. Rel.(k=2) = 10 - 30 %

\*Determinaciones dentro del alcance acreditado del laboratorio(ISO/IEC 17025:2005)



15-17 de junio de 2016 SITGES (Barcelona)

# 4. Resultados

### 4.1 Subproductos: Fangos





# 4.1 Subproductos: Salmuera

15-17 de junio de 2016 SITGES (Barcelona)

40

Bq∙L⁻¹		
	<b>Salmue</b> MÍN.	e <b>ra</b> (n=3) MÁX.
<sup>40</sup> K	6 ·	- 7
Resto	<0.5	- < 6



# 4.2 Materiales filtrantes: Arenas

IX JORNADAS SOBRE LA CALIDAD EN EL CONTROL DE LA RADIACTIVIDAD A M B I E N T A L

15-17 de junio de 2016 SITGES (Barcelona)

Bq∙Kg⁻¹ en	peso seco
------------	-----------

	Arena virgen	Arena MÍN	<b>a (n=3)</b> MÁX.
Serie <sup>238</sup> U			
<sup>238</sup> U	10 ± 5	11 -	15
<sup>226</sup> Ra	$9.6\pm0.7$	8 -	10
<sup>210</sup> Pb	<10	<11 -	15
Serie <sup>232</sup> Th			
<sup>228</sup> Ra	5 ± 1	5 -	12
<sup>228</sup> Th	$6.3\pm0.5$	7 -	14
<sup>7</sup> Be	<4.5		< 11
<sup>40</sup> K	12 ± 5	20 -	766
<sup>137</sup> Cs	<0.3		< 0.7



Actividad específica más alta que en la arena virgen en 2 de 3 cuantificaciones

Inc. Rel.(k=2)







# 5. Evaluación radiológica de los materiales analizados

IS-33 (CSN)

*European Comission Radiation Protection 122 (RP 122) part II*  Euratom 2013/59

European Comission Radiation Protection 112 (RP 112)

# **Residuo NORM**

Material de construcción

Ín	dice de Exención NORM $\sum_{i=1}^{n} \frac{Ci}{CLi} \le 1.0$	Índice de concentración de actividad I=(C <sup>226</sup> Ra/300)+(C <sup>228</sup> Ra/200)+(C <sup>40</sup> K/3000) ≤ 1.0							
	Valor	Dosis (mSv·a⁻¹)	Valor	Dosis (r	nSv∙a⁻¹)				
	MINMAX	<0.3	MINMAX	<0.3	<1.0				
Fangos	0.3 - 0.5	100%	0.4 - 0.5	80%	100%				
Arenas	0.1 - 0.2	100%	0.1 - 0.3	100%	-				
CAGs	0.2 - 0.5	100%	<0.1 - 0.2	100%	-				



15-17 de junio de 2016 SITGES (Barcelona)

### 6. Conclusiones

**1) Cuantificación** superior a la AMD en subproductos de: Fangos: <sup>238</sup>U, <sup>226</sup>Ra, <sup>210</sup>Pb, <sup>228</sup>Ra, <sup>228</sup>Th, <sup>7</sup>Be, <sup>40</sup>K, <sup>137</sup>Cs Salmuera: <sup>40</sup>K

**2) Acumulación** en materiales filtrantes de: Arenas: <sup>40</sup>K, <sup>228</sup>Ra y <sup>228</sup>Th CAGs: <sup>238</sup>U, <sup>226</sup>Ra, <sup>228</sup>Th, <sup>228</sup>Ra

**3)** Correlación entre el <sup>238</sup>U, <sup>226</sup>Ra, <sup>228</sup>Th y el Índice de Iodo en CAGs

4) Los materiales sólidos analizados quedan exentos de consideraciones desde el punto de vista de la protección radiológica:

- Residuo NORM
- Material de construcción



15-17 de junio de 2016 SITGES (Barcelona)

# ¡ Gracias por tu atención !

¿ Preguntas ?

7. Bibliografía



15-17 de junio de 2016 SITGES (Barcelona)

**1**- Agència Catalana de l'Aigua. Fitxes de Caracterització inicial, pressions i Impactes de les Masses d'Aigua Subterrànies, IMPRESS. 2004.

**2**- Camacho A, Devesa R, Vallés I, Serrano I, Soler J, Blázquez S, et al. Distribution of uranium isotopes in surface water of the Llobregat river basin (Northeast Spain). J. Environ. Radioact. 2010; 101(12):1048–54.

**3**- European Commission, Radiation Protection 112. Radiological Protection Principles Concerning the Natural Radioactivity of Building Materials. 1999. ISBN 92-828-8376-0.

**4**- European Commission, Radiation Protection 122 part II. Application of the Concepts of Exemption and Clearance to Natural Radiation Sources. 2001. ISBN 92-894-3315-9.

**5**- Fonollosa E, Nieto A, Peñalver A, Aguilar C, Borrull F. Presence of radionuclides in sludge from conventional drinking water treatment plants. A review. J Environ Radioact 2010; 141(C): 24–31.

6- Kleinschmidt R, Akber A. Naturally occurring radionuclides in materials derived from urban water treatment plants in southeast Queensland, Australia. J Environ Radioact 2008; 99: 607–620
7- Montaña M, Camacho A, Serrano I, Devesa R, Matia L, Vallés I. Removal of radionuclides in drinking water by membrane treatment using ultrafiltration, reverse osmosis and electrodialysis reversal. J Environ Radioact 2013; 125: 86–92.

# Isótopos de U y <sup>226</sup>Ra como trazadores de procesos hidrogeoquímicos en acuíferos kársticos de áreas áridas.

José Luis Guerrero Márquez<sup>(1)</sup>, Juan Pedro Bolívar Raya

(1) Departamento de Física Aplicada, Universidad de Huelva, 21071 Huelva, España.

*Palabras clave:* áreas áridas, acuífero kárstico, isótopos de uranio, <sup>226</sup>Ra, desequilibrio radiactivo.

### I. Resumen

La Sierra de Gádor es un sistema acuífero kárstico localizado en el sureste de España. En este medio árido, existe una gran dependencia del agua subterránea, tanto para consumo humano como para la agricultura intensiva.

El objetivo de este trabajo ha sido estudiar los niveles y el comportamiento de los isótopos de U y <sup>226</sup>Ra, con objeto de profundizar en el conocimiento de los procesos hidrogeoquímicos que se producen en este sistema acuífero. Para el estudio, se tomaron 28 muestras de aguas subterráneas y 7 de aguas superficiales, y se determinó la concentración de actividad de los isótopos naturales de U y <sup>226</sup>Ra mediante espectrometría alfa.

La concentración de actividad de <sup>238</sup>U presenta una gran variación desde aproximadamente 1.1 hasta 65 mBq L<sup>-1</sup>. La modelización realizada mediante el código PHREEQC indicó que el uranio disuelto se encuentra principalmente formando complejos de carbonato de uranilo. Los cocientes de actividad <sup>234</sup>U/<sup>238</sup>U fueron mayores que la unidad para todas las muestras, siendo mayores en las aguas subterráneas que en las superficiales.

El <sup>226</sup>Ra presenta un amplio rango de actividad desde 0.8 hasta en torno a  $4 \cdot 10^2$  mBq L<sup>-1</sup> en el área termal de Alhama. La mayoría de muestras presentan cocientes de actividad <sup>226</sup>Ra/<sup>234</sup>U inferiores a la unidad, resultado de la mayor movilidad del U que del Ra en el sistema acuífero.

La concentración de actividad de los isótopos de U está fuertemente correlacionada con la disolución de sulfatos (principalmente yeso). El <sup>226</sup>Ra muestra un comportamiento más complejo, presentando una fuerte correlación con la salinidad. Las muestras más salinas presentan los menores cocientes <sup>234</sup>U/<sup>238</sup>U, probablemente debido a que mayores tasas de disolución de la roca almacén reducen los procesos de fraccionamiento isotópico del U, y mayores cocientes <sup>226</sup>Ra/<sup>234</sup>U, ya que el Ra tiene comparativamente mayor movilidad que el U en condiciones salinas.

### II. Introducción

La Sierra de Gádor es un macrosistema kárstico con una compleja geometría, localizado en el sureste de España, en la provincia de Almeria. En este medio árido, las principales actividades económicas, agricultura y turismo, están soportadas por los recursos hídricos del sistema acuífero de la Sierra de Gádor [1].

Debido a la interacción agua-roca, tanto en aguas subterráneas como superficiales, aparecen desequilibrios significativos entre los distintos radionucleidos naturales de una misma serie radiactiva [2]. La concentración de actividad de <sup>234</sup>U es generalmente mayor que la de <sup>238</sup>U en la fase disuelta, generando un cociente de actividad <sup>234</sup>U/<sup>238</sup>U > 1 [3]. Este fraccionamiento isotópico se debe principalmente a dos mecanismos relacionados: la lixiviación preferencial debido a la inestabilidad en la red cristalina producida por la emisión alfa del <sup>238</sup>U, y el retroceso de núcleos de <sup>234</sup>Th debido a la desintegración alfa del <sup>238</sup>U, que pasan a la fase disuelta y generan <sup>234</sup>U en exceso [2, 4]

En medios naturales, bajo condiciones reductoras el uranio aparece como U(IV), que tiende a precipitar por lo que su concentración en el agua es muy baja y en condiciones oxidantes como U(VI), en forma de iones uranilo  $UO_2^{2^+}$  solubles.

El radio forma cationes divalentes de Ra(II) en medio naturales y, en contraste con el U, es poco móvil bajo condiciones oxidantes por lo que aparece en mayor concentración en aguas subterráneas reductoras [5].

Teniendo en cuenta lo anterior, el principal objetivo de este trabajo ha sido estudiar el comportamiento de los isótopos naturales de U y <sup>226</sup>Ra en el sistema acuífero de Sierra de Gádor, para mejorar el conocimiento de los factores y procesos que regulan la composición de las aguas.

### III. Área de estudio

La Sierra de Gádor, situada en la provincia de Almería, tiene un área cercana a los 700 Km<sup>2</sup>, y queda delimitada al norte y al este por el valle del Río Andarax, al oeste por el Río Adra y al sur por el Campo de Dalías (Figura 1).

Desde un punto de vista geológico, este sistema acuífero está constituido por calizas y dolomías (carbonato cálcico y cálcico-magnésico, respectivamente), triásicas con intercalaciones de calcoesquistos (silicato de calcio y magnesio), y yesos (sulfato de calcio). Los materiales carbonatados reposan sobre una base impermeable de filitas (roca metamórfica de grado bajo) y pueden alcanzar espesores de hasta 1000 m. Los carbonatos se encuentran fracturados y karstificados, por lo que presentan una elevada permeabilidad. El acuífero presenta una compleja geometría, consecuencia de la intensa compresión tectónica alpina que afectó a la región, lo que origina flujos profundos, probablemente relacionados con la existencia de anomalías termales [1].



Figura 1. Esquema hidrogeológico del área de estudio y localización de puntos de muestreo. 1: calizas y dolomías, 2: micasquistos y filitas, 3: calcarenitas; 4: conglomerados, areniscas y limos, 5: margas y limos, 6: divisoria hidrográfica.

Este sistema acuífero es explotado actualmente para regar más de  $2,0\cdot10^4$  ha de invernaderos, localizados en el Campo de Dalías, el cual está hidráulicamente conectado con la Sierra de Gádor. Además, abastece de agua potable a más de  $2,0\cdot10^5$  personas, aunque se puede duplicar este número en los meses de verano [1]. Los ríos Adra y Andarax son también alimentados por las aguas subterráneas en algunos sectores.

El clima semiárido que presenta esta área se debe a la combinación de escasas precipitaciones (400 mm para la vertiente sur), elevada insolación (en torno a 2900 h año<sup>-1</sup>), variabilidad interanual de las precipitaciones (22 - 35 %) y elevada evaporación potencial [6]. La temperatura media anual es de unos 18 °C.

La intensa explotación a la que ha sido sometida la Sierra de Gádor, excediendo la recarga media anual, ha producido descensos en los niveles piezométricos, deterioro en la calidad de las aguas e intrusión marina en algunos sectores [7].

### IV. Materiales y métodos

En junio de 2012 se seleccionaron 35 puntos de muestreo distribuidos por toda el área de estudio: 28 puntos de aguas subterráneas (manantiales y sondeos) y 7 de aguas superficiales (5 del Río Andarax y 2 del Río Adra) (Figura 1).

Los principales parámetros físico-químicos (pH, potencial redox [Eh], temperatura [T] y conductividad eléctrica [CE]), y la concentración de bicarbonatos ( $HCO_3^{-}$ ) se determinaron *in situ*.

En cada punto se tomaron tres muestras y se almacenaron en botellas de polietileno. Dos muestras de 100 mL para el análisis de cationes y aniones, que se filtraron in situ, y se almacenaron a 4 °C. Una tercera muestra de 6 L fue recogida en cada punto para el análisis de radionucleidos naturales, que fueron filtradas y acidificadas con HNO<sub>3</sub> suprapuro a pH = 1 - 1,5.

La composición de las aguas, elementos mayoritarios y minoritarios, se determinó mediante ICP-OES/ICP-MS en el laboratorio ACME (Vancouver, Canadá). La concentración de actividad de los radionucleidos naturales estudiados fue determinada mediante espectrometría alfa, siguiendo el procedimiento radioquímico secuencial con tributilfosfato (TBP), combinado con resinas de intercambio aniónico [8,9].

Para la realización del análisis de componentes principales (ACP) se empleó el software XLSTAT (versión 2015), mientras que para para la modelización hidrogeoquímica de la especiación de uranio y los índices de saturación (IS) se aplicó el código PHREEQC, versión 3 [10].

### V. Resultados y discusión

### V.1. Hidroquímica

En la Tabla 1 se recoge un resumen estadístico de los parámetros fisicoquímicos medidos y los iones de interés estudiados. La carga iónica ha sido omitida en las tablas y figuras por simplicidad. Los valores de pH son alcalinos en todas las muestras, con un valor medio de  $8,0 \pm 0,1$ , debido a la disolución de carbonatos. La incertidumbre se expresa como la desviación estándar de la media, calculada como  $\sigma/N^{1/2}$ , siendo N el número total de datos. El potencial redox, corregido para obtener el potencial relativo al electrodo de hidrógeno, es positivo en todos los casos, oscilando entre 374 y 557 mV; este hecho indica la existencia de condiciones oxidantes en las aguas y favorece la presencia de especies químicas oxidadas.

El análisis de la temperatura pone de manifiesto las anomalías termales positivas que existen en la zona de estudio y que afectan a la mayoría de sondeos, con temperaturas superiores a 22 °C. Destaca el área de Alhama donde se han tomado muestras termales que alcanzan los 30 °C. La conductividad eléctrica, indicativa de la salinidad de las aguas, presenta una gran dispersión de valores con una media de  $697 \pm 91 \ \mu\text{S cm}^{-1}$ .

En cuanto a los iones disueltos, destaca la existencia de elevados valores extremos, resultando valores medios muy superiores a los de la mediana (Tabla 1). Considerando los valores de la mediana como representativos de la población, los iones se pueden ordenar de mayor a menor concentración como sigue:  $HCO_3^- > Ca^{2+} > SO_4^{2-} > Mg^{2+} > Cl^- > PO_4^{3+}$ . La elevada concentración de  $HCO^{3-}$ ,  $Ca^{2+}$  y  $SO_4^{2-}$  en las aguas está relacionada con la disolución tanto de carbonatos como de yesos [1].

Parámetro	Unidad	Media	Mediana	Mín.	Máx.	σ
pН	-	8,0	7,9	7,2	9,0	0,4
Eh	mV	467	467	374	557	46
Т	°C	19,4	17,8	11,2	30,1	4,5
CE	µS cm <sup>-1</sup>	697	531	154	2390	540
HCO <sub>3</sub>	mg L <sup>-1</sup>	274	268	146	409	58
$SO_4$	mg L⁻¹	111	57	6	675	144
Cl	mg L <sup>-1</sup>	58	15	1	610	117
Ca	mg L⁻¹	77	62	31	276	49
Mg	mg L⁻¹	36	32	5,8	83	15
Na	mg L <sup>-1</sup>	38,6	13	1,3	262	64
K	mg L <sup>-1</sup>	1,70	0,97	0,25	11,5	2,3
PO <sub>4</sub>	mg L <sup>-1</sup>	0,24	0,18	<0,06	0,85	0,16

Tabla 1. Resumen estadístico de los parámetros fisicoquímicos e iones estudiados. σ: desviación estándar muestral. N = 35 muestras.

#### V.2. Radionucleidos naturales

La concentración de actividad de <sup>238</sup>U, <sup>235</sup>U, <sup>234</sup>U y <sup>226</sup>Ra, así como los cocientes de actividad <sup>234</sup>U/<sup>238</sup>U y <sup>226</sup>Ra/<sup>234</sup>U se presentan en la Tabla 2. La concentración de actividad de <sup>238</sup>U, <sup>235</sup>U y <sup>234</sup>U en las muestras oscila entre 1,1 y 65 mBq L<sup>-1</sup> (media =  $22 \pm 2$  mBq L<sup>-1</sup>), entre 0,2 y 5,9 mBq L<sup>-1</sup> (media =  $1,3 \pm 0,2$  mBq L<sup>-1</sup>) y entre 2,0 y 105 mBq L<sup>-1</sup> (media =  $43 \pm 4$  mBq L<sup>-1</sup>), respectivamente. La muestra Sf7 (muestra superficial con influencia termal subterránea) presenta la máxima concentración de actividad de estos isótopos naturales de uranio.

Para conocer el comportamiento del U en este sistema acuífero se realizó una modelización hidroquímica de las especies disueltas, y se calcularon los índices de saturación (IS) de los principales minerales de U usando el código PHREEQC.

El potencial redox juega un papel esencial controlando la movilidad del U en las aguas subterráneas. La modelización de especies químicas confirma que todo el uranio se encuentra en el estado hexavalente U(VI), como cabe esperar debido a las condiciones oxidantes de las aguas (Eh medio =  $467 \pm 8$  mV), en forma de complejos solubles de carbonato y fosfato de uranilo.

Los complejos de carbonato de uranilo  $[UO_2(CO_3)_3]^{4-}$  y  $[UO_2(CO_3)_2]^{2-}$  son las especies de uranio predominantes, con un porcentaje medio en las muestras en torno al 67 y 23% respectivamente, en relación con el total de especies disueltas. El complejo de fosfato de uranilo  $[UO_2(HPO_4)_2]^{2-}$ , con un porcentaje medio del 11 %, es importante en algunas muestras y es la principal especie en las muestras M4 y S6. Todas las muestras están claramente subsaturadas respecto a los principales minerales de U: pechblenda (IS: -26 a -20); uraninita (IS: -22 a -15); coffinita (IS: -23 a -16); y uranofana (SI: -16 a -12).

	U	U <sup>238</sup> U <sup>235</sup>		<sup>234</sup> U	<sup>226</sup> Ra	234 1/238	<sup>226</sup> Do /234T					
Muestra	$(\mu g L^{-1})$		(mB	q L <sup>-1</sup> )		U/U	<b>Ka/-</b> U					
M1	0,47	5,8±0,3	0,37±0,05	12,8±0,5	0,91±0,09	2,19±0,13	0,071±0,007					
M2	0,35	4,3±0,2	$2,\!49\pm\!0,\!14$	$10,7{\pm}0,4$	$1,26\pm0,09$	2,49±0,16	0,117±0,009					
M3	0,27	3,3±0,3	0,41±0,08	7,3±0,5	1,65±0,13	2,2±0,2	0,22±0,02					
M4	0,26	3,2±0,2	$0,23{\pm}0,05$	5,9±0,3	$0,76{\pm}0,08$	$1,82\pm0,17$	0,130±0,016					
M5	0,84	10,3±0,4	$0,66{\pm}0,06$	38,8±1,3	23,4±1,4	3,77±0,19	$0,60{\pm}0,04$					
<b>S6</b>	0,61	18,9±0,7	$1,19{\pm}0,08$	52,9±1,8	95±31	2,79±0,13	1,82±0,6					
<b>S7</b>	1,28	25,5±1,0	$2,29\pm0,15$	59±2	41±2	2,32±0,13	$0,69{\pm}0,04$					
<b>M8</b>	1,48	7,6±0,5	$0,37{\pm}0,07$	18,2±0,9	6,88±0,29	2,41±0,19	$0,38{\pm}0,02$					
<b>S9</b>	2,30	24,7±1,0	$1,54\pm0,12$	39,4±1,5	16,8±0,9	$1,60\pm0,09$	$0,425\pm0,03$					
S10	2,69	28,9±1,1	$1,2\pm0,1$	77±3	14,8±0,6	$2,65\pm0,14$	0,19±0,011					
S11	2,71	29,7±1,4	$1,40\pm0,14$	64±3	43±2	$2,15\pm0,14$	$0,67{\pm}0,04$					
S12	3,01	15,1±0,7	$0,79{\pm}0,09$	33,3±1,4	33,6±1,3	2,21±0,13	1,01±0,06					
<b>S13</b>	0,23	23,0±0,9	$1,1\pm0,1$	48,8±1,8	42±3	$2,12\pm0,11$	$0,87{\pm}0,06$					
M14	0,50	15,8±0,6	$0,97{\pm}0,08$	37,8±1,4	8,6±0,7	2,40±0,13	0,23±0,02					
M15	0,46	$18,2\pm0,7$	$0,99{\pm}0,08$	42,8±1,5	9,8±0,4	$2,35\pm0,12$	0,228±0,013					
S16	1,08	32,1±1,5	$1,\!49\pm\!0,\!15$	70±3	28,4±1,2	$2,17\pm0,14$	0,41±0,02					
M17	1,00	28,3±1,0	2,5±0,15	54±1,9	11,2±1,3	$1,91\pm0,10$	0,21±0,03					
M18	0,09	33,1±1,2	1,93±0,13	61±2	31±1,4	$1,84{\pm}0,10$	0,51±0,03					
M19	1,84	33,3±1,2	1,61±0,11	61±2	34,8±1,8	$1,82\pm0,09$	$0,57{\pm}0,04$					
M20	1,88	37±1,2	2,21±0,12	42,4±1,4	4,5±0,2	$1,15\pm0,05$	$0,105{\pm}0,007$					
M21	1,96	2,8±0,3	1,31±0,19	9±0,7	N.M.	3,2±0,4	N.M.					
M22	3,55	6,2±0,3	$0,38{\pm}0,05$	12,3±0,5	2,4±0,2	$1,99{\pm}0,12$	0,196±0,015					
M23	3,45	5,7±0,3	$0,39{\pm}0,05$	$17,7\pm0,7$	N.M.	3,1±0,2	N.M.					
M24	5,30	13,3±0,6	$0,69{\pm}0,07$	30,8±1,2	4,5±0,4	2,32±0,13	0,147±0,013					
S25	1,54	41,6±1,5	$1,\!68\pm\!0,\!11$	78±3	31±4	$1,87{\pm}0,09$	$0,40{\pm}0,05$					
M26	2,08	12,2±0,6	$0,7{\pm}0,1$	28,6±1,3	3,0±0,2	$2,34\pm0,16$	$0,106\pm0,009$					
S27	2,01	$18,7\pm0,9$	$1,25\pm0,13$	61±3	387±20	3,3±0,2	6,3±0,4					
S28	2,35	39,4±1,8	$1,83\pm0,17$	80±4	111±10	2,02±0,13	$1,39{\pm}0,14$					
Sf1	2,41	$1,08\pm0,12$	$0,8\pm0,1$	$2,03\pm0,17$	N.M.	1,9±0,3	N.M.					
Sf2	1,23	22,7±0,9	0,99±0,09	$48,1{\pm}1,8$	$1,8\pm0,2$	$2,12\pm0,11$	$0,038{\pm}0,005$					
Sf3	1,87	23,1±1,0	$0,9{\pm}0,1$	44,3±1,8	12,8±0,9	$1,92\pm0,11$	0,29±0,02					
Sf4	2,61	24,2±1,0	$1,24\pm0,11$	39,9±1,6	6,1±0,6	$1,65\pm0,09$	$0,152\pm0,015$					
Sf5	1,52	43,6±1,6	$1,4\pm0,1$	61±2	N.M.	$1,40\pm0,07$	N.M.					
Sf6	3,20	42,4±1,7	$1,13\pm0,11$	$44,80{\pm}1,8$	3,5±0,2	$1,06\pm0,06$	$0,078 \pm 0,006$					
Sf7	3,38	65±2	5,9±0,3	105±4	$108\pm5$	$1,61\pm0,08$	1,03±0,06					
Media	1,8	22	1,3	43	36	2,2	0,6					
Mediana	1,8	23	1,2	43	13	2,2	0,3					
Min.	0,09	$1,08\pm0,12$	0,23±0,05	2,03±0,17	$0,76\pm0,08$	$1,06\pm0,06$	$0,038 \pm 0,005$					
Max.	5,3	65±2	5,9±0,3	105±4	387±20	3,77±0,19	6,3±0,4					
σ	1,2	15	1,0	25	72	0,6	1,1					
2 Cone	$\frac{1}{2} C_{\text{concentration}} d_{\text{contration}} d_{\text{contration}}$											

Tabla 2. Concentración de actividad de los isótopos naturales de U y <sup>226</sup> Ra, y principales
cocientes de actividad.

La concentración de actividad del <sup>226</sup>Ra en las aguas subterráneas varía ampliamente, dependiendo de la roca almacén y las propiedades fisicoquímicas de las aguas [11]. Las actividad de <sup>226</sup>Ra en el agua de ríos generalmente oscila entre 0,5 y 20 mBq L<sup>-1</sup> [12], lo cual está en concordancia con nuestros datos, a excepción de la muestra Sf7, debido probablemente a la descarga termal subterránea al río que se produce en este punto.

El <sup>226</sup>Ra presenta un valor medio de  $36 \pm 12 \text{ mBq } \text{L}^{-1}$ , pero una distribución estadística muy asimétrica, con una mediana muy diferente a la media (13 mBq L<sup>-1</sup>), y un máximo de concentración en torno a  $4 \cdot 10^2 \text{ mBq } \text{L}^{-1}$  en el área termal de Alhama. Cabe señalar las muestras S27, S28 y Sf7, con valores 11, 3,2 y 3,1 veces mayores que la media respectivamente, en todos los casos superiores a 100 mBq L<sup>-1</sup>.

El cociente  ${}^{234}$ U/ ${}^{238}$ U es mayor que la unidad (equilibrio secular) en todas las muestras estudiadas (Tabla 2, Figura 2), oscilando entre 1,1 y 3,8 (valor medio = 2,2 ± 0,1), lo cual demuestra la existencia de procesos significativos de disolución preferencial de  ${}^{234}$ U. Este cociente podría estar influenciado por diferentes tiempos de residencia y grados de fracturación de la roca almacén, tendiendo a ser mayor cuanto mayor es el tiempo de contacto agua-roca [13, 14].



Figura 2. Relación entre la concentración de actividad de <sup>234</sup>U y <sup>238</sup>U.

La mayoría de las muestras superficiales presentan cocientes de actividad  $^{234}$ U/ $^{238}$ U por debajo de 2 (valor medio = 1,66 ± 0,06), mientras que para las aguas subterráneas se obtienen los mayores desequilibrios (valor medio = 2,3 ± 0,1), probablemente debido al mayor tiempo de contacto agua-roca en estos puntos, influenciado por la menor velocidad de flujo del agua subterránea. En general las muestras tomadas en sondeos presentan cocientes de actividad entre 2 y 3, mientras que una elevada variabilidad se observa, con cocientes de actividad desde inferiores a 2 hasta por encima de 3, en las muestras de manantiales.

La mayoría de muestras presentan un cociente de actividad  $^{226}$ Ra/ $^{234}$ U inferior a la unidad (Tabla 2, Figura 3), con un valor de la mediana de 0,3 y oscilando entre 3,8 $\cdot 10^{-2}$  (muestra Sf2) hasta 6,3 para el área termal de Alhama. La mayor movilidad de U que del Ra en las aguas estudiadas podría estar relacionada con las condiciones oxidantes de las aguas, que favorecen la disolución de U, mientras que el Ra es menos móvil bajo estas condiciones y/o la adsorción de Ra sobre la superficie de minerales y rocas por intercambio catiónico debido a la mayor reactividad superficial del Ra $^{2+}$  que de los complejos de U.



Figura 3. Relación entre la concentración de actividad de <sup>226</sup>Ra y <sup>234</sup>U (Para mejor visualización la muestra B27 no ha sido representado debido a su elevado valor de <sup>226</sup>Ra).

#### V.3. Análisis de componentes principales

En este análisis, solo las muestras de agua subterránea fueron empleadas para evitar interferencias en las correlaciones de las muestras superficiales, principalmente con los parámetros fisicoquímicos. Los resultados del test de normalidad de Shapiro-Wilk (no mostrado), indicaron que la mayoría de variables no siguen una distribución normal, por tanto, se empleó el coeficiente de correlación de Spearman [15].

Pese al similar comportamiento químico de los isótopos naturales de U [16], el  $^{238}$ U y  $^{234}$ U muestran valores similares de correlación con las otras variables físico-químicas, mientras que las correlaciones del  $^{235}$ U son menores (Tabla 3).

El <sup>238</sup>U presenta una elevada correlación con <sup>234</sup>U (0,92),  $SO_4^{2-}$  (0,80),  $Ca^{2+}$  (0,74) y  $Mg^{2+}$  (0,71). Estas correlaciones muestran la importante influencia que la disolución de evaporitas sulfatadas, ejercen en la concentración de los isótopos de U en las aguas (Figura 4A), de lo cual se deduce que la principal fuente de U en es la disolución de rocas sulfatadas. El <sup>238</sup>U también presenta una moderada correlación positiva con la CE (0,65) y T (0,51), y moderada negativa con el pH (-0,58).

Variables	pН	Eh	Т	CE	HCO <sub>3</sub>	$SO_4$	CI	Ca	Mg	Na	K	PO <sub>4</sub>	U	U	U	•Ra	<sup>254</sup> U/ <sup>256</sup> U	<sup>220</sup> Ra/ <sup>254</sup> U
pH	1																	
Eh	,34	1																
Т	-,08	-,33	1															
CE	-,54*	-,45*	,71*	1														
HCO <sub>3</sub>	-,42*	-,08	,42*	,37	1													
SO <sub>4</sub>	-,51*	-,46*	,51*	,78*	,16	1												
Cl	-,43*	-,30	,59*	,82*	,31	,42*	1											
Ca	-,63*	-,45*	,36	,74*	,39*	,78*	,44*	1										
Mg	-,50*	-,41*	,76*	,93*	,51*	,75*	,75*	,72*	1									
Na	-,48*	-,35	,61*	,85*	,34	,53*	,98*	,50*	,79*	1								
K	-,44*	-,34	,71*	,85*	,39*	,75*	,77*	,58*	,80*	,80*	1							
PO <sub>4</sub>	-,04	,04	,15	,20	-,30	,02	,39*	-,21	,17	,32	,20	1						
<sup>238</sup> U	-,58*	-,37	,51*	,65*	,30	,80*	,36	,74*	,71*	,42*	,57*	,08	1					
<sup>235</sup> U	-,60*	-,25	,29	,45*	,20	,55*	,18	,48*	,51*	,26	,35	,00	,68*	1				
<sup>234</sup> U	-,46*	-,34	,59*	,70*	,32	,76*	,39*	,72*	,75*	,43*	,55*	,09	,92*	,60*	1			
<sup>226</sup> Ra	-,21	-,40*	,54*	,64*	,24	,46*	,30	,56*	,62*	,32	,35	-,03	,48*	,39*	,64*	1		
<sup>234</sup> U/ <sup>238</sup> U	,36	,05	-,12	-,16	-,14	-,35	-,08	-,21	-,21	-,13	-,29	-,10	-,48*	-,30	-,19	,18	1	
<sup>226</sup> Ra/ <sup>234</sup> U	-,10	-,41*	,47*	,58*	,15	,32	,31	,40*	,50*	,30	,30	,00	,22	,18	,40*	,92*	,25	1
				-			~			. ~								~ ~ -

Tabla 3. Matriz de correlación de Spearman. \* Correlaciones significativos para p < 0.05. N = 28 muestras.

Por otra parte, la concentración de actividad de <sup>226</sup>Ra presenta una elevada correlación positiva con el cociente <sup>226</sup>Ra/<sup>234</sup>U (0,92), indicando que este ratio está principalmente influenciado por la concentración de <sup>226</sup>Ra en el agua, y una moderada correlación positiva con la CE (0,64), Mg<sup>2+</sup> (0,62), Ca<sup>2+</sup> (0,56) y T (0,54). Estos valores relativamente bajos muestran que el <sup>226</sup>Ra presenta un comportamiento más complejo en el agua subterránea que los isótopos de uranio. Una buena correlación lineal (R<sup>2</sup> = 0,84) se observa entre la CE y el <sup>226</sup>Ra en las muestras (Figura 4B). Numerosos estudios han demostrado que la solubilidad del radio aumenta con la salinidad del agua [17,18].



Figura 4. Relación entre la concentración de actividad de <sup>238</sup>U y la concentración de SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> (A) y relación entre la concentración de actividad de <sup>226</sup>Ra y la conductividad eléctrica (B).

Las muestras termales, caracterizadas por elevados valores de salinidad, muestran en general mayores concentraciones de actividad de <sup>226</sup>Ra. El Ra se adsorbe sobre

las superficies minerales mediante intercambio catiónico, y una mayor fuerza iónica generalmente significa mayor competición por las posiciones de intercambio y posible liberación de  $Ra^{2+}$  debido a su gran radio iónico. La asociación de  $^{226}Ra$  con  $Mg^{2+}$  y  $Ca^{2+}$  es debido probablemente al similar comportamiento geoquímico de estos elementos [19].

En general, los cocientes de actividad estudiados (<sup>234</sup>U/<sup>238</sup>U y <sup>226</sup>Ra/<sup>234</sup>U) muestran bajos valores de correlación con las otras variables, debido a los complejos procesos y diversos factores que generan los desequilibrios en las aguas (retroceso alfa, lixiviación preferencia, potencial redox, termalismo, salinidad, etc.).

En la Figura 5 se presenta el ACP de variables (Figura 5A) y el ACP de observaciones (Figura 5B).



Figura 5. Distribución de las variables (A) y observaciones (B) en los dos primeros factores del ACP.

El factor F1 explica el 49,4 % de la varianza total y tiene una gran influencia positiva de la CE, T y la mayoría de los iones mayoritarios ( $SO_4^{2-}$ ,  $CI^-$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Na^+$  y K<sup>+</sup>). Los isótopos de U y el <sup>226</sup>Ra están también muy correlacionados con este factor. Los isótopos de U aparecen cercanos al  $SO_4^{2-}$  y  $Ca^{2+}$ , por tanto estarán muy asociados con la disolución de evaporitas sulfatadas presentes en el sistema acuífero. Por otra parte, el <sup>226</sup>Ra aparece cerca de la temperatura, por lo que el termalismo tiene un importante papel en la solubilidad, y por tanto movilidad, de este radionucleido.

Las muestras con mayores valores positivos para F1 son las más salinas; la muestra termal S28 (Figura 5B) destaca en este factor. Todas las muestras tomadas en sondeos aparecen situadas en el lado positivo de este factor, debido a su mayor salinidad y termalismo que afectan a la mayoría de ellas. La mayor parte de muestras de manantiales aparecen en la parte negativa debido a su menor salinidad. Solo las surgencias M17, M18, M19 y M20, localizados en el sector vertiente occidental de la sierra aparecen situadas en el lado positivo del F1. Estas

muestras se caracterizan por presentar mayores concentraciones de  $SO_4^{2-}$  y de U que los otros manantiales.

En la parte negativa de este factor aparecen los parámetros físico-químicos pH y Eh y el cociente de actividad <sup>234</sup>U/<sup>238</sup>U. La localización del cociente de actividad <sup>234</sup>U/<sup>238</sup>U en la parte negativa del F1 indica que las muestras más salinas presentan los menores desequilibrios radiactivos entre los isótopos de U. Este comportamiento ha sido observado en numerosos trabajos tanto en aguas superficiales como en subterráneas [20,21] y sugiere cuando se producen mayores tasas de disolución, se limitan los procesos de fraccionamiento.

Por otra parte, la localización del cociente de actividad <sup>226</sup>Ra/<sup>234</sup>U en la parte positiva muestra que los mayores desequilibrios radiactivos entre estos radionucleidos se producen en las muestras más salinas. Obviamente, este factor está directamente relacionado con la salinidad, afectada por la disolución de evaporitas y sales, lo cual está favorecido por la mayor temperatura de las muestras termales.

El factor F2 solo explica el 11,4 % de la varianza, siendo determinado por las características locales de algunas muestras. Este factor parece deberse a los procesos que favorecen los desequilibrios radiactivos en los cocientes de actividad estudiados.

### VI. Conclusiones

Se ha estudiado un acuífero kárstico complejo de un área árida (sureste de España), el cual muestra una gran heterogeneidad y variabilidad hidroquímica.

La concentración de actividad de <sup>238</sup>U presenta una gran variación desde aproximadamente 1,1 hasta 65 mBq L<sup>-1</sup>. La modelización realizada mediante el código PHREEQC indicó que el U disuelto se encuentra formando principalmente complejos de carbonato de uranilo, y todas las muestras están claramente subsaturadas en las principales fases minerales de U.

Los cocientes de actividad  $^{234}$ U/ $^{238}$ U fueron mayores que la unidad para todas las muestras, con un valor medio de 2,2 ± 0,1, lo que indica la existencia de procesos de disolución preferencial. Se observan mayores desequilibrios  $^{234}$ U- $^{238}$ U en las aguas subterráneas que en las superficiales, debido a un mayor tiempo de contacto agua-roca.

El <sup>226</sup>Ra presenta un amplio rango de actividad desde 0,8 hasta en torno a  $4 \cdot 10^2$  mBq L<sup>-1</sup> en el área termal de Alhama. La mayoría de muestras presentan cocientes de actividad <sup>226</sup>Ra/<sup>234</sup>U inferiores a la unidad, resultado de la mayor movilidad del U que del Ra en el sistema acuífero.

Los resultados del ACP demostraron que las concentraciones de los isótopos de U aparecen fuertemente correlacionadas con la disolución de sulfatos (principalmente yeso), siendo su principal fuente en las aguas. El <sup>226</sup>Ra muestra un comportamiento más complejo, presentando una fuerte correlación con la

salinidad. Las muestras más salinas presentan, en general, los menores cocientes  $^{234}U/^{238}U$ , debido a que mayores tasas de disolución minimizan el efecto de los procesos de fraccionamiento, y mayores cocientes  $^{226}Ra/^{234}U$ , ya que el Ra tiene comparativamente mayor movilidad que el U en condiciones salinas.

### VII. Agradecimientos

Este trabajo ha sido parcialmente llevado a cabo en el marco de CeiMAR y CeiA3 y del proyecto CTM2015-68628-R (MINECO).

### VIII. Referencias

[1]. A. Vallejos, M.A. Díaz-Puga, F.Sola, L. Daniele, A. Pulido-Bosch. Using ion and isotope characterization to delimitate a hydrogeological macrosystem. Sierra de Gádor (SE, Spain). J. Geochem. Explor., 2015; 155: 14-25.

[2] H.R. Von Gunten. Radioactivity: a tool to explore the past. Radiochim. Acta 1995; 70 (71): 305-316.

[3] J.k. Osmond, J.B. Cowart. The theory and uses of natural uranium isotopic variations in hydrology. Atom Energy Rev., 1976; 14: 621-679.

[4] K. Kigoshi. Alpha-recoil  $^{234}$ Th: dissolution into water and  $^{234}$ U/ $^{238}$ U disequilibrium in nature. Science 1971; 173: 47-48.

[5] A.J. Martin, J. Crusius, J.J. Mcnee, E.K. Yanful. The mobility of radium-226 and trace metals in pre-oxidized subaqueous uranium mill tailings. Appl. Geochem. 2003; 18, 1095-1110.

[6] W. Martín-Rosales. Efectos de los diques de retención en el borde meridional de la Sierra de Gádor (Almería) [tesis doctoral]. Universidad de Granada. 1997.

[7] L. Molina, F. Sánchez-Martos, A. Pulido-Bosch, A. Vallejos. Origin of boron from a complex aquifer in Southeast of Spain. Environ. Geol. 2003; 44: 301-307.

[8] G. Hancock, P. Martin. Determination of Ra in environmental samples by  $\alpha$ -particle spectrometry. International Journal of Radiation Applications and Instrumentation Part A. Appl. Radiat. Isotopes 1991; 42: 63-69.

[9] P. Martin, G. Hancock. Routine analysis of naturally occurring radionuclides in environmental samples by alpha-particle spectrometry. Research Report 7. Australian Government Publishing Service. Canberra. 1992.

[10] D.L. Parkhurst, C.A.J. Appelo. Description of input and examples for PHREEQC version 3--A computer program for speciation, batch-reaction, onedimensional transport, and inverse geochemical calculations. U.S. Geological Survey Techniques and Methods, Book 6 (chap. A43, 497 pp., available only at <u>http://pubs.usgs.gov/tm/06/a43/</u>). 2013. [11] D. Porcelli, P.W. Swarzenski. The behavior of U- and Th-series nuclides in groundwater. In: Bourdon, B., Henderson, G.M., Lundstrom, C.C., Turner, S.P. (Eds.), Uranium-Series Geochemistry. 2003; 52: 317-361.

[12] IAEA. The Environmental Behavior of Radium. Revised Edition. Technical Report Series No. 476, Vienna. 2014.

[13] A. A. Dabous, J. K. Osmond. Uranium isotopic study of artesian and pluvial contributions to the Nubian Aquifer, Western Desert, Egypt. J. Hydrol. 2001; 243(3): 242-253.

[14] T. Elliot, D.M. Bonotto, J.N. Andrews. Dissolved uranium, radium and radon evolution in the Continental Intercalaire aquifer, Algeria and Tunisia. J. Environ. Radioact. 2014; 137: 150-162.

[15] S. Davis. Statistics and data analysis in geology. Wiley, New York. 1986.

[16] I. E. El-Aassy, M. G. El-Feky, F. A. Issa, N. M. Ibrahim, O. A. Desouky, M. R. Khattab. Uranium and  $^{234}U/^{238}U$  isotopic ratios in some groundwater wells at Southwestern Sinai, Egypt. J. Radioanal. Nucl. Ch. 2015; 303(1): 357-362.

[17] N.C. Sturchio, J.L. Banner, C.M. Binz, L.B. Heraty, M. Musgrove. Radium geochemistry of ground waters in Paleozoic carbonate aquifers, midcontinent, USA. Appl. Geochem. 2001; 16: 109-122.

[18] J. Tomita, J. Zhang, M. Yamamoto. Radium isotopes (<sup>226</sup>Ra and <sup>228</sup>Ra) in Na–Cl type groundwaters from Tohoku District (Aomori, Akita and Yamagata Prefectures) in Japan. J. Environ. Radioact. 2014; 137: 204-212.

[19] B.L. Dickson. Radium in groundwater. In: IAEA (International Atomic Energy Agency) (Ed.). The Environmental Behaviour of Radium. IAEA-technical Reports Series; 310: 335-372. Vienna. 1990.

[20] J.K. Osmond, J.B. Cowart. The theory and uses of natural uranium isotopic variations in hydrology. Atom Energy Rev. 1976; 14: 621-679.

[21] M. Burkitbayev, B. Uralbekov, S. Nazarkulova, I. Matveyeva, L. L. Vintró. Uranium series radionuclides in surface waters from the Shu river (Kazakhstan). J. Environ. Monit. 2012; 14(4): 1189-1194

### DISEÑO DE MAPAS PREDICTIVOS DE EXPOSICIÓN AL RADÓN BASADOS EN LA INFORMACIÓN GEOLÓGICA

### Alicia Fernández Villar

Grupo Radón, Universidad de Cantabria. C/ Cardenal Herrera Oria s/n 39011, Santander, España

Supervisor: C. Sainz Fernández

La necesidad de realizar un mapa predictivo de exposición al radón a nivel nacional radica en el hecho de que la concentración de radón en las viviendas varía según sea su situación geográfica. Esto es debido a la existencia de diferentes factores que favorecen la aparición de radón en las casas, como son la geología sobre la que se asienta la edificación, la permeabilidad del suelo, las características específicas de las rocas, la meteorología y topografía de la zona, la proximidad de fallas activas, o las propias características constructivas de la vivienda, sin olvidar los propios hábitos de vida de sus ocupantes (1).

La realización de un mapa predictivo de exposición al radón basado en la información geológica es la herramienta que permite identificar áreas geográficas en las que exista una mayor probabilidad de encontrar altas concentraciones de radón en viviendas. Además seguirá en la línea de la planificación y diseño de un Mapa Español del Radón enmarcado dentro del plan de elaboración del Mapa Europeo del Radón que formará parte del Atlas Europeo de Radiación Natural (2,3,4). La información generada facilitará en su momento la implementación de planes de acción y estrategias de protección tanto a nivel individual, estatal, autonómico o local.

Palabras clave: Radón, mapas predictivos, geología, análisis multivariable.

### I. INTRODUCCIÓN

El <sup>222</sup>Rn es un gas inerte de origen natural que en si no entraña peligro procedente de la cadena de desintegración del <sup>226</sup>Ra y a su vez forma parte con éste de la cadena de desintegración del <sup>238</sup>U.

La peligrosidad del radón se relaciona con su carácter radiactivo que hace que sus descendientes (<sup>214</sup>Po y <sup>218</sup>Po), de carácter sólido se vinculen a las partículas presentes en el aire y sean incorporados por inhalación al organismo fijándose en los distintos tramos del aparato respiratorio, especialmente en la zona pulmonar: la inhalación de radón y sus descendientes de vida corta constituye la principal fuente de radiación ionizante para la población. (5, 6, 7).

Según la Organización Mundial de la Salud, en su documento WHO Handbook on indoor radón.2009, el radón es el responsable entre el 3% y el 14% de las muertes por cáncer de pulmón en países desarrollados (8). El radón al aire libre presenta bajas concentraciones, el problema aparece en el interior de edificaciones y lugares cerrados. Numerosos estudios en varios países han demostrado que existe una clara relación entre la exposición al radón en interiores y el riesgo de contraer cáncer de pulmón, (9).

En este sentido, es necesario determinar las áreas en las que exista una mayor probabilidad de encontrar viviendas con altas concentraciones de radón para la prevención de este riesgo, y analizar las variables que favorecen la concentración del radón en el interior de las edificaciones.

La presencia de radón en el aire tiene como principal fuente de emisión la composición del suelo, pero su concentración es muy variable en función a múltiples factores tales como son las características del terreno (geología, permeabilidad, porosidad, grado de fracturación de las rocas...), los materiales de construcción, las condiciones de ventilación, la meteorología y topografía del área...etcétera. (fig.1)



Figura 1: Factores que favorecen la concentración del radón en las viviendas

En el presente estudio y basándose en el conocimiento existente, se han analizado diferentes variables, prestando especial interés en las variables geológicas que puedan indicar a priori una mayor o menor presencia de radón en el interior de las edificaciones. De este modo y a partir de las geologías existentes en un área se podrá predecir de manera aproximada la posible concentración de radón (en  $Bq/m^3$ ) en el interior de las edificaciones.

El fin último será identificar áreas en las cuales las viviendas puedan presentar concentraciones superiores a los  $100 \text{ Bq/m}^3$  que es el límite que la Organización Mundial de la Salud (OMS) recomienda no superar (8).

### II. METODOLOGÍA

Basándose en los datos obtenidos en la Ampliación del Mapa Español del Radón realizados tras varios acuerdos entre el Consejo de Seguridad Nuclear (CSN) y la Universidad de Cantabria (UC) entre los años 2011-2014 y recopilando medidas previas y posteriores a esos años de las que dispone el Grupo Radón, se obtuvieron 10.920 medidas de concentración de radón referentes a la península en un total de 5.700 localidades de estudio.

### II.1. Materiales y Métodos

Las campañas de muestreo se realizaron ajustándose a una malla de 10 km<sup>2</sup> a partir de la cual para cada celda se tomaron una serie de medidas acordadas por el CSN y la UC según criterios superficiales, poblacionales, litoestratigráficos (10) y según el potencial de radón (Proyecto MARNA) (11,12,13).

Las mediciones se realizaron con detectores de trazas CR-39 durante un tiempo de exposición de entre 3 y 6 meses en viviendas de planta baja siguiendo el protocolo de actuación de colocar el detector en la sala más frecuentada a una altura de entre 1 y 2 metros en una estantería o armario separado de la pared y evitando que quede expuesto a corrientes de aire o focos de calor.

El control de calidad de las medidas viene avalado por el hecho de que el Laboratorio de Radioactividad de la Universidad de Cantabria (LaRUC) se encuentra validado para realizar este tipo de medidas por la PHE (Public Health England, UK) teniendo que pasar controles periódicos de calidad cada seis meses. Además se encuentra acreditado en la norma ISO 9001 estando en la actualidad en proceso de acreditación de la norma ISO 17025,ENAC.

### II.2. Estudio de las Variables

La actividad principal de esta investigación se basa en buscar la correlación entre altas concentraciones de radón en viviendas asociadas a las diferentes variables que se muestran a continuación.

### II.2.1. Modelo de Radón

A partir de los 10.920 datos se obtuvieron las medias aritméticas de las medidas de radón (en Bq/m<sup>3</sup>) de cada una de las 5.700 localidades muestreadas, para ajustarse de modo correcto a la distribución log-normal de la serie de datos y adaptarse a los criterios requeridos por la Comisión Europea.

De forma aleatoria se seleccionaron el 60% de las medidas para el análisis de los datos y se reservaron el 40% para la posterior validación independiente del modelo.

Se procedió a realizar la interpolación de estos datos a partir del método determinístico IDW (Distancia Inversa Ponderada) mediante el Sistema de Información Geográfica (GIS) ArcMap consiguiendo elaborar un modelo teórico
de distribución de radón que se muestra en la figura número 3. El tamaño de pixel elegido será de 1x1 km.

#### II.2.2. Modelos de las variables

Se realizaron los modelos relativos a las siguientes variables:

Atendiendo a la metodología seguida en el modelo de radón se generó el modelo MARNA (tasa de exposición a la radiación gamma externa en  $\mu$ R/h) a partir una serie de 7400 datos puntuales facilitados por el CSN. Del mismo modo y a partir de la tasa de exposición gamma total se estimó la concentración de <sup>226</sup>Ra en Bq/kg en el suelo (1).

Los modelos de fallas activas, materiales kársticos, materiales arcillosos y materiales cuaternarios se generaron a partir de los datos facilitados por el IGME (Instituto Geológico y Minero de España). La metodología empleada fue diferente a los anteriores modelos, puesto que no se disponía de datos puntuales de las capas de información. Para poder modelizar estas variables se vinculó la presencia (valor 1) o ausencia (valor 0) de las variables a un grid 2,5 x 2,5 km de toda la península. De este modo y a partir de este mallado se generaron los diferentes modelos de estas variables.

Además se prestó especial atención a las litoestratigrafías también facilitadas por el IGME, puesto que esta clasificación geológica ofrece información relativa a la permeabilidad de los suelos. A partir de esta capa de información se generaron modelos de las siguientes variables: Permeabilidad de las litoestratigrafias, origen de las litoestratigrafías (carbonatadas, detríticas, detríticas del cuaternario, volcánicas, metadetríticas, ígneas y evaporíticas) y modelos individuales de la presencia de cada una de las 330 litoestratigrafías presentes en la península.

La modelización de la variable relativa a la permeabilidad de las litoestratigrafías se realizó a partir de los parámetros ofrecidos en la capa de información, en la cual la permeabilidad se clasificaba en diferentes categorías las cuales se reclasificaron de manera numérica: muy alta (valor 1), alta (valor 0,8), media (valor 0,6), baja (valor 0,4), muy baja (valor 0,2). Finalmente se realizó la intersección de la capa superficial con el grid 2,5x2,5 km generándose el modelo de permeabilidades.

En cuanto al resto de las variables analizadas (origen y modelos individuales de las 330 litoestratigrafías), el modelo se generó según su ausencia/presencia tal y como se ha citado anteriormente.

Todos los modelos generados se muestran en la figura resumen nº 3.

Una vez realizados los diferentes modelos, se procedió a realizar el análisis multivariable, en donde se correlacionaron las diferentes variables con el modelo teórico de radón. Se creó una matriz de correlación (fig.2) que permitió seleccionar las variables geológicas que presentaban mayor influencia en la presencia de altas concentraciones de radón en las viviendas.

1	Layer	Radón Teorico	MARNA	Radio	Arcillas	Cuaternario	Karst	Fallas	Permeabilida	Carbonatada	Detr.Cuater.	Detrificas	Evaporíticas	ígneas	Metadetríficas	Volcánicas	
1	Radón Teorico	1	0.46	0.46	+0.16	-0.06	-0.20	0.05	-0.11	-0.16	-0.12	-0.16	-0.04	0.27	0.17	-0.03	
1	MARNA	0.46	1.00	100	-0.35	-0.09	-0.45	0.11	-0.35	-0.41	-0.23	-0.31	-0.08	0.51	0.35	0.01	
1	Radio	0.46	1.00	100	+0.35	-0.09	-0.45	0.11	-0.35	-0.42	-0.23	-0.31	-0.08	0.52	0.35	0.01	
1	Arcillas	-0.16	-0.35	-0.35	1.00	0.22	0.04	-0.30	0.25	0.00	0.29	0.50	0.12	-0.25	-0.41	-0.07	
1	Cuaternario	-0.06	-0.09	-0.09	0.22	1.00	-0.14	-0.19	0.10	-0.22	0.53	0.04	0.03	-0.08	-0.14	-0.07	
1	Karst	-0.20	-0.45	-0.45	0.04	-0.14	100	0.03	0.17	0.61	-0.09	0.00	0.11	-0.21	-0.26	-0.03	
1	Fallas	0.05	0.11	0.11	-0.30	-0.19	0.03	1.00	-0.11	0.04	-0.20	-0.22	-0.06	0.05	0.24	0.08	
1	Permeabilidad	-0.11	-0.35	-0.35	0.25	0.10	0.17	-0.11	1.00	0.16	0.21	0.22	0.01	-0.27	-0.22	-0.07	
1	Carbonatadas	-0.16	-0.41	-0.42	0.00	-0.22	0.61	0.04	0.16	1.00	-0.20	-0.18	-0.02	-0.20	-0.30	-0.05	
1	Detr.Cuater.	-0.12	-0.23	-0.23	0.29	0.53	-0.09	-0.20	0.21	-0.20	1.00	-0.08	0.00	-0.17	-0.25	-0.07	
1	Detríficas	-0.16	-0.31	-0.31	0.50	0.04	0.00	-0.22	0.22	-0.18	-0.08	1.00	-0.02	-0.25	-0.41	-0.10	
1	Evaporíticas	-0.04	-0.08	-0.08	0.12	0.03	0.11	-0.06	0.01	-0.02	0.00	-0.02	1.00	-0.04	-0.07	-0.02	
1	ígneas	0.27	0.51	0.52	-0.25	-0.08	-0.21	0.05	-0.27	-0.20	-0.17	-0.25	-0.04	100	-0.02	-0.02	
1	Metadetríficas	0.17	0.35	0.35	-0.41	-0.14	-0.26	0.24	-0.22	-0.30	-0.25	-0.41	-0.07	-0.02	1.00	0.04	
1	Volcánicas	-0.03	0.01	0.01	-0.07	-0.07	-0.03	0.08	-0.07	-0.05	-0.07	-0.10	-0.02	-0.02	0.04	1.00	
- 1		0.36	0.53	0.63	0.25	-0.05	0.50	0.00	0.50	0.00	0.31	0.01	0.07	0.30	0.51	0.05	

Figura2: Ejemplo de matriz de correlación de las variables

De este modo, se consiguió elaborar una ecuación por regresión lineal múltiple que tendrá en cuenta las variables que presenten mayor peso en la probabilidad de encontrar altas concentraciones en el interior de las edificaciones.

De manera paralela se realizó un mapa de varianzas creado a partir del modelo teórico de radón que permitirá conocer el rango de error de la medida en cada uno de los pixeles 1x1km del modelo teórico.

El proceso de trabajo se muestra de manera resumida en la siguiente figura nº3



Figura 3: Resumen del proceso de trabajo

# **III. RESULTADOS**

El mapa predictivo de exposición al radón generado a partir de la ecuación resultante de las correlaciones de las variables ofrece un dato de concentración de radón (en Bq/m<sup>3</sup>). Pero para poder generar un modelo predictivo más aproximado a las concentraciones de radón en interiores, se vinculó el mapa de varianzas de los datos analizados.

De este modo se generará un mapa predictivo que permitirá identificar de manera numérica la concentración de radón en el interior de las viviendas ofreciendo un dato de concentración (en  $Bq/m^3$ ) ± con un rango de error para cada kilómetro al cuadrado del territorio nacional.

# **IV. CONCLUSIONES**

Crear este modelo predictivo de exposición al radón en forma de mapa nacional servirá como herramienta para identificar áreas de riesgo de exposición al radón en interiores de edificaciones.

Este mapa es un mapa activo que evolucionará progresivamente con una permanente actualización e incorporación de datos.

A pesar de que el número de medidas en España se ha ido incrementando con las últimas campañas de muestreo, se sigue observando que hay áreas en las que el número de mediciones sigue siendo bajo. Es necesario aumentar el número de medidas en zonas en las que hay escaso número de mediciones, o en las que no se han analizado de manera pormenorizada (zonas de bajos niveles de radón). En general, para poder tener una cobertura más amplia del territorio nacional, se deberá incidir en ciertas áreas en las que no existe ninguna medida realizada y en áreas en la que la cobertura es insuficiente.

Los resultados previos confirman que las áreas de elevado nivel de radón en este país se relacionan en gran medida con la geología sobre las que se asientan las edificaciones. Por ello es necesario ampliar el estudio a diferentes parámetros geológicos. En este sentido, y en la línea del planteamiento de la iniciativa OneGeology y la Comisión Europea (4), será necesario recopilar la mayor información posible de las diferentes unidades litoestratigráficas para poder generar un mapa que muestre unidades geológicas homogéneas que identifiquen áreas que clasifiquen el riesgo potencial al radón.

La información generada facilitará en su momento las posibles estrategias de protección y planificación tanto a nivel individual, estatal, autonómico o local. Siendo de gran utilidad de cara a la adaptación de la normativa española en protección radiológica respecto a la reciente Directiva Europea COUNCIL DIRECTIVE 2013/59/EURATOM

# V. AGRADECIMIENTOS

Al Consejo de Seguridad Nuclear por el cual a través de diferentes convenios se ha conseguido realizar las campañas de medidas a nivel nacional. Al Grupo Radón (UC) que ha contribuido de forma activa a la realización de este trabajo, y a los ciudadanos que de forma anónima han participado en la parte muestral de este proyecto.

## VI. REFERENCIAS

[1] García Talavera, M., Matarranz, J.L., Gil, R., García, J.P., Suárez, E. El mapa predictivo de exposición al radón en España. CSN. (2013)

[2] Dubois, G., Bossewb, P., Tollefsena, T. and De Cort, M. 2010. First steps towards a European atlas of natural radiation: status of the European indoor radon map. Journal of Environment Radioactivity. 101, pp 786–798

[3] Tollefsen, T., Gruber, V., Bossew, P. and De Cort, M. 2011. Status of the European indoor radon map. Radiation Protection Dosimetry. 145.

[4] JRC-IES.2012. Ispra, Italy. A first version of a European Geogenic Radon Map (EGRM).

[5] EURATOM. Commission recommendation of 21February 1990 on the protection of the public against indoor exposure to radon. 90/143/Euratom. European Commission (1990).

[6] International Basic Safety Standards for protection against ionizing radiation and for the safety of radiation sources. Safety Series No. 115. IAEA (1996)

[7] International Commission on Radiological Protection. Human respiratory tract 1532 model for radiological protection.ICRP 66. Ann. ICRP (1994).

[8] WHO 2009, WHO Handbook on Indoor Radon: A Public Health Perspective, WHO, ISBN 978 924 1547673. (2012).

[9] International Commission on Radiological Protection. Protection against radon-222 at home and at work. Oxford: Pergamon Press; ICRP Publication 65; Annals of ICRP 23 (2). 1993

[10] C. Sainz Fernández, A. Fernández Villar, I. Fuente Merino, J. L. Gutierrez Villanueva, J. L. Martin Matarranz, M. Garcia-Talavera, S. Casal Ordas and L. S. Quindós Poncela. The Spanish indoor radón mapping Strategy.Radiation Protection Dosimetry (2014), pp. 1–5

[11] Suarez, E. and Fernandez, J. A. Project MARNA:natural gamma radiation map. RSNE, 58–65 (1997).

[12] Quindos, L. S., Fernandez, P. L., Gomez Arozamena, J.,Sainz, C., Fernandez, J. A., Suarez Mahou, E., Martin,Matarranz, J. L. and Cascon, M. C. Natural gamma radiation map (MARNA) and indoor radon levels in Spain. Environ. Int. 29, 1091–1096 (2004)

[13] Quindós, L.S., Fernández, P.L., Sainz, C., Fuente, I., Nicolás, J. Quindós, L., Arteche, J., Indoor radon in a Spanish region with different gamma exposure levels. Journal of Environmental Radioactivity(2008)

# Características de los flujos deposicionales de <sup>7</sup>Be, <sup>210</sup>Pb y <sup>40</sup>K en Málaga

Elisa Gordo Puertas, Concepción Dueñas Buey, M<sup>a</sup> Carmen Fernández Jiménez, Esperanza Liger Pérez, Sergio Cañete Hidalgo.

Laboratorio de Radiactividad Ambiental. Universidad de Málaga.

*Palabras clave:* <sup>7</sup>Be, <sup>210</sup>Pb, <sup>40</sup>K, velocidad de deposición, flujo deposicional, deposición total.

## I. Resumen

En este trabajo se expone el estudio de los flujos de deposición atmosférica de <sup>7</sup>Be, <sup>210</sup>Pb y <sup>40</sup>K en Málaga (36°43'40"N; 4°28'8"W) en un periodo de medidas de 11 años (enero 2005-diciembre 2015). En este punto de muestreo se ha recogido el depósito atmosférico total mensual en un área de 1 m<sup>2</sup> mediante una batea de acero inoxidable, ligeramente inclinada. Además, en el mismo punto de muestreo y durante el mismo periodo de tiempo se han recogido, semanalmente, los aerosoles atmosféricos.

A partir de los muestreos anteriores en aire y en deposición total, se han calculado las concentraciones de <sup>7</sup>Be, <sup>210</sup>Pb y <sup>40</sup>K, en Bq/L, y se ha analizado la variación temporal de los datos, identificándose distintos patrones estacionales. La razón de actividades <sup>7</sup>Be/<sup>210</sup>Pb en deposición total fue de 8. Los flujos de deposición han presentado valores medios mensuales del orden de 96 Bq/m<sup>2</sup> mes, 11 Bq/m<sup>2</sup> mes y 5 Bq/m<sup>2</sup> mes, respectivamente. Estos datos de flujos de los radionucleidos analizados han mostrado que las variaciones estacionales no son uniformes de año en año, presentando en general valores más altos en otoño e invierno y más bajos en verano y primavera. Asimismo, se ha estudiado la influencia de diversos parámetros meteorológicos mediante correlaciones para explicar las variaciones temporales de los radionucleidos mencionados, cocientes y flujos de los mismos. Estos valores se comparan con otros trabajos publicados.

Mediante los flujos deposicionales de <sup>7</sup>Be y <sup>210</sup>Pb y las concentraciones de los mismos en aire, se han calculado las velocidades de deposición de <sup>7</sup>Be y <sup>210</sup>Pb en este periodo de 11 años siendo del orden de 1 cm/s para ambos radionucleidos. Además, se han evaluado las razones de lavado de <sup>7</sup>Be y <sup>210</sup>Pb mediante sus respectivas concentraciones en deposición total y aire, resultando los valores de 840 y 1190 respectivamente.

## II. Introducción

Los radionucleidos presentes en el agua de lluvia proceden principalmente de la troposfera, ya que los de período corto que se forman en la estratosfera se desintegran antes de alcanzar la troposfera debido a que el intercambio entre la estratosfera y las capas bajas de la atmósfera es lento.

Las partículas pueden desaparecer de la atmósfera depositándose sobre la superficie sin la intervención del agua (deposición seca) o bien asociadas a gotas de agua que favorecen su descenso (deposición húmeda). Por último, la mezcla que contiene tanto depósito seco como húmedo se denomina depósito total siendo este tipo de deposición la que exponemos en este trabajo.

La forma más simple de deposición seca es la caída de las partículas por gravedad hasta la superficie, proceso conocido como sedimentación y normalmente afecta a las partículas de más peso, por eso las partículas más grandes se encuentran siempre cerca de la fuente donde se producen. La sedimentación marca el límite del tamaño de partículas que la atmósfera puede sostener, de forma que las más grandes serán sedimentadas mientras que las más pequeñas podrán ser mantenidas por el aire. Este sería el caso de los vientos que llegan a veces cargados de polvo mineral del desierto del Sahara.

La deposición húmeda está asociada al agua atmosférica y puede producirse en el interior de las nubes o por debajo de ellas. Dentro de las nubes una fracción de los aerosoles actúa como núcleos de condensación formando gotas de agua. Cuando comienza a llover estas partículas descienden con las gotas de agua o lo que es más, las gotas de agua pueden además atraer a otras partículas suspendidas en el aire en su camino descendente y también eliminarlas de la atmósfera.

# III. Materiales y métodos

### III.1. Recogida de la muestra

#### III.1.1. Depósito total.

Se han determinado los radionucleidos emisores gamma en la deposición de 132 muestras mensuales, desde enero de 2005 a diciembre de 2015.

La toma de muestra se lleva a cabo con la ayuda de un colector tipo batea. Se trata de una superficie rectangular de acero inoxidable de 1  $m^2$  y una altura de 10 cm. Este colector posee un orificio en la parte delantera central con una prolongación que lo conecta a un contenedor de polietileno de 60 litros de capacidad.

Esta batea se encuentra situada en la terraza de los Servicios Centrales de Apoyo a la Investigación. Los edificios colindantes son escasos y de poca altura, proporcionando así unas precipitaciones libres de apantallamientos por intensas y especiales que sean las condiciones climatológicas (viento fuerte, tormentas, etc).

El depósito seco se recoge lavando la batea con 6 litros de agua acidulada (64 ml de HCl por cada litro). El depósito total se recoge lavando la batea con 4 litros de agua acidulada que se suman al agua de lluvia del contenedor.

#### *III.1.2. PM10.*

Los niveles de PM10 utilizados han sido registrados en una de las estaciones de muestreo de la ciudad de Málaga perteneciente a la Red de Vigilancia y Control de la Contaminación Atmosférica de Andalucía: la estación de Carranque, situada

a 2 km del punto de muestreo de deposición total y aerosoles atmosféricos. Este emplazamiento registra niveles de material particulado así como de otros contaminantes atmosféricos típicamente en el rango de las estaciones de fondo urbano.

La estación dispone de instrumentación para la medida automática y continua de las muestras captadas por los distintos analizadores, cuyo tratamiento permite el conocimiento de los niveles de calidad del aire según establece el Real Decreto 102/2011. En 2007 la determinación de PM10 se realizaba por el método de referencia (gravimetría) que establece la legislación vigente. Hasta ahora, la Consejería de Medio Ambiente había contado con equipos cuyas mediciones estaban basadas en otros métodos y eran necesarios ensayos para producir resultados equivalentes a los que se habrían obtenido con el método de referencia. Para ubicar estos captadores se seleccionaron algunas estaciones situadas en lugares representativos, como la estación de Carranque, con el objeto de disponer de mediciones de PM10 por gravimetría, en paralelo con mediciones de PM10 basadas en el método de la atenuación de la radiación beta.

### III.1.3. Variables meteorológicas y análisis de retrotrayectorias.

Las variables meteorológicas utilizadas han sido suministradas por el Centro Meteorológico Territorial de Andalucía Oriental ubicado en El Cónsul situado a 1Km, aproximadamente del punto de muestreo. Las variables que hemos considerado son: temperatura, precipitación, humedad relativa y presión atmosférica.

Se han calculado diariamente retrotrayectorias para tres niveles de presión mediante HIGHSPLIT para conocer el origen y recorrido de las masas de aire. Adicionalmente se ha obtenido información de los diagramas diarios de polvo, Dust Regional Atmospheric Model (DREAMS). Estos modelos son esenciales para predecir el impacto del material particulado que constituye el polvo atmosférico y detectar la posible influencia de intrusiones africanas en los niveles de PM10.

### III.2. Equipos de medida

La determinación de emisores gamma en las muestras de deposición se ha realizado mediante un equipo de espectrometría gamma con detector semiconductor de germanio de alta resolución, Re-Ge tipo p (CANBERRA).

## IV. Resultados

#### IV.1. Variables meteorológicas

La tabla 1 exhibe variables estadísticas mensuales de algunos parámetros meteorológicos. La humedad relativa (%), temperatura (°C), presión del aire (hPa) y número de intrusiones muestran una desviación estándar pequeña mientras que la de la precipitación es grande como corresponde a una ciudad mediterránea.

Málaga es afectada a menudo por eventos de polvo debido a la proximidad del continente africano que producen un impacto relevante en los niveles de PM10.

	Media	Máximo	Mínimo	SD
N° intrusiones	9	26	0	7
Temperatura (°C)	19	29	4	5
Humedad relativa (%)	64	76	50	6
Precipitación (mm)	35	244	0	48
Presión atmosférica (hPa)	1008	1024	995	6

Tabla 1. Variables estadísticas mensuales de algunos parámetros meteorológicos

La Figura 1 presenta un diagrama de cajas mensual del número de intrusiones africanas durante 11 años. Se observa que son mayoritarias en verano y, con un promedio mensual de 9 intrusiones para el período de estudio. La precipitación es muy variable anualmente, pero aproximadamente el 96% del total de eventos de lluvia se registran entre septiembre y abril.



#### IV.2. Actividades específicas de <sup>7</sup>Be, <sup>210</sup>Pb y <sup>40</sup>K en depósito total

Los análisis espectrométricos gamma efectuados en las muestras, detectaron que todas presentan actividades específicas de <sup>7</sup>Be y <sup>210</sup>Pb y solo en el 51% de las mismas, se detectaron actividades de <sup>40</sup>K. En la tabla 2 se muestran algunos parámetros estadísticos de los radionucleidos mencionados.

	Eventos	Máximo	Mínimo	Media	Desviación
$^{7}\text{Be}(\text{Bq/L})$	132	8,3	0,3	2,6	1,6
<sup>210</sup> Pb (Bq/L)	132	1,3	0,1	0,4	0,2
<sup>7</sup> Be / <sup>210</sup> Pb	132	30	1,3	7,8	5,2
<sup>40</sup> K (Bq/L)	67	0,8	0,02	0,2	0,1

Tabla 2. Variables estadísticas de las actividades de <sup>7</sup>Be, <sup>210</sup>Pb y <sup>40</sup>K y de la relación <sup>7</sup>Be/<sup>210</sup>Pb en muestras de deposición total.

Estos valores están de acuerdo con los obtenidos por [1]. Las concentraciones de actividad de <sup>7</sup>Be presentan valores máximos en primavera y verano, probablemente debido a la disminución de la tropopausa que favorece el intercambio troposfera-estratosfera, así como a la escasez de precipitaciones (período seco). En general, las concentraciones de actividad de <sup>210</sup>Pb v <sup>40</sup>K muestran valores mínimos en invierno y otoño y valores máximos en verano y primavera, en concordancia con trabajos previos [2, 3]. Los cocientes más altos de <sup>7</sup>Be/<sup>210</sup>Pb se observan principalmente durante el invierno, primavera y otoño (período húmedo) y se podrían atribuir a la llegada de masas de aire marítimo generalmente asociadas con lluvias intensas. Por el contrario, las relaciones más bajas son observadas en el verano (período seco) posiblemente debido a la llegada de masas de aire continentales enriquecidas de <sup>210</sup>Pb incluyendo intrusiones africanas. Las mayores concentraciones de actividad de <sup>40</sup>K se produjeron en octubre de 2008 coincidiendo con un fuerte evento de polvo africano [3]. Finalmente, se comparan las actividades de radionucleidos gamma durante los períodos húmedos y secos. Las concentraciones de actividad de <sup>7</sup>Be y <sup>210</sup>Pb son 79 y 70% del total en el período húmedo y 21 y 30% respectivamente en el período seco. Las concentraciones de actividad de <sup>40</sup>K son 56% en el período húmedo y 44% en el período seco.

Recurrimos al análisis de componentes principales con objeto de simplificar las múltiples relaciones que pueden existir entre el conjunto de variables. En la tabla 3 se expone la matriz de componentes rotados para las variables de estudio.

	1 (34%)	2 (22%)	3 (15%)
<sup>7</sup> Be (Bq/L)	0,138	0,001	0,887
<sup>210</sup> Pb (Bq/L)	0,080	-0,182	0,866
<sup>40</sup> K (Bq/L)	0,728	0,084	0,172
PM10	0,785	0,213	-0,148
Temperatura	0,625	-0,498	0,145
Humedad	-0,014	0,880	0,041
Intrusiones	0,657	-0,208	0,393
Lluvia	0,106	0,820	-0,235

Tabla 3. Matriz de componentes rotados para las variables de estudio.

La interpretación de dichos factores va unida al origen de cada variable. Si atendemos a la naturaleza de las variables que componen el primer factor, se observa que se trata de un factor que relaciona la actividad de <sup>40</sup>K con la meteorología asociada al aire (temperatura, número de intrusiones y PM10). Este factor explica por sí solo el 34% de la varianza. Por otro lado, si atendemos a la naturaleza de las variables que componen el segundo factor, se observa que se trata de un factor que relaciona la meteorología asociada a las lluvias y nos explica el 22% del total de la varianza. El tercer y último factor que explica el 15% de la varianza restante agrupa únicamente a las actividades de <sup>7</sup>Be y <sup>210</sup>Pb.

Ambos isótopos se muestran en el mismo factor a pesar de tener orígenes distintos debido a que la tendencia de las actividades de ambos elementos es similar en los años de estudio expuestos en este trabajo.

El primer factor agrupa la actividad de  ${}^{40}$ K junto a las intrusiones africanas, que según la figura 1 son más abundantes en los meses más cálidos. El número de intrusiones está relacionado con los niveles de PM10 (r = 0,40). En la figura 2 se muestra la evolución mensual de la actividad específica de  ${}^{40}$ K en muestras de deposición total junto a la de los niveles de PM10. Además se presentan los valores medios de ambas variables para el total de periodo de muestreo (2005-2011). En el caso de los niveles de PM10 se consideran 3 valores medios, ya que durante los años 2008, 2009 y 2010, las obras del metro rodearon la caseta de muestreo de Carranque, aumentando los niveles de fondo. El  ${}^{40}$ K únicamente se detecta en el 67 de las 132 muestras de deposición total analizadas y sus máximos coinciden con los máximos en los valores de PM10. Recurriendo al modelo de retrotrayectorias, diagramas de polvo y geopotenciales para el estudio de dichos máximos, se observa que las masas de aire son de origen africano. En consecuencia podemos afirmar que el  ${}^{40}$ K en deposición total es un buen trazador de intrusiones saharianas.



Figura 2. Evolución mensual de la actividad específica de <sup>40</sup>K y PM10 en muestras de deposición total

#### IV.3. Flujos deposicionales de <sup>7</sup>Be, <sup>210</sup>Pb y <sup>40</sup>K

El cálculo del flujo se realiza siguiendo la ecuación (1).

$$F = A_{lluvia} \times V \tag{1}$$

Siendo:

Alluvia: Actividad específica de 7Be, <sup>210</sup>Pb o <sup>40</sup>K en Bq/L

V: Volumen de agua recogida en el colector. Se expresa en  $l/m^2 \cdot mes$ .

F: flujo deposicional expresado en Bq/  $m^2 \cdot mes$ .



Figura 3. Evolución mensual de los flujos deposicionales de <sup>7</sup>Be, <sup>210</sup>Pb o <sup>40</sup>K frente al depósito total recogido.

En la figura 3 se muestra la evolución mensual de los flujos deposicionales de <sup>7</sup>Be, <sup>210</sup>Pb o <sup>40</sup>K frente al depósito total recogido. Existe una relación entre los flujos deposicionales de <sup>7</sup>Be y <sup>210</sup>Pb estadísticamente significativa (r = 0,91), por lo que es fácil deducir que las correlaciones de ambos flujos con el volumen de agua recogida serán similares entre sí (r = 0,87 y r = 0,91 respectivamente). En cambio, la relación entre el depósito total y el flujo de <sup>40</sup>K es de r = 0,67, ya que como hemos indicado, el <sup>40</sup>K y por tanto sus flujos deposicionales están vinculados a los eventos de intrusión sahariana que suelen coincidir con los meses más secas.

#### IV.4. Velocidades de deposición y razón de lavado.

El mecanismo de deposición se puede caracterizar introduciendo el parámetro de velocidad de deposición [4]. La velocidad de deposición total ( $V_d$ ) para cualquier nucleído puede determinarse por la ecuación (2):

$$V_{d} = \frac{F}{A_{aire}} \tag{2}$$

Siendo F el flujo en  $Bq/m^2$  y  $A_{aire}$  la actividad procedente de aerosoles atmosféricos que se expresa en  $Bq/m^3$ .

Estas velocidades se han calculado únicamente para los radionucleidos <sup>7</sup>Be y <sup>210</sup>Pb, ya que el <sup>40</sup>K no ha sido detectado en los filtros del muestro de aerosoles que se realiza en el marco de la red densa. Las ventajas de usar <sup>7</sup>Be y <sup>210</sup>Pb para determinar las velocidades de deposición total son los siguientes: (1) la concentración de 7Be y <sup>210</sup>Pb puede medirse fácilmente, (2) la tasa de producción de los mismos en cualquier sitio dado permanece constante durante largos períodos de tiempo y (3) la distribución de tamaño de 7Be y <sup>210</sup>Pb en aerosoles es muy similar a otras partículas contaminantes de interés y , por lo tanto, se pueden utilizar para determinar los flujos de estos contaminantes en la superficie de la Tierra sólo conociendo las velocidades de deposición de estos nucleídos y la concentración de los contaminantes en el aire [5]. En este estudio, el promedio total de las velocidades de deposición de 7Be y 210Pb han resultados ser muy similares, 0,91 y 0,97 cm/s, respectivamente. Estos datos no coinciden con los reportados en otros estudios [4,6], especialmente sobre valores de <sup>7</sup>Be que son ligeramente inferiores en nuestro punto de muestreo. Por otro lado, los valores de la velocidad de deposición de <sup>210</sup>Pb también presentan variaciones respecto a la bibliografía consultada. Esto puede explicarse teniendo en cuenta que con frecuencia, la deposición mediante procesos de transporte atmosférico es no uniforme y se requiere un gran número de muestras para caracterizar adecuadamente el depósito promedio sobre una determinada zona de estudio. Para efectos comparativos, deben ser considerados también varios factores como métodos de muestreo, programas de colección de la muestra y variables meteorológicas.

Los radionucleidos puede ser arrastrados de la atmosfera mediante dos mecanismos: barrido y lavado. Ambos procesos se agrupan en la llamada razón de lavado (WR) que se calcula, a partir de la ecuación (3).

$$WR = \rho \cdot \frac{A_{lluvia}}{A_{aire}}$$
(3)

Donde A<sub>lluvia</sub> es la actividad específica en la deposición total en Bq/Kg, A<sub>aire</sub> la actividad procedente de aerosoles atmosféricos que se expresa en Bq/m<sup>3</sup> y  $\rho$  es la densidad del aire (1,2 Kg/m<sup>3</sup> a 20°C y 0,76 mmHg). Estas razones oscilan, para nuestro estudio, entre 592 y 1598 siendo el valor medio 837 para el <sup>7</sup>Be y entre 709 y 1816 con un valor medio de 1135 para el <sup>210</sup>Pb. Estos valores son comparables con los obtenidos en otros lugares [4].

#### V. Conclusiones

1. Se han medido las concentraciones de <sup>7</sup>Be, <sup>210</sup>Pb y <sup>40</sup>K en muestras de deposición y aerosoles atmosféricos, simultáneamente, durante 11 años (2005-2015) en una localidad costera del sureste de España para conocer las

características de estos marcadores .El comportamiento estacional presenta valores altos en primavera y verano y valores bajos en las otras estaciones.

2. El análisis de componentes principales agrupa el total de variables en tres factores: (1) relaciona la actividad de  ${}^{40}$ K con temperatura, número de intrusiones y PM10 (2) meteorología asociada a las lluvias (precipitaciones y humedad) y (3) agrupa a las actividades de  ${}^{7}$ Be y  ${}^{210}$ Pb.

3. El  ${}^{40}$ K se detecta cuando la procedencia de las masas de aire es de origen africano. Podríamos considerar que el  ${}^{40}$ K en deposición total es un buen trazador de intrusiones saharianas.

4. Existe una relación estadísticamente significativa entre los flujos deposicionales de <sup>7</sup>Be y <sup>210</sup>Pb (r = 0,91) y de ambos flujos con el volumen de agua recogida (r = 0,87 y r = 0,91 respectivamente). En cambio, la relación entre el depósito total y el flujo de <sup>40</sup>K es de r = 0,67.

5. Las velocidades de deposición y razones de lavado de <sup>7</sup>Be y <sup>210</sup>Pb se han evaluado a partir de los flujos y sus concentraciones de aire, observándose ciertas diferencias con la bibliografía consultada, posiblemente debidas a la variabilidad tanto en el muestreo como en la meteorología.

# VI. Referencias

[1] R.L. Lozano, E.G. San Miguel, J.P. Bolívar, M. Baskaran. Depositional fluxes and concentrations of <sup>7</sup>Be and <sup>210</sup>Pb in bulk precipitation and aerosols at the interface of Atlantic and Mediterranean coasts in Spain. Journal of Geophysical Research 2011; 116:D18213.

[2] C. Dueñas, M.C. Fernández, E Gordo, S Cañete, M. Pérez. Chemical and radioactive composition of bulk deposition in Málaga (Spain). Atmospheric Environment 2012; 65:1–8.

[3] C. Dueñas, M.C. Fernández, E Gordo, S Cañete, M. Pérez. Gross alpha, gross beta activities and gamma emitting radionuclides composition of rainwater samples and deposition to ground. Atmospheric Environment 2011; 45:1015–1024.

[4] D. McNeary and M. Baskaran, Depositional characteristics of <sup>7</sup>Be and <sup>210</sup>Pb in southeastern Michigan. Journal of Geophysical Research 2003; 1080 (D7), 4210.

[5]. C. Dueñas, M.C. Fernández, J. Carretero, E. Liger, S. Cañete. Deposition velocities and washout ratios on a coastal site (southeastern Spain) calculated from <sup>7</sup>Be and <sup>210</sup>Pb measurements. Atmospheric Environment 2005; 39 6897–6908.

[6] R. Winkler, G. Rosner. Seasonal and long-term variation of <sup>210</sup>Pb concentration in air, atmospheric deposition rate and total deposition velocity in South Germany. Science of the Total Environment 2000; 263. 57–68.

# Bioacumulación de radionúclidos naturales en moluscos cultivados en la zona del delta del Ebro.

#### Elena Fonollosa García<sup>(1)</sup>

(1) Departament de Química Analítica i Química Orgànica.

Universitat Rovira i Virgili(URV)/Unitat de Radioquímica Ambiental i Sanitaria (URAIS)

## I. Introducción

Los moluscos se alimentan de fitoplancton mediante la filtración de agua a través de sus branquias, por eso tienen la capacidad de acumular y concentrar contaminantes a niveles mucho más altos que los que se encuentran en el agua en la que viven. Por esta razón, los moluscos, especialmente los bivalvos, se utilizan habitualmente para determinar los niveles de diferentes contaminantes, así como también radionúclidos naturales del área donde viven (1–6).

Existen varios estudios basados en la determinación de estos radionúclidos naturales en los moluscos (principalmente mejillones) en diferentes regiones del mundo. Basándonos en estos estudios, aunque no hay homogeneidad en los resultados obtenidos en términos de los niveles de concentración de actividad, algunos autores llegan a la conclusión de que existe una cierta relación entre la actividad y ciertos parámetros, tales como los cambios estacionales o actividades industriales (2,4,7–15). Por ejemplo, en los estudios de Strok y Smodis (8) y Aközcan (7) se ha podido observar que las actividades de <sup>210</sup>Po y <sup>210</sup>Pb varían ampliamente en los moluscos entre las diferentes estaciones del año. Además, en algunos de estos estudios se han mostrado altas actividades de <sup>238</sup>U, <sup>210</sup>Po y <sup>210</sup>Pb en los moluscos debido a la actividad de industrias NORM (acrónimo del inglés: *Naturally Occurring Radioactive Material*)(9).

Nuestro estudio se centra en una zona con una gran tradición del cultivo de bivalvos para el consumo humano, el Delta del Ebro (Cataluña, NE España). El interés en esta área se debe a la posible afectación de las industrias NORM, en particular, la planta de fosfato dicálcico (DCP) que opera a pocos kilómetros de la desembocadura del río Ebro, en Flix (Cataluña, España). Durante varias décadas, esta planta estuvo vertiendo residuos industriales en el río Ebro, concretamente en el pantano de Flix. Aunque, en la actualidad, el área ha sido tratada, puede haber acumulación de sedimentos contaminados a lo largo de las orillas del río Ebro, que pueden afectar a los organismos acuáticos presentes en la zona.

Así pues, el principal objetivo de este estudio es obtener la concentración de actividad de los diferentes isótopos naturales (<sup>210</sup>Po, <sup>210</sup>Pb, <sup>234</sup>U, <sup>238</sup>U, <sup>232</sup>Th y <sup>230</sup>Th) en varias especies (navajas, ostrones, mejillones, almejas y caracoles de mar) que son cultivadas zona del Delta del Ebro, teniendo en cuenta las posibles variaciones estacionales. Además, otro objetivo importante es estimar la dosis

anual a la que el público está expuesto tras la ingestión de estos alimentos en términos de salud y seguridad.

## II. Material y métodos II.1 Muestreo

Los diferentes moluscos analizados en este estudio fueron proporcionados por los pescadores locales de la bahía del Fangar (Delta del Ebro) en dos estaciones: invierno (enero a marzo) y verano (julio). En particular, los bivalvos fueron: navajas (*Ensis arcuatus*, n = 50), ostrones (*Crassostrea gigas*, n = 20), mejillones (*Mytilus galloprovincialis*, n = 120) y almejas (*Ruditapes philippinarum*, n=250). Además se cogió como especie de referencia el caracol de alta mar (*Murex brandaris*, n = 100), debido a que se cultivan fuera de la bahía. Una vez en el laboratorio, las muestras se limpiaron y se secaron en un horno a 80°C (para evitar la pérdida polonio) durante toda la noche hasta peso constante. Luego, las muestras fueron trituradas y tamizadas (250 µm). Después de coger una fracción de muestra para el análisis del polonio, la muestra se calcinó en una mufla a 550°C durante 12 horas con el fin de eliminar toda la materia orgánica.

### II.2 Métodos

#### Separación radioquímica de los isotopos de uranio y torio

El método utilizado para separar los isótopos de uranio ( $^{234}$ U y  $^{238}$ U) y torio ( $^{232}$ Th y  $^{230}$ Th) está descrito en un estudio previo de Mola y col. (16). El primer paso fue la digestión de la muestra calcinada con un horno microondas, a 300 mg de muestra se añaden soluciones certificadas de  $^{232}$ U y  $^{229}$ Th de actividad (15,01 ± 0,15) Bq/g y (20,91 ± 0,29) Bq/g, respectivamente, y 15 mL de HNO<sub>3</sub> (65%). El recipiente se puso en el horno de microondas fijado a una potencia de 900 W con una temperatura inicial de 50 °C, y una rampa de temperatura de 10 °C/min hasta 175 °C, que se mantuvo durante 30 min antes de enfriarse (el tiempo total de digestión fue de 60 min).

Después de la digestión de la muestra, el método consistió en la separación de los isótopos de uranio y torio con una resina UTEVA (Eichrom, Bruz, Francia). Posteriormente, las soluciones de uranio y torio se evaporaron a sequedad, se redisolvieron y se transfirieron a la celda de electrodeposición. Los isótopos se electrodepositaron en planchetas de acero inoxidable (de 25,15 mm de diámetro y 0,6 mm de espesor) durante 2 horas, bajo una corriente de 1,5 A/cm<sup>2</sup> y posteriormente se midieron por espectrometría alfa.

## Separación radioquímica de los isotopos de <sup>210</sup>Po

El método utilizado para determinar <sup>210</sup>Po está descrito en un estudio previo de Fonollosa y col. (17). Las muestras secadas (80 °C) se enriquecieron con una solución certificada de <sup>209</sup>Po de una concentración de actividad de (23,46  $\pm$  0,80) Bq/L, y luego se digerieron en las mismas condiciones que el método de separación uranio y el torio. Después de la digestión, las muestras se filtraron (filtro de 0,45  $\mu$ m), se transfirieron a vasos de precipitados y se evaporaron casi a sequedad en una placa calefactora a 80 °C. A continuación, las muestras se disolvieron en 80 ml de HCl 2 M y entonces se realizó el proceso de autodeposición durante 3 horas a 80 °C usando planchetas de plata (25,15 mm de diámetro y 0,6 mm de espesor) y posteriormente fueron medidas por espectrometría alfa.

# Separación radioquímica de los isotopos de <sup>210</sup>Pb

Para la separación del <sup>210</sup>Pb, se ha utilizado un método descrito por Mola y col. (18). Igual que en los otros métodos, el primer paso fue la digestión de la muestra calcinada en las mismas condiciones mencionadas anteriormente. Este método se basa en una separación y pre-concentración de <sup>90</sup>Sr y <sup>210</sup>Pb mediante una resina de Sr. La fracción principal se recoge directamente en un vial de polietileno de centelleo líquido de 20 ml de PE vial y se mezcla con 16 ml de líquido de centelleo. Posteriormente, se midió mediante un detector de centelleo líquido.

#### II.3 Dosis efectiva anual por ingestión

La dosis efectiva por ingestión, debido al consumo de moluscos se ha calculado (7,13) mediante la siguiente ecuación (1):

$$Ed = A \cdot m \cdot C_{f} \tag{1}$$

donde Ed (Sv) es la dosis de la ingestión efectiva anual debida de cada radionúclido, A es la concentración de actividad de cada radionúclido (Bq/kg) en peso fresco, m (kg) es la estimación de la ingesta anual de cada una de las especies de moluscos (0,04 kg de navaja, 0,01 kg de ostrón, 0,17 kg de caracol de mar, 0,64 kg de almejas y 1,15 kg de mejillones de tejido fresco al año por cápita) (19) y Cf es el coeficiente de dosis para adultos (Sv/Bq). Los valores del coeficiente de dosis utilizado para <sup>210</sup>Po, <sup>210</sup>Pb, <sup>234</sup>U y <sup>238</sup>U fueron 1,26·10<sup>-6</sup>, 6,90·10<sup>-7</sup>, 4,90·10<sup>-8</sup>, 4,50·10<sup>-8</sup> Sv/Bq, respectivamente (20).

#### III. Resultados y discusión

En los últimos años, se ha incrementado el interés en el contenido radiológico de los productos alimenticios marinos debido a que estas especies tienen la capacidad de bioacumular radionúclidos de las aguas donde residen (1,5,13,14,21–23). En el área de estudio, hay presente diferentes actividades industriales que pueden tener un efecto sobre la calidad de las aguas del rio Ebro. Concretamente, hay una industria de fosfato dicálcico (DCP) a unos quilómetros de la zona donde se toman las muestras.

En este estudio, se han determinado las actividades para los radionúclidos naturales (<sup>210</sup>Po, <sup>210</sup>Pb, <sup>234</sup>U, <sup>238</sup>U, <sup>232</sup>Th and <sup>230</sup>Th) en diferentes bivalvos (navajas, ostrones, almejas y mejillones) típicamente consumidos y producidos en la zona

(los resultados se muestran en la Tabla 1 en peso seco). También se ha analizado el caracol de mar como especie de referencia, este es un gasterópodo que vive en alta mar y por lo tanto no está en contacto directo con el agua del río Ebro (que desemboca en la bahías). A pesar de que algunos autores (4,6,23) mencionan que esta especie acumula menor cantidad de radionúclidos, hemos considerado en nuestro estudio que es de referencia ya que es la única cultivada fuera de las bahías.

Por otra parte, cabe destacar que el muestreo se realizó en dos estaciones del año (invierno y verano), ya que en otros estudios se ha visto una variación importante en las actividades (4,7,8,10,11,15).

El principal contribuyente al contenido radiológico de todas las muestras analizadas, tanto en invierno como en verano, es el <sup>210</sup>Po, con actividades entre 263,1 y 813,0 Bq/kg (peso seco). Tal y como se ha mostrado en diferentes estudios, el <sup>210</sup>Po es absorbido por el plancton y asimilado en las celdas de los moluscos a niveles elevados. Por lo tanto, el <sup>210</sup>Po se acumula considerablemente en altas concentraciones en los tejidos blandos, específicamente en las proteínas, e incluso puede ser acumulado por vertebrados marinos (2,3,5,13,24). Los valores encontrados para este isótopo en las dos estaciones meteorológicas evaluadas no muestran diferencias significativas, excepto en el caso de los mejillones, donde se pudo observar una gran variabilidad (263,1 ± 26,6 Bq/kg en verano, mientras que para el invierno, el valor obtenido fue de 813,0 ± 72,9 Bq/kg). A pesar de que en la bibliografía se ha visto un comportamiento parecido (8,10), estas grandes diferencias pueden ser atribuidas al tamaño de los mejillones analizados, que fueron mayores en verano y eso puede tener una influencia en la actividad media (8).

En el caso de <sup>210</sup>Pb, los valores obtenidos se presentan en la Tabla 1 y variaron entre 1,3  $\pm$  0,2 Bq/kg y 9,6  $\pm$  0,5 Bq/kg. Los valores encontrados en nuestro estudio están en el mismo intervalo que las actividades que se encuentran en los moluscos de Portugal (3), Croacia (13) e India (23). Por ejemplo, en el estudio de Khan y Godwin Wesley (25), se determinan los radionúclidos naturales en mejillones de una zona no industrial en una costa tropical de India. Los niveles de <sup>210</sup>Pb obtenidos en esta área fueron de 7,2  $\pm$  0,1 Bq/kg. Por el contrario, en el estudio de Strok y Smodis (8), se centra en un área influenciada por actividades industriales (una antigua mina de uranio), las actividades de <sup>210</sup>Pb de en las muestras de bivalvos (mejillones y ostras) fueron entre 1,1 y 3,0 Bq/kg.

La relación entre <sup>210</sup>Po /<sup>210</sup>Pb también fue investigada (véase la Tabla 1). En este caso, la relación entre <sup>210</sup>Po y <sup>210</sup>Pb varió entre 45,0 y 403,8. Como se puede observar, los valores obtenidos para <sup>210</sup>Pb son considerablemente inferiores a los obtenidos para <sup>210</sup>Po. Esto se puede explicar por la mayor afinidad de <sup>210</sup>Po a la materia orgánica (26,27). Estas relaciones también pueden indicar que las concentraciones de actividad del <sup>210</sup>Po en las muestras no sólo vienen de la cadena de semidesintegración del <sup>238</sup>U.

	Estación del	Acti	1			
Muestra	año	<sup>210</sup> Po	<sup>210</sup> Pb	<sup>234</sup> U	<sup>238</sup> U	<sup>210</sup> Po/ <sup>210</sup> Pb
Navajas	Invierno	427,1 ± 33,9	$6{,}9\ \pm 0{,}7$	$7{,}5\ \pm 1{,}7$	$5{,}9\pm1{,}4$	61,6
Ensis arcuatus	Verano	$433,\!8 \ \pm 52,\!7$	$9{,}6\pm0{,}5$	$3{,}9\pm0{,}9$	$2{,}9\ \pm 0{,}6$	45,0
Ostrones	Invierno	$399,5 \pm 29,4$	$4{,}1\ \pm 0{,}2$	$2{,}9\ \pm 0{,}7$	$2{,}4\pm0{,}6$	97,7
Crassostres gigas	Verano	$356,1 \pm 33,8$	$1{,}4\pm0{,}3$	$3{,}3\pm0{,}8$	$2{,}7\pm0{,}7$	256,5
Almejas	Invierno	$545,8 \pm 51,4$	$1{,}4\pm0{,}1$	$1,3\pm0,3$	$1{,}1\pm0{,}2$	403,8
Ruditapes philippindrum	Verano	$506,8 \pm 44,2$	$1{,}3\pm0{,}2$	$2{,}0\pm0{,}4$	$1{,}9\ \pm 0{,}4$	398,3
Mejillones	Invierno	$813,0 \pm 72,9$	$^{3,4}\pm0,^{}_{2}$	$0{,}8\ \pm 0{,}2$	$0{,}9\ \pm 0{,}2$	240,6
Mytilys edulis	Verano	$263{,}1\ \pm 26{,}6$	$^{5,4}{\scriptstyle \pm 0,2}$	$1{,}0\pm0{,}3$	$0{,}9\ \pm 0{,}2$	48,4
Caracol de mar*	Invierno	69,6 ± 6,6	6,8 ± 0,2	3,2 ± 0,7	3,4 ± 0,7	10,2
Murex brandaris	Verano	54,1 ± 6,2	4,1 ± 0,2	3,2 ± 1,0	2,0 ± 0,6	13,2

Tabla 1. Actividad (Bq/kg peso seco) de los radionúclidos naturales analizados en las diferentes especies de moluscos del delta del Ebro Delta con la incertidumbre expandida (k = 2).

\*especie de referencia

Finalmente, respecto a los isótopos de uranio y torio (Tabla 1), se observó, en todas las muestras analizadas, una concentración de actividad mayor en los isótopos de uranio que en los isótopos de torio. Esto es porque el uranio es muy soluble en agua, mientras que los isotopos de torio tienen comportamiento completamente diferente. La concentración de actividad de los isótopos de uranio osciló entre 0,8 y 7,5 Bq/kg, y 0,9 y 5,9 Bq/kg para <sup>234</sup>U y <sup>238</sup>U, respectivamente. Como era de esperar (28), los valores de concentración de isótopos de torio estaba por debajo de la actividad mínima detectable (AMD),0,5 Bq/kg.

#### 3.1 Dosis efectiva por ingestión de radionúclidos

En la dieta mediterránea, el consumo de moluscos tiene un peso importante. Por esta razón, se ha considerado necesario estimar la dosis efectiva debido al consumo de moluscos, especialmente en aquellos casos en los que las aguas pueden tener una influencia de la actividad industrial NORM.

La dosis efectiva por ingestión de moluscos para todos los isótopos medidos en las especies analizadas se calculó con la ecuación dada en la Sección II.3.Como se ha mencionado anteriormente, estas dosis dependen de varios parámetros, tales como el tipo de radionúclido y la edad del individuo (adultos, en nuestro caso). En este estudio, se ha evaluado la dosis efectiva anual para cada radionúclido en la adulta (> 17 años). El valor correspondiente a la estimación de la ingesta anual de cada especie de moluscos se cogió de la Agencia Española de Seguridad Alimentaria y Nutrición, Ministerio de Sanidad, Servicios Sociales e Igualdad (AESAN) (19) ( véase en Tabla 2). Por otra parte, para realizar el cálculo de las

dosis, la concentración de la actividad debe estar expresada en términos de peso en húmedo, y, para hacer esta estimación se utilizó la relación entre peso húmedo y peso seco. Las dosis resultantes debidas a la ingestión de moluscos respecto a los radionúclidos de <sup>238</sup>U, <sup>234</sup>U, <sup>210</sup>Pb y <sup>210</sup>Po se presentan en la Tabla 2. Los valores obtenidos variaron entre 1,48 Sv/año y 148,91 Sv/año y se puede concluir que la dosis efectiva la ingestión total anual debido al consumo de todas estas especies para la población adulta en el área de estudio fue de 236.01 Sv/año. Las dosis de ingestión calculados han estado en el intervalo típico de la exposición total de la ingestión debido a la radiación natural publicado por la UNSCEAR, que es 200-1.000 Sv/año (29).

	Consumo anual	Dosis efectivas anuales de los radionúclidos individuales (µSv/año)						
Muestra	(kg/persona/año)	<sup>210</sup> Po	<sup>210</sup> Pb	<sup>234</sup> U	238U			
Navajas Ensis arcuatus	0,04	4,81	0,07	0,04	0,03			
Ostrones Crassostres gigas	0,01	1,48	0,01	0,01	0,01			
Almejas Ruditapes philippindrum	0,64	76,13	0,10	0,01	0,01			
Mejillones Mytilus galloprovincialis	1,15	148,91	0,68	0,01	0,01			
Caracol de mar* Murex brandaris	0,17	3,51	0,17	0,01	0,01			

Tabla 2. Dosis efectivas anuales debidas a la ingesta de moluscos.

\* especie de referencia

#### **IV.** Conclusiones

Los niveles de radionúclidos naturales de las series del <sup>238</sup>U y <sup>232</sup>Th se han determinado en los diferentes moluscos que se cultiva en la zona del Delta del Ebro. Los resultados mostraron una concentración de actividad del <sup>210</sup>Po entre 263,1  $\pm$  26,6 y 813,0  $\pm$  72,9 Bq/kg (peso seco), superiores a las actividades que habitualmente se encuentran en las zonas no afectadas por la actividad industrial. Estos valores pueden atribuirse al impacto de las industrias, que aumentan la cantidad de radio nucleídos naturales en la cuenca del río Ebro, como la planta de fosfato dicálcico situado a pocos quilómetros aguas arriba del Delta del Ebro.

Se calcularon las dosis efectivas por ingestión para todos los moluscos. La dosis total para todas las especies fue 236.01 Sv/año, dentro del rango típico publicado por UNCEAR (29) en términos de exposición total de la ingestión.

## V. Referencias

1. Feroz Khan M, Umarajeswari S, Godwin Wesley S. Biomonitoring <sup>210</sup>Po and <sup>210</sup>Pb in marine brachyuran crabs collected along the coast of Kudankulam, Gulf of Mannar (GOM), India. J Environ Monit. 2011;13(3):553–62.

2. Kilic O, Belivermis M, Cotuk Y, Topcuoglu S. Radioactivity concentrations in mussel (Mytilus galloprovincialis) of Turkish Sea coast and contribution of Po-210 to the radiation dose. Mar Pollut Bull. 2014;80(1-2):325–9.

3. Carvalho FP. Polonium (Po-210) and lead (Pb-210) in marine organisms and their transfer in marine food chains. J Environ Radioact. 2011;102(5):462–72.

4. Uddin S, Bebhehani M. Bioaccumulation of <sup>210</sup>Po in common gastropod and bivalve species from the northern Gulf. Ecotoxicol Environ Saf. 2014;104:132–5.

5. Stepnowski P, Skwarzec B. A comparison of <sup>210</sup>Po accumulation in molluscs from the southern Baltic, the coast of Spitsbergen and Sasek Wielki Lake in Poland. J Environ Radioact. 2000;49(2):201–8.

6. Khan MF, Wesley SG. Radionuclide monitoring in molluscs inhabiting intertidal region near a nuclear installation, Gulf of Mannar, India. Mar Pollut Bull. 2012;64(2):436–44.

7. Aközcan S. Levels of <sup>210</sup>Po and <sup>210</sup>Pb in mussel and sediments in Candarli Gulf and the related dose assessment to the coastal population. Mar Pollut Bull. 2013;73:11–5.

8. Strok M, Smodiš B. Levels of  $^{210}$ Po and  $^{210}$ Pb in fish and molluscs in Slovenia and the related dose assessment to the population. Chemosphere. 2011;82(7):970–6.

9. Krmpotić M, Rožmarić M, Barišić D. Mussels (Mytilus galloprovincialis) as a bio-indicator species in radioactivity monitoring of Eastern Adriatic coastal waters. J Environ Radioact. 2015;144:47–51.

10. Carvalho FP, Oliveira JM, Alberto G. Factors affecting Po-210 and Pb-210 activity concentrations in mussels and implications for environmental biomonitoring programmes. J Environ Radioact. 2011;102(2):128–37.

11. Connan O, Germain P, Solier L, Gouret G. Variations of <sup>210</sup>Po and <sup>210</sup>Pb in various marine organisms from Western English Channel: contribution of <sup>210</sup>Po to the radiation dose. J Environ Radioact. 2007;97(2-3):168–88.

12. Boisson F, Miquel J-C, Cotret O, Fowler S. <sup>210</sup>Po and <sup>210</sup>Pb cycling in a hydrothermal vent zone in the coastal Aegean Sea. Sci Total Environ. 2001;281(1-3):111–9.

13. Rozmaric M, Rogic M, Benedik L, Strok M, Barisic D, Ivsic AG. Po-210 and Pb-210 activity concentrations in Mytilus galloprovincialis from Croatian Adriatic coast with the related dose assessment to the coastal population. Chemosphere. 2012;87(11):1295–300.

14. Musthafa MS, Krishnamoorthy R. Estimation of <sup>210</sup>Po and <sup>210</sup>Pb and its dose to human beings due to consumption of marine species of Ennore Creek, South India. Environ Monit Assess. 2012;184(10):6253–60.

15. Bode KT, Bylyku E, Xhixha G, Daci B, Fishka K. Determination of activity concentration of 210Po in mussels (Mytilus galloprovincialis) from Butrinti Lagoon, Albanian Ionian coast. J Radioanal Nucl Chem. 2015;304(3):1353–8.

16. Mola M, Palomo M, Penalver A, Borrull F, Aguilar C. Comparative study of different analytical methods for the determination of U-238, U-234, U-235, Th-230 and Th-232 in NORM samples (Southern Catalonia). J Environ Radioact. 2013;115:207–13.

17. Fonollosa E, Peñalver A, Aguilar C, Borrull F. Polonium-210 levels in different environmental samples. Environ Sci Pollut Res. 2015;22(24):20032–40.

18. Mola M, Avivar J, Nieto A, Peñalver A, Aguilar C, Ferrer L, et al. Determination of <sup>90</sup>Sr and <sup>210</sup>Pb in sludge samples using a LOV-MSFIA system and liquid scintillation counting. Appl Rad Iso. 2014;86:28–35.

19. AESSAN (Agencia Española de Seguridad Alimentaria y Nutrición; Ministerio de Sanidad; Servicios Sociales e Igualdad). Tablas ENIDE. 2011.

20. IAEA. International basic safety standard for protection against ionizing radiations and for the safety of radiation sources. Series S, editor. 115. IAEA, Viena; 2003.

21. Kristan U, Planinsek P, Benedik L, Falnoga I, Stibilj V. Polonium-210 and selenium in tissues and tissue extracts of the mussel Mytilus galloprovincialis (Gulf of Trieste). Chemosphere. 2015;119:231–41.

22. Mishra S, Bhalke S, Pandit GG, Puranik VD. Estimation of <sup>210</sup>Po and its risk to human beings due to consumption of marine species at Mumbai, India. Chemosphere. 2009;76(3):402–6.

23. Raja P, Shahul Hameed P. Study on the Distribution and Bioaccumulation of Natural Radionuclides, Po-210 and Pb-210 in Parangipettai Coast, South East Coast of India. Indian J Mar Sci. 2010;39:449–55.

24. Renaud P, Roussel-Debet S, Pourcelot L, Thébault H, Loyen J, Gurriaran R. 210Pb and <sup>210</sup>Po activities in French foodstuffs. Radioprotection. 2015 Mar 19;50(2):123–8.

25. Khan MF, Godwin Wesley S. Assessment of health safety from ingestion of natural radionuclides in seafoods from a tropical coast, India. Mar Pollut Bull. 2011;62(2):399–404.

26. Mohamed CAR, Sabuti AA, Saili NA. Atmospheric deposition of <sup>210</sup>Po and <sup>210</sup>Pb in Malaysian waters during haze events. J Radioanal Nucl Chem. 2013;297:257–63.

27. Idoeta R, Herranz M, Legarda F. The disequilibrium between Po-210 and Pb-210 in raw and drinking waters. Appl Radiat Isot. 2011;69(1):196–200.

28. Khandaker MU, Wahib NB, Amin YM, Bradley DA. Committed effective dose from naturally occuring radionuclides in shellfish. Radiat Phys Chem. 2013;88:1–6.

29. UNSCEAR (United Nations Scientific Committee on the Effects of Atomic Radiation). Report to the General Assembly, with scientific annexes. UNSCEAR. 2008;Volume I.

# Determinación de radionúclidos médicos en muestras procedentes de EDAR

# Joana Martínez Ratia<sup>(1)</sup>, Alejandra Peñalver, Carme Aguilar, Francesc Borrull

(1) Departament de Química Analítica i Química Orgànica.

Universitat Rovira i Virgili (URV) / Unitat de Radioquímica Ambiental i Sanitaria (URAIS)

## I. Introducción

En el campo de la medicina nuclear hay una variedad importante de radiofármacos administrados con finalidades terapéuticas y de diagnóstico, como el  ${}^{67}$ Ga,  ${}^{111}$ In,  ${}^{99m}$ Tc,  ${}^{131}$ I,  ${}^{201}$ Tl, y  ${}^{89}$ Sr (1). De entre toda esta la amplia lista de radioisótopos médicos citados, el  ${}^{131}$ I es uno de los más utilizados. Este radioisótopo, con una vida media de 8,04 días, emite fotones gamma (364 keV) y partículas beta con una energía media de 192 keV y una energía máxima de 607 keV.

La glándula tiroides tiene tendencia a acumular yodo, y es por este motivo que el radioyodo, particularmente el <sup>131</sup>I, se usa fundamentalmente en el tratamiento de enfermedades como el hipertiroidismo o el cáncer diferenciado de tiroides, CDT. Las dosis administradas oscilan entre 185 y 800 MBq y entre 1.110-1.850 y 7.400 MBq, respectivamente (2). El radioyodo es posteriormente eliminado por los pacientes, siendo la orina la principal vía con un porcentaje eliminación de la actividad administrada del 70% después de 24h y 90% después de 48h y en menor proporción por la saliva o el sudor entre otras vías (3). Como consecuencia de su uso, este radioisótopo se puede incorporar a la red de alcantarillado por dos vías distintas:

- Descargas no controladas realizadas por los pacientes.
- Descargas controladas desde los tanques de control de vertido de los centros hospitalarios que administran estos tratamientos. Dichos tanques mantienen temporalmente los efluentes radioactivos con el objetivo que se produzca el decaimiento y así posteriormente se pueden liberar con concentraciones de actividad que no sobrepasen los límites establecidos.

Una vez estos isótopos médicos están en la red pública de alcantarillado pueden llegar a las estaciones depuradoras de aguas residuales (EDAR), y en este tipo de instalaciones, debido a que no son eliminados por los tratamientos habituales que sigue el agua en éstas, pueden ser incorporados posteriormente al medio acuático tal como algunos autores han podido observar a raíz de distintos trabajos previamente publicados (4–10). Por ejemplo se puede citar el de Carolan y col. (7) en el que se afirma que se ha encontrado actividad de <sup>131</sup>I en especies marinas de algas, y que este radioisótopo proviene de los efluentes radioactivos.

En los estudios centrados en la determinación de distintos radionúclidos médicos que se han publicado en los últimos años, las muestras que se han analizado son de naturaleza diversa ya que el objetivo principal ha sido poder conocer por un lado las actividades de estos isótopos, y por otro lado conocer el comportamiento que presentan desde que llegan al alcantarillado hasta que alcanzan el medio acuático pasando por la EDAR. Principalmente, en estos estudios se han caracterizado lodos de EDAR (4,5) así como otras muestras provenientes de este tipo de plantas como entrada de agua residual, salida de agua y cenizas provenientes de la incineración de lodos (8,11–13). Cabe señalar el gran interés existente en estudiar estos lodos ya que los trabajadores de las estaciones depuradoras de agua están expuestos a ellos, así como también los agricultores que los utilizan como fertilizantes. Tal y como afirma Montaña y col. (4), la actividad se transfiere del agua residual a la fase sólida, encontrando una alta concentración de <sup>131</sup>I procedente de centros médicos en los lodos.

Además, también es importante destacar que existen otros estudios centrados en la determinación de este tipo de isótopos médicos en otros tipos de muestras como efluentes radioactivos procedentes de los emisarios de centros hospitalarios (14–16), agua y sedimentos de río (6,10,17,18), macroalgas (7,19–21), bivalvos (22,23) y peces (24). En referencia a esta última matriz, Gilfillan afirma que el <sup>131</sup>I se bioacumula en las carpas. Estas muestras son de interés ya que son muy accesibles para el público y son una fuente potencial de contaminación por ingestión.

Basándonos en todos estos estudios previos, el objetivo principal de la investigación que presentamos es la caracterización radiológica de las aguas de entrada y salida, así como de los lodos generados en una planta de tratamiento de aguas residuales situada en las inmediaciones de un centro hospitalario que es considerado como referente en nuestra zona geográfica en la medicina nuclear empleando diferentes radionúclidos.

# II. Material y métodos

## II.1. Área de estudio

La estación depuradora de aguas residuales objeto de nuestro estudio está situada en Reus (Cataluña). Esta planta recoge el agua residual procedente de diferentes poblaciones de la zona (Reus, Almoster y Castellvell) que está compuesta por agua doméstica, efluentes de centros hospitalarios y agua de lluvia. Una vez finalizado el proceso de depuración, parte de las aguas regeneradas se utilizan para el riego de campos de cultivo del entorno próximo. Por otro lado, se obtienen lodos que son valorizados como abono orgánico y también son utilizados para la producción de biogás (usado como recurso energético para la producción de calor y electricidad). Esta EDAR cuenta con un tratamiento biológico de fangos activados y digestión anaeróbica y tiene un caudal de diseño de  $25.000 \text{ m}^3/\text{día}$  para una población equivalente de 195.833 habitantes.

#### II.2. Muestreo

Se han recogido un total de 12 muestras (2 L de volumen de muestra) de agua residual procedente de la entrada de la EDAR de Reus durante el periodo de Mayo-Junio de 2016. Estas muestras fueron almacenadas en recipientes de polietileno y tratadas lo más rápido posible en el laboratorio.

### II.3. Instrumentación

Los emisores gamma fueron medidos con un detector de germanio de alta resolución (HPGe) (modelo 2020 Canberra Industries de Meriden, USA), equipado con un analizador multicanal estándar. Las condiciones de operación fueron un voltaje de 4500 V, una polaridad negativa y una eficiencia relativa del 20%. Se usó el software Genie 2000 (Canberra Industries, Meriden, USA) para adquirir y posteriormente analizar la información proporcionada por el espectro gamma.

#### II.4. Método

El método utilizado para precipitar el <sup>131</sup>I y separarlo de los otros emisores gamma presentes en la muestra está descrito en un estudio previo de Baeza y col. (25) y es una adaptación de la norma ISO 10703:1997. Inicialmente se toma un volumen de 1 L de agua residual de entrada de EDAR, que se filtra al vacío, posteriormente se acidificada con HCl y posteriormente se siguen los distintos pasos indicados en la siguiente figura (Figura 1).



**Figura 1.** Tratamiento químico de la muestra para precipitar el <sup>131</sup>I.

Los filtros en los que se recoge el precipitado de <sup>131</sup>I son secados en una lámpara de infrarrojos y guardados en una caja de Petri de 5 cm de diámetro.

El tiempo de contaje de la medida gamma fue de 144.000 s (72.000 s por cada cara de la caja de Petri).

Se requirió la preparación de una nueva geometría de calibración para la medida mediante el espectrómetro gamma además de un blanco. Se siguió la metodología descrita en el informe técnico del CSN (26). Un total de 2,4 mL de patrón fue repartido en 8 filtros, secados con la ayuda de una lámpara de infrarrojos y guardados en una caja de Petri.

## III. Discusión y resultados

#### III.1. Calibración del espectrómetro gamma

Los filtros con radioyodo precipitado se han guardado en cajas de Petri para su posterior medida en el espectrómetro gamma. Por este motivo, es necesario preparar el patrón de calibración con la misma geometría con la que se van a medir las muestras.

Hay que tener en cuenta que la deposición del precipitado de yodo radioactivo no es homogénea en el filtro, es decir, una cara contiene el precipitado y la anterior no. Es por esto que el patrón preparado fue medido por dónde se había depositado el patrón, por la cara anterior, y también se realizó una medida compuesta de las dos caras. Esta prueba sirvió para verificar cuál de las medidas sería más coherente aplicar a las muestras reales, teniendo en cuenta la heterogeneidad con la que el precipitado se deposita sobre el filtro y también con cuál de ellas hacer el calibrado. En el estudio descrito por Ortiz y col. (27) se afirma se obtienen mejores resultados cuando las calibraciones y las medidas se han realizado por ambas caras de la caja de Petri y se usan los resultados de las medidas compuestas.

En la Tabla 1 se puede observar que hay una variación entre los resultados de ambas caras, y que la medida compuesta es la se puede afirmar que se aproxima más al valor teórico, por tanto las medidas se llevarán a cabo por las dos caras y posteriormente se hará un espectro de medida compuesto mediante el *software* Genie 2000.

Radionúclidos (keV)	Bq Teóricos	Bq Cara A	Bq Cara B	Bq medida compuesta
<sup>60</sup> Co (1173,2 y 1332,5)	65,19	63,74	64,69	64,20
<sup>137</sup> Cs (661,66)	22,45	22,03	22,47	22,24

**Tabla 1.** Comparación de los Bq absolutos obtenidos de las diferentes medidas del patrón de emisores gamma.

# III.2. Caracterización radiológica de agua residual de entrada de una EDAR

Tal y como otros estudios reflejan, el radioyodo administrado en los pacientes para tratamiento o diagnóstico de sus dolencias se recoge en el alcantarillado público y como consecuencia en las estaciones depuradoras de agua residual. Por este motivo, las muestras provenientes del efluente de entrada de la EDAR han sido tratadas con la finalidad de precipitar el <sup>131</sup>I presente en ellas y así poder cuantificar su contenido.

Después de haber sido depositado sobre los filtros y una vez optimizadas las condiciones de contaje, se procedió al análisis de las muestras reales. Concretamente, el radioisótopo médico <sup>131</sup>I ha sido detectado durante el muestreo de agua residual procedente del efluente de entrada de EDAR, aunque la mayor parte de muestras analizadas tienen una actividad específica inferior a la actividad mínima detectable del instrumento. Es objeto de esta caracterización radiológica ver posibles relaciones entre las muestras de entrada de EDAR y muestras procedentes de los emisarios de los centros hospitalarios. En la Tabla 2 se encuentra resumida dicha información.

Como en el caso estudiado, se encuentran otros en la bibliografía, todos influenciados por la presencia de centros hospitalarios, en los cuales los valores de actividad de agua residual de entrada de EDAR son muy bajos o no detectables. Es el caso de Cosenza y col. (8) donde la actividad es no detectable, o bien en Fischer y col (6) que han encontrado actividades entre 0,173 - 0,98 Bq/L. Krawczyk y col (14) estudió los efluentes radioactivos de tres hospitales españoles, encontrándose con tres situaciones distintas: actividad no detectable, 0,121  $\pm$  0,058 Bq/L y 59,29  $\pm$  2,651 Bq/L.

Código de la muestra	Actividad (Bq/L)	Incertidumbre	MDA (Bq/L)
1	0,391	0,073	
2	0,068	0,013	
3	n.d.		< 0,038
4	n.d.		< 0,043
5	n.d.		< 0,046
6	n.d.		< 0,037
7	n.d.		< 0,039
8	n.d.		< 0,042
9	n.d.		< 0,054
10	n.d.		< 0,058

**Tabla 2.** Resumen de la actividad de <sup>131</sup>I en agua residual de entrada de EDAR 131

MDA: Actividad mínima detectable; n.d. no detectado

#### III.3. Caracterización radiológica de fango de EDAR

Uno de los objetivos del presente estudio es también la caracterización de <sup>131</sup>I presente en el lodo de la EDAR, ya que esta matriz concentra los radionúclidos y otros contaminantes presentes en el agua tratada. Además, los lodos tienen un riesgo potencial en el momento que son manipulados por trabajadores de la estación depuradora de agua o bien son utilizados por los agricultores como abono.

La caracterización de esta matriz aún no se ha llevado a cabo, ya que el primer objetivo pasa por caracterizar el agua residual de entrada de la depuradora y correlacionar los resultados obtenidos por los vertidos de los centros hospitalarios o de los pacientes tratados con radioyodo.

En la Tabla 3 se muestra un resumen de la actividad de éste radionúclido médico en los lodos de depuradora. Teniendo en cuenta los estudios anteriormente publicados, el radioyodo se encuentra en actividades elevadas, superiores al agua de entrada de la estación depuradora, debido a su afinidad por asociarse a partículas orgánicas.

Bibliografía	Lugar	Actividad
Cosenza y col. (8)	Sicilia	150 Bq/kg ww
Camacho y col. (5)	España	58-883 Bq/kg
Montaña y col. (4)	España	640 Bq/kg <sub>dw</sub>
Jiménez y col. (11)	España	74,8-1238 Bq/kg <sub>dw</sub>
Fischer y col. (6)	Alemania	0,14-201 Bq/kg <sub>dw</sub>
Ortiz y col. (13)	España	36,3 Bq/kg
Sundell-Bergman y col. (28)	Finlandia	300 Bq/kg <sub>dw</sub>
Chang y col.(29)	Korea	217 Bq/kg

**Tabla 3.** Resumen de la actividad de <sup>131</sup>I en fangos de EDAR.

131

# **IV.** Conclusiones

La estación depuradora de agua donde se ha llevado a cabo el estudio recibe aguas residuales que contienen <sup>131</sup>I. A fin de cuantificarlo, se ha preparado una nueva geometría de medida compuesta por una caja de Petri que contiene filtros. Se ha corroborado, utilizando el patrón, que la medida compuesta de ambas caras de la caja de Petri se aproxima más al valor teórico que no las medidas de las caras por separado.

Después de haber medido las muestras de agua residual de entrada de la estación depuradora, los resultados indican que hay una baja actividad. Para completar este estudio es necesario continuar con la caracterización radiológica de los fangos de la misma estación, en los cuales se ha concentrado dicho radioisótopo, así como de los efluentes líquidos de salida.

## V. Referencias

- 1. SEFM. Grupo de efluentes del foro de protección radiológica en el medio hospitalario. 2002.
- 2. CSN/SEPR/SEFM. Criterios de alta de pacientes y medidas para la protección radiológica del público después de tratamientos metabólicos con I-131. 2011.
- 3. Tavakoli MB. Radioactive discharge from patients with thyroid cancer under <sup>131</sup>1 treatment and its safe disposal to the public sewer system. Wspolczesna Onkol. 2005;9(1):38–41.
- 4. Montaña M, Camacho A, Devesa R, Vallés I, Céspedes R, Serrano I, et al. The presence of radionuclides in wastewater treatment plants in Spain and

their effect on human health. J Clean Prod. 2013;60:77-82.

- Camacho A, Montaña M, Vallés I, Devesa R, Céspedes-Sánchez R, Serrano I. Temporal evolution of radionuclides in sludge from wastewater treatment plants. J Radioanal Nucl Chem. 2012;297–306.
- 6. Fischer HW, Ulbrich S, Pittauerová D, Hettwig B. Medical radioisotopes in the environment following the pathway from patient to river sediment. J Environ Radioact. 2009;100(12):1079–85.
- Veliscek Carolan J, Hughes CE, Hoffmann EL. Dose assessment for marine biota and humans from discharge of <sup>131</sup>I to the marine environment and uptake by algae in Sydney, Australia. J Environ Radioact. 2011;102(10):953–63.
- 8. Cosenza A, Rizzo S, Sansone Santamaria A, Viviani G. Radionuclides in wastewater treatment plants: monitoring of Sicilian plants. Water Sci Technol. 2015;71(2):252.
- 9. McGowan DR, Pratt BE, Hinton PJ, Peet DJ, Crawley MT. Iodine-131 monitoring in sewage plant outflow. J Radiol Prot. 2014;34(1):1–14.
- 10. Rose PS, Smith JP, Aller RC, Cochran JK, Swanson RL, Coffin RB. Medically-Derived <sup>131</sup>I as a Tool for Investigating the Fate of Wastewater Nitrogen in Aquatic Environments. Environ Sci Technol. 2015;49(17):10312–9.
- 11. Jiménez F, Debán L, Pardo R, López R, García-Talavera M. Levels of <sup>131</sup>I and six natural radionuclides in sludge from the sewage treatment plant of valladolid, Spain. Water Air Soil Pollut. 2011;217(1-4):515–21.
- 12. Jiménez F, López R, Pardo R, Debán L, García-Talavera M. The determination and monitoring of <sup>131</sup>I activity in sewage treatment plants based on A2/O processes. Radiat Meas. 2011;46(1):104–8.
- 13. Ortiz J, Ballesteros L, Zarza I, Serradell V. Radioactivity study in a Sewage Treatment Plant (STP). Radiological Impact Evaluation.
- Krawczyk E, Piñero-García F, Ferro-García MA. Discharges of nuclear medicine radioisotopes in Spanish hospitals. J Environ Radioact. 2013;116:93–8.
- 15. Larsen IL, Stetar EA, Giles BG, Garrison B. Concentrations of Iodine-131 Released from a Hospital Into a Municipal Sewer. (1):13–8.
- 16. Sundell-Bergman S, de la Cruz I, Avila R, Hasselblad S. A new approach to assessment and management of the impact from medical liquid radioactive waste. J Environ Radioact. 2008;99(10):1572–7.
- Rose PS, Smith JP, Cochran JK, Aller RC, Swanson RL. Behavior of medically-derived <sup>131</sup>I in the tidal Potomac River. Sci Total Environ. 2013;452-453:87–97.

- 18. Kim J, Jung H, An M, Hong J, Kang T, Kang T. Status of a national monitoring program for environmental radioactivity and investigation of artificial radionuclide concentrations. 2015;28(6):377–84.
- 19. Morita T, Niwa K, Fujimoto K, Kasai H, Yamada H, Nishiutch K, et al. Detection and activity of iodine-131 in brown algae collected in the Japanese coastal areas. Sci Total Environ. Elsevier B.V.; 2010;408(16):3443–7.
- 20. Kleinschmidt R. Uptake and depuration of <sup>131</sup>I by the macroalgae Catenella nipae--potential use as an environmental monitor for radiopharmaceutical waste. Mar Pollut Bull. 2009;58(10):1539–43.
- 21. Montenero MP. Iodine-131: Measurement and application of a novel tracer in Lake Michigan. University of Wisconsin; 2015.
- 22. Carvalho FP, Oliveira JM, Silva L, Malta M. Radioactivity of anthropogenic origin in the Tejo Estuary and need for improved waste management and environmental monitoring. Int J Environ Stud. Routledge; 2013;70(6):952–63.
- 23. Malta M, Oliveira JM, Silva L, Carvalho FP. Radioactivity from Lisboa urban wastewater discharges in the Tejo River Estuary. Rev Gestão Costeira Integr. 2013;13:399–408.
- 24. Gilfillan NR, Timmers H. Detection and tracing of the medical radioisotope 131 I in the Canberra environment. EPJ Web Conf. 2012;35:04002.
- 25. Baeza A, Miró C, Soleto C. Spectrometric determination of low activities of gamma emitters in water samples. Appl Radiat Isot. 2004;61(2-3):203–6.
- 26. Legarda F, Quintana B, Pérez Iglesias JM. Selección , preparación y uso de patrones para espectrometría gamma. Consejo de Seguridad Nuclear. Informes Técnicos 11.2004
- Ortiz J, Serradell V, Gallardo S, Ballesteros L, Zarza I. Improvement of the gamma radioactivity measurements in water by the evaporation method. Nucl Instruments Methods Phys Res Sect A Accel Spectrometers, Detect Assoc Equip. 2007;580(1):702–4.
- 28. Sundell-Bergman S, Avila R, Cruz I De, Xu S, Puhakainen M, Heikkinene T, et al. Assessing the impact of releases of radionulides into sewage systems in urban environemnt simulation, modelling and experimental studies LUCIA. NKS, 2009.
- 29. Chang BU, Choi SW, Song MH, Lee JS, Kim Y. Medically used radionuclides (<sup>131</sup>I, <sup>99m</sup>Tc) in the urban sewage system: The case of the Daejeon metropolitan city, Korea. Radiat Prot Dosimetry. 2011;146(1-3):318–21.

# La experiencia de la acreditación en pequeños laboratorios.

## Vanesa Delgado Belmar, Clodoaldo Roldán García.<sup>(1)</sup>

(1) Laboratorio de Radiactividad Ambiental. Universitat de València.

El laboratorio de radiactividad de la Universidad de Valencia, LARAM, consiguió la acreditación ENAC a finales del año 2011, con un alcance que se ceñía a los análisis exigidos por el R.D 140/2003 que incluye alfa total, beta resto y tritio en aguas de consumo humano, más beta total.

El LARAM puede ser considerado como un laboratorio pequeño en el que se integran cinco personas (director técnico, director de investigación, responsable de calidad, responsable de medidas y auxiliar de medidas) que compaginan su actividad universitaria con la dedicación al laboratorio: realización de ensayos; calibración; controles de calidad; emisión de informes; revisión y mejora de la documentación; preparación de procedimientos, instrucciones y registros para incluir ensayos no acreditados en el alcance del laboratorio, etc. Estas actividades suponen, desde el punto de vista operativo y de gestión de documentación, una sobrecarga importante de trabajo para el personal que es preciso coordinar adecuadamente para optimizar el funcionamiento de un laboratorio de estas características.

El objetivo de esta comunicación es presentar la experiencia del LARAM desde que se inició la preparación del proceso de acreditación hasta la actualidad, y analizar las dificultades, retos y mejoras que supone la acreditación para un laboratorio de pequeño tamaño, con poco personal y reducido volumen de muestras.

Palabras clave: Certificación, Acreditación, Norma UNE: EN ISO/IEC 17025.

## I. Los inicios de la acreditación.

Nuestro laboratorio empezó su labor a principio de los años 50 dentro de la cátedra de física de la facultad de ciencias de la Universitat de València (UV), mucho tiempo ha pasado desde entonces y la estructura del laboratorio ha ido cambiando constantemente sin dejar de ser nunca un laboratorio universitario, con todas las funciones docentes que eso supone, en el que se han desarrollado proyectos de investigación que a lo largo de los años se han compaginado con servicios a clientes, empresas externas o organismos oficiales como el CSN o la Generalitat Valenciana.

Como la mayoría de laboratorios que se encontraban dentro de la red de vigilancia ambiental del Consejo Seguridad Nuclear, con la publicación del RD 140/2003 y la creciente instancia del CSN a trabajar con laboratorios que implantaran un sistema de calidad, en el año 2003, el laboratorio decidió certificarse en ISO 9001:2000, por ser una norma más conocida en la universidad y a la que se podía acceder de forma más sencilla.

En el año 2005 el laboratorio obtiene el certificado en ISO 9001, sabiendo que en ésta solo se cubrían requisitos de gestión documental y control de procesos, pero no se garantizaba la calidad de los resultados de los ensayos que se llevan a cabo.

A partir de ahí comienzan las labores de adaptación de la documentación a la norma ISO 17025, modificando parte de la documentación de gestión para adaptarla a la nueva norma y generando toda la documentación necesaria para cumplir con los requisitos técnicos de esta.

Inicialmente se intentó una acreditación con un alcance que abarcara todos los análisis que se realizaban en el laboratorio, pero más tarde se decidió hacerlo solo para los análisis que se encontraban dentro del RD140/2003, alfa total, beta resto, y tritio, más beta total, y adquirir la experiencia necesaria para abarcar otro tipo de ensayos posteriormente. En diciembre de 2011 se obtuvo la acreditación para los ensayos descritos en aguas de continentales y de consumo.

Cinco años después, una vez pasada la auditoria de reevaluación, en esta comunicación exponemos cómo ha sido el proceso, que dificultades y cambios y beneficios ha supuesto en el laboratorio.

# II. El personal.

La formación del personal es una característica clave al inicio del proceso. El equipo responsable de implantación de la norma ha de tener un gran conocimiento sobre ella, así como los técnicos responsables de la redacción de los procedimientos e instrucciones técnicas. En nuestro caso, el proceso de formación abarca a todos los miembros del laboratorio, que han realizado numerosos cursos de formación de implantación, auditoria, validación, evaluación de intercomparaciones, declaración de incertidumbres, etc...

Alguna de las complicaciones con las que nos encontramos al principio fue, por ejemplo, la designación de un responsable de calidad, puesto que debía ser alguien que conociera los procesos pero en el laboratorio no se disponía de personal con la formación adecuada ni de los medios económicos necesarios para su contratación. Este problema se pudo solucionar recurriendo a personal de la unidad de calidad de la UV. Esto implica que el responsable de calidad no se dedica al 100% al LARAM, sino que hemos establecido y consensuado una dinámica de reuniones en las que tratar los asuntos de calidad en la primera semana de cada mes. Esto se traduce en que el resto de personal debe participar muy activamente en la detección de desviaciones, mejoras, o cualquier tipo de incidencia de las que haya que tratar en cada reunión.

La implantación de la acreditación ha supuesto para el personal del LARAM un gran reto, en el que todo el equipo ha tenido que participar desarrollando un completo manual de la calidad que deriva en 16 procedimientos de gestión y 7 instrucciones técnicas de trabajo que, a su vez, generan más de 90 tipos de registros sobre los que se trabaja a diario.

El reducido número de personas que integran el LARAM hace que su estructura organizativa sea muy sencilla. Sin embargo, hemos encontrado que, en proporción, existe un gran número de no conformidades, observaciones o comentarios detectados en auditorias en los apartados de la norma que se refieren al personal, tanto en la parte de requisitos de gestión, (punto 4.1 referido a la estructura organizativa del personal), como en la parte de requisitos técnicos (apartado 5.2 en el que se habla sobre la competencia del personal técnico).

Casi todas estas desviaciones son debidas al reducido personal que se que se integra en el laboratorio y a la omisión en la documentación de aspectos que "se dan por hecho" por la continuidad y el tiempo que llevan realizándose y no se han definido.

Los limitados medios humanos del laboratorio plantean problemas de difícil solución como es el caso de las sustituciones. Podemos sustituirnos unos a otros en determinadas tareas, pero nunca en todas, es decir, nunca un puesto por el otro, porque crearíamos una cadena irrevisable donde la definición de los puestos de trabajo carecería de sentido.

## III. Instalaciones y equipos.

El estudio de las desviaciones detectadas en el laboratorio en situación normal de trabajo, mostraba sistemáticamente desviaciones en algunos equipos clave debidas principalmente a su antigüedad. Para paliar estas desviaciones se han introducido en el sistema dos equipos nuevos: un contador proporcional y un equipo de centelleo líquido, duplicando así los equipos clave para los ensayos que se encuentran dentro del alcance.

Esto ha supuesto un trabajo extra para documentar toda su gestión, desde su estudio de proveedores, compra, el desarrollo de toda su documentación de gestión, calibración, validación, mantenimiento...

## IV. Ensayos.

En los últimos años, desde que se obtuvo la acreditación hasta la fecha, el número de análisis de los parámetros acreditados ha disminuido drásticamente debido a la incorporación al mercado de nuevas empresas que ofrecen servicios similares, y a

la indefinición de las frecuencias de muestreo y ensayo de los parámetros de radiactividad que se deriva del RD 140/2003.

El número de análisis de comprobación de la calidad de los resultados, es decir, las muestras que se miden como verificación, muestras duplicadas, muestras control, o intercomparaciones etc., sigue siendo el mismo. Esto supone que un alto porcentaje de los análisis que ahora mismo se realizan en el laboratorio sean este tipo de muestras.



Figura 1. Evolución temporal del número de análisis realizados en el LARAM

En la Figura 1 mostramos la evolución del número de muestras de los parámetros acreditados analizadas cada año en relación al año previo a la acreditación, junto al porcentaje de las muestras de calidad de los mismos parámetros analizadas cada año con respecto al número total de muestras. Vemos como al comienzo de la acreditación, en el año 2011, el porcentaje de muestras de calidad en relación a las muestras totales analizadas era del 23%, mientras que en el año 2015 este porcentaje es del 56%, es decir, más de la mitad de los análisis que se realizan son muestras de calidad.

Cabe destacar que el laboratorio ha acreditado solo parte de los ensayos que realiza, aunque en un principio se pensó en acreditar más técnicas cuando llegara el momento de la auditoria de revisión, sin embargo esto no se ha llevado a cabo principalmente debido a dificultades técnicas, limitaciones de tiempo de dedicación del personal y restructuración del mismo (cambio de dirección técnica por jubilación), etc., pero también económicas, ya que esto supondría cuatro años más de auditorías anuales con la participación, al menos en dos de ellas, de un equipo auditor compuesto por un auditor jefe y un auditor técnico.
## V. Costes de la acreditación.

Uno de los mayores retos que plantea la acreditación del laboratorio es hacer frente a los costes económicos asociados. Haciendo una aproximación, bastante exacta, de los cuatro primeros años en los que se realizan auditorias anuales, la acreditación acarrea un coste de unos 20.000€, solo teniendo en cuenta el coste de auditorías externas y el mantenimiento anual de la acreditación. A este total hay que sumar costes derivados de formación del personal, auditorías internas, participación en intercomparaciones, calibraciones externas de equipos auxiliares por entidades acreditadas, etc...

Todos estos costes, junto con los de amortización de equipos, deberían repercutir en los precios de los servicios ofertados, lo cual, para un laboratorio pequeño, supondría unas tarifas que para ser competitivas en la situación actual de mercado deberían estar por debajo de su valor real. Esto supone que el laboratorio debe de incorporar otras fuentes de ingresos para mantener su operatividad.

## VI. Conclusiones.

Como conclusión del inicio de la acreditación podemos decir que abarcar demasiado en el inicio puede ser contraproducente. Es mejor optar por tener un alcance menos ambicioso en el que poder centrarse y aprender para posteriormente ir añadiendo ensayos.

Es necesario, para todo tipo de laboratorios, pero sobre todo para laboratorios que no sean de reciente creación, prestar especial atención a la formación y responsabilidades del personal clave, porque cuanto más tiempo lleva alguien cumpliendo con una tarea, más fácil es omitir en la documentación responsabilidades que "se dan por hecho".

Para laboratorios con muy poco personal, es necesario que todos estén involucrados al 100% en la acreditación. Tanto en la redacción de la documentación como en la realización de todo tipo de ensayos, controles, calibraciones o en la identificación de desviaciones.

La experiencia adquirida por el personal del LARAM durante todo el proceso de acreditación se traduce en un amplio conocimiento de la norma que puede servir para ofertar la consultoría como un servicio más del laboratorio.

Inicialmente, la acreditación requiere un gran esfuerzo económico por parte del laboratorio, sobre todo en los últimos años, en los que el mercado no se encuentra en un buen momento. Pero a la larga se espera que sea rentable, ya que se mejoran los procesos, y puede ayudar a identificar necesidades, mejoras, o sobrecostes innecesarios, o a optimizar el tiempo de trabajo del personal e incluso incrementar el número de clientes por la confianza que para estos supone el sello de ENAC.

En definitiva y como conclusión final podemos decir, que el mayor o menor tamaño de un laboratorio no es impedimento para implantar de la norma ISO 17025. Lo importante es diseñar un sistema de calidad que se ajuste a las características del mismo, y se dimensione en función del tamaño del laboratorio tratando siempre de que sea lo más simplificado posible.

## VII. Bibliografía.

UNE-EN ISO/IEC 17025. Requisitos generales relativos a la competencia de los laboratorios de ensayo y calibración. AENOR. 2005.

Real Decreto 140/2003, de 7 de febrero, por el que se establecen los criterios sanitarios de la calidad del agua de consumo humano. (BOE núm. 45, de 21/02/2003.)

Colección Informes de Auditoria (2011-2015). Documentación interna del LARAM.

Colección Informes por la Dirección (2010-2015). Documentación interna LARAM.

## AGRADECIMIENTOS

Además de los firmantes de esta comunicación, el LARAM de la UV lo integran Teresa Cámara, Rafael Galera y José Díaz, sin cuya dedicación y esfuerzo no sería posible su existencia.

# *Ejercicio de Intercomparación de medida de <sup>222</sup>Rn en agua entre laboratorios españoles, noviembre 2015*

Santiago Celaya González

*Grupo Radón, Facultad de Medicina de la Universidad de Cantabria* **Supervisor:** Carlos Sainz Fernández

### I. Introducción

El gas radón posee fundamentalmente 3 isótopos: <sup>222</sup>Rn ( $T_{1/2}$ =3,82 d), <sup>220</sup>Rn ( $T_{1/2}$ =55,6 s) y <sup>219</sup>Rn ( $T_{1/2}$ =3,96 s) [1].A partir de este momento el estudio se va a referir al <sup>222</sup>Rn como radón. Se trata de un radioisótopo natural perteneciente a la serie del <sup>238</sup>U, emisor de partículas alfa (5590,3 keV) con un periodo de semidesintegración de 3,82 días [1]. Reseñables son sus dos descendientes emisores alfa de vida corta: el <sup>218</sup>Po (6002,55 keV; 3,11 min) y el <sup>214</sup>Po (7686,90 keV; 163,69 µs) [2]. La contribución por exposición a radón y descendientes presenta una dosis efectiva media estimada entorno al 50% (1,3 mSv) de la dosis efectiva total [3], valores resultantes de los numerosos estudios existentes realizados en suelos y materiales de construcción. Sin embargo, se ha prestado menor atención a la ingesta de radón presente en el agua, y al riesgo adicional debido a su baja capacidad de transferencia del agua al aire, con un coeficiente de transferencia estimado de 10<sup>-4</sup> [4].

Como gas noble, no forma parte de compuestos en el medio, pero debido a su moderada solubilidad, a 20°C es  $0,225 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ , se puede encontrar presente en el agua [2]. Su concentración va a depender fundamentalmente del contenido en radio del estrato, de la superficie específica del acuífero, de la permeabilidad del suelo y de las propias características que presente el agua. En consecuencia, cuando estas aguas subterráneas alcanzan la superficie, sus concentraciones disminuyen bruscamente con el movimiento y los procesos de purificación, pero si son consumidas directamente en el punto de salida los riesgos por ingestión de radón y descendientes son elevados. Estos riesgos han originado la necesidad de cambios importantes en la legislación, pasando de la inexistente mención al radón en el vigente RD 140/2003 [5] donde se establecen los criterios sanitarios de la calidad del agua de consumo humano a la Directiva 2013/51/Euratom del 22 de octubre del 2013 donde se fija por primera vez el valor límite para la presencia de radón en agua de consumo en 100-1000 Bq·l<sup>-1</sup> [6].

La necesidad de contrastar resultados entre laboratorios nacionales con dedicación a la medida de radón en agua indujo a la organización de este ejercicio de intercomparación organizado por el Grupo Radón de la Universidad de Cantabria en colaboración con la empresa IPROMA S.L, con una participación de 11 laboratorios repartidos por el territorio nacional como puede apreciarse en la tabla 1:

Iproma.	Laboratorio Físico-Químico. Castellón.
Universidad de Extremadura.	Dept. de Física Atómica. Badajoz.
Universidad de las Palmas de Gran Canaria.	Dept .de Física. Las Palmas.
Laboratorio Labaqua.	Alicante.
Universidad Politécnica de Valencia.	Lab. de Radiactividad Ambiental. Valencia
Universidad Politécnica de Cataluña.	Lab. Análisis de Radiactividad. Barcelona.
Universidad de Barcelona.	Lab. de Radiología Ambiental. Barcelona
Universidad de Valencia.	Instituto de Física Corpuscular. Burjassot.
Unidad de Radioquímica Ambiental y Sanitaria.	Tarragona.
Universidad de Cáceres.	Lab. de Radiactividad Ambiental. Cáceres.
Universidad de Cantabria.	Grupo Radón. Santander.

Tabla 1: Descripción y localización de laboratorios participantes en la Intercomparación

## II. Método.

#### II.1. Toma de muestra

El lugar escogido para la toma de muestras, fue el Balneario de Las Caldas de Besaya, objeto de estudio por el Grupo Radón desde la década de los 80 con numerosos trabajos publicados desde entonces, destacando [7; 8]. La localización geográfica del lugar puede apreciarse en la figura 1:



Figura 1: Localización Geográfica del Balneario de Las Caldas de Besaya

El Balneario se encuentra localizado junto al río Besaya en la localidad de los Corrales de Buelna a unos 30 km de Santander. Estas aguas termales se caracterizan por una temperatura entre 34-37 °C, con una composición rica en cloruro de sodio, bicarbonatos y nitrógenos [8].

Las muestras de agua fueron recogidas en el Balneario el día 16 de Noviembre de 2015, en botellas de plástico de 1 litro, con doble tapón con el objetivo de imposibilitar fugas de agua y evitar durante su llenado, en la medida de lo posible, la formación de burbujas interiores que pudieran introducir incertidumbres en las medidas de los participantes. Previo al envío de las muestras, se redactó por parte de la organización del ejercicio un "Protocolo" donde se explicaba a cada participante toda la información necesaria para el desarrollo adecuado del ejercicio así como una política de protección de datos, con la asignación de una codificación a cada laboratorio para mantener el anonimato de los resultados.

Los participantes recibieron las muestras en el plazo inferior a 24 horas, a excepción del miembro de la Universidad de la Palmas que necesitó 48 horas para tenerlas en sus instalaciones, sin la existencia de incidencias reseñables que pudieran retrasar el ejercicio.

#### **II.2.** Materiales

Las técnicas de medida utilizadas por los laboratorios participantes en el ejercicio de Intercomparación pueden verse en la tabla 2, donde se observan la descripción de las técnicas empleadas así como el número de participantes que las emplearon.

n°	Técnica empleada	nº laboratorios
1	LSC	9
2	Espectrometría Gamma Germanio	2
3	AlphaGuard	1

Tabla 2: Técnicas de medidas empleadas en el ejercicio por los participantes

## III. Resultados

Los resultados de las medidas por parte de los participantes fueron enviados a la organización antes del 24 de Noviembre, y el 10 de Diciembre cada participante recibió el informe del ejercicio donde se exponían los resultados (tabla 3) y análisis de los mismos.

Laboratorio	Resultado (Bq·l <sup>-1</sup> )	Incertidumbre (Bq·l <sup>-1</sup> )
R01	456	33
R02	480	50
R03	650	70
R04	469	35
R05	557	60
R06	435	46
R07	518	73
R08	405	98
R09	578	48
R10.1	540	40
R10.2	487	53
R11	541	23

Tabla 3: Resultados enviados por los participantes

El tratamiento estadístico de los resultados proporcionados por los participantes comenzó con la aplicación de la Mediana  $\pm$  50% con el objetivo de identificar de forma fácil los datos incorrectos para su eliminación de forma que no alteraran el resultado de los siguientes parámetros a estudio, pero en este caso todos los valores entraban dentro del valor establecido. A continuación se aplicaron los parámetros estadísticos descriptivos más relevantes como pueden apreciarse en la tabla 4.

Parámetro	Valor
Número de participantes (adimensional)	11
Número de medidas(adimensional)	12
Media	510
Mediana	503
Media Geométrica	506
Mínimo	405
Máximo	650
Desviación Estándar	68
Desviación Geométrica Estándar	1

Tabla 4: Estadística descriptiva de los resultados con valores expresados en Bq·l<sup>-1</sup>

La aplicación de un análisis tipo q-q plot para el estudio de la normalidad de los datos, muestra que podrían aproximarse a una distribución de tipo normal como puede apreciarse en la figura 2, dónde los puntos del ejercicio pueden ajustarse a una línea recta.



Figura 2: Gráfico q-q plot de los resultados del ejercicio. La línea discontinua pertenece a un intervalo de confianza del 95%.

Para el establecimiento de los parámetros estadísticos del ejercicio se ha aplicado un algoritmo iterativo, según ISO 13528:2015, en el que los valores extremos de la población tienen menos peso que en un tratamiento de datos de estadística clásica. En este algoritmo, se consideran los valores de todos los participantes y se recolocan los valores extremos dentro de los intervalos de desviación aceptables, obteniéndose los estimadores robustos del valor consenso X y la desviación estándar  $\sigma_{ejercicio}$ . En cuanto a la sigma objetivo  $\sigma_p$  se ha establecido como criterio el 20% y para la incertidumbre  $\mu_x$  se ha aplicado la ecuación (1):

$$\mu_x = 1.25 \cdot \frac{\sigma_{ejercicio}}{\sqrt{n^{\circ} resultados}}$$
(1)

Los resultados obtenidos para los parámetros estadísticos del ejercicio pueden verse en la tabla 5:

Parámetro	Valor Asignado X	Desv.Estándar Robusta σ <sub>ejercicio</sub>	Sigma Objetivo $\sigma_{ m p}$	Incertidumbre µ <sub>x</sub>	nº de Resultados
Radón (Bq $\cdot$ l <sup>-1</sup> )	507	69	101	25	12

Tabla 5: Parámetros del ejercicio

Para la determinación del  $Z_{score}$  de cada participante se aplicó la ecuación (2) con la descripción contigua de cada de uno de los términos integrantes:

$$Z_{\text{score}} = \frac{x - X}{\sigma_{\text{p}}}$$
(2)

Dónde:

- x es el valor proporcionado por cada participante.
- X es el valor consenso según aplicación ISO 13528:2015.
- $\sigma_p$  es la desviación estándar objetivo, establecida en un 20%.

La tabla 6 muestra los resultados de  $Z_{score}$  obtenidos por cada participante en el ejercicio:

Lab.	R01	R02	R03	R04	R05	R06	R07	R08	R09	10.1	10.2	R11
Resultados	456	480	650	469	557	435	518	405	578	540	487	541
Z-SCORE	-0.50	1.41	0.49	0.11	0.7	0.33	-0.27	-0.38	0.11	0.32	-0.2	-1.01

Estos resultados pueden verse de forma gráfica en la figura 3 ,donde se representan para cada laboratorio por orden de menor a mayor valor de Zscore.



Figura 3: Gráfico de los valores Zscore de todos los participantes en el ejercicio

Por último, en la figura 4 se representan los valores de cada laboratorio con sus respectivas incertidumbres, donde las líneas horizontales rojas representan el valor consenso o de referencia junto con la desviación estándar objetivo del  $\pm 20\%$ .



Figura 4: Gráfico de las actividades medidas por cada laboratorio, con representación del valor consenso junto con la desviación estándar objetivo del ±20%.

#### **IV.** Conclusiones

La técnica LSC, Liquid Scintillation Counting, resulta ser la técnica más ampliamente utilizada por los laboratorios españoles especializados en la medida de <sup>222</sup>Rn en agua. El empleo de esta técnica presenta como una de sus mayores ventajas la necesidad de una pequeña cantidad de muestra para la realización de las medidas, entre 6 y 10 ml fue la cantidad empleada por los participantes.

Los resultados del ejercicio de Intercomparación presentados, demuestran tal como indica el parámetro  $Z_{score}$  que la totalidad de los participantes presentan un resultado satisfactorio en la medida de <sup>222</sup>Rn en agua.

## V. Agradecimientos

Agradecer la colaboración de IPROMA S.L en la organización de este ejercicio de Intercomparación de <sup>222</sup>Rn en agua para laboratorios del territorio nacional.

## VI. Referencias

[1] S.Y.F. Chu, L.P. Ekström and R.B. Firestone, WWW Table of RadioactiveIsotopes,databaseversion2/28/1999fromURLhttp://nucleardata.nuclear.lu.se/toi/

[2] M.Galán López, A. Martín Sánchez, V. Gómez Escobar. Application of ultralow level liquid scintillation to the determination of 222Rn in groundwater. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, Vol. 261, No 3 (2004) 631-636.

[3] P.Belloni. M. Cavaioli, G. Ingrao, C. Mancini. Optimization and comparison of three different methods for the determination of Rn-222 in water. The science of the Total Environment 173/174 (1995) 61-67.

[4] M. E. Kitto, M. K. Kuhland y R. E. Dansereau. Direct comparison of three methods for the determination of radon in well water. Health Physics Society .Vol 70, Number 3, March 1996.

[5] REAL DECRETO 140/2003 de 7 de Febrero por el que se establecen los criterios sanitarios de la calidad del agua de consumo humano. BOE núm 45. pp 7228-7245 (2003)

[6] DIRECTIVA 2013/51/EURATOM DEL CONSEJO de 22 de Octubre de 2013 por la que se establecen requisitos para la protección sanitaria de la población con respecto a las sustancias radiactivas en las aguas destinadas al consumo humano. Diario oficial de la Unión Europea L 296/12 (2013).

[7] J. Soto, M.T. Delgado, P.L. Fernández, J. Gómez y L.S. Quindós. Niveles de 222Rn en el Balneario Las Caldas de Besaya. Revista de Sanidad e Higiene Pública. 65(1) pp 71-75. (1991)

[8] C. Sainz, D. Rábago, I. Fuente, S. Celaya, L. S. Quindós. Description of the behavior of an aquifer by using continuous radon monitoring in a thermal spa. Science of the total Environment. 543(2016) 460-466.

## Listado de participantes



AGUILAR ANGUERA	CARME	UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI
ALEGRÍA GUTIÉRREZ	NATALIA	UNIVERSIDAD DEL PAÍS VASCO
ALONSO HERAS	LIDIA ENCARNACIÓN	MEDIDAS AMBIENTALES, S.L.
ÁLVAREZ VÁZQUEZ	SONSOLES	UNIVERSIDAD DE OVIEDO
BAEZA ESPASA	ANTONIO	UNIVERSIDAD DE EXTREMADURA-CÁCERES
BALAGUER GÓMEZ	MIGUEL	TECNOLOGÍAS Y SERVICIOS AGRARIOS, SA (TRAGSATEC)
BALLESTEROS PASCUAL	LUISA	UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE VALENCIA
BARJOLA MOLINA	VANESSA	UNIVERSITAT DE BARCELONA
BARRERA GAVIÑO	JAVIER	UNIVERSITAT DE BARCELONA
BATALLA COLOMER	ENRIC	GENERALITAT DE CATALUNYA
BELINCHON	PABLO	ADQUALITAS
BLÁZQUEZ ARROYO	ELVIRA	IBERDROLA INGENIERÍA Y CONSTRUCCIÓN
BLÁZQUEZ PÉREZ	DAVID	ENUSA, INDUSTRIAS AVANZADAS, S.A.
BLÁZQUEZ PÉREZ	SONIA	UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE CATALUNYA
BOLÍVAR RAYA	JUAN PEDRO	UNIVERSIDAD DE HUELVA
BOMBARD	AUDE	TRISKEM
BORRÀS LÓPEZ	ANTONI	UNIVERSITAT DE LES ILLES BALEARS
BUERGO MATEO	Mª ANTONIA	UNIVERSIDAD DE OVIEDO

CABACÉS BIARNÉS	JOSEP	ASOCIACIÓN NUCLEAR ASCÓ-VANDELLÔS II, AIE (ANAV)
CABALLERO ANDRADA	JOSÉ MANUEL	UNIVERSIDAD DE EXTREMADURA-CÁCERES
CAMACHO GARCÍA	ANTONIA	UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE CATALUÑA
CÁMARA GARCÍA	MARÍA TERESA	UNIVERSIDAD DE VALENCIA
CAÑETE HIDALGO	SERGIO	UNIVERSIDAD DE MÁLAGA
CASTELO TORRAS	JAVIER	UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE BARCELONA
CELAYA GONZÁLEZ	SANTIAGO	UNIVERSIDAD DE CANTABRIA
СННАМ	ESSAID	UNIVERSIDAD DE GRANADA
CORBO	MATTEO	CAEN SPA
CURROS GONTAD	BEATRIZ	ENUSA INDUSTRIAS AVANZADAS, S.A.
DE LUCAS DE ROSE	MARÍA JOSÉ	MEDIDAS AMBIENTALES, S.L.
DEL CANTO MATA	VICTORIANA	UNIVERSIDAD DE LEÓN
DELGADO BELMAR	VANESA	UNIVERSIDAD DE VALENCIA
DÍAZ FRANCÉS	INMACULADA	UNIVERSIDAD DE SEVILLA
DÍAZ RUIZ	JOSÉ	UNIVERSIDAD DE SEVILLA
DIES LLOVERA	JAVIER	CONSEJO DE SEGURIDAD NUCLEAR
DUCH GUILLEN	MARIA AMOR	UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE CATALUNYA
FERNANDEZ MOVELLAN	JESUS	NUCLENOR, S.A.
FERNÁNDEZ VILLAR	ALICIA	UNIVERSIDAD DE CANTABRIA
FERRER TROVATO	LAURA	UNIVERSITAT DE LES ILLES BALEARS
FERRO GARCÍA	Mª ÁNGELES	UNIVERSIDAD DE GRANADA
FONOLLOSA GARCIA	ELENA	UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI
FONS CASTELLS	JORDI	UNIVERSITAT DE BARCELONA
GAGO BADENAS	JOSE ANTONIO	ASOCIACIÓN NUCLEAR ASCÓ-VANDELLÔS II, AIE (ANAV)
GALVÁN MORENO	JOSÉ ANTONIO	UNIVERSIDAD DE SEVILLA
GARCÍA APARICIO	JOSE ARMANDO	ENRESA
GARCIA ELENA	ESTELA	TECNATOM S.A.
GARCÍA TENORIO	RAFAEL	UNIVERSIDAD DE SEVILLA
GARCIA-BERMEJO FERNÁNDEZ	RAFAEL	IBERDROLA INGENIERIA Y CONSTRUCCIÓN S. AU.
GINJAUME EGIDO	MERCÈ	UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE CATALUNYA
GOIZUETA SÁNCHEZ	MIGUEL	CANAL DE ISABEL II GESTIÓN, S.A.
GÓMEZ AROZAMENA	JOSÉ	UNIVERSIDAD DE CANTABRIA
GORDO PUERTAS	ELISA	UNIVERSIDAD DE MÁLAGA
GUERRERO MÁRQUEZ	JOSÉ LUIS	UNIVERSIDAD DE HUELVA
HERNANDEZ ARMAS	JOSE	UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA
HERRANZ SOLER	MARGARITA	UNIVERSIDAD DEL PAÍS VASCO
HIERRO GUTIERREZ	ALMUDENA	UNIVERSITAT AUTÒNOMA DE BARCELONA
IDOETA HERNANDORENA	RAQUEL	UNIVERSIDAD DEL PAÍS VASCO
LEGARDA IBÁÑEZ	FERNANDO	UNIVERSIDAD DEL PAÍS VASCO
LLAURADÓ TARRAGÓ	MONTSERRAT	UNIVERSITAT DE BARCELONA

LÓPEZ SÁNCHEZ	JOSÉ FERMÍN	UNIVERSITAT DE BARCELONA
LUQUE HEREDIA	SOFÍA	CONSEJO DE SEGURIDAD NUCLEAR
MANI DÍAZ	DAVID	UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE CATALUNYA
MANJÓN COLLADO	GUILLERMO	UNIVERSIDAD DE SEVILLA
MANTERO CABRERA	JUAN	GOTHENBURG UNIVERSITY
MARCOS CORRAL	TERESA	UNIVERSIDAD DE SALAMANCA
MARTEL ESCOBAR	PABLO	UNIVERSIDAD DE LAS PALMAS DE GRAN CANARIA
MARTIN SANCHEZ	ALEJANDRO	UNIVERSIDAD DE EXTREMADURA
MARTINEZ CAMPOS	BEATRIZ	INTA- CAMPUS LA MARAÑOSA
MARTÍNEZ RATIA	JOANA	UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI
MARUGÁN TOVAR	INMACULADA	CONSEJO DE SEGURIDAD NUCLEAR
MEDINA VILLALBA	ANA	CENTRAL NUCLEAR DE TRILLO
MERINO PAREJA	JUAN	GENERALITAT DE CATALUNYA
MIRALLES BARRANQUERO	YOLANDA	UNIVERSIDAD DE EXTREMADURA-CÁCERES
MIRALLES DE IMPERIAL LLOBET	MERCEDES	ASOCIACIÓN NUCLEAR ASCÓ-VANDELLÒS II, A.I.E.
MOSQUEDA PEÑA	FERNANDO	ENVIRONMENTAL TECHNOLOGY SOLUTIONS S.L.
MULAS CAPUZ	DANI	UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE CATALUNYA
NAVARRO NAVALÓN	EVA MARÍA	GEOCISA
NÚÑEZ-LAGOS ROGLÁ	RAFAEL	UNIVERSIDAD DE ZARAGOZA
OLIVA	JAVIER	UNIVERSITAT DE BARCELONA
ORTA NAVARRO	MARIA CONCEPCION	ENRESA
ORTIZ MORAGÓN	JOSEFINA	UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE VALENCIA
ORTIZ RAMIS	MARIA TERESA	ENRESA
PADILLA LÓPEZ	VERÓNICA	CENTRAL NUCLEAR DE TRILLO
PALACÍN FARRÉ	PERE	DIRECCIÓ GENERAL D'ENERGIES, MINES I SEGURETAT INDUSTRIAL. GENERALITAT DE CATALUNYA
PEDROSA GARCÍA	Mª DEL CANTO	UNIVERSIDAD DE SALAMANCA
PEON GONZALEZ	JOAQUIN ANSELMO	UNIVERSIDAD SANTIAGO DE COMPOSTELA
PÉREZ MARÍN	CARMEN	UNIVERSIDAD DE ZARAGOZA
PIÑERO GARCÍA	FRANCISCO	UNIVERSIDAD DE GRANADA
PRIETO BUTILLÉ	ELENA	UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI
PUJOL TERES	LUIS	CEDEX
QUINTANA ARNÉS	BEGOÑA	UNIVERSIDAD DE SALAMANCA
RAMOS SALVADOR	LUCILA MARÍA	CONSEJO DE SEGURIDAD NUCLEAR
RECUERO FERNÁNDEZ	OSCAR	ENAC
REY DEL CASTILLO	CARMEN	CONSEJO DE SEGURIDAD NUCLEAR
RIVAS	IAGO	ATI SISTEMAS
RODAS CEBALLOS	MELISA ALEJANDRA	UNIVERSITAT DE LES ILLES BALEARS
RODRÍGUEZ VALLEJO	SANTIAGO	UNIVERSIDAD DE ZARAGOZA
ROLDÁN GARCIA	CLODOALDO	UNIVERSIDAD DE VALENCIA
ROMERO DEL HOMBREBUENO POZUELO	BEATRIZ	CIEMAT

ROVIRA BADAL	CARME	GENERALITAT DE CATALUNYA
ROZAS GUINEA	SAROA	UNIVERSIDAD DEL PAÍS VASCO
SAINZ FERNÁNDEZ	CARLOS	UNIVERSIDAD DE CANTABRIA
SALAS COLLANTES	Mª DEL ROSARIO	CONSEJO DE SEGURIDAD NUCLEAR
SALVADÓ ARTELLS	MARÇAL	UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI
SÁNCHEZ OJANGUREN	MARÍA FERNANDA	CONSEJO SEGURIDAD NUCLEAR
SANZ ALDUÁN	MARÍA TERESA	CONSEJO DE SEGURIDAD NUCLEAR
SARRIA GÁLVEZ	JOSÉ LUIS	ASOCIACIÓN NUCLEAR ASCÓ-VANDELLÒS II, A.I.E. (ANAV)
SARRIA GIL	LIDIA	PROINSA
SERRANO CARREÑO	ISABEL	UNIVERSITAT POLITÈCNICA CATALUNYA
SIERRA GIL	MARIA SOLEDAD	ENUSA INDUSTRIAS AVANZADAS, S.A.
SIMÓN ARAUZO	MARÍA ANTONIA	CIEMAT
SORRIBAS BRENES	RAQUEL	LABS & TECHNOLOGICAL SERVICES AGQ, S.L
TARANCÓN SANZ	ALEX	UNIVERSITAT DE BARCELONA
TARÉS LAGUNAS	MANEL	ASOCIACIÓN NUCLEAR ASCÓ-VANDELLÒS II. A.I.E.
TEJERA CRUZ	ALICIA	UNIVERSIDAD DE LAS PALMAS DE GRAN CANARIA
TENT PETRUS	JOANA	UNIVERSITAT DE BARCELONA
TRINIDAD RUIZ	JOSÉ ANTONIO	CIEMAT
VARGAS DRECHSLER	ARTURO	UNIVERSTIAT POLITÈCNICA DE CATALUNYA
VEGA COSIO	LUIS	ASOCIACIÓN NUCLEAR ASCÓ-VANDELLÒS II, A.I.E.
VEIGA OCHOA	Mª ELENA	INSTITUTO DE SALUD CARLOS III
VILLAMIEL VALDIO	ANA BELÉN	ENAC
ZEGRÍ	JACOBO	CONSEJO DE SEGURIDAD NUCLEAR