X JORNADAS SOBRE CALIDAD EN EL CONTROL DE LA RADIACTIVIDAD AMBIENTAL

Bilbao, 19-22 de junio de 2018

X JORNADAS SOBRE CALIDAD EN EL CONTROL DE LA RADIACTIVIDAD AMBIENTAL

19-22 de junio de 2018
BILBAO (Bizkaia)

CSN
CONSEJO DE SEGURIDAD NUCLEAR

X JORNADAS SOBRE CALIDAD EN EL CONTROL DE LA RADIACTIVIDAD AMBIENTAL

Bilbao, 19-22 de junio de 2018

Colección: Coediciones
Referencia: COE-04.09

Copyright 2019, Consejo de Seguridad Nuclear
Edita y distribuye:
Consejo de Seguridad Nuclear
C/ Pedro Justo Dorado Dellmans, 11. 28040 Madrid. España
www.csn.es
peticiones@csn.es

Depósito legal: M-4378-2019

Índice

Introducción 7

Organización 9

Programa 11

Conferencia inaugural: “Un reactor nuclear experimental en Bilbao” 13

Sesión I: Determinación del contenido de Radón en aire y agua. 29

Sesión II: Simplificación del proceso de acreditación 37

Sesión III: Espectrometría gamma en matrices complejas 113

Sesión IV: Aseguramiento de calidad de resultados 125

Sesión V: Resumen y conclusiones de las sesiones. 135

Sesión VI: Ponencias de Jóvenes Investigadores. 143

Sesión VIa: Radiactividad Ambiental 143

Sesión VIb: Métodos de medida 243

Listado de participantes 347

Introducción

Hemos celebrado una vez más las Jornadas sobre Calidad en el Control de la Radiactividad Ambiental, esta vez la décima edición y el vigésimo aniversario.

Las jornadas nacieron para implementar los criterios de calidad, entendidos como el propósito de satisfacer las necesidades del cliente, en el conocimiento del contenido de radiactividad en el medio ambiente.

Hemos avanzado mucho, quizá podríamos decir muchísimo, en este sentido, basta fijarse en los resultados de los ejercicios de intercomparación y en el número de laboratorios acreditados y en proceso de acreditación.

Pero siempre hemos sido un poco ambiciosos científica y tecnológicamente y creo que este pernicioso germen sigue presente. Parece ahora que ha llegado el momento de avanzar en la exploración de nuevos campos a los que prestar atención. Empiezan a surgir nuevas áreas con interés en conocer y controlar el contenido de radionucleidos: radón, NORM, desmantelamiento de instalaciones, etc.

Paralelamente a esta expansión estamos reflexionando sobre nuestra actividad buscando áreas de mejora. En este sentido nos hemos planteado si no sería posible simplificar el proceso de acreditación, o dicho en otras palabras el aseguramiento de la calidad de nuestros resultados, o si no sería posible simplificar, en algunos casos complementar, el proceso de obtención de resultados y cómo no, de asegurar que el dato que damos es correcto.

Todo esto lo hemos tratado en esta décima edición y espero que haya sido de utilidad para todos los asistentes. Como siempre en un marco distendido en el que hemos podido disfrutar de la gastronomía de la zona y de las nuevas instalaciones que esta ofrece al visitante.

Así pues, en nombre del Comité Organizador y del Comité de Seguimiento y Científico os expreso nuestro sentir, ha sido un placer acogeros en Bilbao y ver a todos aquellos a los que vemos de ciento en viento.

No quiero terminar esta presentación de las Jornadas sin expresar nuestro agradecimiento a la Universidad del País Vasco / Euskal Herriko Unibertsitatea, al Consejo de Seguridad Nuclear, a la Sociedad Nuclear Española y a la Sociedad Española de Protección Radiológica por su firme apoyo así como a IDOM, Medidas Ambientales, S.L., AGQ Labs, ATI y Proquinorte por su colaboración y también a las restantes empresas que nos han acompañado.

Fernando Legarda Ibáñez

Presidente del Comité Organizador

Organización de las X Jornadas sobre Calidad en el Control de la Radiactividad Ambiental

Comité Organizador:

Fernando Legarda Ibáñez, Universidad del País Vasco/Euskal Herriko Unibertsitatea (Presidente)

Margarita Herranz Soler, Universidad del País Vasco/Euskal Herriko Unibertsitatea

Raquel Idoeta Hernandorena, Universidad del País Vasco/Euskal Herriko Unibertsitatea

Natalia Alegría Gutiérrez, Universidad del País Vasco/Euskal Herriko Unibertsitatea

Concepción Olondo Castro, Universidad del País Vasco/Euskal Herriko Unibertsitatea

Saroa Rozas Guinea, Universidad del País Vasco/Euskal Herriko Unibertsitatea

Comité Científico y de Seguimiento:

Fernando Legarda Ibáñez, Universidad del País Vasco/Euskal Herriko Unibertsitatea – Sociedad Nuclear Española (Presidente)

Rafael Núñez-Lagos Roglá, Universidad de Zaragoza (Secretario)

Lucila Mª Ramos Salvador, Consejo de Seguridad Nuclear

María Jesús Muñoz González, Consejo de Seguridad Nuclear

Rafael García-Tenorio García-Balmaseda, Universidad de Sevilla

Antonio Baeza Espasa, Universidad de Extremadura

Margarita Herranz Soler, Universidad del País Vasco/Euskal Herriko Unibertsitatea – Sociedad Española de Protección Radiológica

Javier Guillén Gerada, Universidad de Extremadura

Raquel Idoeta Hernandorena, Universidad del País Vasco/Euskal Herriko Unibertsitatea

Secretaría Técnica

Ercisa eventos & servicios

Telesforo Aranzadi ,2 - 1 Dcha

48008 Bilbao - Bizkaia

+34 944 212 705

ercisa@ercisa.com

Empresas y Organismos colaboradores

CSN CONSEJO DE SEGURIDAD NUCLEAR

idom Nuclear Services

AGQ Labs

PQN PROQUINORTE www.proquinorte.com

ATI

medidas ambientales

Empresas y Organismos expositores

CSN CONSEJO DE SEGURIDAD NUCLEAR

TRISKEM Expertise in Separation Chemistry

ALGADE

NUCLIBER

TECNASA TECNOLOGIAS ASOCIADAS

PerkinElmer For the Better

SUMINISTROS GARRIDO SL

PROGRAMA CIENTÍFICO

MIÉRCOLES 20 JUNIO 2018

9:00 - Sala Baroja **Sesión inaugural:**

Patxi Juaristi, Vicerrector del Campus de Bizkaia
Jorge Fabra, Consejero del Consejo de Seguridad Nuclear
Javier Guerra, Vicepresidente de la Sociedad Nuclear Española
Aitor Patxi Oregi, Director de Energía, Minas y Administración Industrial del Gobierno Vasco
Fernando Legarda, Presidente del Comité Organizador

9:30 - Sala Baroja **Conferencia Invitada:**

"Un reactor nuclear experimental en Bilbao"
Conferenciante: Francisco Albisu (Universidad del País Vasco)

11:00 – Sala Baroja **Sesión I. Determinación del contenido de Radón en aire y agua**

Ponente
Javier Guillén (Universidad de Extremadura)

Vocales de mesa
Saroa Rozas (Universidad del País Vasco)
Carlos Sainz (Universidad de Cantabria)

15:00 – Sala Baroja **Presentación de nuevo equipamiento**

15:30 – 17:30 Sala Baroja **Sesión II. Simplificación del proceso de acreditación**

Ponentes
Montserrat Llauradó (Universidad de Barcelona)
Belén Villamiel (ENAC)

Vocales de mesa
Belén Villamiel (ENAC)
María Antonia Simón (CIEMAT)

JUEVES 21 JUNIO 2018

8:30 - Sala Baroja **Sesión III. Espectrometría gamma en matrices complejas**

Ponente
Raquel Idoeta (Universidad del País Vasco)

Vocales de mesa
Begoña Quintana (Universidad de Salamanca)
Juan Mantero (Universidad de Sevilla)

11:00 – Sala Baroja **Sesión IV. Aseguramiento de calidad de resultados**

Ponente
Josefina Ortiz (Universidad Politécnica de Valencia)

Vocales de mesa
Antonia Camacho (Universidad Politécnica de Cataluña)
David Blázquez (ENUSA)

15:00 – Sala Baroja **Presentación de nuevo equipamiento**

15:30 – 17:30 Sala Baroja **Sesión V. Resumen y conclusiones de las sesiones**

Presidente
Eva Navarro (Geocisa)

Vocales
Sesión I Sergio Cañete (Universidad de Málaga)
Sesión II Luis Pujol (CEDEX)
Sesión III Juan Pedro Bolívar (Universidad de Huelva)
Sesión IV Verónica Busto (Medidas Ambientales)

VIERNES 22 JUNIO 2018

9:30 – Sala Baroja y Sala Arriaga **Sesión VI. Ponencias de Jóvenes Investigadores**

Sesión VI a: Radiactividad Ambiental. Presidentes Fernando Mosqueda (Universidad de Huelva / NORM Consulting) y Elena Veiga (Instituto de Salud Carlos III).

Sesión VI b: Métodos de medida. Presidentes Sandra Peñalver (Universidad Rovira y Virgili) y Antoni Borràs (Universidad Illes Balears)

12:00 – Sala Baroja **Entrega de premios y Sesión de clausura:**

Mª Fernanda Sánchez-Ojanguren, Directora Técnica de Protección Radiológica del Consejo de Seguridad Nuclear
Borja Bravo, Presidente de la Sociedad Española de Protección Radiológica
Fernando Legarda, Presidente del Comité de Seguimiento y Científico

Empresas y Organismos colaboradores

Consejo de Seguridad Nuclear (CSN), IDOM, Medidas Ambientales, S.L., AGQ Labs, ATI y Proquinorte.

Exposición comercial

Consejo de Seguridad Nuclear (CSN), Suministros Garrido, Triskem, Tecnasa, PerkinElmer, Nucliber, S.A. y Algade.

Conferencia inaugural:
“Un reactor nuclear experimental en Bilbao”

Francisco Albisu

UN REACTOR NUCLEAR EXPERIMENTAL EN BILBAO

F. Albisu

El tema de la radiactividad ambiental y sus procesos de medida y control, objeto de esta reunión, suscita un interés científico evidente por lo que se refiere tanto a su contribuyente natural (de terrenos, aguas, atmósfera, etc.) como a la adición ocasional de aportes de origen humano procedentes de fuentes radiactivas de diverso origen, de carácter accidental o no. Cuando suceden (o se dice que suceden), tales adiciones no naturales suscitan, junto al científico, un importante interés mediático del que el público es testigo y, en ocasiones, testigo alarmado.

A poco menos de dos kilómetros de aquí se instaló, y funcionó entre 1962 y 1974, un pequeño reactor nuclear al que se puso por nombre ARBI, extraído del binomio *Argonaut-Bilbao*, por razones que expondré después. Y el motivo de que tal reactor ocupe la mayor parte de esta presentación no es (ya lo imaginarán ustedes) que esa instalación supusiera una de los aportes radiactivos no naturales al ambiente de Bilbao, ambiente de por sí siempre entre industrial y festivo, sino simplemente el deseo de dotar de un toque local (como si fuera un *aurresku* de bienvenida científico) a la reunión que aquí se celebra.

Comenzaré con una breve exposición sobre la entidad titular del reactor.

1. EL CENTRO TECNOLÓGICO **LABEIN**, SEDE DE LA INSTALACIÓN

1.1. Creación

En la primera mitad de los años 50, al comprometerse el proyecto y construcción de la nueva Escuela de Ingenieros Industriales en un emplazamiento junto al estadio de San Mamés, el equipo directivo de aquélla lanzó la idea de crear a la vez, bajo el patrocinio de la Escuela (en aquel momento sin adscripción universitaria), un centro tecnológico que atendiese a tres fines fundamentales:

- Investigación, en un nivel ajustado a los recursos disponibles en cada momento.
- Docencia, como complemento y prácticas avanzadas para los alumnos respecto a lo disponible en los laboratorios y talleres de la propia Escuela.
- Servicios a la industria (consultoría, ensayos, análisis, etc.), tanto local como del entorno próximo.

La idea cuajó bien tanto en los ministerios a los que se presentó (Educación e Industria) como entre las empresas a las que se informó, proponiéndoles su participación en los comités (por áreas industriales) que conformarían el Patronato rector del Centro y, a la vez, sugiriéndoles una ayuda económica para su dotación y mantenimiento. En principio se preveía que el Centro contaría con departamentos cubriendo las siguientes áreas:

- Construcción (incluyendo Materiales)
- Estadística y Cálculo
- Electricidad y Electrónica

- Mecánica, Hidráulica y Máquinas

- Química

- Metalurgia y Siderurgia

Las conferencias que, en Ginebra, abrieron al mundo el programa *Átomos para la Paz* del presidente Eisenhower a partir de la segunda mitad de los 50, provocaron el entusiasmo de muchos importantes empresarios españoles, tanto del sector de producción eléctrica como del de fabricación y construcción: lo nuclear se puso de moda. Consecuencia: el Centro tecnológico en gestación tendría también un departamento de Tecnología Nuclear, sin descartar la opción de instalar en él un reactor nuclear. La formación de un pequeño equipo para atender a ese campo tan novedoso, y ajeno hasta entonces a los programas cursados en la Escuela de Ingenieros, comenzaría inmediatamente.

Para entonces se había seleccionado un terreno cercano a la nueva Escuela e iniciado los trámites para proceder a la construcción en él de los varios edificios de que dispondría el Centro. Por otra parte, se había decidido ya titularlo con el nombre de **Laboratorios de Ensayos e Investigación Industrial *"L. José de Torróntegui e Ibarra"***. Tal nombre oficial persistió, pero con el propósito de usar una designación más cómoda se acuñó con el paso del tiempo el más compacto de **LABEIN,** que desde entonces fue el generalmente empleado, y años más tarde pasó a ser el nuevo nombre oficial. Hoy día, y desde hace ya algunos años, LABEIN, que se había trasladado al Parque Tecnológico de Zamudio, está fusionado con varios otros Centros del País Vasco formando la entidad tecnológica TECNALIA (con archivo de los nombres individuales de tales Centros).

Hacia 1958 los edificios de LABEIN (salvo el del reactor) quedaron listos, y fueron gradualmente dotados de los equipos e instrumentación previstos inicialmente. A la vez se fue incorporando a ellos el personal de los diversos grados que se iba considerando necesario, con un Director al frente.

1.2. Las gestiones para el reactor y su resultado

Tras establecerse un contacto permanente y fluido con la JEN (que se mantuvo durante dos décadas), se exploraron las alternativas para materializar la decisión de dotar de un reactor al Centro, asignando a la futura instalación los fines generales del mismo ya señalados. Ello llevó a considerar reactores pequeños, de mucha menos potencia térmica que, por ejemplo, el JEN-1 recién inaugurado en Madrid, los varios reactores de alta investigación funcionando en Francia, Reino Unido y otros países europeos, etc., casi todos ellos con potencias de uno o varios MWt. El carácter del reactor de Bilbao debería ser menos ambicioso, de menor potencia y, como señaló alguien durante aquellas gestiones, a prueba de alumnos y de profesores.

Al final de la década de los 50 se ofrecían a las instituciones interesadas, principalmente de tipo universitario, unos pocos tipos de reactores que, a primera vista, parecían ajustarse a lo que LABEIN requería. Se tenía información técnica

suficiente de tres o cuatro, todos de origen norteamericano y radicalmente distintos entre sí:

- El denominado AGN-201M, de la firma californiana Aerojet General Nucleonics. Parecía un juguete grande (unos 2 m de altura y 1,5 de diámetro aproximadamente), que podía trasladarse fácilmente de un sitio a otro; se conectaba a una toma eléctrica y funcionaba. Era un reactor de verdad, con uranio, polietileno como moderador y refrigerado por convección natural; su potencia térmica era 5 W. Se vendieron muchos, dentro y fuera de EE.UU.

- Otro del tipo piscina, pero más bien bañera, y de muy poca potencia. La tal piscina era un paralelepípedo metálico de menos de un par de metros de longitud, que contenía agua en la que colgaba suspendido el núcleo, como imagen reducida de los muchos reactores de piscina que se estaban instalando en el mundo, con potencias por encima de 1 MWt (tal como el JEN-1); ellos fueron, y siguen siendo, herramientas importantes de investigación nuclear. El pequeño aquí citado no parece que tuvo mucho éxito en el mercado.

- Otro reactor pequeño que surgió en esa época fue el denominado TRIGA (por *Training, Research, Isotopes, General Atomics*), donde se cita al final el nombre de la empresa que lo diseñó y comercializó; se han instalado en el mundo unos 75 reactores de ese tipo, la mitad aproximadamente en EE.UU. y, en general con amplio margen para adaptarse (en potencia y otras varias características) a los requisitos del comprador. Se trata de un reactor muy avanzado, con combustible de UO_2 mezclado con hidruro de zirconio que actúa como moderador, y con una gran capacidad, no habitual en otros reactores, para experimentos de cinética neutrónica.

- Por último, el reactor Argonaut . Su prototipo había sido diseñado y construido en el Laboratorio Nacional de Argonne (ANL), a unos 40 km al sur de Chicago, con el propósito de disponer allí de un reactor más, de potencia intermedia (hasta 10 kWt), robusto, sin componentes sofisticados, excelente para docencia avanzada, para entrenamiento en la operación y para un nivel modesto de investigación nuclear. La JEN, que conocía el sistema, se manifestó pronto y con calor en favor de esa opción, aportando a los argumentos inicialmente manejados otros de peso:

  - Este reactor estaba libre de restricciones para que cualquiera lo construyese con o sin modificaciones. ANL vendía el juego completo de planos y especificaciones por 100 dólares. Versiones idénticas o modificadas fueron construidas por las empresas Siemens y AEG en Alemania, por los organismos nucleares centrales de Gran Bretaña, Francia, Argentina, y por varias otras entidades.

  - Salvo algunos pocos componentes de la instrumentación, todo el resto podría adquirirse o fabricarse en España, incluido el combustible. La JEN proponía encargarse del proyecto, construcción e instalación del reactor en Bilbao.

- La Escuela de Ingenieros Industriales de Barcelona también deseaba instalar un reactor, principalmente con fines docentes, y había iniciado sus contactos con la JEN sobre este tema.

Un empresario del sector eléctrico, miembro del Patronato de LABEIN, junto con un ingeniero del incipiente equipo nuclear del mismo, visitaron el Laboratorio de Argonne a fines de 1957. Allí tuvieron la oportunidad de ver el reactor y su entorno, dialogar con los responsables, y recibir información técnica e impresiones personales del personal asignado al reactor desde su construcción. Tras su informe, el Patronato y la Dirección del Centro decidieron seguir sin dudarlo la opción propuesta por la JEN; por supuesto, el factor económico tuvo un peso no despreciable en la decisión.

1.3. Construcción y puesta en marcha del reactor

Salvo algunos componentes obvios, como los bloques de hormigón y algunos otros, el reactor se construyó (y probó su criticidad) en Madrid, en la JEN, con algún apoyo puntual desde Bilbao. LABEIN se encargó del proyecto y construcción del edificio para el reactor, en el extremo NO del emplazamiento. Preparó también (con alguna contribución de la JEN) el *Informe de Seguridad del Reactor ARBI*, que se envió en junio de 1962 a la propia JEN (no existía aún el CSN), y recibió tras unas semanas la notificación formal del permiso de operación. El combustible, de U_3O_8 enriquecido al 20% y con vaina de aluminio, se había fabricado en la JEN a partir de UF_6 llegado de EE.UU. Enviado ya a Bilbao con alguna antelación, el combustible quedó almacenado en los pozos para ello ubicados en el edificio; ello que permitió repetir en Bilbao, con presencia de técnicos de la JEN, la prueba de criticidad.

La inauguración de la instalación tuvo lugar en julio de 1962. El nombre para el reactor, acordado ya hacía tiempo, quedó fijado como **ARBI**, con las primeras letras de Argonaut y Bilbao. Desde el día siguiente a su inauguración, la operación del reactor quedó en manos del personal de LABEIN; la JEN había enviado unos días antes a LABEIN, como entidad titular de la instalación, la licencia de operación recibida del ministerio.

2. EL REACTOR ARBI

2.1. Características generales

ARBI es un reactor térmico, fundamentalmente análogo al Argonaut original (Fig. 1 y 2). Dispone de un espacio anular, definido por dos tanques cilíndricos de aluminio, en el que se alojan los elementos combustibles, formados por haces de placas con óxido de uranio (enriquecido al 20%) y aluminio, forradas de aluminio y refrigerados por agua. Este núcleo está reflejado interior y exteriormente por grafito, que ocupa también los espacios entre cada dos elementos combustibles dentro del núcleo: parte de este grafito y el agua que baña las placas combustibles constituyen el moderador.

La masa crítica ha sido de unos 2 kg de U-235 en la disposición mantenida durante toda la vida del reactor. El control se logra por la inserción de placas de Cd suspendidas de flejes de acero, que se mueven en el reflector exterior; está también instalado un circuito de nitrógeno que, mediante la inserción brusca de burbujas en el moderador, contribuye a la parada rápida del reactor

El conjunto va rodeado de un blindaje de bloques de hormigón que dejan paso a una columna térmica horizontal de grafito y a un tanque metálico móvil, lleno de agua, para experimentos sobre blindaje. La columna térmica aloja dos dispositivos experimentales apenas esquematizados en las figuras: un sistema neumático de inserción/extracción de muestras a irradiar y un colimador de cadmio para ensayos de radiografía neutrónica. Una compuerta vertical de placas alternadas de acero y permalí (un aglomerado de fibra de madera y resina, de alta densidad), con tapones móviles para acceso a los dispositivos de irradiación, constituye el blindaje exterior de la columna térmica en la cara N del reactor; la cara interna de la compuerta va cubierta por una lámina de cadmio. Los dispositivos experimentales aquí citados requirieron la instalación de blindajes adicionales (móviles) externos al reactor, uno de cuyos elementos era una losa de hormigón cargado de mineral de hierro.

Los depósitos, bombas, tuberías, motores, etc.. que equipan los diversos circuitos de fluidos van alojados en un foso adyacente al reactor. En otro lugar de la sala está situada la serie de pozos ya citados para almacenamiento de los elementos combustibles fuera del reactor.

Tres pesadas tapas, la inferior con varias piezas extraíbles, cierran por arriba la parte central del reactor. La tapa inferior es de acero con relleno de hormigón: sobre ella van otra tapa similar (aunque en ésta la tapa redonda interior no tiene aberturas practicables) y, por último, una tercera, ciega, constituida por placas alternadas de acero y permalí.

La instrumentación y el pupitre de mando están instalados en la sala de control, separada de la sala del reactor por puerta y mamparo transparentes.

La potencia térmica de aquél, en marcha continua, es de 1 kW, pudiendo llegar hasta 10 kW en períodos cortos y alcanzando entonces un flujo térmico medio en el núcleo de 10^{11} n/cm^2.s.

2.2. Núcleo y combustible

El núcleo del reactor ocupa una parte del espacio entre los tanques cilíndricos de aluminio concéntricos, de unos 900 y 600 mm de diámetro respectivamente; el tanque interior está lleno de grafito, que rodea también el tanque exterior, constituyendo así los reflectores. En el espacio anular, de 150 mm de anchura, se situaban seis elementos combustibles ocupando un cuarto del anillo. Conviene resaltar aquí que esa disposición del núcleo es la que se mantuvo sin alteración a lo largo de la historia del reactor.

El resto del espacio anular se llena con paralelepípedos y cuñas de grafito, de la misma altura que los elementos combustibles.

Los espacios entre las placas que forman los elementos combustibles, así como los situados encima y debajo de éstos, van ocupados por agua, que hace de moderador y refrigerante. El agua penetra por la parte inferior del núcleo impulsada por una bomba y sale por una tubería que la toma de la parte superior.

Los elementos combustibles estaban formados por conjuntos de 17 placas montadas como indica la figura 3. Cada placa contiene, forrada de aluminio, una parte central constituida por la citada mezcla de polvos de aluminio y U_3O_8. En total, el núcleo del reactor contenía 10.843 gramos de uranio, de ellos 2.142 de U-235.

Después de la interrupción de la operación (1974) los seis elementos combustibles se extrajeron del reactor y quedaron guardados, protegidos y sellados en los alojamientos dispuestos para ello en la sala del reactor. Posteriormente se retiraron de la instalación y entregado a ENRESA en 1992 para su tratamiento final.

La fuente de neutrones utilizada para la puesta en marcha del reactor circula verticalmente en un canal en el reflector exterior. Un mecanismo sencillo de motor y fleje, del que pende un electroimán, se encarga del movimiento de la fuente. Durante muchos años se emplearon en el reactor fuentes de Sb-Be, tal como se fijó en el diseño del reactor; posteriormente se empleó una fuente de Am-Be.

El reactor fue desmantelado completamente en 2004.

3. EDIFICIO DEL REACTOR

Ocupa el edificio (Fig. 3) una superficie de 30x12 metros, de la cual la parte Este se destina a sala del reactor, con una superficie de 12x12 m y una altura interior de 7 m. La parte central del edificio consta de dos plantas. La primera comprende la sala de control, separada de la del reactor por una puerta y un gran ventanal que permite una amplia visibilidad, un local auxiliar y el área de entrada. en la segunda planta, de acceso por una escalera, están situados un pequeño laboratorio químico y un local destinado a cursos, reuniones, etc.

La zona Oeste del edificio es de una sola planta, que se distribuye en un despacho principal, tres salas de trabajo y los aseos; un pequeño patio interior completa el conjunto.

Una puerta metálica de 4x4 m de vano en el lado Este del edificio permite el movimiento fácil de equipos, materiales, etc. entre el exterior y la sala del reactor; otras puertas comunican a esta zona con el resto del edificio. Una grúa puente de 3 t está instalada en la sala del reactor; sus velocidades de maniobra son reducidas, permitiendo así una mayor precisión de movimientos.

Junto al reactor (que ocupa el centro de la sala en una extensión de unos 5,20x5,10 m) hay un foso, de una profundidad de 1,80 m que aloja diversos elementos de los circuitos del reactor: depósito de almacenamiento del moderador, válvula de vaciado del mismo. bomba. etc. (Fig. 2).

Se encuentran también en la sala del reactor los pozos en que se guardaban ocasionalmente los elementos combustibles. Estos pozos, en número de 18, están constituidos por tubos de chapa galvanizada situados en una masa de hormigón que los rodea por completo. sobresaliendo sus extremos superiores 40 mm del suelo. Los tapones de estos pozos, de aproximadamente 1 m de altura de hormigón, llevan cierres con barras de hierro y candados.

4. HISTORIA DE OPERACION DEL REACTOR

4.1. Marco general

Los fines que se propusieron ya desde el principio como fundamentales en la utilización del reactor y del conjunto de la instalación de que formaba parte eran:

- entrenamiento, tanto del personal de la industria como de los estudiantes de materias nucleares en la Escuela de Ingenieros Industriales de Bilbao.
- estudios y experimentos sobre física e ingeniería de reactores, de acuerdo con el objetivo de investigación que, entre otros, animaba a LABEIN.
- producción de radioisótopos de vida corta, e iniciación de las nuevas técnicas que supone su empleo en la industria.

Además de estos fines principales, el reactor se entendió como útil para otros Departamentos de LABEIN, particularmente el de Química y el de Metalurgia y Siderurgia; de igual modo, la proximidad geográfica y la colaboración ya iniciada en tareas nucleares con el Hospital Civil de Bilbao permitirían ciertas áreas de trabajo común. El establecimiento posterior de la Universidad del País Vasco, con nuevas facultades universitarias, abrió nuevas posibilidades.

Desde su inauguración, en julio de 1962, el programa desarrollado con y en torno al reactor ARBI se fue adaptando a tales objetivos con actividades muy heterogéneas y que requerían muy distintos niveles de potencia del reactor y de duración de funcionamiento. Las salas de trabajo del edificio descrito contenían, como puede imaginarse, una buena muestra de la instrumentación nuclear habitual: un espectrómetro gamma multicanal y otro monocanal con sus detectores adecuados, otros equipos con detectores varios, dosímetros para radiación gamma y neutrónica, etc. Y, naturalmente, un grupo de instrumentos de medida para mantenimiento y reparación de todo ello.

Como norma. el reactor se puso en marcha siempre para tareas muy concretas, que pueden clasificarse en diversos grupos:

- irradiaciones, en general muy cortas, requeridas para varias tesis doctorales y otros trabajos de investigación.
- prácticas con alumnos de la Escuela, casi siempre a potencias por debajo de 10 W.
- cursillos para el personal de la industria nuclear, también en general a potencias muy bajas.

- irradiaciones para análisis por activación neutrónica, en general con tiempos cortos y potencias superiores a 100 W; se irradiaron con ese fin unas 2.500 muestras, junto a otras; este grupo de tareas es el que requirió muy pronto la instalación de un sistema automático de inserción-extracción de muestras a irradiar cerca del núcleo del reactor.

- producción de radioisótopos de vida corta (casi siempre Na-24) para algunos pocos ensayos industriales; ahí se requerían varias horas de funcionamiento continuado a potencia elevada. Se empleó casi siempre carbonato sódico como blanco.

Puede decirse que sólo en los primeros 6 meses, en que la potencia del reactor apenas pasó de 10-20 W, pudo accederse manualmente al combustible, tras breves esperas, para experimentos y medidas; en esa época se completaron los mapas de flujo, la calibración absoluta de la potencia. etc.

Las hojas de operación recogieron día a día las características y el objetivo de cada período de funcionamiento del reactor, desde su inauguración hasta su parada definitiva en 1974.

4.2. Algunas actividades singulares ejecutadas

Pueden señalarse entre los trabajos varios desarrollados con o en torno al reactor algunos que pueden calificarse como dignos de mención:

Radiactividad natural. Por encargo de una empresa del sector eléctrico, LABEIN analizó, midió y estableció los niveles de radiación ambiente en un terreno previsto para instalar una central nuclear. Un equipo técnico con una dotación de instrumentación trabajó dos o tres días *in situ* tomado muestras de terreno y agua para su análisis y medida en el laboratorio, a la vez que efectuando directamente allí mediciones de radiación gamma en el aire con cámaras de alta sensibilidad.

Neutrografía. Nueva técnica de ensayos no destructivos, que a principios de los años 60 comenzaba a encontrar aplicaciones. Se construyó e instaló en uno de los canales experimentales de la columna térmica, sustituyendo parcialmente a la barra de grafito que lo ocupaba, un colimador de madera forrado interiormente de cadmio, dando lugar así a un haz aceptablemente paralelo de neutrones térmicos. Se consiguió así realizar radiografías neutrónicas sobre diversas muestras de materiales no metálicos, empleando diferentes tipos de placas fotográficas para optimizar el procedimiento. El trabajo, que contó con el soporte de una beca March, requirió instalar un dispositivo cercano a la salida del haz neutrónico, para el posicionamiento y retirada del material a irradiar y de las placas fotográficas.

Impacto ambiental del NS Savannah. El buque norteamericano Savannah visitó el puerto exterior de Bilbao en los años 60. Hoy anclado en Baltimore como museo, estaba propulsado por la energía de un reactor PWR fabricado por la empresa Babcock&Wilcox. Para atender a los requisitos exigidos por el protocolo de atraque de tales buques, para la primera visita la JEN envió al puerto a dos técnicos con instrumental para efectuar mediciones, tomar muestras y tras ello proceder a su análisis en Madrid, con envío de resultados e informe a la autoridad

competente. En la segunda visita fue LABEIN quien realizó el mismo trabajo, con medios propios, por encargo de la JEN.

La Tabla adjunta recoge los valores anuales de esa magnitud durante la vida activa del reactor, valores deducidos de las hojas de operación. De la energía total liberada, 5.250 kWh, se deducen fácilmente otras magnitudes relacionadas:

fisiones producidas: 5,86. 10^{20}

grado de quemado del combustible: 20,17 MWd/tU

La energía térmica arriba citada equivale al funcionamiento continuo del reactor a una potencia media de 0,05 kW durante los 12 años de vida activa de aquél.

4.3. Energía térmica producida

Con la citada variabilidad en tiempos y potencias de operación a lo largo de los años de vida activa del reactor, una forma de juzgar *grosso modo* el uso que se ha hecho del mismo es contabilizar la energía liberada por las fisiones a lo largo del tiempo.

La tabla que sigue recoge los valores anuales de esa magnitud durante la vida activa del reactor, valores extraidos de las hojas de operación. De la energía total liberada, 5.250 kWh, se deducen fácilmente otras magnitudes relacionadas:

- fisiones producidas: 5,86. 10^{20}
- grado de quemado del combustible: 20,17 MWd/tU

La energía térmica citada equivaldría a la que generaría el funcionamiento del reactor a una potencia de unos 200 W durante el horario laboral de los 12 años.

4.4. La seguridad durante la operación y mantenimiento del reactor

En ningún momento durante la vida del reactor hubo incidencias de ningún tipo que afectaran a la seguridad. No ha habido accidentes ni incidentes, ni siquiera mínimos, de carácter radiológico ni tampoco de carácter eléctrico, mecánico o térmico.

Dos aspectos relativos a la seguridad se pueden citar:

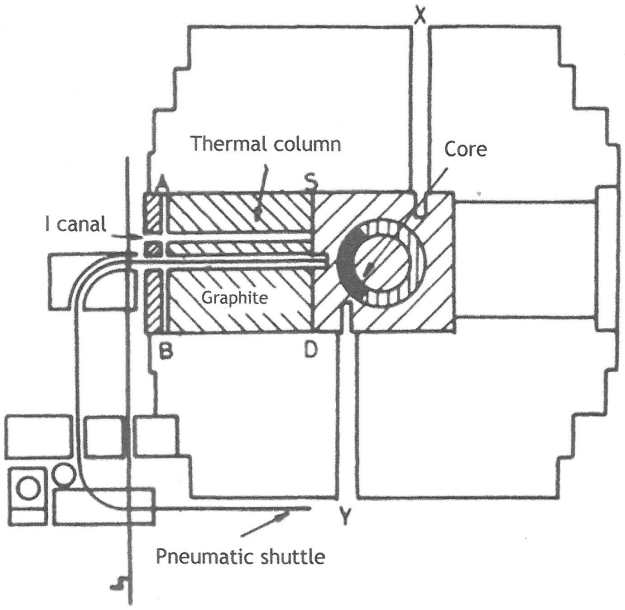
- la sustitución de una de las placas combustibles por otra nueva (traída de la JEN), al hallar aquélla defectuosa visualmente: sucedió ello en los primeros meses de operación, en la época en que todavía se podía manipular con facilidad el combustible.
- el control regular de la presencia del combustible, en el núcleo o en los pozos de almacenamiento (hasta su entrega a ENRESA), por funcionarios de salvaguardias del OIEA o de EURATOM, casi siempre de la mano de personal de la JEN (luego CIEMAT) o del CSN.

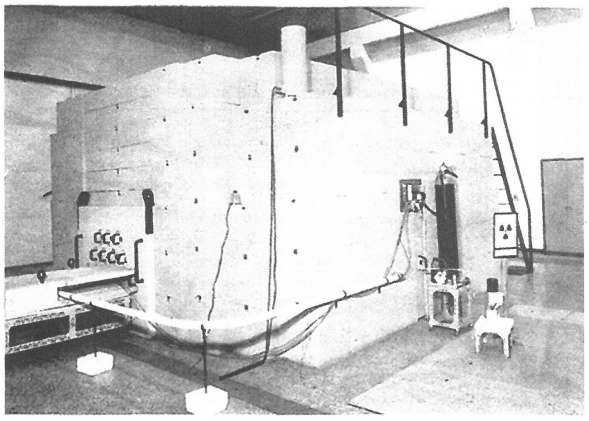
Tabla. ENERGÍA LIBERADA POR EL REACTOR ARBI

Año	Energía. kWh
1962 (2ª a mitad)	1
1963	113
1964	85
1965	59
1966	226
1967	171
1968	493
1969	653
1970	1264
1971	510
1972	517
1973	409
1974 (1ª mitad)	749
TOTAL	5.250 kWh

ARBI reactor
1962-1974

Fig. 1





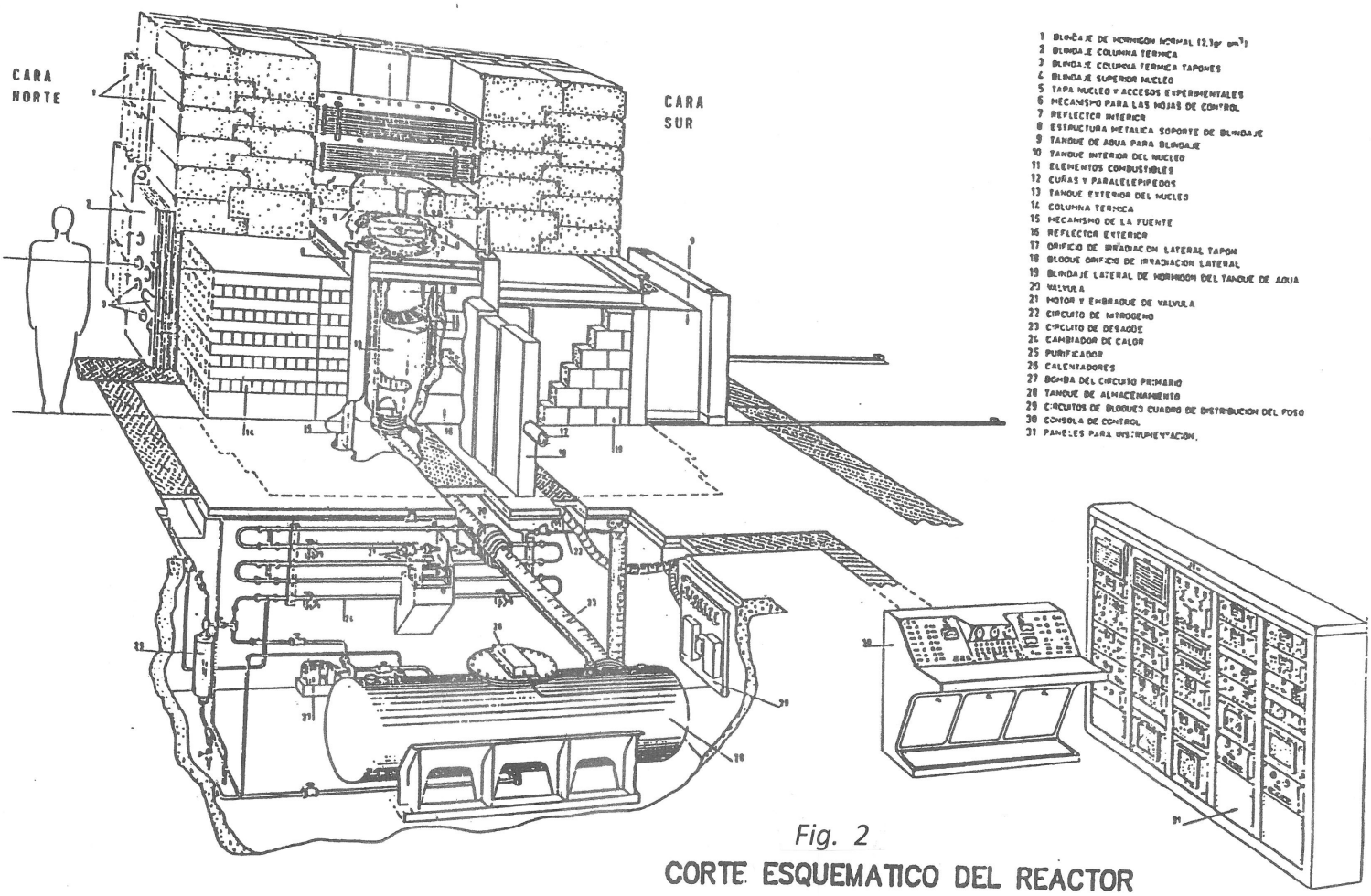


Fig. 2

CORTE ESQUEMATICO DEL REACTOR

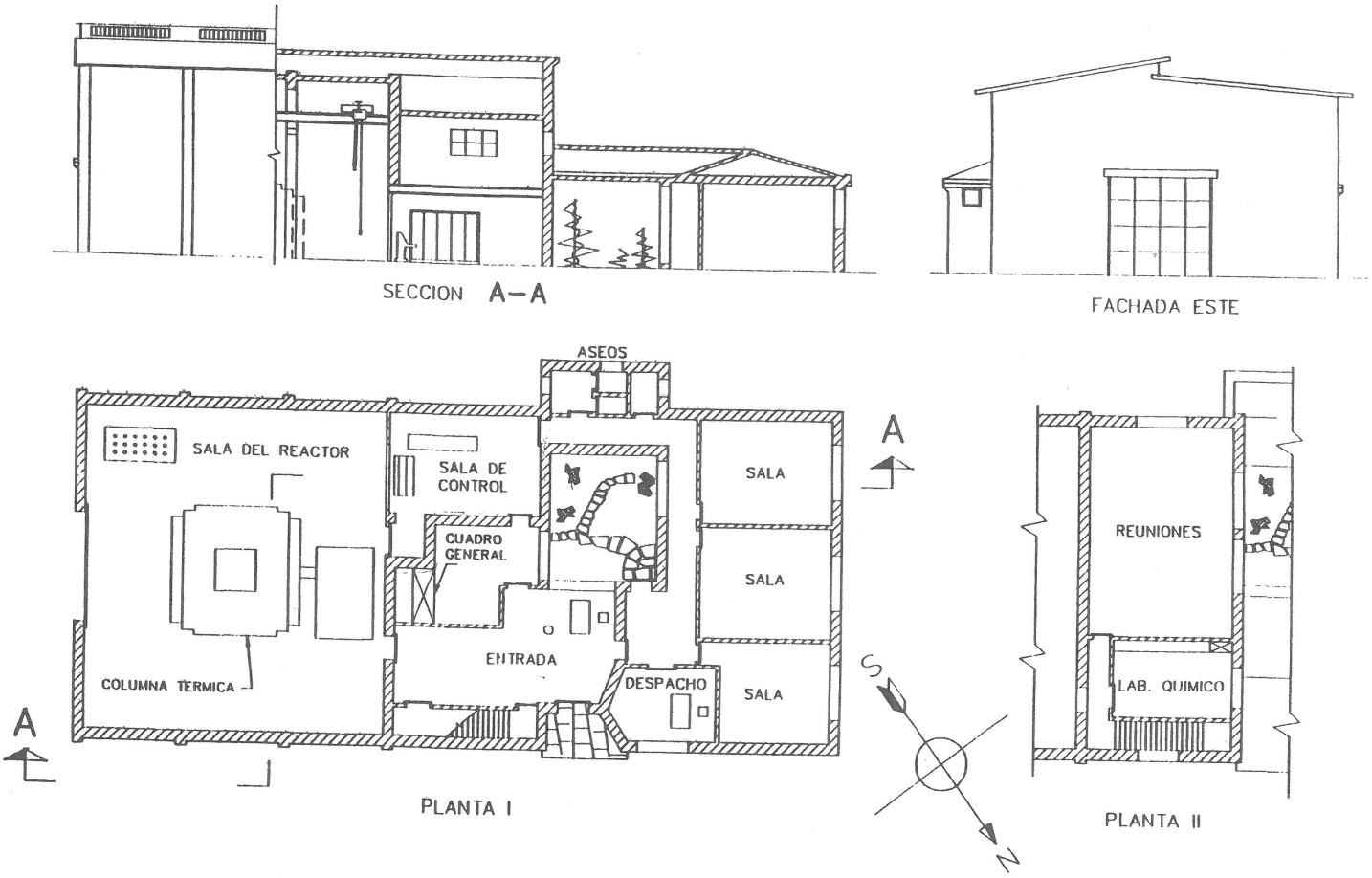


Fig. 3 **EDIFICIO**

Sesión I
Determinación del contenido de Radón en aire y agua

Javier Guillén

Determinación del contenido de radón en aire y agua

Francisco Javier Guillén Gerada

LARUEX, Dpto. Física Aplicada, Facultad de Veterinaria, Universidad de Extremadura, Avda. Universidad, s/n, 10003, Cáceres

El objeto de la ponencia es la discusión de los distintos métodos más comunes existentes para la determinación de la concentración de radón en aire y en agua, como consecuencia de la necesidad de dar cobertura a la legislación vigente. La discusión se centrará exclusivamente en la determinación de la actividad específica de radón en estos dos medios, ya que éste es el valor paramétrico que se marca en dicha legislación. En la misma se realizará un análisis de las principales metodologías de determinación de radón mediante el uso de detectores pasivos y activos, así como de las variables ambientales que pueden condicionar la validez de los resultados. También se tendrá en cuenta distintos modos de abordar la determinación del valor medio anual de la concentración de radón en interiores. En la determinación de radón en agua se analizarán los distintos tipos de metodologías existentes, así como la correcta toma de muestras y los problemas existentes cuando ésta no se realiza de forma adecuada. Finalmente, se discutirán los requerimientos de la norma ISO17025 relativas a la determinación de la actividad de radón en estos medios.

Palabras clave: radón, aire, agua, medida

I. Necesidad de la determinación del contenido de radón en aire y agua

La necesidad de la determinación del contenido en radón en aire radica actualmente en el cumplimiento del Reglamento sobre protección sanitaria contra radiaciones ionizantes [1]. En el texto consolidado (Artículo 62), se establece que las actividades laborales en las que los trabajadores y, en su caso, los miembros del público están expuestos a la inhalación de descendientes de torón o de radón o a la radiación gamma o a cualquier otra exposición en lugares de trabajo tales como establecimientos termales, cuevas, minas, lugares de trabajo subterráneos o no subterráneos en áreas identificadas deben ser declaradas y sometidas a estudio desde el punto de vista de la protección radiológica. Con objeto de establecer unas bases para la elaboración de dichos estudios, el CSN publicó una serie de documentos, como las Guías de Seguridad 11.01, 11.4 y la instrucción IS-33 [2-4]. El nivel de referencia de la concentración de radón para trabajadores se estableció en un valor promedio anual de 600 Bq/m^3, reduciéndose a 300 Bq/m^3 en el caso de establecimientos de uso público con larga estancia del público. Sin embargo, estos niveles de referencia no son de aplicación a las concentraciones de

radón en el interior de viviendas. Previsiblemente, estos niveles de referencia se modificarán a raíz de la transposición de la Directiva 2013/59/Euratom [5], en la que establece como nivel de referencia para la concentración de radón en recintos cerrados un promedio anual inferior a 300 Bq/m^3, tanto para viviendas o edificios de acceso público como para lugares de trabajo. En la propuesta de modificación del reglamento de protección contra radiaciones ionizantes, que aún se encuentra en elaboración, se propone que el promedio anual de la concentración de radón se estime a partir de medidas de larga duración y que el laboratorio que realice la medida deba estar acreditado de acuerdo con la norma ISO/ICE 17025 por la Entidad Nacional de Acreditación (ENAC) o equivalente.

En lo referente a la necesidad de la determinación de la concentración de radón en agua, ésta reside en el cumplimiento del Real Decreto 314/2016 [6]. En el mismo se establece un valor paramétrico de la concentración de radón en aguas de consumo humano de 500 Bq/L, siendo el límite de detección de los métodos a usar de 10 Bq/L, calculado éste de acuerdo a la norma ISO 11929.

II. Métodos usuales para la determinación de radón en aire y agua. Aspectos a considerar relacionados con la ISO/IEC17025.

Teniendo en cuenta los esquemas de desintegración de las series naturales, la determinación de la concentración de radón en aire se puede realizar mediante la medida directa del radón, de sus descendientes o una combinación de ambas. Además, el muestreo se puede realizar de forma activa o pasiva, con una duración que puede variar de unos pocos días hasta meses, llegando incluso a medidas anuales. En la tabla 1 se muestran los principales factores que influyen en los sistemas de detección más utilizados para la determinación de radón en aire.

Método	**Factores que influyen**	**Referencia**
Detectores de trazas	•En configuración abierta, son sensibles a la concentración de aerosoles •Envejecimiento de los detectores traza •El uso del factor de equilibrio	[7]
Electretes	•Temperatura •Polvo •Radiación γ ambiental •Condiciones de almacenamiento •Mantenimiento de la carga	[7]
Carbón activo	•Humedad ambiente	[7]

	•Tiempo de exposición (típico 2 días) •Cambios en composición carbones	
Medida continua	•T, humedad, turbulencias •Radiación de fondo •Ruido instrumental •Campo electromagnético •Sensible a la posible presencia de otros emisores α/γ •Posibles correcciones si se observan ΔT = ±20 ºC, ΔP = ±50 hPa	[8]

Tabla 1: Principales factores que influyen en la determinación del contenido de radón en aire.

En lo referente a la determinación de la concentración de radón en muestras de agua, la toma de muestras es un factor crucial. La principal precaución en la misma es evitar la presencia de burbujas de aire en el recipiente, ya que dado el bajo coeficiente de Oswald para el radón en agua, éste presenta una gran tendencia a pasar a la fase gaseosa. Así mismo el uso de recipientes no permeables al radón, limpios, herméticos y hechos de materiales hidrofóbicos para minimizar la presencia de burbujas en las paredes del mismo es necesario. Una vez tomada la muestra, hay que considerar el transporte de la misma al laboratorio para realizar el ensayo, en caso de que no se haga la determinación *in situ*. Al aumentar la temperatura, aumenta la tendencia del radón a pasar a la fase gaseosa. De forma que es aconsejable transportar las muestras refrigeradas, por debajo de la temperatura inicial, pero superior a 0 ºC. Los métodos de determinación de la concentración de radón en agua se pueden clasificar en base a la necesidad de transferir dicha concentración de radón a otro medio, generalmente aire, o no. Dicha transferencia se puede realizar mediante la degasificación o la permeación del radón que inicialmente estaba disuelto en agua a un circuito cerrado de aire, produciéndose un aumento de la concentración de radón en el mismo. Por otra parte, la concentración de radón presente en agua se puede determinar de forma directa mediante espectrometría γ o centelleo líquido, sin realizar dicha transferencia. Además de los factores citados anteriormente en la toma de muestras, existen otros que pueden influir en la determinación [9 -11], como es la presencia de material en suspensión, la concentración de radón en el aire donde se realice la medida, la concentración de ^{226}Ra en el caso de espectrometría γ, o la relación en volumen entre muestra y líquido de centello para centelleo líquido.

Por otra parte, además de los aspectos a considerar de cada método de medida para la determinación del contenido de radón en aire y agua, hay que considerar aspectos propiamente relacionados con la norma ISO/IEC17025:

- Programa de calibraciones de los equipos: utilizando una atmósfera de referencia en el caso del aire, o fuentes de actividad conocida en el caso del agua
- Validación del método: determinación de los valores de exactitud y precisión del método de medida, en principio a dos niveles: en el rango 0 – 10 veces la actividad mínima detectable (AMD) y 10 – 100 veces AMD.
- Estimación de todas las posibles contribuciones a la incertidumbre.
- Verificaciones periódicas de la calidad de las medidas: muestras duplicadas, blancos, fondos, etc.
- Programa de intercomparaciones.

III. Retos futuros

En la Directiva 2013/59/Euratom [5], y previsiblemente en su transposición a la legislación nacional, se establece el nivel de referencia (< 300 Bq/m^3) en base a un promedio anual. Desde un punto de vista estrictamente técnico no existe ninguna dificultad, ya que hay técnicas de medida con las que realizar una medida de larga duración durante un año completo. Sin embargo, hay que tener en cuenta que uno de los ámbitos en los que puede prever un aumento significativo de las determinaciones de las concentraciones de radón en aire, es el de la vivienda. De forma, que una medida anual de la concentración de radón podría llegar a crear suspicacias y malentendidos que pudieran llevar a la contratación por parte de los usuarios de medidas de corta duración que pueden llegar a ser cuestionables en lo referente a su calidad y cumplimiento de la normativa. Por lo tanto, es necesario reflexionar sobre una definición operativa del promedio anual de la concentración de radón en el interior de viviendas. Existen diversos métodos y maneras de afrontar este reto. En las guías del CSN y la IS-33 [2-4], se describen medidas de larga duración, del orden de meses, pero sin llegar al año. En la norma ISO 11665-8 [12], se describe el uso de medidas de larga duración (meses), principalmente durante los meses de invierno. Otras opciones existentes son el uso de factores de corrección estacionales o el uso de métodos de screening, para identificar valores que sean o bien muy inferiores o muy superiores al nivel de referencia.

IV. Referencias

[1] BOE, 178, de 26 de julio de 2001. Real Decreto 783/2001, de 6 de julio, por el que se aprueba el Reglamento sobre protección sanitaria contra radiaciones ionizantes. Referencia BOE-A-2001-14555. Legislación consolidada.

[2] Guía de Seguridad 11.01. Directrices sobre la competencia de los laboratorios y servicios de medida de radón en aire. CSN, Madrid, 2010.

[3] Guía de Seguridad 11.4. Metodología para la evaluación de la exposición al radón en los lugares de trabajo. CSN, Madrid, 2010.

[4] Instrucción IS-33, de 21 de diciembre de 2011, sobre criterios radiológicos para la protección frente a la exposición a la radiación natural. BOE nº22, de 26 de enero de 2012.

[5] Directiva 2013/59/Euratom del Consejo de 5 de diciembre de 2013 por la que se establecen normas de seguridad básicas para la protección contra los peligros derivados de la exposición a radiaciones ionizantes, y se derogan las Directivas 89/618/Euratom, 90/641/Euratom, 96/29/Euratom, 97/43/Euratom y 2003/122/Euratom. Diario Oficial de la Unión europea 17.1.2014, L13/1.

[6] BOE, 183, de 30 de julio de 20160. Real Decreto 314/2016, de 29 de julio, por el que se modifican el Real Decreto 140/2003, de 7 de febrero, por el que se establecen los criterios sanitarios de la calidad del agua de consumo humano, el Real Decreto 1798/2010, de 30 de diciembre, por el que se regula la explotación y comercialización de aguas minerales naturales y aguas de manantial envasadas para consumo humano, y el Real Decreto 1799/2010, de 30 de diciembre, por el que se regula el proceso de elaboración y comercialización de aguas preparadas envasadas para el consumo humano.

[7] ISO/FDIC 11665-4:2012. Measurement of radioactivity in the environment — Air: radon-222 — Part 4: Integrated measurement method for determining average activity concentration using passive sampling and delayed analysis.

[8] ISO/FDIC 11665-5:2012. Measurement of radioactivity in the environment — Air: radon-222 — Part 5: Continuous measurement method of the activity concentration.

[9] ISO/WD 13164-1:2010. Water quality — Measurement of the activity concentration of radon-222 and its short-lived decay products — Part 1: Radon origins and measurement methods

[10] ISO/WD 13164-2:2010. Water quality — Measurement of the activity concentration of radon-222 and its short-lived decay products — Part 2: Direct measurement by gamma spectrometry

[11] ISO/WD 13164-3:2010. Water quality – Measurement of the activity concentration of radon-222 and its short-lived decay products – Part 3: Indirect measurement with degassing

[12] ISO/FDIC 11665-8:2012. Measurement of radioactivity in the environment — Air — Part 8: Radon-222 in buildings: Methodologies for initial and additional investigations.

Sesión II
Simplificación del proceso de acreditación

Montserrat Llauradó
Belén Villamiel

ACTIVIDADES DEL LABORATORIO RELACIONADAS CON LA ACREDITACIÓN

M. Llauradó

Laboratori Radiologia Ambiental
Sección Dept. de Química Analítica, 3ª Planta
Fac. Química-Universitat de Barcelona
Martí i Franquès, 1-11
08028 Barcelona

X Jornadas Calidad en el control de la radiactividad ambiental. Bilbao 2018. 19-20 de junio. Bizkaia Aretoa (Bilbao).

DOCUMENTAR y tener EVIDENCIAS de todo aquello que normalmente hacemos

ISO/IEC 17025

Reconocimiento internacional de la competencia técnica

ACTIVIDADES DE GESTIÓN: algunos ejemplos

QUE NOS FACILITAN / AGILIZAN:

Revisión del Sistema

Auditorias internas

Auditorias externas

ACTIVIDADES TÉCNICAS: algunos ejemplos

QUE NOS FACILITAN / AGILIZAN:

Control de los ensayos

- **Criterios**
- **Frecuencias**
- **.....**

ACTIVIDADES GESTIÓN: algunos ejemplos

FORMACIÓN DEL PERSONAL: ASIGNACIÓN DE TAREAS

UNIVERSITAT DE BARCELONA	Facultat de Química Departament Química Analítica **Laboratori de Radiologia Ambiental**	PGQ/LRA/015/03 *Annex 2* *Funcions assignades.* Pàg. 1 de 1

Nom: Càrrec:	**NOMBRE** **CARGO**
TASQUES ASSIGNADES:	**TAREAS ASIGNADAS**
	• Lectura procedimientos • Tratamiento muestra • Ensayo • Calibración • Tratamiento datos • control de equipo • control de un método,....
Signatura interessat i data	**FIRMA INTERESADO/FECHA**
Signatura Director Tècnic i data	**FIRMA DIRECCIÓN TÉCNICA/FECHA**

ACREDITACIÓN, IMPARCIALIDAD, CONFIDENCIALIDAD

UNIVERSITAT DE BARCELONA	Facultat de Química Departament Química Analítica Laboratori de Radiologia Ambiental	PGQ/LRA/015/03 *Annex 1* *Acreditació* Pàg. 1 de 1

Nom:
Càrrec:
Titulació:

FUNCIONS DE LA PERSONA ACREDITADA

VALIDESA DE L'ACREDITACIÓ:

Data: *(Nom i signatura de la persona que acredita)*	Pròrroga (si aplica): *(Data i signatura)* Pròrroga (si aplica): *(Data i signatura)*

IDENTIFICACIÓ DE SIGNATURES DE LA PERSONA ACREDITADA

COMPLETA	CURTA	INICIALS	ALTRES

CONFIDENCIALITAT I ACCEPTACIÓ DE LES FUNCIONS

El/la sotasignant coneix l'abast i els límits de les seves funcions i responsabilitats, alhora que reconeixi la seva imparcialitat, independència i integritat en el seu treball en el laboratori. Així mateix, mantindrà la confidencialitat i seguretat de les informacions obtingudes en el desenvolupament de les seves activitats.

Signatura i data:

NOMBRE, CARGO, TITULACIÓN

FUNCIONES

Ensayo gamma, calibración gamma,.....

VALIDEZ DE LA ACREDITACIÓN

IDENTIFICACIÓN FIRMAS

CONFIDENCIALIDAD Y ACEPTACIÓN DE LAS FUNCIONES

La/el firmante conoce el alcance y los límites de sus funciones y responsabilidades, a la vez que reconoce su imparcialidad, independencia e integridad en su trabajo en el laboratorio. Así mismo, mantendrá la confidencialidad y seguridad de las informaciones obtenidas en el desarrollo de sus actividades.

FIRMA Y FECHA

FORMULARIO INCIDENCIAS

UNIVERSITAT DE BARCELONA	Facultat de Química Departament Química Analítica Laboratori de Radiologia Ambiental	PGQ/LRA/007/04 *Annex 1* *Full d'incidència* *Núm. d'incidència: ____*

TIPUS:							
Reclamació a proveïdor ☐ Reclamació d'usuari ☐	No conformitat	control ☐ anàlisi ☐	Desviació auditoria	interna ☐ externa ☐			
Problemes	Equips ☐	Material ☐	Condicions ambientals ☐				
DESCRIPCIÓ:							
ACCIÓ CORRECTIVA/PREVENTIVA							
Nom i Signatura:			Data:				
ACCIÓ IMMEDIATA:							
Nom i Signatura:			Data:				
ANÁLISI DE LES CAUSES:							
Nom i Signatura:			Data:				

TIPO INCIDENCIA	Reclamación proveedor Reclamación usuario No conformidad: Control o Ensayo Desviación auditoria Interna o Externa Problemas Equipos, Materiales, Condic. ambientales
DESCRIPCIÓN	Acción correctiva Acción preventiva
ACCIÓN INMEDIATA	equipo fuera servicio, llamar a mantenimiento, revisar datos entregados a clientes, avisar a cliente si aplica,...
ANÁLISIS DE LAS CAUSAS	error personal, tipográfico, preparación solución auxiliar, problemas fondo, blancos,...

FORMULARIO INCIDENCIAS

ACCIÓ CORRECTIVA/PREVENTIVA:	TERMINI:

AUDITORIA ADICIONAL: Documents relacionats:

SI ☐ NO ☐

RESULTAT:

COMUNICACIÓ D'INCIDÈNCIA A CLIENTS: SI ☐ NO ☐

QUINS:

Nom i Signatura: Data:

VERIFICACIÓ DE L'ACCIÓ:

Nom i Signatura: Data:

TANCAMENT DE LA FITXA:

El Responsable del Sistema de Qualitat, Data:

ACCIÓN CORRECTIVA/PREVENTIVA

- Plazo
- Auditoria adicional
- Comunicación incidencia a clientes

VERIFICACIÓN DE LA ACCIÓN

CIERRE INCIDENCIA

FORMULARIO PLANIFICACIÓN ANUAL CONTROL EXTERNO (Interlaboratorios)

UNIVERSITAT DE BARCELONA	Facultat de Química Departament Química Analítica Laboratori de Radiologia Ambiental	PGQ/LRA/009/05 *Annex 1* *Pla anual d'interlaboratoris* Pàg. 1 de 1

ANY_____			
ORGANISME	DATA	ASSAIG	OBSERVACIONS

Aprovat per: Data aprovació:

AÑO

ORGANISMO

FECHA

ENSAYO

OBSERVACIONES

FORMULARIO EVALUACIÓN CONTROL EXTERNO (Interlaboratorios)

UNIVERSITAT DE BARCELONA	Facultat de Química Departament Química Analítica **Laboratori de Radiologia Ambiental**	**PGQ/LRA/009/05** *Annex 2* *Full d'avaluació dels resultats d'interlaboratoris* Pàg. 1 de 2

Tipus d'exercici	Àmbit
Prova de perícia ☐ Ex. Col·laboratiu ☐	Nacional ☐ Internacional ☐

Nom de l'organisme proveïdor:

Codi assignat al laboratori per l'organisme:

Dades del material	
Matriu: Data de recepció: Ref. del material:	Data de referència: Ref. interna laboratori:
Dades de l'anàlisi	
Radionúclid: Tècnica instrumental: Procediment: Data inici anàlisi: Data final anàlisi: Núm. informe:	Núm. rèpliques: Detector: Programari: Data informe:
Resultats informe final	
Data final exercici:	Data rebuda informe:
Resultat del laboratori	*Resultats de l'organisme*
Valor promig: % Desviació: $\frac{\text{valor laboratori-valor organisme}}{\text{valor organisme}} \cdot 100$	Valor exacte: Valor promig: Interval:
Valoració dels resultats	
Desviació ☐	No desviació ☐
Incidències relacionades:	

TIPO	Prueba pericia, Interlaboratorio
ÁMBITO	Nacional, Internacional
ORGANISMO	Nombre, Código asignado
DATOS MATERIAL	Matriz Fecha recepción Referencia material Fecha referencia Referencia interna laboratorio
DATOS ENSAYO	Radionucleido Técnica Procedimiento Fecha inicio ensayo Fecha final ensayo Nº Informe Nº réplicas Detector Programario Fecha informe

FORMULARIO EVALUACIÓN CONTROL EXTERNO (Interlaboratorios)

UNIVERSITAT DE BARCELONA	Facultat de Química Departament Química Analítica **Laboratori de Radiologia Ambiental**	PGQ/LRA/009/05 *Annex 2* *Full d'avaluació dels resultats d'interlaboratoris* Pàg. 1 de 2

Tipus d'exercici	Àmbit
Prova de perícia ☐ Ex. Col·laboratiu ☐	Nacional ☐ Internacional ☐

Nom de l'organisme proveïdor:

Codi assignat al laboratori per l'organisme:

Dades del material	
Matriu: Data de recepció: Ref. del material:	Data de referència: Ref. interna laboratori:

Dades de l'anàlisi	
Radionúclid: Tècnica instrumental: Procediment: Data inici anàlisi: Data final anàlisi: Núm. informe:	Núm. rèpliques: Detector: Programari: Data informe:

Resultats informe final	
Data final exercici:	Data rebuda informe:
Resultat del laboratori	*Resultats de l'organisme*
Valor promig: % Desviació: $\frac{\text{valor laboratori-valor organisme}}{\text{valor organisme}} \cdot 100$	Valor exacte: Valor promig: Interval:

Valoració dels resultats	
Desviació ☐	No desviació ☐
Incidències relacionades:	

RESULTADOS INFORME FINAL	Fecha final ejercicio Fecha recepción informe Resultados laboratorio Resultados organismo
VALORACION RESULTADOS	Cumplen con los criterios de exactitud y precisión, según nivel de actividad? Desviación/no desviación Nº Incidencia

FORMULARIO EVALUACIÓN CONTROL EXTERNO (Interlaboratorios)

UNIVERSITAT DE BARCELONA	Facultat de Química Departament Química Analítica **Laboratori de Radiologia Ambiental**	PGQ/LRA/009/05 *Annex 2* *Full d'avaluació dels resultats d'interlaboratoris* Pàg. 2 de 2

Avaluació de l'Exercici

Signatures		
Responsable Tècnic Signatura: Nom: Data:	Responsable Qualitat Signatura: Nom: Data:	Director Tècnic Signatura: Nom: Data:

EVALUACIÓN EJERCICIO

Valoración del organismo proveedor:

POSITIVA / NEGATIVA

Aspectos a valorar:

Comunicación con la organización

Períodos establecidos:

- Recepción muestra
- Entrega resultados
- Recepción informe evaluación

Cumplimiento periodos establecidos

Condiciones recepción muestra

Tratamiento estadístico

nº participantes

Cualquier otro aspecto específico del ejercicio

G-ENAC-14, Guía sobre la participación en programas de intercomparaciones.

Criterio, 2 evaluaciones consecutivas negativas del organismo proveedor, se valora una nueva participación

PLAN CONTROL INTERNO DE LOS ENSAYOS

UNIVERSITAT DE BARCELONA	Facultat de Química Departament Química Analitica **Laboratori de Radiologia Ambiental**	**PGQ/LRA/012/01** ***Annex 1*** ***Pla de control intern anual*** Pàg. 1 de 3

MATRIZ	ENSAYOS	PROCEDIMENTO		AÑO 2018 Trimestre 1r	2n	3r	4t	OBSERVACIONES
Aguas	Emisores gamma	PNT/LRA/EXP/005	MR	O				IAEA-381 (sales, geo.100): Cs-137,K-40
			MC			O		IAEA-445 (PT 2007,geo.500): Pb-210, Am-241, Cs-137
			MR			O		MAPEP23 (A10/041, geo.500): Co-57, Cs-134, Cs-137, Zn-65, Co-60, K-40 (decaídos)
	Tritio	PNT/LRA/EXP/005 PNT/LRA/EXP/006	MR	O				V2-AM-4, 1er. trimestre 2012
			MC			O		CSN2015 (Agua 1) en substitución de la A-SP-22 3er. trim2004, muestra agotada
	Radioestroncio	PNT/LRA/EXP/005 PNT/LRA/EXP/003	MR					
			MC	O				CSN2011
	Alfa / beta total	PNT/LRA/EXP/005 PNT/LRA/EXP/020	MC			O		LARUEX 2008 (A11/013)
	Americio, isótopos uranio y plutonio	PNT/LRA/EXP/001 PNT/LRA/EXP/004	MC		O			CSN2011
			MR					

O previsto, **X** realizado.
Indicar en OBSERVACIONES el código/referencia del material que se utilizará y cualquier otra información que se considere oportuna.

ACTIVIDADES TÉCNICAS: algunos ejemplos

ESPECTROMETRÍA GAMMA DE ALTA RESOLUCIÓN

ESPECTROMETRÍA GAMMA DE ALTA RESOLUCIÓN

CALIBRACIÓN EN EFICIENCIAS

Frecuencia	• 5 años o más, siempre que los controles de calidad internos y externos (interlaboratorios) NO indiquen lo contrario • Después de una reparación o incidencia, siempre que los controles internos lo indiquen
Geometrías	Matrices: Agua, suelo, cenizas, vegetación, filtro 0,47mm, … Volúmenes (mL): 20, 50, 100, 200, 500, ….
Criterio aceptación	Ajuste curva calibración: $r^2 \geq 0,99$ Errores (actividad experimental) < 5%

CALIBRACIÓN EN ENERGÍAS

Frecuencia	• 5 años o más, y siempre que los controles de calidad internos y externos (interlaboratorios) NO indiquen lo contrario • Después de una reparación o incidencia, siempre que los controles internos lo indiquen
Criterio aceptación	Ajuste curva calibración: $r^2 \geq 0,999$

FRECUENCIA AMPLIABLE

Control interno de equipo y de método, control externo de método son correctos

ESPECTROMETRÍA GAMMA DE ALTA RESOLUCIÓN

CONTROL INTERNO EQUIPO		CRITERIOS	FRECUENCIA
Llenado Dewars (N_2)			Semanal
Seguimiento resolución	Fuente puntual Co-60 (1332,5 keV)	Tolerancia: ± 0,5 keV Si > 0,5 keV, analizar causas, ciclos calor/frío	Semanal
Verificación de la calibración en energías	Fuentes puntuales Cs-137 y Co-60 (661,7 keV y 1332,5 keV)	Tolerancia: 2 keV (resolución aprox. 2 keV) Si desplazamiento > 2 keV: analizar causas i si es necesario realizar un nuevo calibrado en energías	Semanal
	Espectros de muestras K-40 (1462 keV)	Tolerancia: 2 keV (resolución aprox. 2 keV) Comprobar que resta correctamente el fondo. En caso contrario, analizar causas, corregir y repetir medida	Diario
Verificación calibración eficiencias	A partir del control interno de método	Establecidos en los gráficos control	Semestral
	A partir del control externo de método	Establecidos en el procedimiento interlaboratorios	Anual
Control fondo		Según energía	Semestral

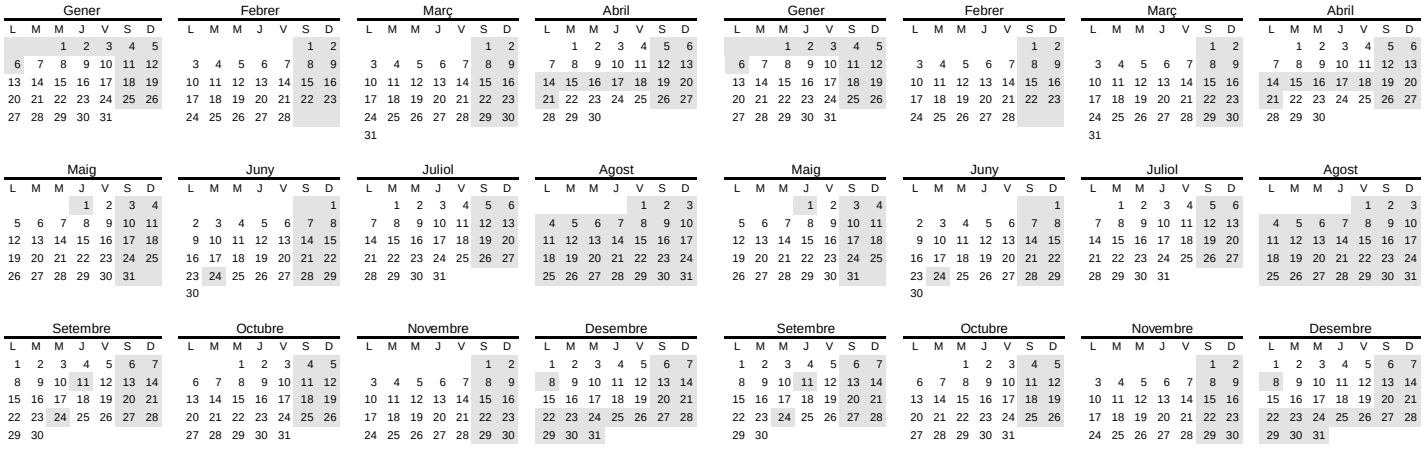
ESPECTROMETRÍA GAMMA DE ALTA RESOLUCIÓN

PLAN DE CONTROL ESPECTROMETRO GAMMA DE ALTA RESOLUCIÓN núm. _____ AÑO _____

PNT/LRA/PCQ/001

LLENADO N_2 (EQP/002) **SEMANAL**

FONDO (EQP/020) **SEMESTRAL**



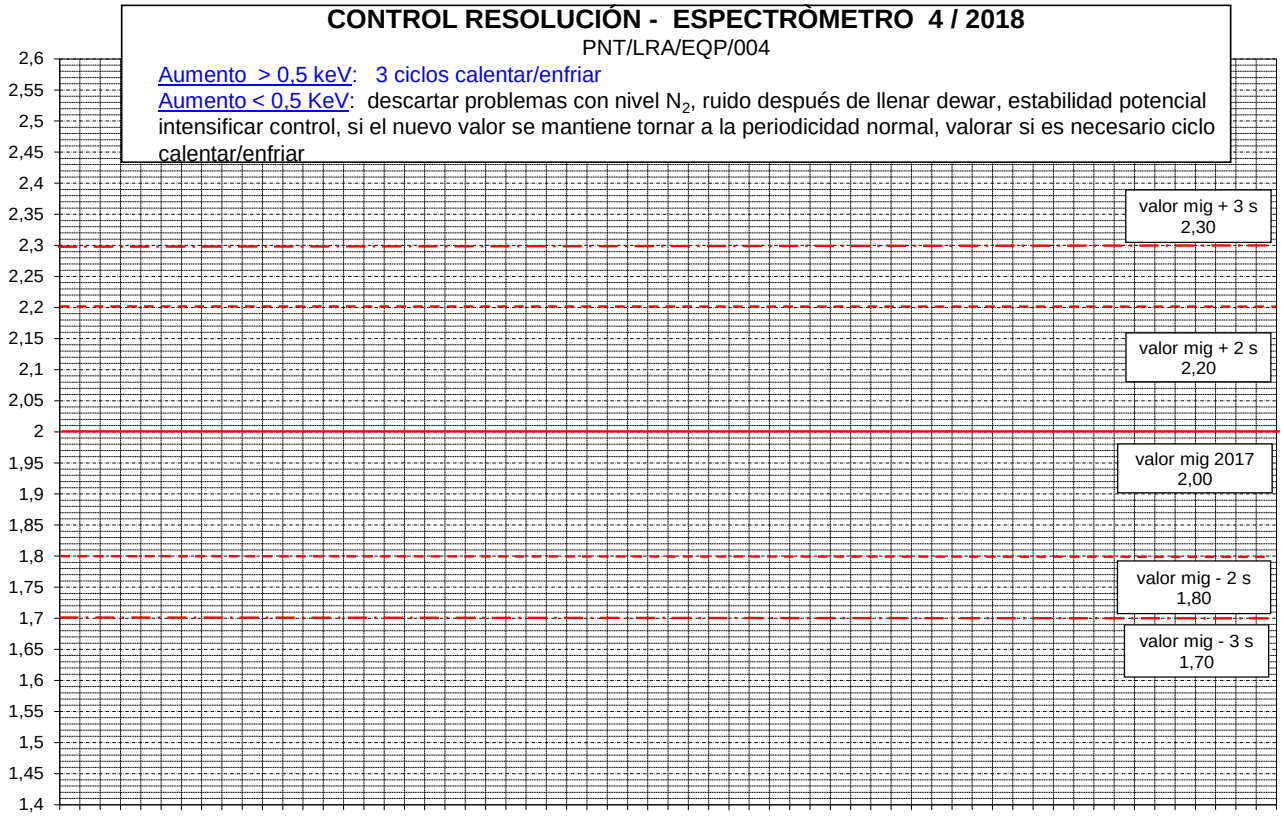
RESOLUCIÓN (EQP/004) **SEMANAL**

CALIBRACIÓN EN ENERGÍA (EQP/003) **SEMANAL**

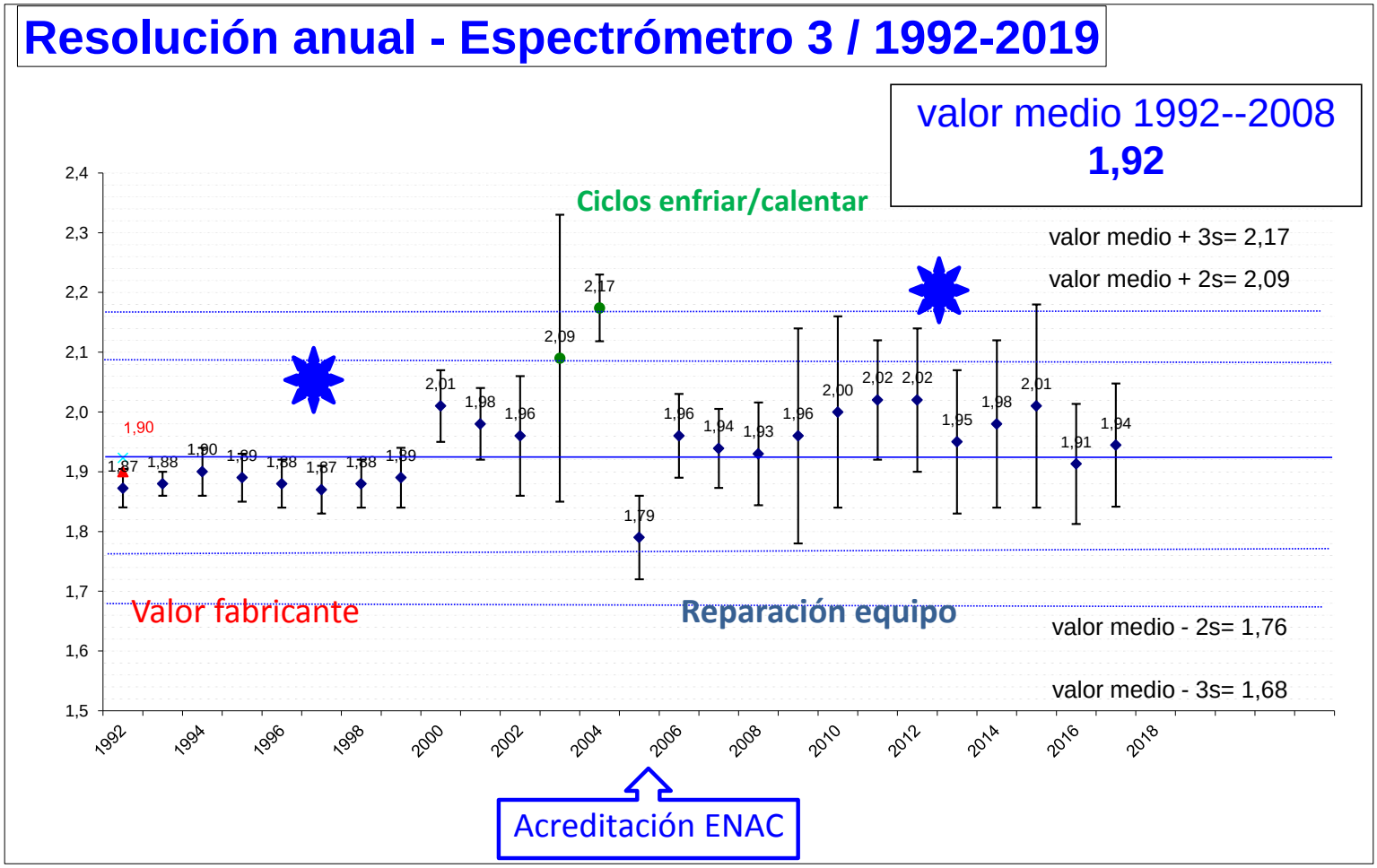
VERIFICACIÓN CALIBRACIÓN (EQP/005) **ANUAL**

ESPECTROMETRÍA GAMMA DE ALTA RESOLUCIÓN

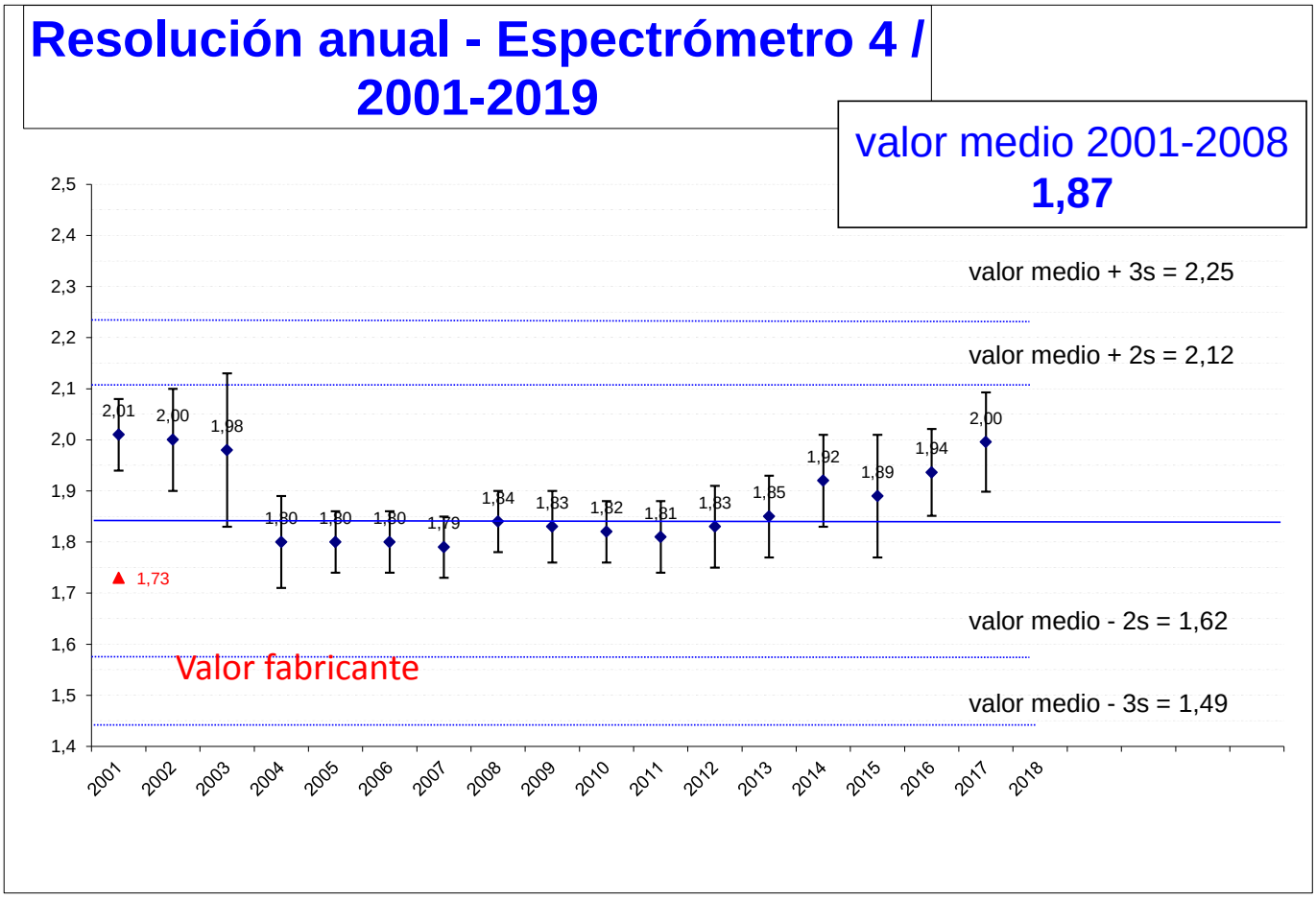
CONTROL INTERNO EQUIPO		CRITERIOS	FRECUENCIA
Seguimiento resolución	Fuente puntual Co-60 (1332,5 keV)	Tolerancia: ± 0,5 keV	Semanal



ESPECTROMETRÍA GAMMA DE ALTA RESOLUCIÓN



ESPECTROMETRÍA GAMMA DE ALTA RESOLUCIÓN



ESPECTROMETRÍA GAMMA DE ALTA RESOLUCIÓN

CONTROL INTERNO EQUIPO		CRITERIOS	FRECUENCIA
Verificación de la calibración en energías	Fuentes puntuales Cs-137 y Co-60 (661,7 keV y 1332,5 keV)	Tolerancia: 1-2 keV (según energía) Si desplazamiento > 2 keV: analizar causas i si es necesario realizar un nuevo calibrado en energías	Semanal
	Espectros de muestras K-40 (1462 keV)	Tolerancia: 2 keV Comprobar que resta correctamente el fondo. En caso contrario, analizar causas, corregir y repetir medida	Diario

ESPECTROMETRÍA GAMMA DE ALTA RESOLUCIÓN

PNT/LRA/EQP/003

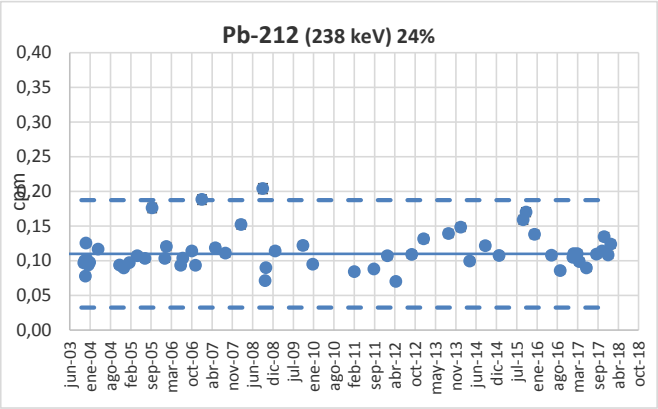
EJE ABCISAS: ANOTAR LA FECHA DEL CONTROL Y CALIBRACIÓN EN ENERGÍAS APLICADO.

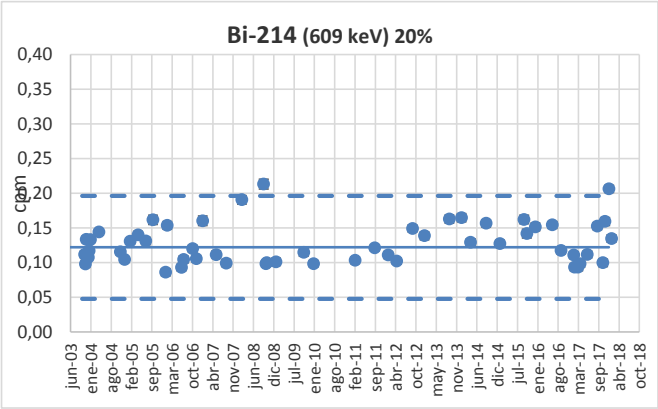
Si **fuera** del intervalo de referencia, comprobar problemas con Tª sala y / o Tª trabajo detector (nivel N_2, estado dewar). A partir del análisis de los espectros de muestras valorar repetición medida y si se resta el fondo de K-40 correctamente.

Si causas anteriores descartadas, valorar si modificar ganancia fina del amplificador para restaurar posición de los fotópicos de ref. o hacer un nuevo calib. energies y modificar / incluir en el software.

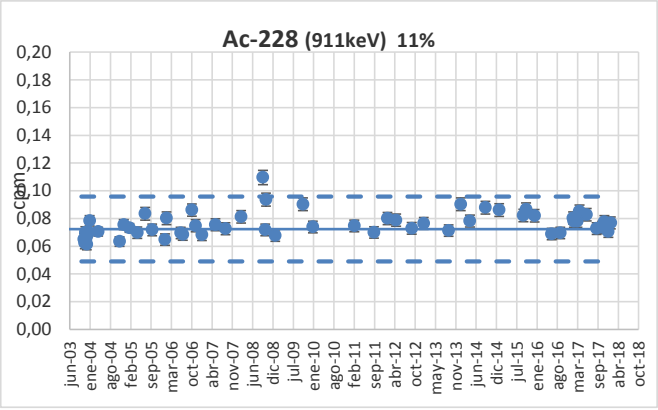
ESPECTROMETRÍA GAMMA DE ALTA RESOLUCIÓN

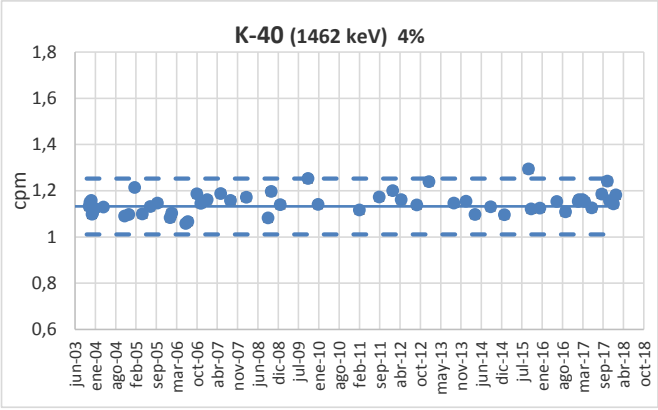
CONTROL INTERNO EQUIPO	CRITERIOS	FRECUENCIA
Control fondo	Según energía	Semestral





Valores establecidos con los valores de los fondos del periodo 1999-2002





ESPECTROMETRÍA GAMMA DE ALTA RESOLUCIÓN

CONTROL INTERNO EQUIPO		CRITERIOS	FRECUENCIA
Verificación calibración eficiencias	A partir del control interno de método	Establecidos en los gráficos control	Semestral
	A partir del control externo de método	Establecidos en el procedimiento interlaboratorios	Anual

ESPECTROMETRÍA GAMMA DE ALTA RESOLUCIÓN

CONTROL INTERNO MÉTODO	MATRIZ	VOLUMEN GEOMETRÍA	FRECUENCIA
Análisis de materiales de referencia i/o materiales de control de calidad	Agua Agua de mar (sales) Suelo-sedimento Biota (cenizas) Biota (vegetación) Filtros	500 mL 100 mL 100 mL, 500 mL 15 mL, 100 mL 100 mL 0,47 mm	Semestral

Diferentes MATRICES

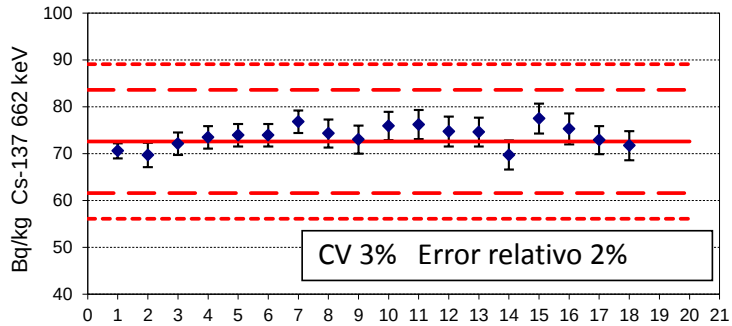
Diferentes VOLÚMENES

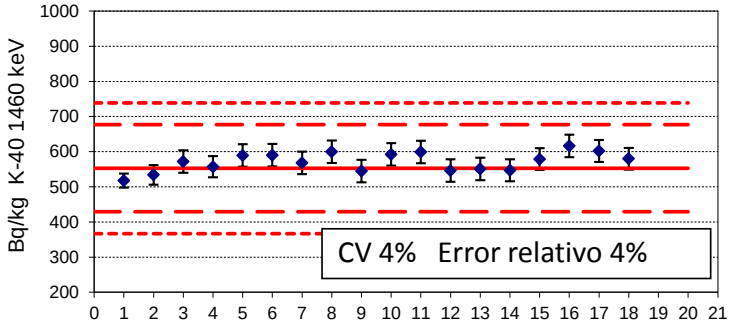
Diferentes ENERGÍAS

Diferentes CALIBRADOS!

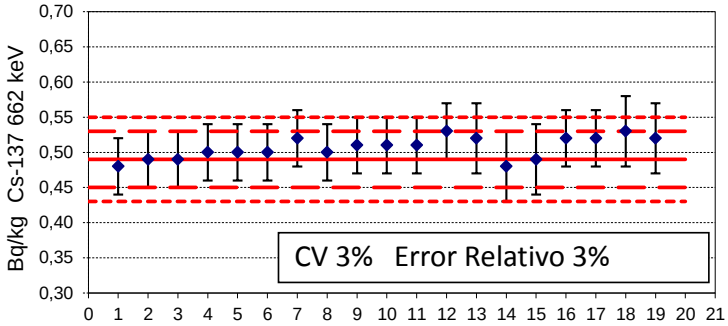
ESPECTROMETRÍA GAMMA DE ALTA RESOLUCIÓN
Control interno del método

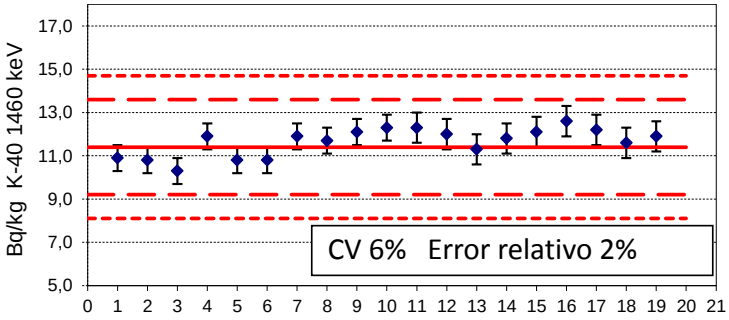
IAEA-321 LECHE EN POLVO
2005-2018 (n=18)
Patrón 0,6g/ml - Muestra 0,7g/ml





IAEA-381 AGUA DE MAR
2005-2018 (n=19)
Patrón 1,0g/ml - Muestra 1,1g/ml





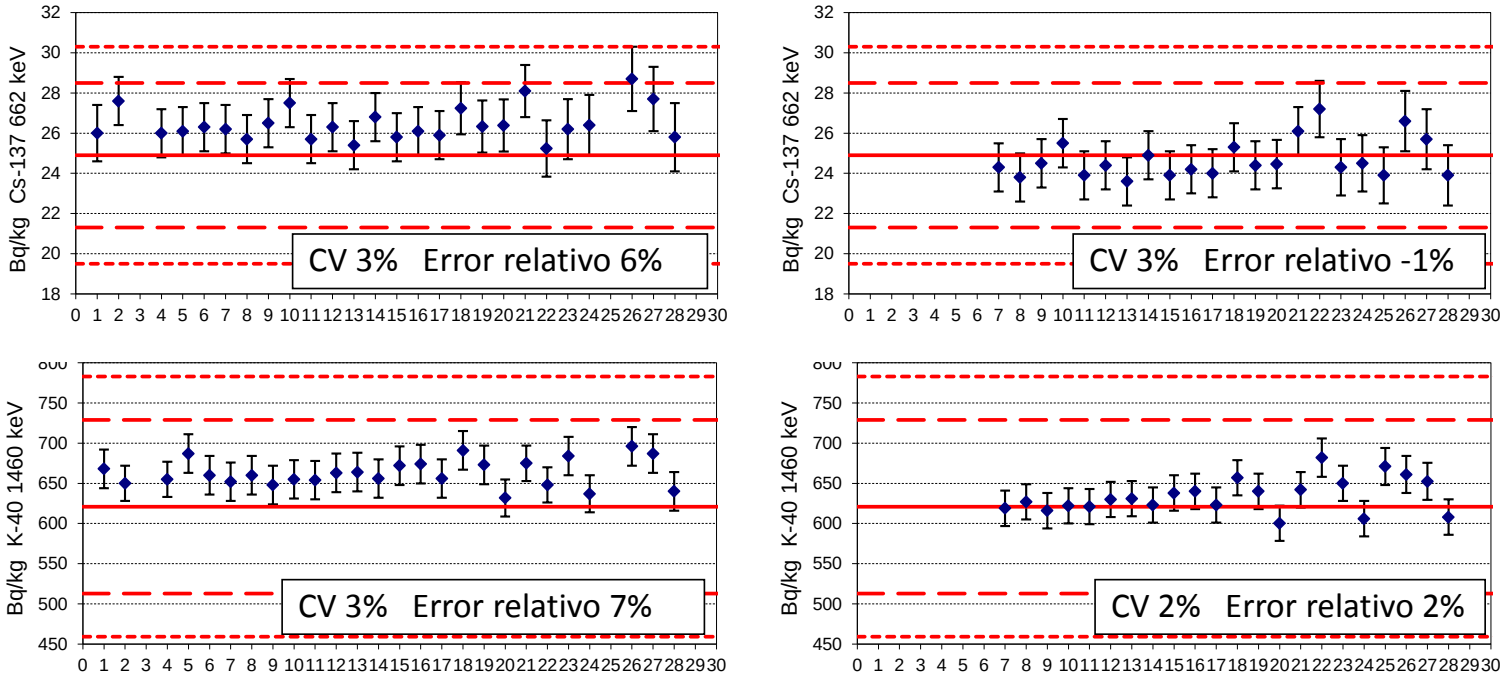
Bajo control si valor exp.±2s dentro del intervalo de referencia (2s)
Repetir si 1 vez fuera del LIMITE DE AVISO (2s)
Revisar fondo y calibración si 2 veces seguidas fuera del LÍMITE DE AVISO (2s) o 1 vez fuera del LÍMITE DE ACCIÓN (3s)

ESPECTROMETRÍA GAMMA DE ALTA RESOLUCIÓN
Control interno del método

IAEA-327 SUELO 0,9 g/ml

Calibración 2003 (1,3 g/ml)
2004-2018 (n=26)

Calibración 2006 (1,1 g/ml)
2004-2018 (n=22)



Diferencia entre calibrados: Cs-137: 7% K-40: 5%

ESPECTROMETRÍA GAMMA DE ALTA RESOLUCIÓN

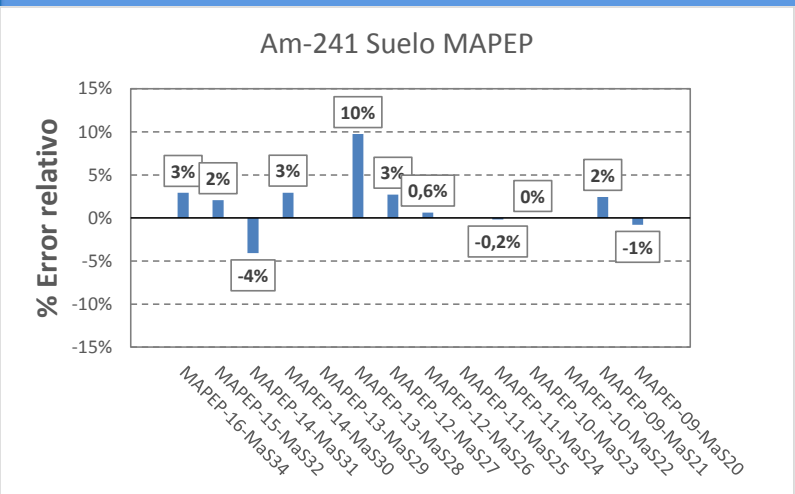
CONTROL EXTERNO MÉTODO: Exactitud, precisión

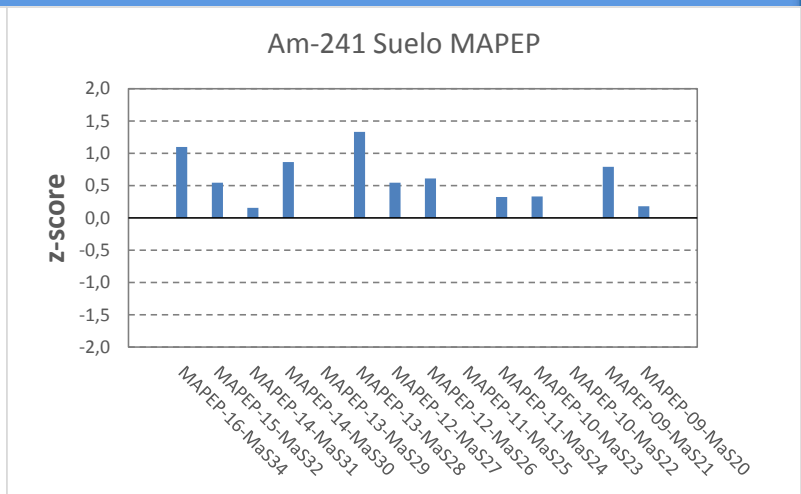
- Participación en ejercicios de intercomparación
- Participación en ensayos de aptitud
  IMPORTANTE: Falsos positivos (análisis cualitativo)
  Fotopicos interferentes
- Muestras cruzadas con otros laboratorios

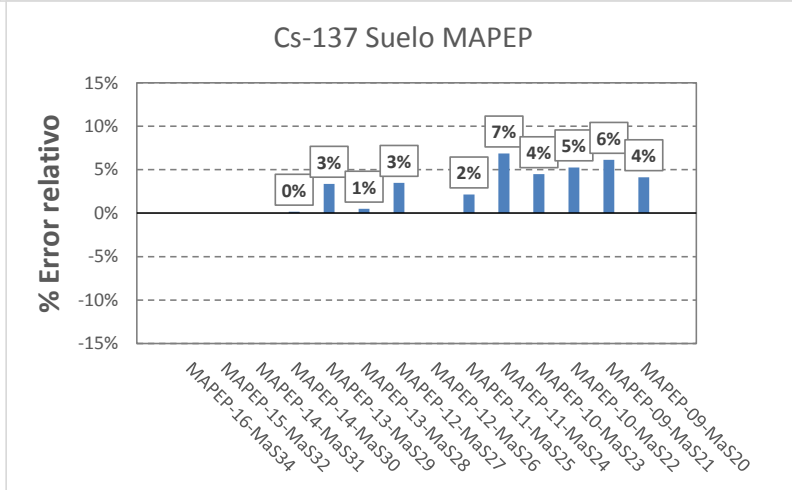
Mínimo cada 4 años (ENTRE REEVALUACIONES)

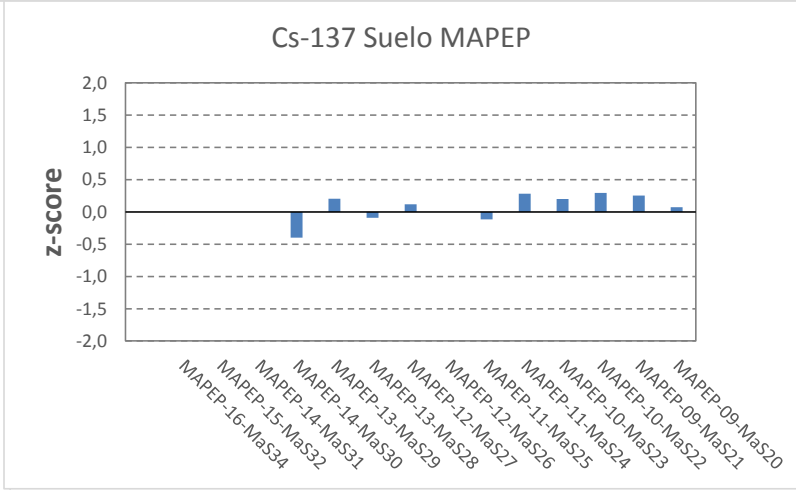
DIFERENTES MATRICES (Alcance de acreditación)

ESPECTROMETRÍA GAMMA DE ALTA RESOLUCIÓN
Control externo del método





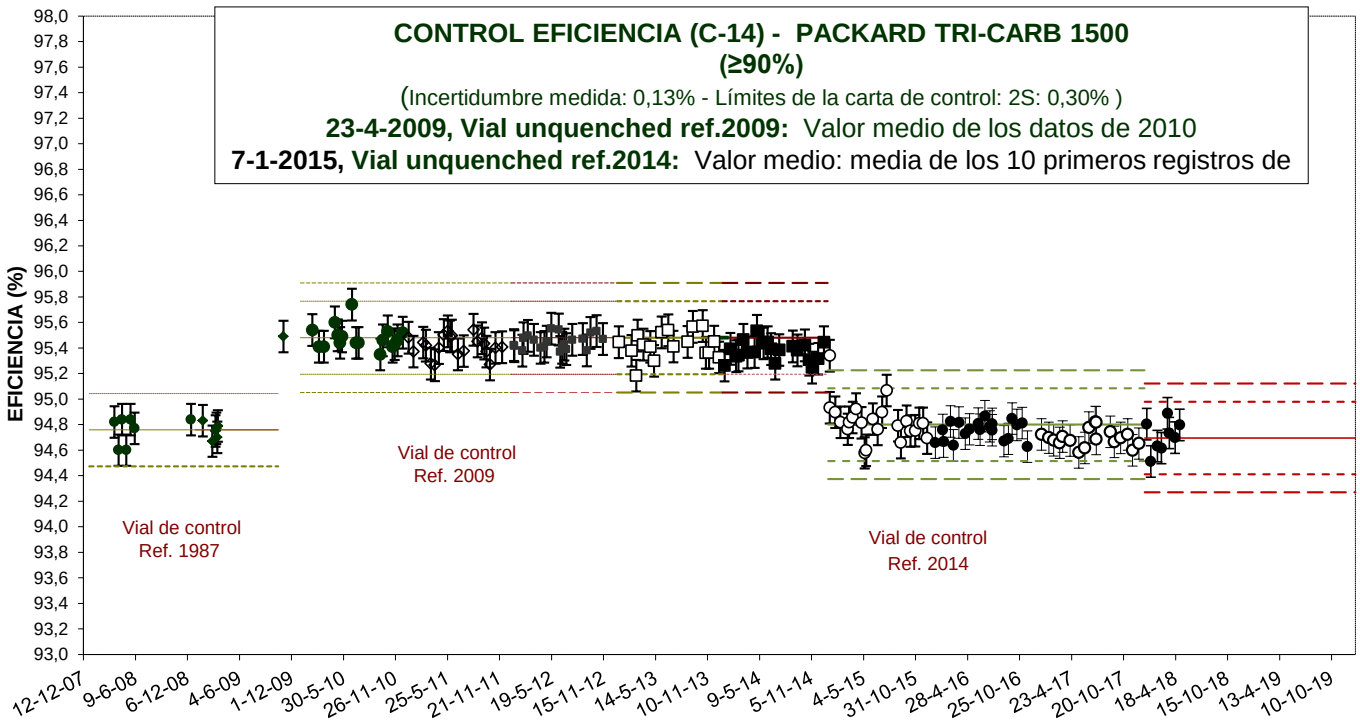




CENTELLEO LÍQUIDO

CENTELLEO LÍQUIDO

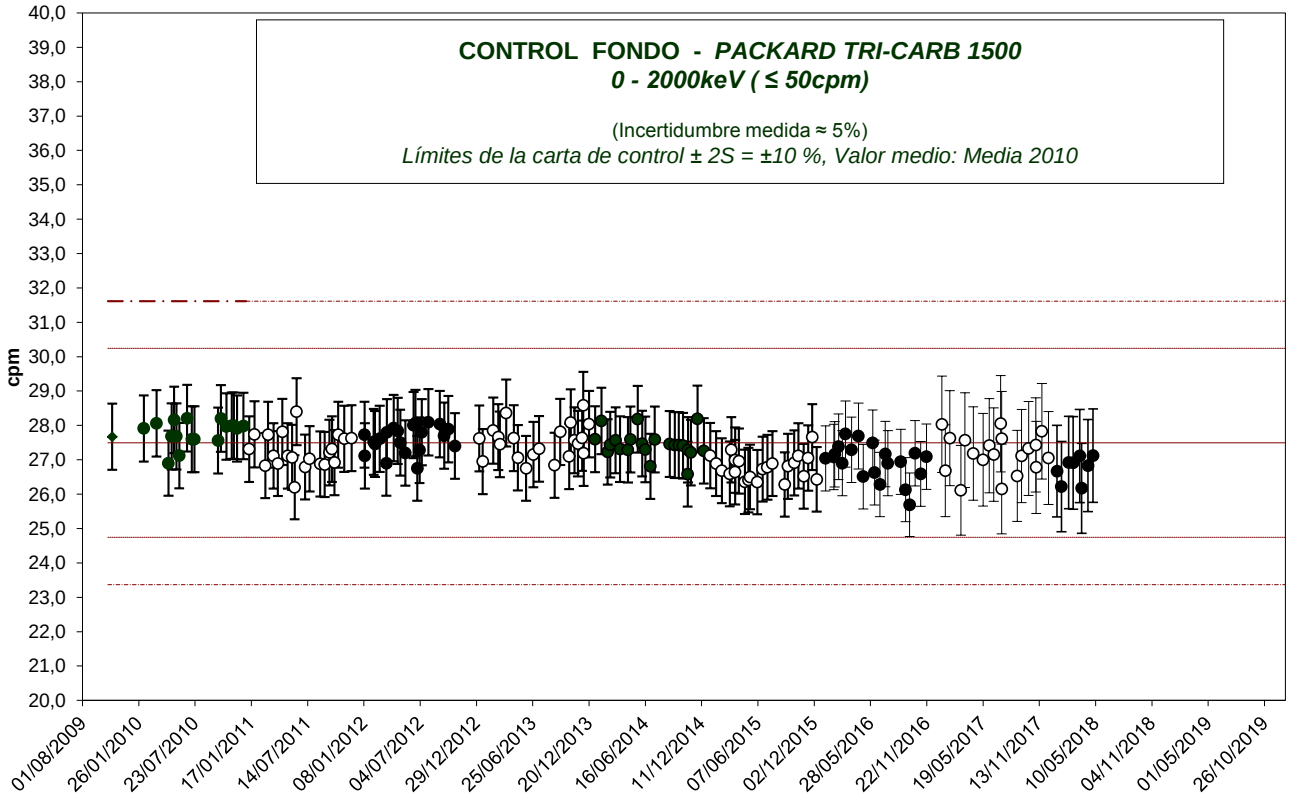
CONTROL INTERNO EQUIPO			
		CRITERIOS	FRECUENCIA
Control instrumental	Eficiencia ^{14}C, ^{3}H y fondo	Establecidos en cada gráfico	Quincenal



CENTELLEO LÍQUIDO

CONTROL INTERNO EQUIPO

		CRITERIOS	FRECUENCIA
Control instrumental	Eficiencia ^{14}C, ^{3}H y fondo		Quincenal



CENTELLEO LÍQUIDO

CONTROL INTERNO MÉTODO			
ENSAYO DE ^{3}H			
Calibración Curva *quenching*	Patrón de ^{3}H	$r^2 = 0,99$	• 3 años o más, siempre que los controles de calidad internos y externos (interlaboratorios) NO indiquen lo contrario • Después de una reparación o incidencia, siempre que los controles internos lo indiquen
Verificación calibración	Vial actividad conocida de ^{3}H	Error relativo $\leq \pm 5\%$	**Cada serie de medidas**
Blanco del ensayo	Agua muerta		**Mínimo, 2 en cada serie de medidas**
Muestra control interno	Agua potable Agua de mar		Anual Anual

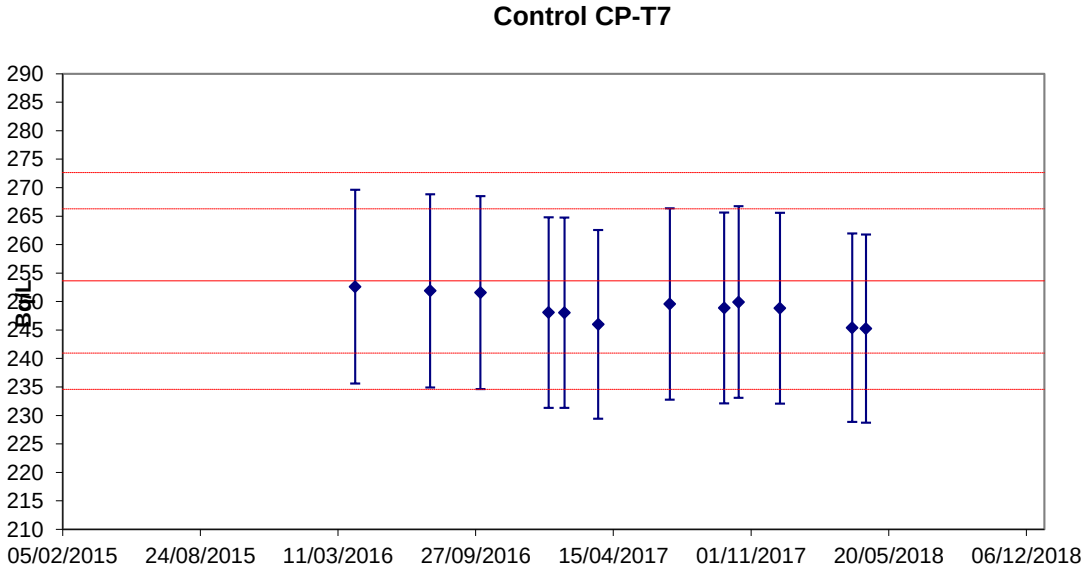
CENTELLEO LÍQUIDO

CONTROL INTERNO MÉTODO

ENSAYO DE ^{3}H

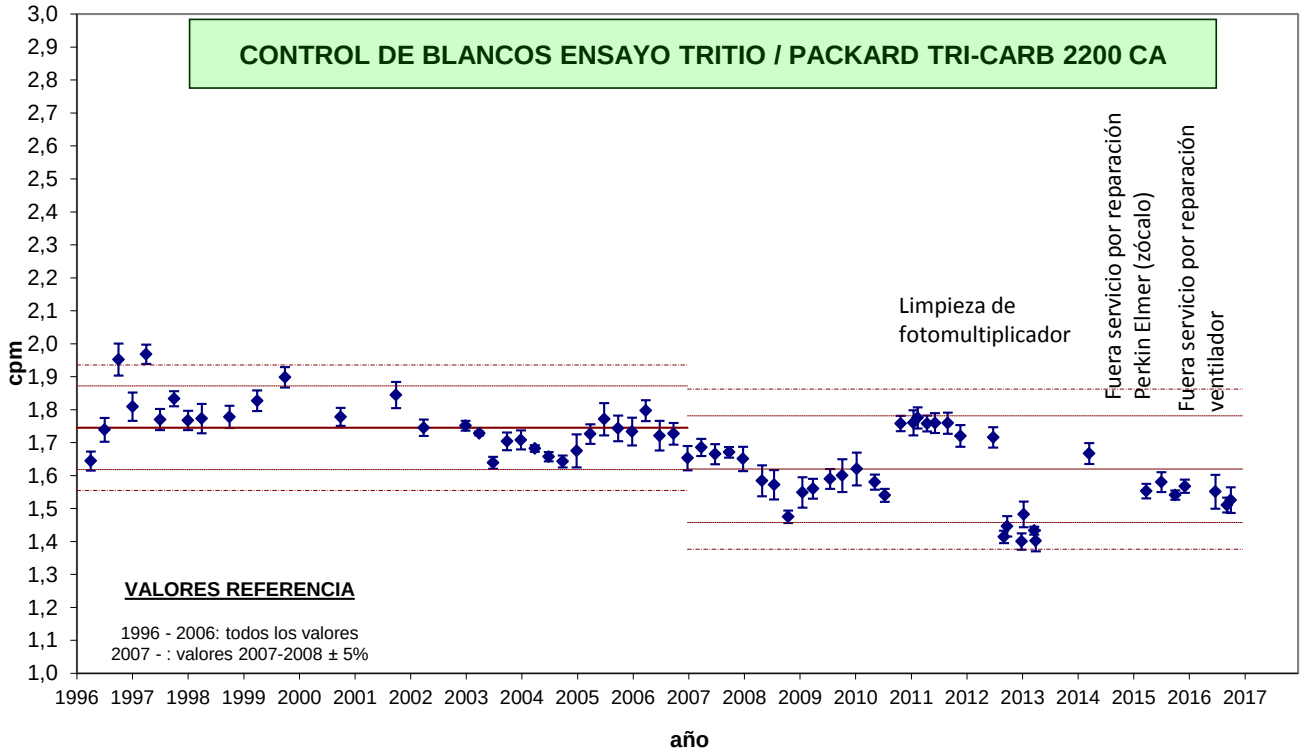
Verificación calibración	Vial actividad conocida de ^{3}H	Error relativo $\leq \pm 5\%$	Cada serie de medidas

CONTRAPATRÓN: CP-T7 preparado 8-10-15	EQUIPO:	Tricarb 1500	Calibración:	2015
Solución patrón: T7 (Q0108 1-6-09) del 26-1-15				



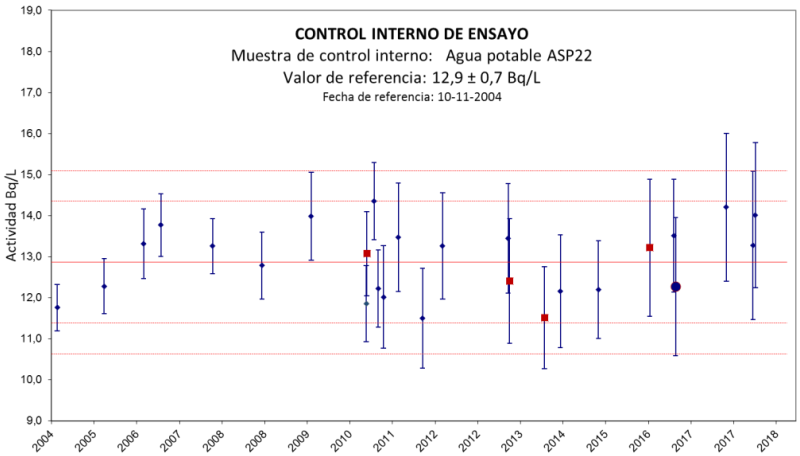
CENTELLEO LÍQUIDO

CONTROL INTERNO MÉTODO			
ENSAYO DE ^{3}H			
Blanco del ensayo	Agua muerta		Mínimo 3 en cada serie de medidas

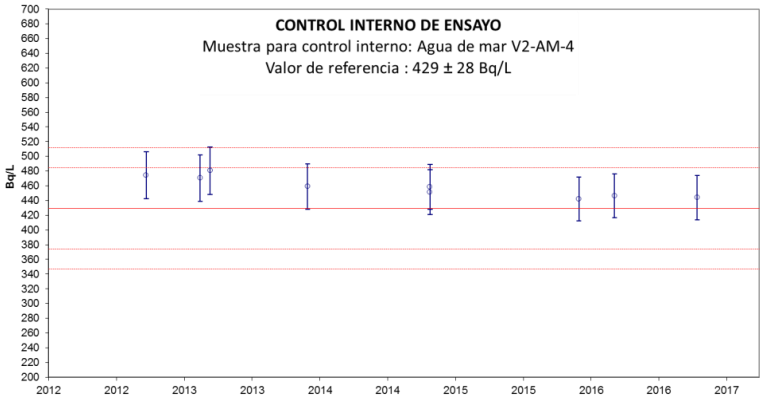


CENTELLEO LÍQUIDO

CONTROL INTERNO MÉTODO			
ENSAYO DE ^{3}H			
Muestra control interno	Agua potable Agua de mar		Anual Anual



Valor de referencia: Valores 2004 (n=6)
Tolerancia: ± 12% (±2S)



Valor de referencia: Valores 2012 (n=3)
Tolerancia: ± 12% (± 2S)

CENTELLEO LÍQUIDO

CONTROL INTERNO MÉTODO

ENSAYO $^{89}Sr/^{90}Sr$			
Calibración Curva eficiencia	Patrón $^{89}Sr/^{90}Sr$ (mínimo 3 patrones) Igual concentración	% RSD de la eficiencia media ≤ incertidumbre de las eficiencias de detección	• 5 años o más, y siempre que los controles de calidad internos y externos (interlaboratorios) NO indiquen lo contrario • Después de una reparación o incidencia, siempre que los controles internos lo indiquen
Verificación calibración	Vial actividad conocida de $^{89}Sr/^{90}Sr$	1. [valor de la verificación ± 2SD] y [valor establecido ± 2SD] se crucen. 2. Actividad experimental del vial de verificación ≤ 10% de la actividad teórica.	Bianual
Recta calibración Sr estable (FAES)	Patrón Sr estable (mínimo 5 patrones)	$r^2 = 0,99$	Cada determinación de rendimiento
Verificación recta calibración Sr estable	Patrón Sr	Error ≤ 5%	En cada recta de calibración

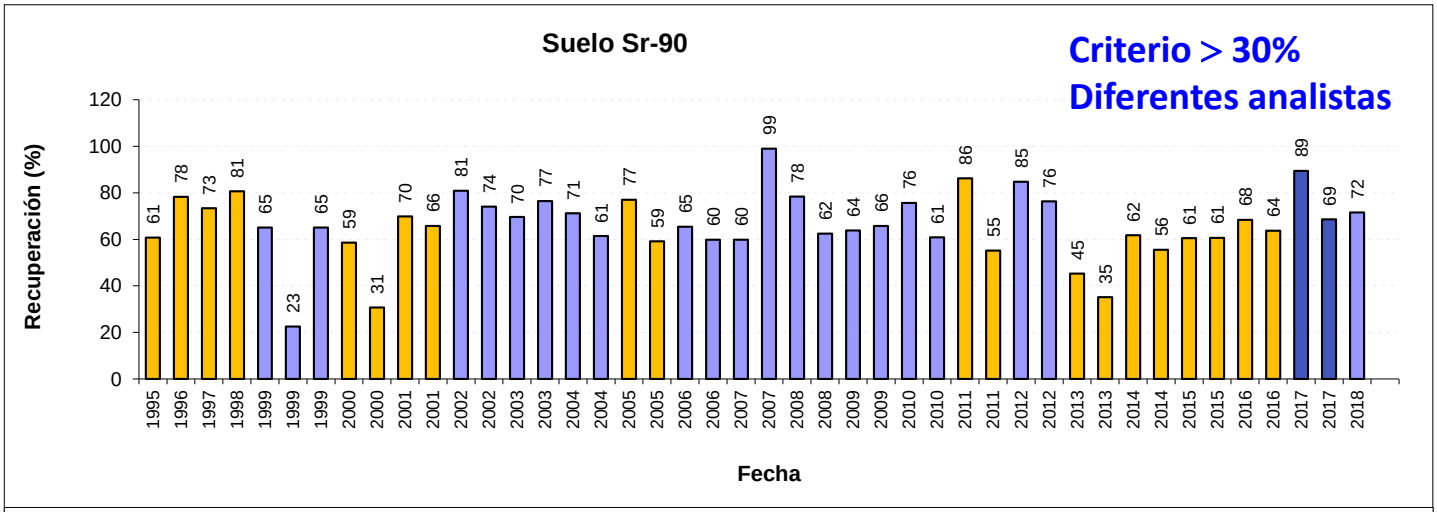
CENTELLEO LÍQUIDO

CONTROL INTERNO MÉTODO			
ENSAYO $^{89}Sr/^{90}Sr$			
Blanco del ensayo	Muestra blanco suelo (sin Sr)	< AMD o (Act - 3 incertidumbre) ≤ 0	Anual
Blanco medida	Reactivos y centelleador	% RSD de la media ≤ 5%	En cada serie de medidas
Muestras control interno	Agua potable Biota Suelo	Establecidos en cada caso	Anual Anual Anual

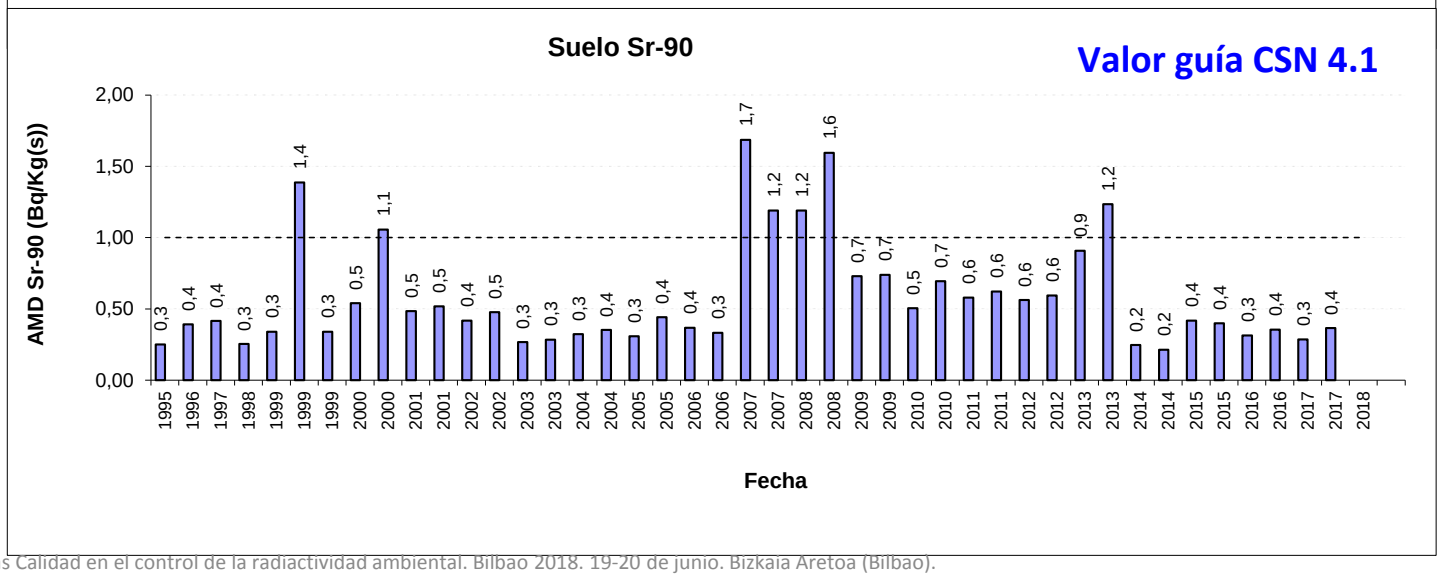
CENTELLEO LÍQUIDO
Otros gráficos derivados de los controles internos del método

CENTELLEO LÍQUIDO

% RECUPERACIÓN

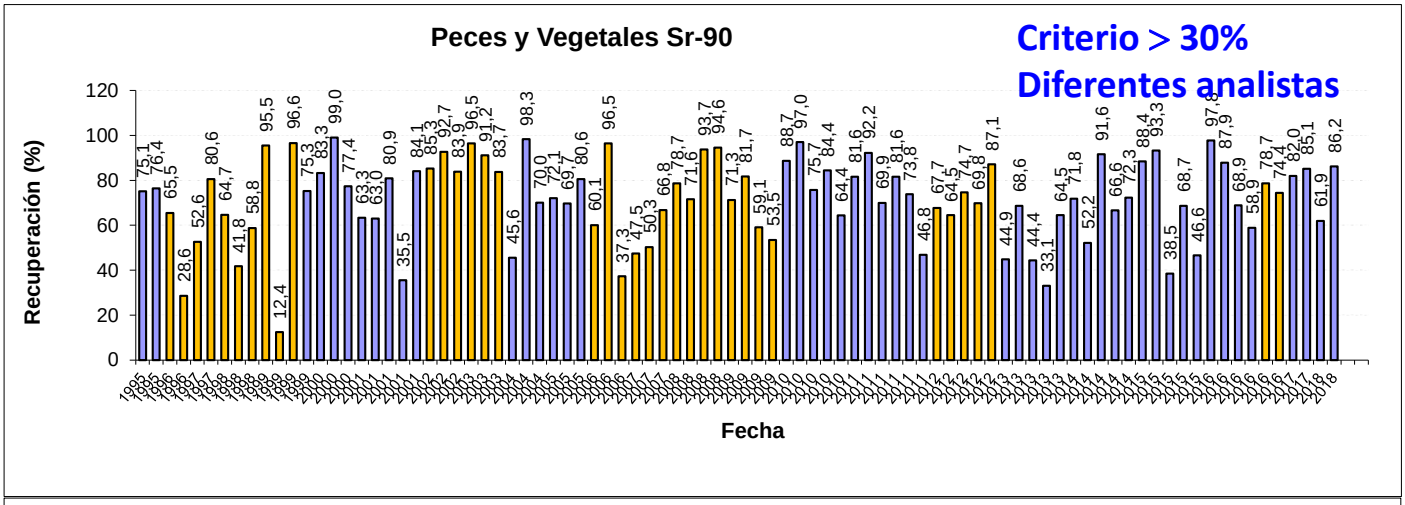


AMD

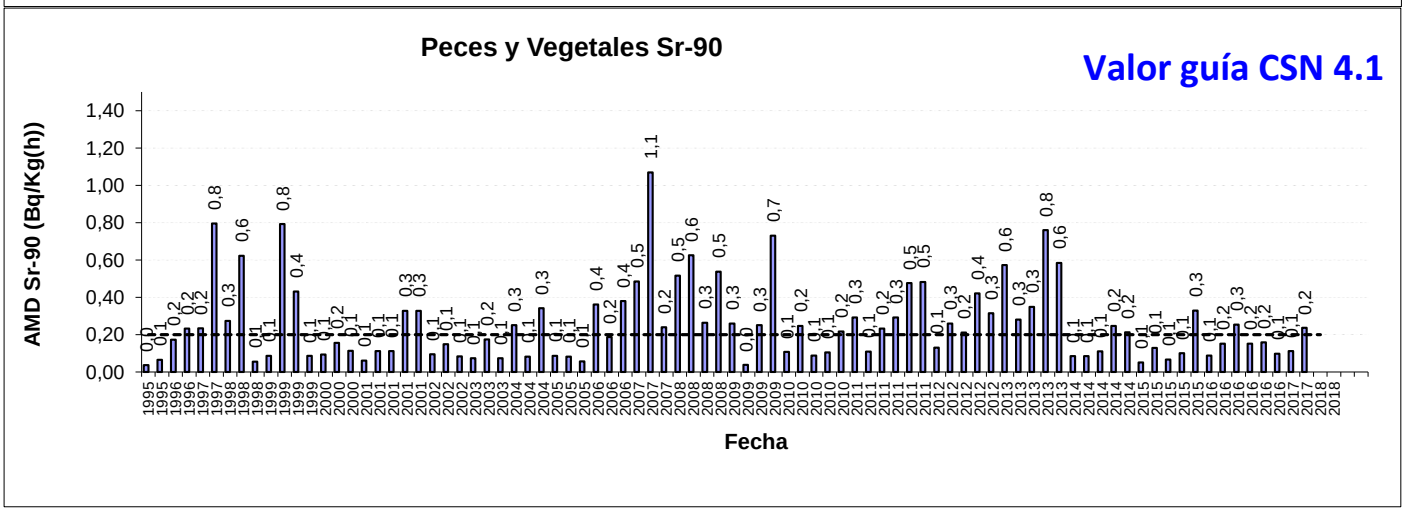


CENTELLEO LÍQUIDO

% RECUPERACIÓN



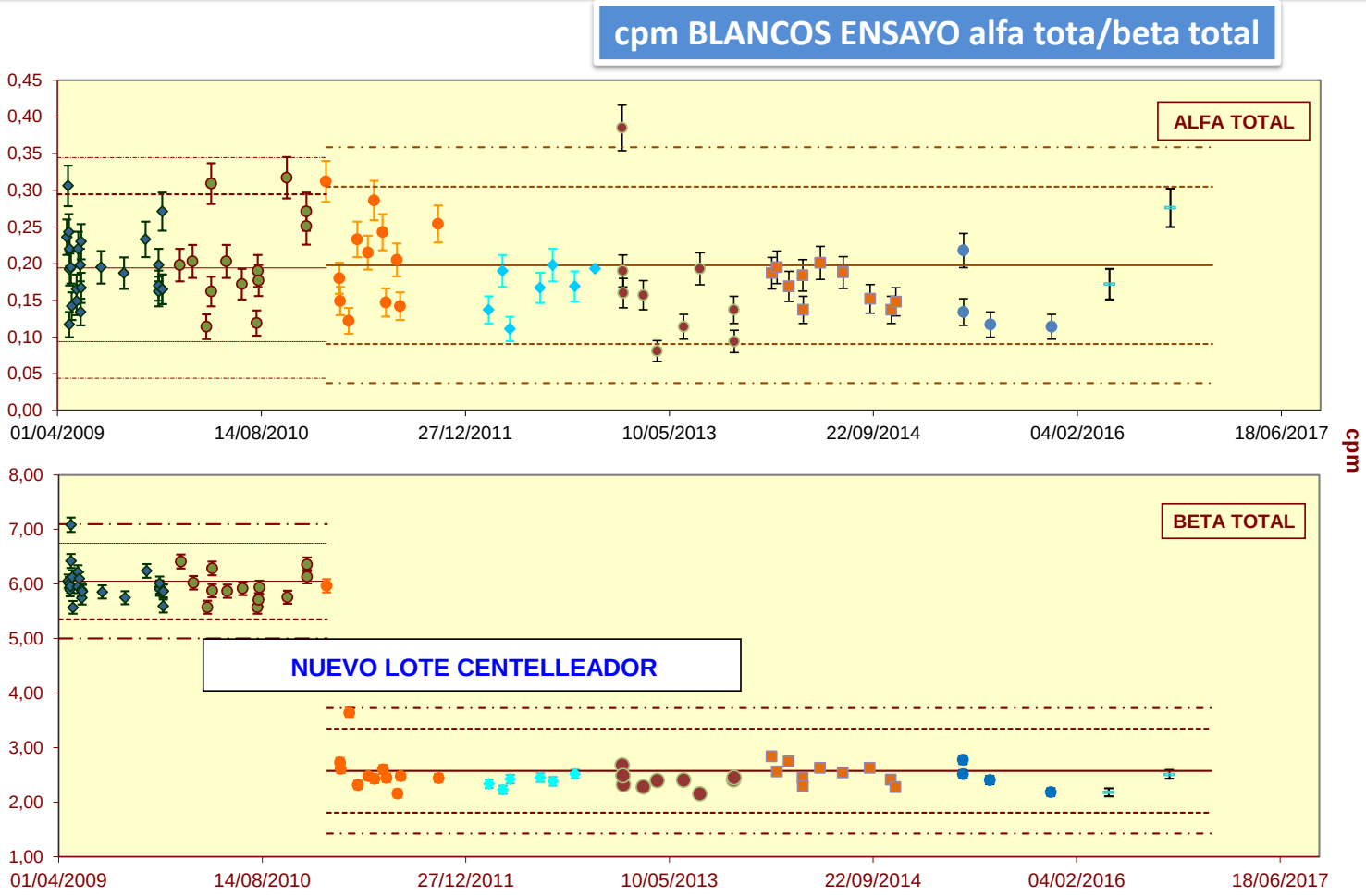
AMD



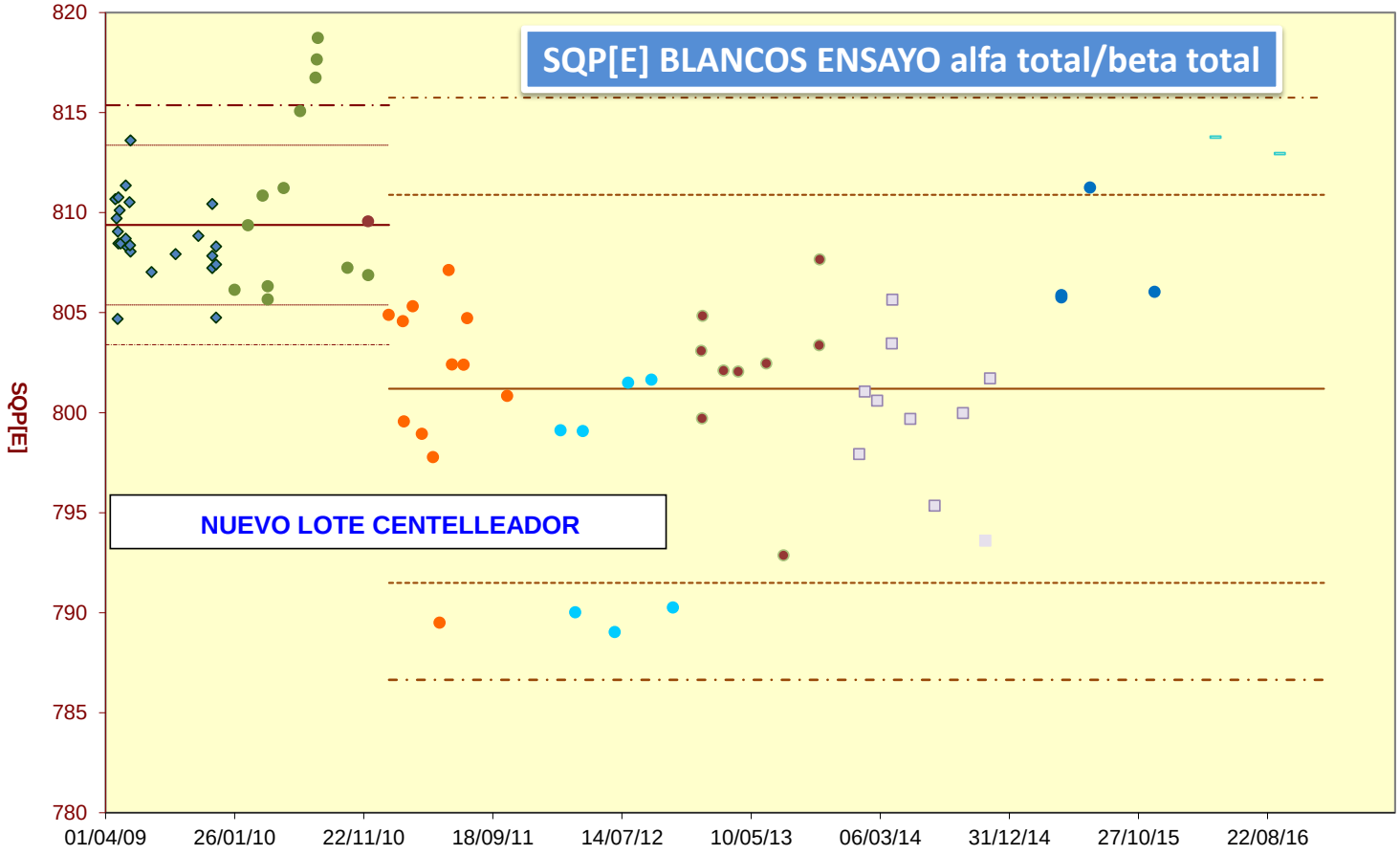
CENTELLEO LÍQUIDO

CONTROL INTERNO MÉTODO			
ENSAYO ALFA TOTAL/BETA TOTAL			
Blanco ensayo Alfa total	Muestra agua desionizada	SQP[E] ± 2s del valor medio establecido cpm ± 2s del valor medio establecido	Mensual
Blanco ensayo Beta total	Muestra agua desionizada	SQP[E] ± 2s del valor medio establecido cpm ± 2s del valor medio establecido	Mensual
Muestra control interno	Muestra agua interlaboratorio	cpm ± 2s del valor medio establecido	Anual

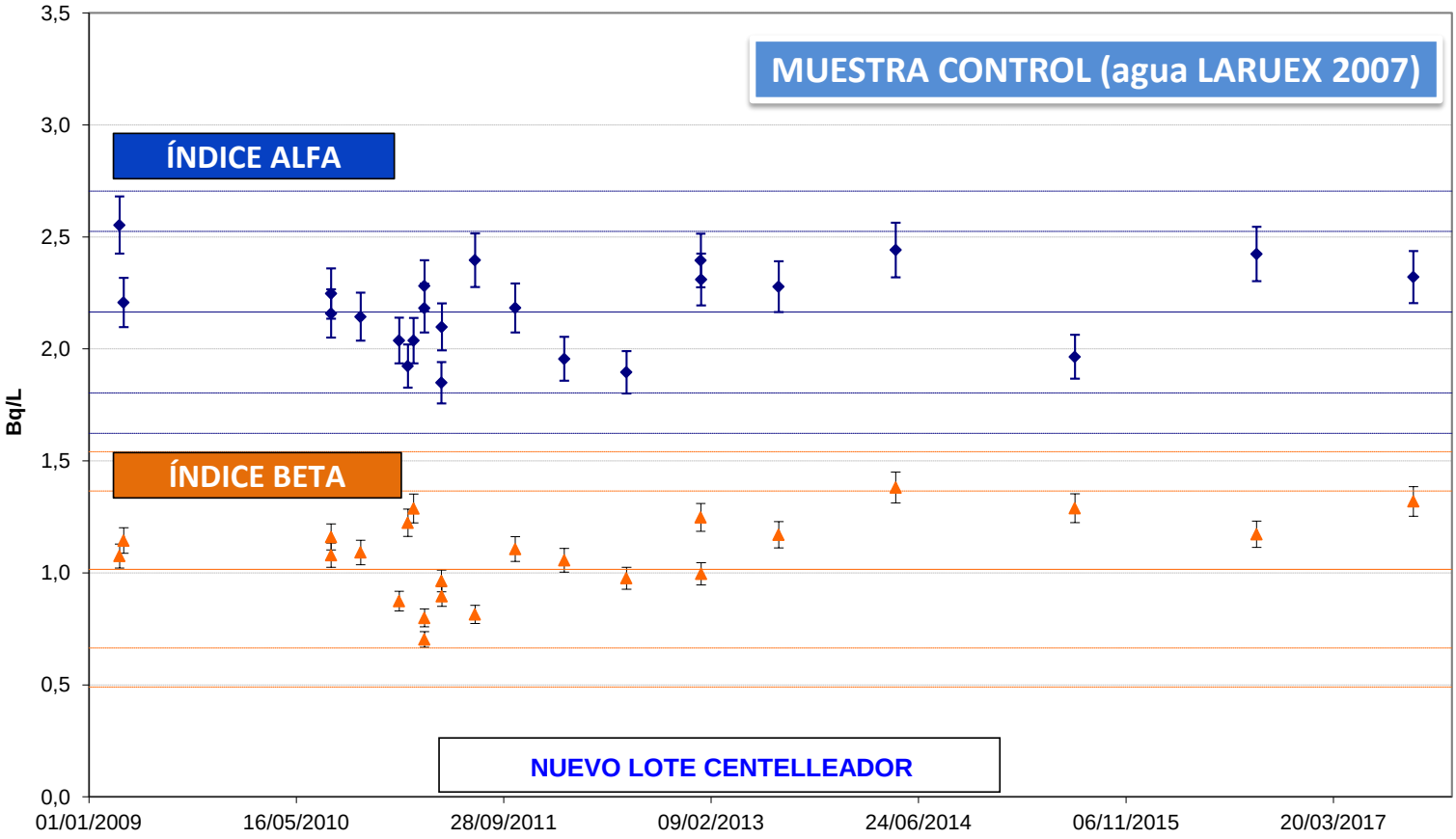
CENTELLEO LÍQUIDO
Control interno del método



CENTELLEO LÍQUIDO
Control interno del método



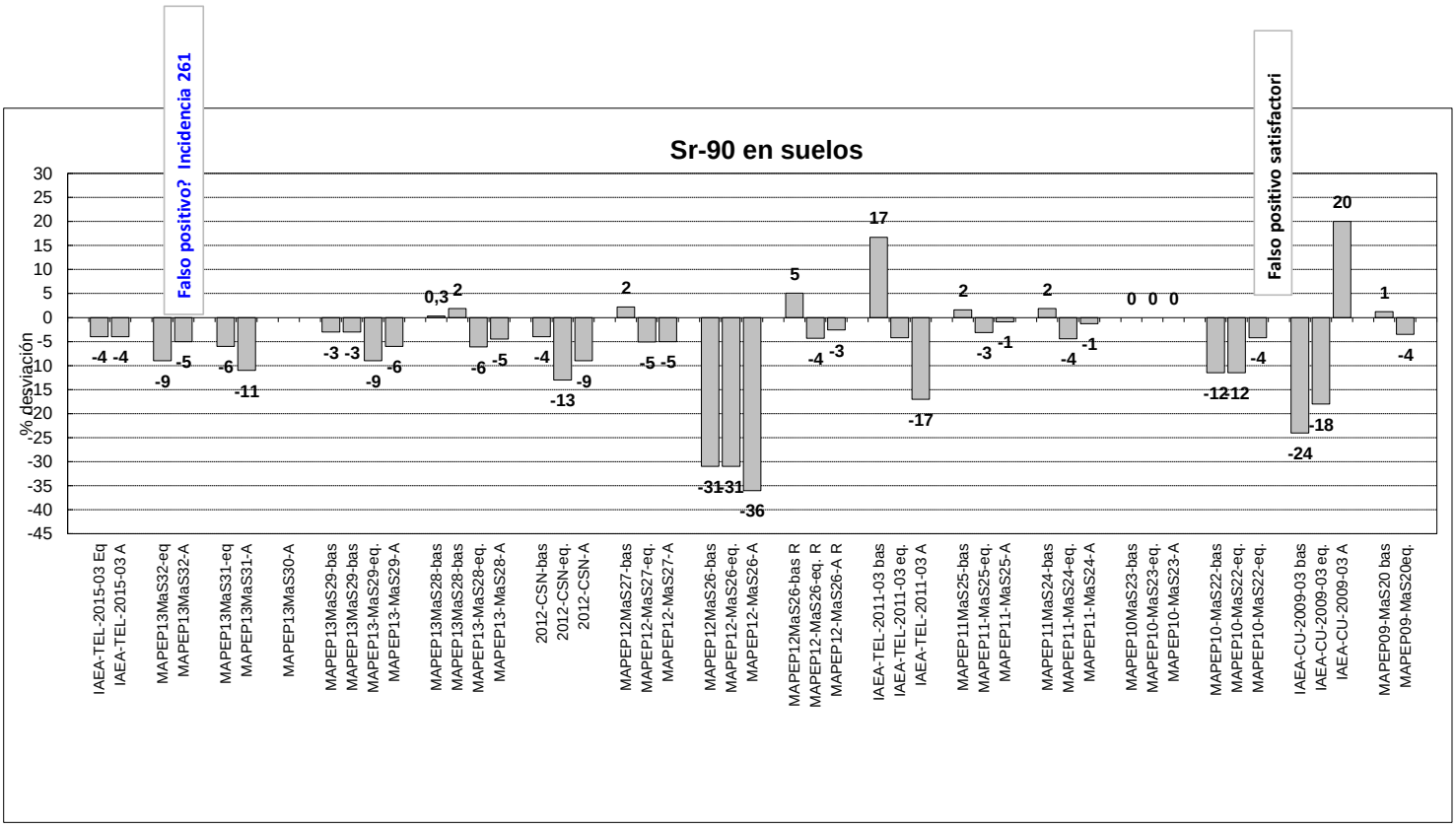
CENTELLEO LÍQUIDO
Control interno del método



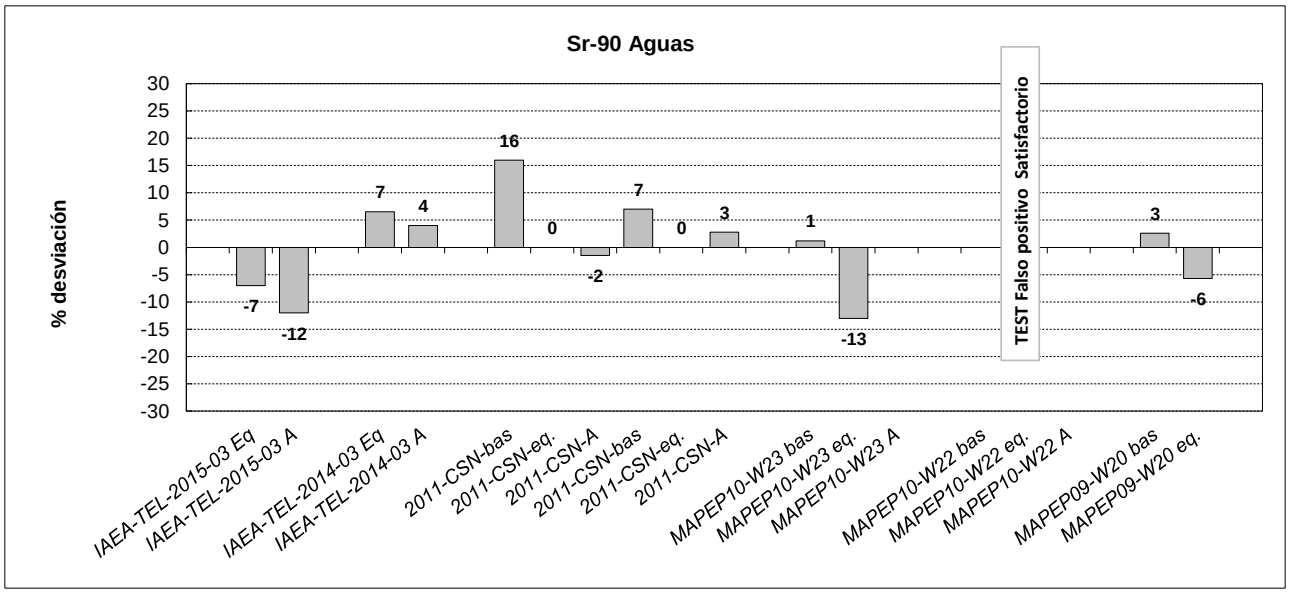
CENTELLEO LÍQUIDO

CONTROL EXTERNO DEL MÉTODO		
ENSAYO ^{3}H		
Interlaboratorios	A ser posible diferentes matrices	Mínimo cada 4 años
ENSAYO $^{89}Sr/^{90}Sr$		
Interlaboratorios	Diferentes matrices (suelo, alimentos, vegetación,...)	Mínimo cada 4 años
ENSAYO ALFA TOTAL/BETA TOTAL		
Interlaboratorios	Diferentes matrices (aguas potables y marinas)	Mínimo cada 4 años

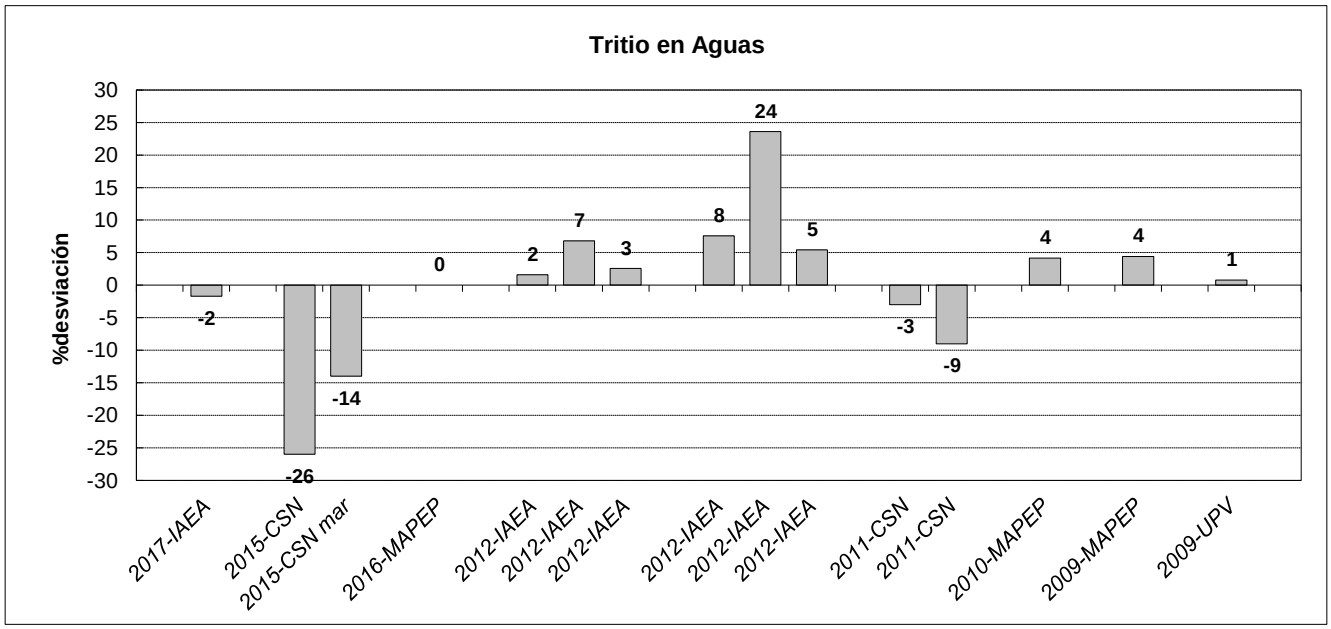
CENTELLEO LÍQUIDO
Control externo del método



CENTELLEO LÍQUIDO
Control externo del método



CENTELLEO LÍQUIDO
Control externo del método



VALIDACIÓN VS CONTROL CALIDAD

VALIDACIÓN MÉTODO

Tiempo de vida de un método

CONTROL DE LA CALIDAD (INTERNO/EXTERNO)

CONCLUSIONES

- **Documentar** y tener **evidencias** de todo aquello que normalmente hacemos.
- Establecer un buen **control interno** y también el **control externo**. **Evaluar** dichos controles.
  - **Control interno**, seguridad en tener el ensayo bajo control y por tanto en la entrega de resultados a clientes. **Frecuencia entre calibraciones.**
  - **Control externo**, nos permite compararnos externamente y poder detectar problemas en los ensayos.
- Formularios y gráficos control, nos facilita:
  - la revisión anual del sistema de gestión
  - las auditorías internas y externas

    Formularios:

    - disponer de información de una forma fácil, rápida y uniforme entre diferentes usuarios

    Gráficos de control:

    - registro a lo largo del tiempo (históricos)
    - revisión rápida de criterios

GRACIAS!

Joana Tent
Jordi Fons
Raquel González
Vanessa Barjola

MUCHAS GRACIAS!

X JORNADAS

Calidad en el control de la radiactividad ambiental

Bilbao 2018
19 a 22 de junio

Belén Villamiel
Jefe Área Laboratorios
Departamento Medioambiente
ENAC

Cambios en la ISO/IEC 17025:
Herramientas para simplificar el proceso de acreditación

ISO/IEC 17025:2005

Finalidad

Proporcionar requisitos generales para asegurar la competencia de los laboratorios que realizan ensayos y calibraciones.

ISO/IEC 17025:2005

- Requisitos de gestión
- Requisitos técnicos

ISO/IEC 17025:2017

Finalidad

Proporcionar requisitos para asegurar la competencia de las actividades que realizan los laboratorios.

ISO/IEC 17025:2017

- Requisitos generales
- Requisitos de estructura
- **Requisitos de recursos**
- **Requisitos de proceso**
- Requisitos de gestión

Visión General de los Cambios

- Reducción de los requisitos prescriptivos
- Inclusión de requisitos basados en el desempeño
- Mayor flexibilidad en procesos, procedimientos y definición de responsabilidades
- Pensamiento basado en el riesgo
- Definición de laboratorio

Definición de laboratorio

Organismo que realiza una o más de las siguientes actividades:

- Ensayos
- Calibración
- Muestreo, asociado con el subsiguiente ensayo o calibración

Cambio de estructura

- Requisitos generales
- Relativos a la estructura
- Relativos a los recursos
- Relativos a los procesos
- Relativos al sistema de gestión

Análisis de riesgo

- Forma de pensar orientada al desempeño
- Formulación de los requisitos menos prescriptiva
- Aumento de la eficacia
- Prevenir impactos indeseados

Estructura

- Identificación del personal de la dirección con responsabilidad general del laboratorio

- Descripción de responsabilidades del personal: Impacto en los resultados de las actividades del laboratorio

- Definición del alcance de actividades del laboratorio que cumplen ISO/IEC 17025 (Excluye actividades suministradas externamente en forma continua)

Muestreo

- Muestreo, asociado con el subsiguiente ensayo o calibración
- Muestreo vs toma de muestra: Responsabilidades
- Contribución a la incertidumbre

Aseguramiento de la validez

- Diferencia entre aseguramiento intralaboratorio y comparación con otros laboratorios
- Más actividades posibles
- Diferencia entre ensayos de aptitud y otras intercomparaciones

Informes de resultados

- Firma de los informes vs identificación de personas que autorizan
- Declaración de cumplimiento con especificaciones
- Modificaciones a los informes: Transparencia en la información

Opiniones e interpretaciones

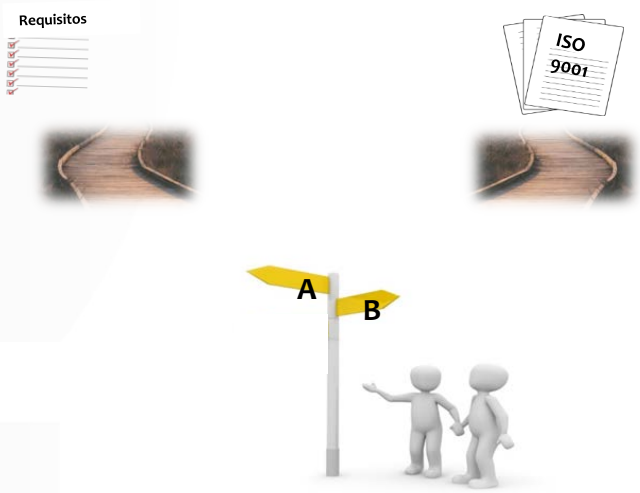
- Mejor explicado el significado
- Basadas en los resultados del ítem ensayado

Trabajos no conformes

- Acciones a tomar en función de los riesgos
- Análisis de impacto sobre los resultados emitidos

Sistema de gestión

Implementar y mantener un sistema de acuerdo con la opción A o la opción B.



8.1 Requisitos de Gestión

Otros cambios

- Imparcialidad
- Confidencialidad
- Equipamiento
- Trazabilidad
- Control de datos

Conclusiones

Objetivos a alcanzar con menos prescripción:

- ✓ Decisión de cómo afrontar cada requisito
- ✓ Flexibilidad al documentar procesos y procedimientos
- ✓ Filosofía de gestión de los riesgos

Sesión III
Espectrometría gamma en matrices complejas

Raquel Idoeta

Espectrometría gamma en matrices complejas

Raquel Idoeta Hernandorena

Dpto. de Ingeniería Nuclear y Mecánica de Fluidos, Escuela de Ingeniería de Bilbao, Universidad del País Vasco UPV/EHU, Plaza Ingeniero Torres Quevedo 1, 48013 Bilbao.

El objetivo de esta sesión de trabajo es que los laboratorios equipados con espectrómetros gamma, al final de esta sesión, tengan una idea clara de qué, cuándo y cómo deben de realizar la espectrometría gamma en función de las características de las muestras de matrices complejas que hayan de medir.

Palabras clave: espectrometría gamma, matrices complejas.

I. Introducción

La espectrometría gamma a veces es considerada una forma fácil de determinar y cuantificar la actividad de los radioisótopos presentes en distintas muestras. A priori parece una técnica fácil ya que, muchas veces, las muestras apenas requieren manipulación pudiéndose considerar en algunos casos un ensayo no destructivo, y se pueden medir muchos radioisótopos simultáneamente. Además, es posible alcanzar límites de detección razonablemente bajos.

Ahora bien, quien se haya dedicado a medir, de forma detallada, actividades a través de la espectrometría gamma se habrá dado cuenta de que es más complicada de lo que parece. Hay picos de distintos isótopos que se superponen, hay picos que aparecen si se miden cerca del detector y desaparecen cuando se miden a mayor distancia del detector, la curva de ajuste de la eficiencia del detector no es tan lineal como parece en los libros o manuales, la muestra no tiene ni parecida densidad a la del patrón de calibración, etc.

Además, cada día en los laboratorios nos aparecen muestras más complejas para medir, más allá del un agua de bebida en la que únicamente hay que determinar una serie de isótopos que muchas veces están por debajo de los límites de detección. Ese grado de complejidad va a depender de qué radioisótopos haya presentes en la muestra, qué capacidades tenga respecto de los patrones de calibración de mi laboratorio, qué detector tenga (si es capaz de detectar rayos X o no, si es más o menos grande), etc. Este tipo de muestras hace que lo que nos había parecido complejo ahora nos parezca muy difícil o a veces inabordable.

El objetivo de este trabajo es asistir a los laboratorios equipados con espectrómetros gamma para que puedan llegar a tener una idea clara de qué deben de hacer, cuándo deben medir y cómo deben de llevar a cabo la espectrometría gamma en función de las características de las muestras de matrices complejas

que hayan de medir. Es decir, el tipo de consejos que yo, al menos, no he encontrado reflejado en ningún libro al completo, pero que la experiencia te va dando. El llamarlas complejas puede ser debido a que no son como las muestras patrón, no busco los radioisótopos que se buscan de rutina, o tienen alguna otra característica que no pueda considerarlas como matrices sencillas de medida. Para ello abordaré la forma en que hemos planteado semejantes medidas de espectrometría gamma en experiencia previas de medidas habidas en el laboratorio de Medidas de Baja Actividad de la Universidad del País Vasco / Euskal Herriko Unibertsitatea.

II. La determinación de actividad

La ecuación básica de toda determinación radiactiva en la que obtenemos la concentración de actividad a de un radioisótopo en la muestra es la siguiente:

$$a = (C - CF)/(LT \cdot p \cdot \varepsilon \cdot m) \qquad (1)$$

Siendo C y CF el número de cuentas registrados bajo el fotopico en el espectro de la muestra y en el del blanco de muestra, respectivamente, LT el tiempo vivo de medida (suponiendo que se han medido durante igual tiempo muestra y blanco), p es la intensidad de la emisión gamma del correspondiente fotopico del radioisótopo, ε es la eficiencia del fotopico (que habremos obtenido de la curva de eficiencias o de la medida de ese mismo radioisótopo en esa misma matriz y geometría) y m la masa o volumen de la muestra.

Ahora bien, como sabemos que bajo nuestro fotopico hay un continuo Compton debido a las emisiones de radioisótopos emisores a mayor energía cuyas cuentas no corresponden al fotopico de interés habremos de corregir la anterior expresión para tener en cuenta este efecto y otros que se detallan a continuación.

$$a = \left(C - CF - C_{CCompton}\right)e^{\lambda t_0} f_T f_S f_G f_d f_x / \left(LT \cdot p \cdot \varepsilon_p \cdot m\right) \qquad (2)$$

Donde $C_{CCompton}$ son esas cuentas bajo nuestro fotopico debidas al continuo Compton, la exponencial es la corrección temporal que debemos introducir si hemos dar el valor de la actividad a una fecha anterior determinada y el periodo de semidesintegración del radioisótopo (λ es su constante de desintegración) es pequeño en relación al espacio de tiempo entre la medida y esa fecha. f_T es la corrección por evolución temporal durante el recuento, f_S es la corrección por efecto suma en coincidencia de la emisión gamma sobre la que estamos midiendo con otra del mismo radioisótopo que pudiera ser detectada simultáneamente, f_G es la corrección por geometría de la muestra distinta de la del patrón si fuera el caso, f_d es la corrección por autoabsorción debido a que la densidad y/o composición de la muestra fuera distinta de la del patrón, y f_X son otras posibles correcciones que hubiera que hacer dependiendo de las condiciones en que se ha llevado a cabo la medida (factores de equilibrio, …).

III. La muestra

Cuando llega una muestra al laboratorio que no es de las de "rutina" para un análisis de espectrometría gamma lo primero que he de plantear es una serie de preguntas: ¿cómo la voy a medir?¿qué he medir?¿Viene preparada? etc.

Por ello, primero me plantearé que tener en consideración qué debo de medir. Por lo tanto, si la muestra puede tener elementos volátiles como el iodo o he de medir Rn, lógicamente no someteré la muestra a altas temperaturas ni la evaporaré para concentrarla. Si he de medir isótopos de periodo corto tendré que agilizar la medida y tendré que tener claro cómo voy a constituir la biblioteca de emisores gamma para el análisis posterior a la medida.

Habré de homogeneizar la muestra o, al menos, tenerla en la misma disposición que el patrón de calibración. Y procederé con el pre-tratamiento oportuno, dependiendo de los condicionantes establecidos por el tipo de muestra y por el cliente o por el fin último de la actividad determinada en la medida (¿representa un organismo indicador o es una muestra de dieta? por ejemplo).

Si he de medir isótopos de periodo corto, he de medir pronto, lo más próximo a la recepción de la muestra. Habremos de calcular o activar en el programa de análisis la corrección por evolución temporal durante el recuento [1]:

$$f_T = \lambda \cdot RT/[1 - \exp(-\lambda \cdot RT)] \tag{3}$$

Siendo RT el tiempo real transcurrido durante el recuento.

Se puede dar algún otro consejo cuando hay que determinar emisores radiactivos de período corto. A veces, conviene medir con poco tiempo de recuento para no complicar el cálculo de la correspondiente corrección temporal, porque el radioisótopo puede tener una alta tasa de recuento al comienzo de la medida y muy baja al final.

Por otro lado, cuando estamos midiendo filtros de captación atmosférica en los que puede haber presentes emisores de período corto como el ^{214}Pb o el ^{214}Bi, se puede esperar una o dos horas para dar comienzo el recuento porque su presencia, con unas tasas de recuento mucho mayores que otros isótopos que hemos de localizar, producirá continuos Compton muy altos, tiempos muertos altos, que complican la aseveración de esos otros radionúclidos al hacer subir las cuentas bajos los fotopicos y, por lo tanto, incrementan los límites de detección de esos otros radionúclidos.

Veré si la puedo adaptar a algunas de las geometrías-patrón que tengo en el laboratorio, teniendo en cuenta, que en caso de varias posibilidades, aquella en la que pueda introducir mayor masa me dará en principio menores límites de detección, aunque habré de tener en cuenta que las eficiencias en la medida de una marinelli son más bajas que en medidas que haga mediante el uso de cápsulas petri en contacto con el detector, por ejemplo, dada la menor distancia media al detector de todas las partículas constituyentes de la muestra. Cuanto mayor sea la eficiencia, mayor será el número de cuentas, menor la incertidumbre de medida y menores los límites de detección. Habrá que llegar a un compromiso entre

eficiencia y masa. Evidentemente, si la geometría, la densidad o la composición de la muestra no son coincidentes con los del patrón de calibración, habré de calcular un factor de corrección f_G o f_d si fuera el caso. Normalmente, para energías inferiores a 100 keV, puede ser necesario aplicar la corrección f_d para cambios en densidad de alrededor de un 30%.

Si fuera a medir Rn o sus hijos tendré que garantizar que la muestra ocupa todo el volumen y no dejo espacio para que migre el Rn, que no se sitúen en la parte superior del volumen resultando en una muestra no homogénea para la distribución de radioisótopos. También habré de garantizar en este último caso que no hay pérdidas de Rn, con lo que el contenedor debe ser estar sellado y que no permita la permeación del Rn.

También he de tener en cuenta, previamente si en el patrón de calibración hay isótopos afectados por efecto suma en coincidencia, para los que tendré que aplicar el factor fS y procederé igualmente si hay que medir isótopos afectados por efecto suma en coincidencia.

Si hay isotopos en cadena o en equilibrio, he de tener en cuenta los factores de equilibrio entre los de una cadena si se obtiene uno a través del otro. Algunos isótopos se pueden establecer a través de sus hijos. p.e. Ra-228 y Ac-228 o Th-228 y Pb-212.

Obviamente, los equipos de medida habrán pasado satisfactoriamente los controles realizados sobre ellos y se asignaran las debidas calibraciones en energía a cada equipo.

IV. El espectro

Una vez medida la muestra obtengo el espectro, habré de localizar los fotopicos para llegar a la identificación de los emisores gamma presentes en la muestra. Para ello hay que tener bien claro qué emisiones son debidas a la medida del blanco de la muestra (que tendría en cuenta el fondo del detector) y cuál es su ritmo de recuento, para saber del espectro que analizo qué es inherente a la muestra propiamente, descartando las cuentas debidas al blanco que habré medido previamente. Esto es particularmente importante cuando se trate de medir naturales, dado que en los fondos de los detectores siempre se observa la presencia de naturales.

IV.1. Análisis de picos en el espectro

Los fotopicos se pueden localizar haciendo uso del análisis o localización de picos del proprio software. Ahora bien, si hemos de controlar qué isótopos están presentes en la muestra, conviene echar un vistazo más allá del que hace el software porque podemos encontrarnos con los siguientes problemas:

- Ligeros desplazamientos en el espectro, debidos a varias causas, que a veces impiden una asignación correcta de energía-radiosoisótopo,
- Picos solapados con cercanía en su energía,
- Falsas asignaciones de fotopicos a radiosoisótopos por parte del software si en la biblioteca le he introducido algún radioisótopo que no esté presente en el espectro. Dependiendo de las elecciones realizadas en el software, a veces, estos intentan encontrar lo que se le ha pedido que busque asignando picos, cuasipicos o deconvolucionando picos a sus energías.
- Los picos pueden ser más anchos de lo normal debido a alguna inestabilidad electrónica durante el recuento.
- Puede haber errores en la biblioteca de radioisótopos. Hay que tener en cuenta que la que viene con el software muchas veces no cuentan con los últimos datos. Por ejemplo, el ^{234}Th tiene una emisión a 63,3 keV con una intensidad de 3,75% según el Decay Data Evaluation Project (DDEP), pero vale 3,90% en GammaVision, 4,49% para Genie 2000 o 4,80% en la *Mini Table de Radionucléides*, 2007 de Laboratoire National Henri Becquerel. Igualmente, en el caso del ^{226}Ra y su emisión a 186 keV la intensidad es de 3,28% para GammaVision y en "Tables of Radioactive Isotopes" de Brown y Firestone de 1986 y 3,555% según el Laboratoire National Henri Becquerel, es decir un 8% de diferencia.

Normalmente todos estos problemas se pueden corregir, a veces volviendo a medir cuando el detector está bien estable, cambiando la biblioteca de datos, o haciendo una deconvolución correcta en base a las emisiones a otras energías.

Respecto de la biblioteca de radioisótopos, el grupo de trabajo internacional (Decay Data Evaluation Project, DDEP) creado en 1995 tiene alojada en LNHB: ww.nucleide.org o mediante una aplicación on-line (Nucléide – Lara: www.nucleide.org/Laraweb) los mejores valores evaluados hasta la fecha. También hay que decir que contiene los radioisótopos más comunes pero no tiene a todos. Conviene, por lo tanto, mantener actualizada la biblioteca de valores.

Una vez establecido cuáles son claramente picos y con una buena y amplia biblioteca de radioisótopos habría que asignar fotopicos a radioisótopos. Esta biblioteca la podemos hacer en la base a los nucleídos del fondo más los esperables por el tipo de muestra y su procedencia. No obstante, finalmente podrá ser más extensa o más reducida si finalmente decidimos que algunos realmente no están presentes.

Hay que tener en cuenta que algunos picos pueden ser:

- Picos suma, por ejemplo, cuando se mide ^{60}Co a 2505 keV aparece un pico pequeño suma de 1173 y 1332 keV o el de 1365 keV del ^{134}Cs que además de desexcitación propia es suma del 796 + 569 keV.

- Picos que se deban a dos nucleídos distintos, por ejemplo, a 122 keV podemos encontrar el pico más importante del ^{57}Co (85,49%) y el segundo más importante del ^{152}Eu a 121,78 keV (28,41%), o el caso de la emisión a 186 keV del pico único del ^{226}Ra con una intensidad de 3,555% y del pico principal del ^{235}U con una intensidad de 57,0% cuando su segundo pico tiene una intensidad del 10,94%.
- Picos con "truco" como que 661,6 keV puede ser del ^{137}Cs pero también pico de escape simple de ^{60}Co (1173-511 keV) o 1173keV que puede ser del ^{60}Co pero también suma de 569+604 keV, del ^{134}Cs.
- Puede haber picos solapados, en los que a veces la separación que hace el software no es correcta y es más conveniente obtener la actividad de uno de los isótopos a través de restar las cuentas esperables del segundo en función de la actividad que presenta en otro de sus fotopicos, que esté bien aislado.

Por todo ello conviene repasar todos las energías de los supuestos radioisótopos presentes, para ver si las actividades que se obtienen a través de cada pico son coherentes entre sí, comprobar los picos esperables de naturales o por el conocimiento de la procedencia de la muestra, y fijarnos en aquellos que el programa califica como no identificados una vez hemos elaborado una biblioteca.

Si aun así tuviéramos dudas por la presencia de muchos picos suma que pudieran enmascarar la existencia de otros, una posibilidad para asegurar la existencia es medir de nuevo pero alejando la muestra del detector un buen tramo (10 cm o más) y se verán como los picos suma desaparecen y sus efectos sobre los picos principales también, con lo que estos quedan realzados. Si hay incertidumbres sobre la existencia de algún de radioisótopo de periodo corto, también se puede volver a medir al cabo de un tiempo para ver si es consistente la actividad asignada en esa segunda medida con el periodo de semidesintegración del radioisótopo asociado.

Tras todas estas comprobaciones espectrales estaremos en condiciones de elaborar una biblioteca de radioisótopos adecuada, retirando o añadiendo respecto de la primera idea. Tras pedir al programa que analice con esta última biblioteca conviene volver a fijarse en los "no identificados" por si nos dejáramos algo de interés o no son más que falsos picos. También podemos retirar de la biblioteca o pedir que no los tenga en cuenta a aquellos picos que el programa analiza mal o con solape y mal deconvolucionados, para que no los tenga en cuenta a la hora de hacer la evaluación de la actividad.

V. Correcciones

V.1. Corrección temporal

Si hay isótopos de periodo corto, como se ha dicho antes habremos de calcular o activar en el programa de análisis la corrección por evolución temporal. Para ello

hay que tener claro el periodo con el que se desintegra el radioisótopo, porque puede hallarse en equilibrio secular con su progenitor, como es el caso de muchos naturales (por ejemplo, el ^{228}Ac en aproximadamente día y medio está en equilibrio con su padre el ^{228}Ra). Esto hay que trasladarlo a la biblioteca de radionúclidos que hayamos confeccionado. Este mismo hecho permite determinar la actividad de un nucleido padre de difícil o imposible medida por espectrometría gamma a través de su hijo (de nuevo el caso del ^{228}Ac para determinar el ^{228}Ra).

Por otro lado, en casos de radiosiótopos en equilibrio transitorio, ha de tenerse en cuenta el factor de equilibrio entre ambos si se quiere establecer la actividad de uno a través de la del otro.

V.2. Corrección geometría y por autoabsorción

Como se ha comentado antes, si la geometría de la muestra es distinta de la del patrón y no vamos a realizar un patrón con esa nueva geometría, habrá que calcular el factor correctivo de la eficiencia. Para ello, podemos recurrir a códigos de Monte Carlo (MCNP, GEANT, PENELOPE,…) y hacer simulaciones de la nueva geometría para obtener la eficiencia a aplicar o utilizar códigos que realicen lo que se llama "efficiency transfer", como los códigos gratuitos EFFTRAN [3] y ETNA [2], o los comerciales GESPECOR, Genie 2000 y el ANGLE de GammaVision. Cada uno de ellos necesita distintos datos respecto de la geometría del patrón y de la geometría de la muestra, así como datos del detector (distintas dimensiones internas del mismo).

Igualmente en caso de que la muestra y el patrón no coincidan en densidad o material de forma significativa, se pueden emplear los mismos códigos del párrafo anterior para obtener las correcciones por autoabsorción.

Una vez obtenidas esas correcciones, dependiendo del código, pero normalmente con ellos podemos obtener unas nuevas eficiencias de pico a las energías del patrón, con lo que deberemos proceder a ajustar de nuevo esas eficiencias y aplicar estas nuevas eficiencias en vez de las del patrón original.

V.3. Corrección por efecto suma en coincidencia

Cuando en el cocktail empleado en la solución patrón hay radionúclidos que producen suma en coincidencia (por ejemplo, ^{60}Co, ^{88}Y, ^{152}Eu, ^{133}Ba, ^{134}Cs,…) o cuando nos hemos de calcular la actividad de uno de esos radioisótopos, tenemos que tener en cuenta la corrección por efecto suma en coincidencia, salvo que midamos a una distancia grande en relación al volumen del detector (10 – 15 cm) que nos permita despreciar dicha corrección. En el primer caso, se observa que en la curva de ajuste de eficiencias frente a energías los valores experimentales de la eficiencia del ^{137}Cs suele estar bastante alejado de la curva, con diferencias de entorno al 10%. En caso de tener que calcularla podemos recurrir a códigos de Monte Carlo (GEANT, PENELOPE,…) para mediante simulaciones conocer el

factor a aplicar o utilizar códigos que se dedican a calcularlos, como los códigos gratuitos EFFTRAN [3], TRUECOINC [4] y ETNA [2], o los comerciales GESPECOR, Genie 2000 y GammaVision. Cada uno de ellos necesita distintos datos respecto de la geometría y composición del patrón y de la muestra, así como datos del detector (distintas dimensiones internas del mismo), o de la eficiencia total (no de fotopico) en función de la energía para la muestra patrón. Suelen contar con una extensa biblioteca de emisores gamma y de correcciones por suma en coincidencia con rayos X, para aquellos detectores que sean capaces de detectarlos.

Obtenidos estos factores correctivos, normalmente habrá que multiplicar esos factores por las eficiencias experimentales de los radioisótopos afectados del patrón y obtener una nueva curva de eficiencia frente a energías. En el caso de los radioisótopos afectados de la muestra, se multiplicará la actividad obtenida para cada energía de ese emisor por el factor correspondiente y se obtendrá la actividad ponderada. Para facilitar su empleo, se pueden dividir las intensidades de la emisión gamma del radioisótopo presentes en la biblioteca de datos, p, por su factor correctivo de efecto suma, con lo que al procesar con el código de análisis de espectros, automáticamente realizará la corrección.

VI. El caso de los emisores naturales

A la hora de analizar si finalmente hemos realizado bien los análisis en el caso de emisores naturales, podemos tener en cuenta algunos aspectos.

Si se supone que hay equilibrio radiactivo en la muestra, podemos confirmar los resultados verificando los resultados de los diferentes elementos de la cadena radiactiva. Se puede suponer situaciones de equilibrio, por ejemplo, en materiales naturales donde no hayan ocurrido alteraciones químicas, industriales o lixiviaciones, con lo que se puede hacer una medida directa sin sellado para el Rn, o si hemos procedido a dicho sellado. Por ejemplo, en el caso de la cadena del ^{232}Th, podemos verificar los resultados del ^{228}Ac, ^{224}Ra, ^{212}Bi, ^{212}Pb y ^{208}Tl (con su fracción de la cadena correspondiente).

Además, la espectrometría gamma permite determinar la actividad de algunos isótopos no emisores gamma a través de sus hijos. Si estamos en condiciones de garantizar la abundancia isotópica natural del ^{238}U y ^{235}U, a través de la medida del segundo podemos encontrar la actividad del primero. Por otra parte, si la actividad del ^{226}Ra se ha obtenido a través de sus hijos en equilibrio, el área bajo el doble fotopico de 186 keV se puede usar para determinar ^{235}U aunque se introducen grandes incertidumbres.

En el caso de querer determinar ^{210}Pb, hay que tener en cuenta que es emisor a 46,54 keV con una intensidad de 4,25%, con lo que para hacer una valoración del mismo con garantías cuando su actividad sea muy pequeña, habrá que medir en un detector que tenga una buena eficiencia a bajas energías. Por otro lado, cabe mencionar que cuando se trata de medir emisores de baja energía, como éste o el

Th-234 (63, 3 keV) o algún otro isótopo natural o artificial, la autoabsorción en la propia muestra hace que sea aconsejable realizar muestras con bajo espesor puesto que, alcanzado un determinado espesor de saturación, el número de fotones de esas bajas energías que alcanzan el detector no se incrementa con dicho espesor. En estos casos, para aumentar la cantidad de muestra a medir resulta mejor aumentar la superficie de la muestra que su espesor [5].

***

Estos son los consejos que ofrecería yo como aquellos que aplicamos en nuestro Laboratorio de Medidas de Baja Actividad de la Universidad del País Vasco / Euskal Herriko Unibertsitatea. Ahora bien, para un completo conocimiento de la espectrometría gamma en matrices complejas o no, siempre recomendaría una lectura completa del libro de Gilmore [1].

VII. Referencias

[1] Gordon Gilmore. "Gamma-ray spectrometry" Ed. Wiley, Chichester (England), 2008.

[2] ETNA (Efficiency Transfer for Nuclide Activity measurement) Efficiency transfer and coincidence summing corrections for g-ray spectrometry Francois Piton, Marie-Christine Lepy*, Marie-Martine Be, Johann Plagnard, Applied Radiation and Isotopes 52 (2000) 791-795

[3] EFFTRAN, (Efficiency transfer and coincidence summing corrections for environmental gamma-ray spectrometry) Tim Vidmar. www.efftran.com

[4] TRUECOINC, (A Windows program for calculation of coincidence correction in the gamma spectroscopy) S. Sudár. http://kisfiz.phys.klte.hu/kisfiz/sudar/truecoinc.htm

[5] Glenn F. Knoll. "Radiation detection and measurement" Ed. Wiley, Danvers (USA), 2010.

[6] K. Debertin and R.G. Herlmer. "Gamma- and X-Ray Spectrometry with Semiconductor" Ed. North-Holland, Amsterdam (Holland), 1988.

Sesión IV
Aseguramiento de calidad de resultados

Josefina Ortiz

Aseguramiento de la calidad de los resultados

Josefina Ortiz Moragón

Laboratorio de Radiactividad Ambiental. Universitat Politècnica de València.

I. Introducción

El establecimiento de un sistema de calidad en un laboratorio, entendido como el conjunto de operaciones e instrucciones a realizar desde la recepción de la muestra hasta la entrega de resultados, constituye una herramienta útil y conveniente. Así, desde la identificación de la muestra y el ensayo con una referencia única que asegure la trazabilidad, la conservación de la muestra, el control de los equipos de medida, y la realización de controles de calidad internos y externos, esta herramienta va a permitir estar seguros de obtener unos resultados fiables, aunque no necesariamente válidos.

II. Marco Normativo

La norma ISO 17025: "Requisitos generales para la competencia de los laboratorios de ensayo y calibración" constituye la norma básica para asegurar tanto la competencia de gestión como la técnica para un laboratorio de ensayo. Esta norma, que constituye nuestro marco normativo básico, ha sido revisada recientemente y, entre los apartados modificados, se encuentran aquellos relativos al aseguramiento de la calidad de los resultados.

Se resumen y comparan, a continuación, estos apartados tal y como aparecen en la revisión del 2005 y a la nueva edición de 2017.

2005: Apartado 5.9 de título "Aseguramiento de la calidad de los resultados de ensayo y calibración"

1-***Puede incluir***, entre otros, los elementos siguientes:

- *Uso MR*
- **P**articipación en intercomparaciones
- *Repetición de ensayo con el mismo método u otro alternativo*
- *Repetición del ensayo de los objetos retenidos*
- *Correlación de resultados para diferentes características de un ítem*

2-*los datos del control de calidad deben ser analizados y si no satisfacen los criterios predefinidos, se deben tomar acciones encaminadas a su corrección.*

2017: Apartado 7.7 de título "Aseguramiento de la validez de los resultados"

1-***Debe incluir***, cuando sea apropiado, pero sin limitarse a:

- *Uso MR*
- Uso instrumentos alternativos
- Comprobación funcionamiento de equipos

- Uso de patrones de verificación o patrones de trabajo con gráficos de control, cuando sea aplicable
- Comprobaciones intermedias en los equipos
- *Repetición de ensayo con el mismo método u otro alternativo*
- *Reensayo de los ítems conservados*
- *Correlación de resultados para diferentes características de un ítem*
- Revisión de los resultados informados
- Ensayos de muestras ciegas

2-Seguimiento del desempeño mediante comparación con los resultados de otros laboratorios, cuando estén disponibles y sean apropiados, mediante la *participación en ensayos de aptitud e intercomparaciones.*

3-*todos estos datos se deben analizar, utilizar para controlar y cuando sea aplicable mejorar las actividades del laboratorio……y si están fuera de los criterios predefinidos se deben tomar acciones para evitar que se informe de resultados incorrectos*.

En letra cursiva se ha señalado lo común a ambas. De acuerdo a lo expuesto y comparando ambas ediciones lo primero que llama la atención es que en la nueva revisión se ha cambiado la palabra "calidad" por la de "validez" incluyendo en esta última más aspectos a considerar para asegurar la validez de los resultados.

Por otra parte y aunque en las dos versiones se señala el interés en la participación de pruebas de aptitud e intercomparaciones, en la primera constituían parte del control de calidad externo del laboratorio, mientras que en la versión del 2017 se señala esta participación como parte de la validez de los resultados emitidos por el laboratorio mediante la comparación con los resultados de otros laboratorios.

Sin embargo, esta presentación, va a centrar solo en uno de los nuevos aspectos contemplados en la norma que los laboratorios ya realizamos de forma rutinaria pero que ahora es normativo: la revisión de los resultados.

Como ya se ha comentado, el establecimiento de un sistema de calidad en un laboratorio, va a permitir estar seguros de obtener unos resultados fiables. Sin embargo estos resultados pueden no ser válidos, por lo que una revisión de los mismos es necesaria.

En esta presentación se va a considerar esta revisión final atendiendo principalmente a dos aspectos, aquellos relacionados con el resultado obtenido desde el punto de vista numérico y a los relacionados con el resultado obtenido desde el punto de vista del resultado esperable.

III. Aspectos relacionados con el valor numérico del resultado

III.1.El resultado está dentro de los requisitos técnicos establecidos por el laboratorio.

La puesta a punto de un procedimiento analítico requiere la definición tanto del ámbito de aplicación, como de una serie de parámetros que van a caracterizar dicho procedimiento. Entre estos cabe mencionar: su repetibilidad, muy importante en los análisis de radiactividad ya que usualmente solo se analiza una alícuota de la muestra, su exactitud, su límite de detección y su incertidumbre. También puede ser conveniente, aunque no necesario incorporar en el caso de las separaciones radioquímicas un requisito relacionado con el porcentaje de recuperación del radionúclido a ensayar, ya que un mayor o menor porcentaje está cuantitativamente ligado tanto al valor del límite de detección como al de la incertidumbre. Todos estos parámetros se identifican y cuantifican cuando se realiza la validación del mismo. De estos, y como solo se analiza una alícuota de la muestra, que solo se mide una vez, a no ser que el ensayo requiera más medidas y se desconoce a priori su actividad, la persona encargada de revisar el resultado solo puede verificar los datos de incertidumbre, límite de detección y porcentaje de recuperación.

Resultado 1

Determinación de la actividad beta total en un agua subterránea

Resultado: 39,2 ± 21,8 Bq/m^3 LD: 33,8 Bq/m^3

Requisitos laboratorio LD: 5 Bq/m^3

U:50%

El resultado no debería ser aceptado ya que el valor de la incertidumbre expandida es de 55,6 % superior al valor requerido al procedimiento. El ensayo debe repetirse antes de ser informado, midiendo más tiempo la muestra o preparando otra alícuota con más volumen.

III.2. El resultado cumple o no con un valor normativo externo al laboratorio.

Para algunos ensayos de radiactividad es necesario realizar una comparación entre el resultado obtenido y un determinado valor normativo para tomar una decisión. Un ejemplo concreto lo constituye la cuantificación de la actividad alfa total y beta resto en muestras de agua de consumo con valores guía de 0,1 Bq/L y 1 Bq/, respectivamente, por encima de los cuales es necesario realizar las separaciones radioquímicas necesarias para cuantificar los radionúclidos de interés.

Resultado 2

Determinación de la actividad alfa total en un agua de consumo

Resultado: 0,089 ± 0,031 Bq/L Valor normativo 0,1 Bq/L

Considerando este resultado el responsable puede reportarlo, si él no tiene que tomar la decisión de si cumple o no con el valor normativo. También si lo considera conveniente se puede repetir el ensayo, p.e. aumentando la cantidad de

muestra analizada, de forma que se pueda cuantificar sin ambigüedad si se cumple o no este valor.

En otras ocasiones puede ser que este valor pueda ser un requerimiento que forme parte del trabajo ya que así lo hace constar la persona o institución que lo solicita.

III.3. Sobre la muestra se realiza más de un tipo ensayo

Sobre la muestra se ha realizado más de un tipo de ensayo y de acuerdo a lo que indica la norma ISO 17025, la validez de un resultado debe incluir "la correlación de resultados para diferentes características del ítem". En este aspecto tenemos varios ejemplos:

III.3.1. Relación entre la actividad de potasio medida por espectrometría gamma y la actividad beta total y resto en una muestra de agua.

Resultado 3

Sobre una misma muestra de agua se determina la actividad de K-40, la actividad beta total y la actividad beta resto

Actividad beta total: 18,5 ± 0,4 Bq/L
Actividad beta resto: 16,8 ± 0,4 Bq/L
Actividad K-40: 10,45 ± 0,67 Bq/L

Estos resultados deberían ser rechazados, ya que de acuerdo a la definición de actividad beta resto (beta total menos K-40) el valor que se esperaría para la misma sería de alrededor de 8 Bq/L. El que no sea así obliga a rechazar el resultado y o a repetirlo o buscar las causas de esta diferencia.

III.3.2. Relación entre las actividades de los emisores alfa de una muestra y la actividad alfa total de la misma.

Resultado 4

Sobre una misma muestra de agua se cuantifica la actividad alfa total y las actividades de U-234, U-238, Ra-226 y Po-210

Actividad alfa total: 0,141 ± 0,032 Bq/L
Actividad U-234: 0,131 ± 0,016 Bq/L
Actividad U-238: 0,191 ± 0,018 Bq/L
Actividad Ra-226: 0,011 ± 0,018 Bq/L
Actividad Po-210 < 0,02 Bq/L

Este resultado debería revisarse antes de ser dado por valido ya que hay una cierta incoherencia entre el valor de la actividad alfa total y la suma de las actividades alfa correspondientes (0,333 Bq/L) posiblemente no explicada por el distinto valor de la eficiencia de contaje entre el Am-241 y los uranios.

III.4. El valor está muy cerca del límite de detección, pudiendo ser un "falso positivo"

A veces cuando el resultado obtenido está muy cerca del valor del límite de detección puede ser necesario realizar alguna otra medida para descartar que se trate de un falso positivo, como preparar otra alícuota con más volumen, repetirla para tener un mejor rendimiento de separación o medir la muestra más tiempo. A veces estos falsos positivos se descartan si en la revisión se ha realizado adecuadamente lo expuesto en el punto III.1.

Resultado 5

Medida de actividad K-40 en un filtro de partículas

Resultado: 2,4 ± 1,2 Bq/filtro LD: 2,1 Bq/filtro

Este resultado constituye un "falso positivo" ya que el filtro no tenía K-40. La correcta revisión del resultado supone, con un valor tan cercano al límite de detección, la realización de otra medida con más tiempo de adquisición para confirmar este valor. Por otra parte y dentro del rango de actividades esperables (1,2-3,6) nos encontramos con muchos valores probables por debajo del límite de detección.

III.5. El valor numérico no se adecua al criterio físico de las cifras significativas

Todos los resultados experimentales deberían ir acompañados de su incertidumbre y en principio está debería incluir las cifras significativas necesarias para informar correctamente del resultado. Se suele aceptar que es suficiente incluir solo una cifra significativa de la incertidumbre y que el número de cifras significativas del resultado no debe ir más allá del número de decimales de la incertidumbre.

Resultado 6

Actividad alfa total: 0,158 ± 0,034 Bq/L o 0,16 ± 0,03 Bq/L

De acuerdo a lo comentado, el segundo resultado sería el correcto, sin embargo en muchos resultados de radiactividad también se acepta el primero.

III.6. El número de cifras significativo no responde a los requerimientos del cliente

A veces e independientemente del significado físico, la persona o institución que solicita el ensayo puede requerir un número determinado de cifras significativas en la incertidumbre y también en el resultado, para posteriormente hacer la valoración que ellos consideren conveniente. Así por ejemplo los datos de medidas de radiactividad ambiental que se introducen en la base Keeper del CSN tienen por defecto 4 cifras significativas y notación científica.

Resultado 7

La actividad beta total de un filtro de partículas de acuerdo al apartado anterior es

9,3E-04 ± 0,70E-4 Bq/m^3

Sin embargo este resultado debería ser rechazado si ha de introducirse en la base Keeper por no cumple el requisito del número de cifras significativas. En este caso el resultado que se debería de dar seria

9,295E-04 ±7,010E-5 Bq/m^3

IV. Aspectos relacionados con el resultado esperable

Un resultado "esperable" es un resultado que resulta probable porque entre otros aspectos pueden estar los que se enumeran a continuación:

- Se sabe que existen radionúclidos en equilibrio radiactivo.
- Se conoce la procedencia de la muestra y existe en la bibliografía información sobre el valor ensayado.
- La muestra tiene en el laboratorio un histórico de valores para un determinado ensayo
- El resultado, forma parte de un estudio en el que se tiene que correlacionar con otras variables y de las que se conoce su relación funcional, por ejemplo la actividad del Sr-90 en un suelo disminuya a medida que aumenta la profundidad de la muestra.

La revisión del resultado tiene que incluir estas comparaciones para poder dar un resultado valido y en su caso ir hacia atrás para confirmar la bondad del mismo e intentar explicar estas desviaciones.

Resultado 8

Si en el análisis de una muestra se cuantifican radionúclidos que pueden estar en equilibrio radiactivo se deberá revisar la presencia de la cadena y sus actividades.

Se ha determinado la actividad de Pb-212 en una muestra de suelo mediante espectrometría gamma. En este ensayo aparte de cuantificar este radionúclido también se cuantifican los restantes emisores gamma presentes en la muestra. El Pb-212 está en equilibrio con el Bi-212 y el Tl-208

Actividad Pb-212: 32,5 ± 2,1 Bq/Kg
Actividad Tl-208: 18,5 ± 1,9 Bq/Kg

El resultado no puede ser válido ya que se incumple la existencia del equilibrio, al no ser la ratio de actividades entre ambos radionúclidos cercana a 3, de acuerdo al esquema de desintegración del Th-232 (figura 1) ya que el Bi-212 decae por dos vías, emitiendo una partícula beta con una probabilidad del 64,1% y dando origen al Po-212 y emitiendo una partícula alfa con una probabilidad del 35,9 % que es la que da origen al Tl-208. Así la actividad de Tl-208 debería ser de 11,67 Bq/kg acuerdo a la cadena de desintegración (ratio 2,78).

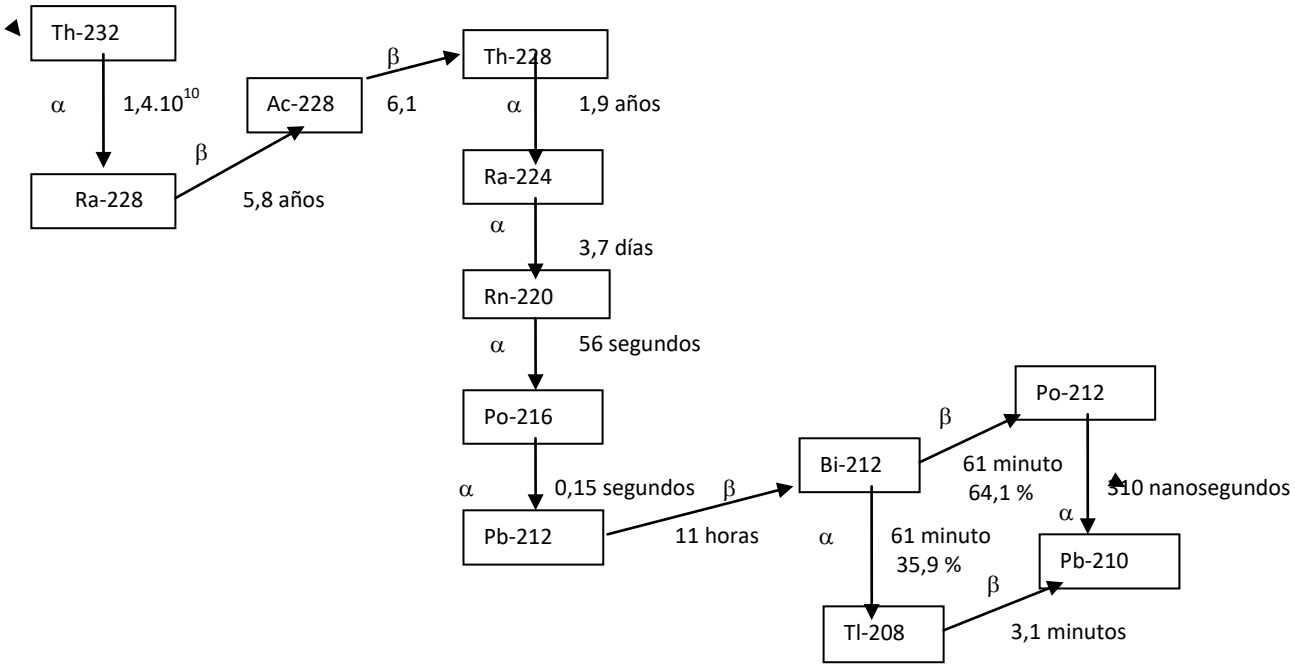


Figura 1. Cadena de desintegración del Th-232

Resultado 9

Se analiza el Pb-210 y el Po-210 de una muestra de agua de la que se espera, por su procedencia que estén en equilibrio radiactivo.

Actividad Pb-210: 0,249 ± 0,043 Bq/L
Actividad Po-210: 0,393 ± 0,015 Bq/L

La diferencia entre ambos es del 56 % si aceptamos como bueno el valor del Pb-210 y del 37 % si se acepta como bueno el valor del Po-210. En cualquier caso y dadas estas diferencia el resultado no se debería aceptar.

Resultado 10

Un laboratorio integrado en la REM realiza mensualmente medidas de actividad beta total en muestras de agua de la red. Una de las medidas da un resultado de

Actividad beta total: 250 ± 50 Bq/m^3

Este valor no parece anómalo y cumple con ser menor que el valor guía de 1 Bq/L. En estas condiciones el resultado podría perfectamente ser aceptado. Sin embargo el laboratorio dispone de una serie histórica de estos valores y de acuerdo a esta, este resultado no debería reportarse hasta valorar qué es lo que ha ocurrido ya que está por encima de los valores que ha ido obteniendo el laboratorio (Figura 2).

De forma análoga un resultado muy bajo también debería ser una alerta ya que de forma sistemática se han ido obteniendo valores por encima de dos veces el límite de detección, que se encuentra en el entorno de los 25 Bq/m^3.

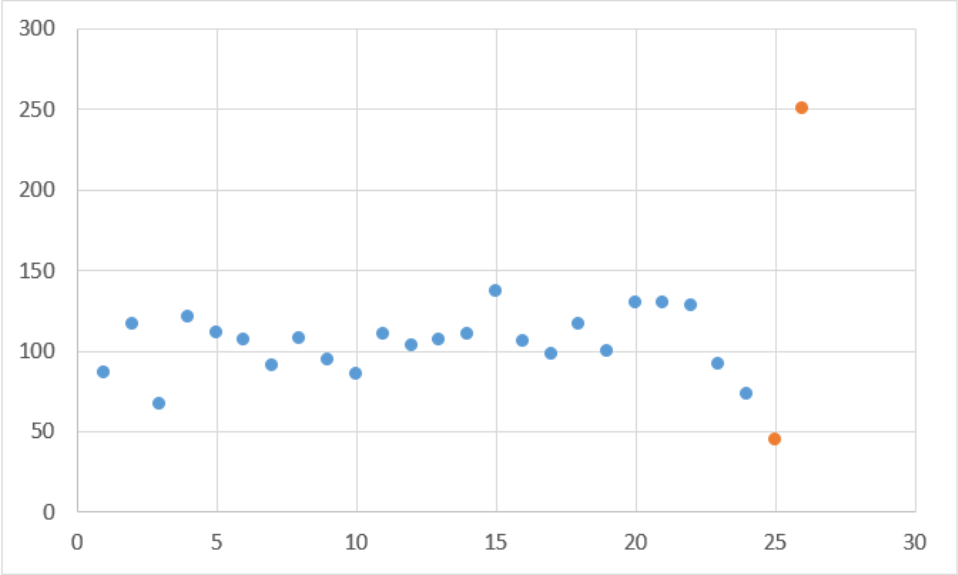


Figura 2. Valores de actividad beta total en muestras de agua de red

V. Conclusión

De acuerdo a los resultados expuestos en esta presentación parece evidente que la obtención de resultados fiables no garantiza la validez de los mismos. Así pues solo una revisión de los mismos atendiendo a diversos factores, algunos de los cuales se han enumerado en esta presentación, puede garantizar la emisión de resultados válidos en cualquiera de los ámbitos en los que un laboratorio de radiactividad ambiental trabaja: desde informes relacionados con la vigilancia radiológica ambiental, hasta un análisis que le requiera un cliente particular, y por supuesto de forma previa a cualquier publicación científica.

Sesión V
Resumen y conclusiones de las sesiones

Sesión V: Resumen y conclusiones de las sesiones

Jueves 21 de junio de 2018 15:30-17:30 Sala Baroja.

Presidente: Eva Navarro (GEOCISA)

Vocales:

Sesión I: Sergio Cañete (Universidad de Huelva), vocal de la sesión "Determinación del contenido de Radón en aire y agua".

Ponente: Javier Guillén (Universidad de Extremadura). Vocales de mesa: Aroa Rozas (Universidad País Vasco) y Carlos Sainz (Universidad de Cantabria).

Sesión II: Luis Pujol (CEDEX), vocal de la sesión "Simplificación del proceso de acreditación".

Ponentes: Montserrat Llauradó (Universidad de Barcelona) y Belén Villamiel (ENAC).Vocales de mesa: Montserrat Llauradó (Universidad de Barcelona), Belén Villamiel (ENAC) y Mª Antonia Simón (CIEMAT).

Sesión III: Juan Pedro Bolívar (Universidad de Huelva) vocal de la sesión "Espectrometría gamma en matrices complejas".

Ponente: Raquel Idoeta (UPV/EHU). Vocales de mesa Begoña Quintana (Universidad de Salamanca) y Juan Mantero (Universidad de Sevilla).

Sesión IV: Verónica Busto (Medidas Ambientales) vocal de la sesión "Aseguramiento de calidad de resultados".

Ponente: Josefina Ortiz (Universidad Politécnica de Valencia). Vocales de mesa: Antonia Camacho (Universidad Politécnica de Cataluña) y David Blázquez (ENUSA).

El objetivo de la sesión V no es otro que el de exponer lo esencial de lo tratado durante las diferentes sesiones del programa científico de las Jornadas, con la idea de ofrecer a la organización de las mismas un atisbo de los temas que han suscitado más interés, ideas surgidas en el foro del debate interno generado ya sea cerradas en el mismo o abiertas como semilla para Jornadas futuras.

Los vocales designados como expertos y profesionales en la materia a tratar, habiendo recogido los aspectos fundamentales, puntos polémicos o generadores de debate de sus respectivas sesiones, presentan un esbozo final en el que queda retratado el estado del arte de cada tema en cuestión.

La función del presidente de mesa, además de garantizar la consecución de los interlocutores para cada una de las sesiones, es recoger aquellos temas tratados en este debate final al margen de lo expuesto en las respectivas presentaciones de los vocales correspondientes.

De acuerdo a este planteamiento, se pueden destacar las siguientes líneas:

Sesión I: Sergio Cañete (Universidad de Huelva), vocal de la sesión "Determinación del contenido de Radón en aire y agua".

En su presentación cedida a la organización recoge aspectos relacionados con:

- Estado actual del Plan Nacional contra el Radón
- Metodología empleada para medir radón, obtención de valores promedio.
- Papel de las UTPR en el proceso de medida y diagnóstico.
- Norma UNE-EN ISO/IEC 17025, comentarios en el alcance de Acreditación
- Objeto de medida (Exposición, Radón o descendientes del Radón), Legislación aplicable, Metodología aplicable a la medida (cuándo, dónde, por quién se mide), Variedad de Equipos utilizados.

Durante la consecución de la Sesión V, se resaltan por los asistentes los siguientes aspectos:

- Se detecta una gran alarma social ante los cientos de empresas que se ofrecen a medir Radón de dudosa calidad y procedencia.
- El CSN ante alusiones directas de la mesa y como contestación a distintas preguntas realizadas por el vocal, toma la palabra para exponer el estado en el que se encuentra la transposición de la Directiva 2013-59 Euratom sujeta a comentarios externos, evidencia la existencia de un Acceso Específico en la página del CSN dedicado al Radón, a través del cual se puede acceder al listado de laboratorios acreditados para medir radón en aire con distribuidores en España. En cuanto al estado actual del Plan Nacional contra el Radón se encuentra enviado al Ministerio de Sanidad a la espera de comentarios.
- Se pone de manifiesto el interés por la organización de ejercicios de Intercomparación para medida de Radón y se resalta el papel que el CSN ha tenido en la organización de campañas de calibración de equipos de medida y organización de ejercicios de intercomparación y proyectos de puesta a punto de procedimientos de medida en colaboración con universidades y diversas entidades.
- Se enfatiza la necesidad de garantizar la capacitación técnica y acreditación de las entidades implicadas en el proceso de medida de radón. Se comenta la circular enviada por el CSN a todas las UTPR para divulgar el contenido del programa de formación del técnico en protección radiológica de la UTPR en modalidad Radiación Natural.
- Se pone de manifiesto entre los asistentes la preocupación por cómo se acomete la comunicación del riesgo frente al radón y se concluye que se necesita Armonización, Formación y Divulgación en este tema. Se plantea

como tema interesante a incluir en el Curso de Supervisores de Instalaciones Radiactivas.

- Se detecta la falta de una estructura desde el punto de vista metrológico para armonizar las medidas (patrones de calibración, intercomparaciones)
- Se debate sobre aspectos dosimétricos para llevar a cabo la conversión entre actividad medida y dosis asignada.
- Todos los asistentes se quedan con la idea de que es necesario incluir el tema del radón en posteriores. En la sesión V se invierte mucho tiempo en debatir temas relacionados con esta sesión.

Sesión II: Luis Pujol (CEDEX), vocal de la sesión "Simplificación del proceso de acreditación".

En su presentación cedida a la organización recoge aspectos relacionados con:

- NT03-GENAC14 : ¿los laboratorios conocen y aplican estos documentos?¿los laboratorios evalúan los avances de resultados de intercomparaciones?¿podemos homogeneizar criterios en algún documento para el sector?
- ¿se deben publicar requisitos mínimos para la validación de métodos?
- ¿podemos recomendar la frecuencia sobre verificaciones, calibraciones y controles del fondo del equipo?
- ¿podemos recomendar valores de precisión y exactitud en los ensayos?
- Cambios en la UNE-EN ISO/IEC 17025:2017. La NT-86 Identificación de los métodos en los alcances ¿qué debemos hacer?
- ¿Han desaparecido las acciones preventivas en la nueva norma?
- ¿cómo aplicamos el sesgo en el análisis?

Durante la consecución de la Sesión V, se resaltan por los asistentes los siguientes aspectos:

- Por alusiones de la mesa y para contestar la preguntar aludiendo a la publicación de un documento en relación a la elaboración de la validación de métodos, ENAC contesta que no se va a producir una publicación de ninguna guía porque evalúa la fuente que el laboratorio ha elegido. Entre los asistentes se comenta que el documento denominado "Requisitos mínimos para la validación de métodos de ensayo en el campo de la radiactividad" elaborado en 2011, era un documento que recogía requisitos mínimos que habría que actualizar. Se aprovecha para poner de manifiesto la necesidad de crear un grupo de trabajo que acometa estas tareas ya sea dentro del ámbito de la SEPR o en otros foros. Se generará un listado de contactos entre laboratorios acreditados interesados.
- Se comentan los aspectos de la NT-86 en relación a los métodos empleados para ejecutar tu ensayo acreditado, aunque no se ahonda en ello.
- Se debaten las novedades en relación a la consideración que cada laboratorio ha de hacer respecto de los riesgos detectados.

- Se pone de manifiesto la existencia de varias tendencias a la hora de evaluar los parámetros que se consideran importantes en un análisis tales como el rendimiento químico. Se expone la necesidad de crear grupos de trabajo que consensuen como en otras ramas de la analítica química, los valores de parámetros adecuados.
- Se pone de manifiesto la problemática que supone la inexistencia de intercomparaciones de todos los isótopos de un elemento químico, como por ejemplo ^{226}Ra, ^{224}Ra y ^{228}Ra.
- Se habla someramente de las incertidumbres asociadas al muestreo, este tema queda abierto.

Sesión III: Juan Pedro Bolívar (Universidad de Huelva) vocal de la sesión "Espectrometría gamma en matrices complejas".

En su presentación cedida a la organización recoge aspectos relacionados con:

- La sistemática que hay que seguir para determinar qué se debe medir, cual es el objeto de calidad de los datos y en definitiva qué pide un hipotético cliente, qué geometría utilizar, la cantidad de muestra a medir, la calibración en eficiencias a utilizar, las correcciones que implementar (Efecto suma, efecto autoabsorción), el modo de terminar el área neta, la zona conflictiva de bajas energías y el control de calidad de la medida gamma.

Durante la consecución de la Sesión V, se resaltan por los asistentes los siguientes aspectos:

- Los asistentes debaten sobre el método de determinar la eficiencia para aplicar en los cálculos, teóricamente mediante el Método Monte Carlo o de manera Experimental reproduciendo los distintos escenarios.
- Se pone de manifiesto el interés de los asistentes por el software de cálculo utilizado y el tipo de detector. Se debate sobre los detectores caracterizados y sobre el empleo de métodos teóricos alternativos a la caracterización del mismo.
- Desde el punto de vista del análisis multielemental, se plantea la posibilidad de elaborar una calibración Ad Hoc y de adecuar el uso de patrones multielementales QC según necesidades del laboratorio.
- Para efectuar correcciones por autoabsorción, se expone la necesidad de realizar análisis de componentes mayoritarios, evaluar calibraciones a distintas densidades y grados de llenado, etc.
- Se genera un debate interesante respecto de la corrección por efecto suma. Se habla sobre la posibilidad de tener este efecto a altas concentraciones de actividad cuando la tasa de recuento es elevada. Se trata la solución de medir a mayor distancia del detector para evitar el efecto o utilizar versiones de software que traten esta corrección.
- Se pone de manifiesto el interés porque se fomente la formación en este ámbito (másters, escuelas de verano, etc) y por la promoción de intercomparaciones que recojan diversos aspectos del cálculo gamma

(interpretación de espectros gamma complejos, deconvolución de espectros, etc).

- Se debate la expresión del resultado de actividad a fecha de recogida, medida o a la mitad del periodo de la medida en función del objeto de calidad de los datos y cuál es la interpretación que se va a dar a los mismos.
- Se establece un debate interesante sobre el sellado de las muestras para la determinación de ^{226}Ra a través de sus descendientes ^{214}Pb y ^{214}Bi en equilibrio. Se comparten soluciones como sellado con bolsas metalizadas y extracción del aire circundante con bombas de vacío, diferentes sellados, etc.

Sesión IV: Verónica Busto (Medidas Ambientales) vocal de la sesión "Aseguramiento de calidad de resultados".

En su presentación cedida a la organización recoge aspectos relacionados con:

- El proceso que relaciona el sistema de calidad del laboratorio para elaborar los procedimientos, abordar los ejercicios de intercomparación y llevar a cabo el consecuente control interno.
- Obtención de resultados de ensayo fiables, haciendo una revisión de los resultados cuestionando la validez de dichos resultados.
- Comparación del resultado numérico y el resultado esperable.
- Enumeración de una serie de ejemplos en los que se ponen de manifiesto aspectos prácticos y útiles a la hora de abordar la entrega de resultados.
- Debate generado en torno a la idoneidad del uso de los actuales valores del Índice Alfa total para valor de corte en el análisis de aguas potables. En la correspondiente sesión IV se invirtió mucho tiempo en discutir sobre este tema.
- Debate establecido en torno al uso del umbral de decisión para criterio de corte ante límites legales establecidos.

Durante la consecución de la Sesión V, se resaltan por los asistentes los siguientes aspectos:

- No se trataron aspectos adicionales a los debatidos en la propia sesión IV.

Sesión VI
Ponencias de Jóvenes Investigadores

Sesión VIa
Radiactividad Ambiental

Variabilidad espaciotemporal de la radiactividad ambiental en una playa urbana: Las Canteras (Gran Canaria)

Ana del Carmen Arriola Velásquez, Alicia Tejera, Jonay G. Guerra, Ignacio Alonso, Héctor Alonso, Miguel A. Arnedo, Jesús G. Rubiano, Pablo Martel

Departamento de Física, Universidad de Las Palmas de Gran Canaria

Resumen

Se estudió la radiactividad ambiental de una de las playas urbanas más importantes de España, la playa de Las Canteras en Gran Canaria, con datos mensuales en un periodo de un año. Para ello se analizaron las variaciones espacio temporales de la actividad de ^{226}Ra, ^{232}Th, ^{40}K y ^{210}Pb$_{xc}$ en la arena intermareal. Se realizaron un análisis de clústeres y un análisis de componentes principales que dividen la playa en tres zonas de distribución de sedimentos relacionada con una de las características morfológicas más importante de la playa. Las correlaciones entre la actividad de los radionúclidos y otras características no radioactivas indican que dichos radionúclidos naturales trazan los posibles orígenes de los sedimentos que componen la arena de Las Canteras. Finalmente se evaluó la variación anual del cociente ^{226}Ra/^{228}Ra para estudiar los periodos de erosión y acumulación de la playa.

Palabras clave: radiactividad natural, trazador, dinámica sedimentaria, playa.

I. Introducción

La playa de Las Canteras es una playa urbana situada en el norte de la isla de Gran Canaria en la Bahía de El Confital [1]. Esta playa de alrededor de 3 km de longitud se caracteriza por la división de la misma en tres sectores, con características sedimentarias dispares y una barra sedimentaria fragmentada que se localiza enfrente de la playa (Figura 1). En la zona norte de la playa está el arco norte que termina en la parte conocida como La Puntilla, donde los sedimentos tienen un alto contenido en carbonatos y tamaños de grano más gruesos que en el resto de la playa. Además, esta zona se encuentra protegida por la barra sedimentaria localizada enfrente de la playa que prácticamente cubre la totalidad del arco norte, protegiendo esta zona frente al oleaje y favoreciendo la acumulación de sedimentos. La segunda parte de la playa se denomina arco medio y se localiza en la zona central de la playa, frente a la región con más aperturas de la barra sedimentaria y presenta una zona de transición entre los dos extremos de Las Canteras. En esta parte los sedimentos que componen la arena presentan una mezcla entre la arena de la zona norte de la zona sur de la playa. La tercera parte corresponde al arco sur de la playa que termina en la zona conocida como La Cicer, donde la arena tiene un bajo contenido en carbonatos y un alto contenido en materiales formados por metales pesados y tamaño de grano más fino. Además, esta región de la playa está totalmente expuesta a la acción del oleaje y presenta periodos de erosión más marcados que el resto de la playa [1–3].

Desde la expansión de la ciudad, la playa ha sufrido una alteración del balance sedimentario con una tendencia a la acumulación de sedimentos. Dicho balance sedimentario presenta una fuerte variabilidad estacional con periodos de erosión y acreción que afectan de forma dispar a las distintas zonas de la playa [3,4]. Los periodos de erosión tienen lugar cuando eventos tormentosos o de fuerte oleaje afectan a la playa. Al ocurrir esto, el arco sur pierde una alta cantidad de sedimentos que se transporta longitudinalmente hacia el norte de la playa, produciéndose una acumulación de sedimentos en el área de La Puntilla. Por el contrario, en los periodos de acreción, los cuales se producen durante periodos de calma, la arena presente en los bancos sumergido que se localizan enfrente de la playa es transportada transversalmente, incrementando el volumen de sedimentos en la playa y formando bermas. Como el arco norte se encuentra bien protegido de la acción del oleaje por la barra sedimentaria, la mayor parte de la acumulación de sedimentos se produce en esa zona y pueden generarse ondas de borde que favorezcan un transporte longitudinal de sedimentos desde el arco norte hacia la zona de La Cícer.

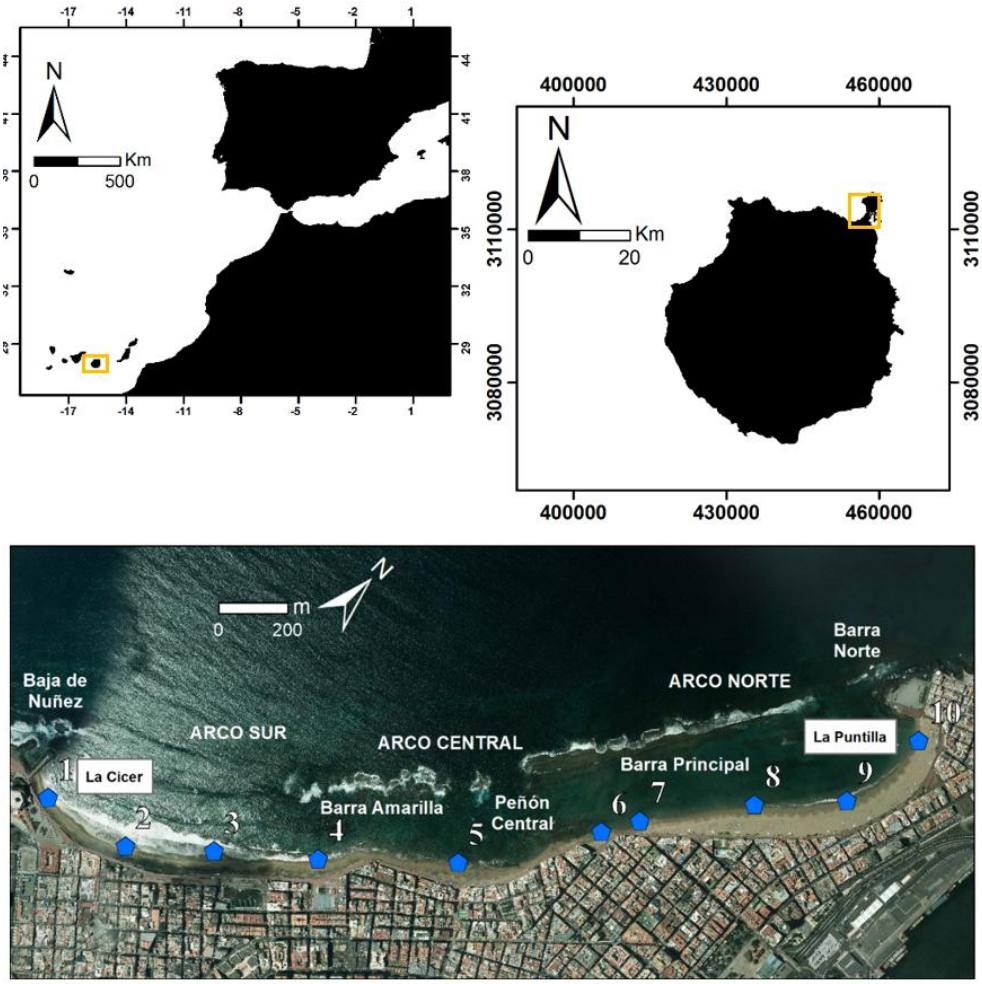


Figura 1: Mapa de localización de la playa de Las Canteras y las estaciones de muestreo. Coordenadas en UTM.

El principal objetivo de este trabajo es el análisis de las variaciones espacio temporales de los radionúclidos emisores gamma presentes en la arena intermareal de la playa de Las Canteras y su uso como trazadores de la dinámica sedimentaria en la playa. Además, cabe destacar que el trabajo aquí expuesto se integra en el artículo "Spatio-temporal varaibility of the environmental radioactivity as tracer of the sedimentary dynamics in an urban beach", sometido a la revista Journal of Environmental Radioactivity [5].

II. Material y Métodos

Por un lado, para poder estudiar la variabilidad espacial se seleccionaron 10 puntos de muestreo distribuido a lo largo de toda la playa (Figura 1). Por otro lado, para el análisis de las variaciones temporales se realizaron recogidas mensuales desde septiembre de 2016 a agosto de 2017. Además, se tomaron muestras de pH, temperatura y conductividad del agua filtrada en la arena de cada estación de muestreo.

A fin de poder considerar la influencia marina en la zona intermareal las muestras se tomaron en la zona intermareal durante períodos de marea baja. Para ello se dibujó en el suelo un cuadrado de aproximadamente 1 m^2, se homogeneizó la arena in situ y se recogió arena superficial entre 0 y 5 cm de profundidad. Las muestras se llevaron al laboratorio donde se secaron en una estufa a 80 º C durante 24 h. Después se tamizaron con un tamiz de 1 mm de malla y se guardaron en contenedores truncados de PVC, sellados con tiras de aluminio para impedir la fuga de radón de la muestra. Estas muestras se almacenaron durante aproximadamente un mes para alcanzar el equilibrio del radón con sus descendientes. Una vez pasado este periodo se midió cada muestra en un detector coaxial Germanio Camberra XtRa. Además, a pesar de no ser el objetivo de este trabajo, se tomaron alícuotas de las muestras de la campaña correspondiente a octubre de 2016 y se realizó un análisis granulométrico de dichas muestras.

Los radionucleidos de interés se determinaron de diferentes líneas de emisión. El ^{226}Ra fue determinado a partir del ^{214}Pb, usando la línea de emisión en 315,9 keV. El ^{210}Pb se midió directamente en su línea de emisión de 46,5 keV. La actividad de ^{232}Th se calculó a partir del ^{212}Pb medido en la línea de emisión en 238,63 keV y el ^{228}Ac en la línea de emisión de 911,2 keV. Ésta última línea de emisión también se utilizó para determinar el ^{228}Ra. La actividad del ^{40}K se midió directamente a través de su línea de emisión de 1460,8 keV. El tiempo de medida fue de 24 h para cada muestra. Finalmente, la actividad de $^{210}Pb_{xc}$ se determinó a partir de la diferencia de actividad entre el ^{210}Pb y el ^{226}Ra.

III. Resultados y discusión

III.1. Concentraciones de ^{226}Ra, ^{232}Th, ^{40}K y $^{210}Pb_{xc}$ y evaluación del impacto ambiental

En la Figura 2 se muestra la evolución de la actividad media de ^{226}Ra, ^{232}Th, ^{40}K y $^{210}Pb_{xc}$ a lo largo de las distintas estaciones de muestreo. Analizando la variación espacial se puede observar un incremento de la actividad de ^{226}Ra, ^{232}Th y ^{40}K en a lo largo de la playa, con un rango de actividad entre 8,6±0,7 y 18,5±1,1 Bq kg^{-1} para el ^{226}Ra, entre 10,7±0,9 and 26,7±1,3 Bq kg^{-1} para el ^{232}Th y entre 154±9 y 695±31 Bq kg^{-1} para el ^{40}K. En los tres casos los valores más bajos se encuentran en la zona del arco sur y los más altos en la región norte del área de estudio. Sin embargo, al analizar el comportamiento del plomo en exceso ($^{210}Pb_{xc}$) se puede observar como la actividad se mantiene similar a lo largo de toda la playa, a excepción del punto 6, el cual se sitúa en una zona abrigada de la acción del viento y presenta un valor levemente más bajo que el resto de la playa.

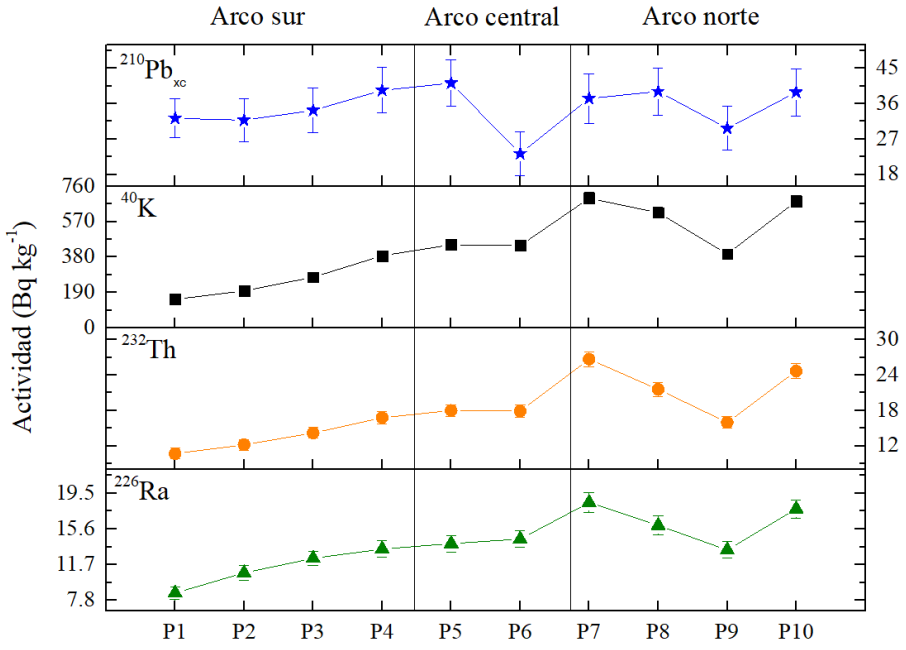


Figura 2: Variación de la actividad media de ^{226}Ra, ^{232}Th, ^{40}K y $^{210}Pb_{xc}$ en cada punto de muestreo.

III.2. Análisis espacial

Para el análisis espacial se realizó un análisis de clúster. El dendograma resultante se muestra en la Figura 3. De acuerdo con los resultados obtenidos, a una distancia de 100 aparecen tres clusters: el primero con las estaciones de muestreo 1, 2 y 3, el segundo con los puntos de muestreo 4, 9, 5 y 6 y el último grupo reúne los puntos de muestreo 7, 8 y 10. Esta clasificación podría estar relacionada con una distribución de sedimentos condicionada a las diferentes dinámicas originadas por la interacción del oleaje con la barra sedimentaria. De esta forma, la zona I

reuniría los puntos de muestreo correspondientes a la zona de la playa totalmente expuesta al oleaje (ausencia de barra), la zona II a las estaciones localizadas frente una barra con aberturas, con dinámicas más complejas debidas a la difracción del oleaje y la zona III correspondería a la parte de la playa totalmente protegida del oleaje por la barra.

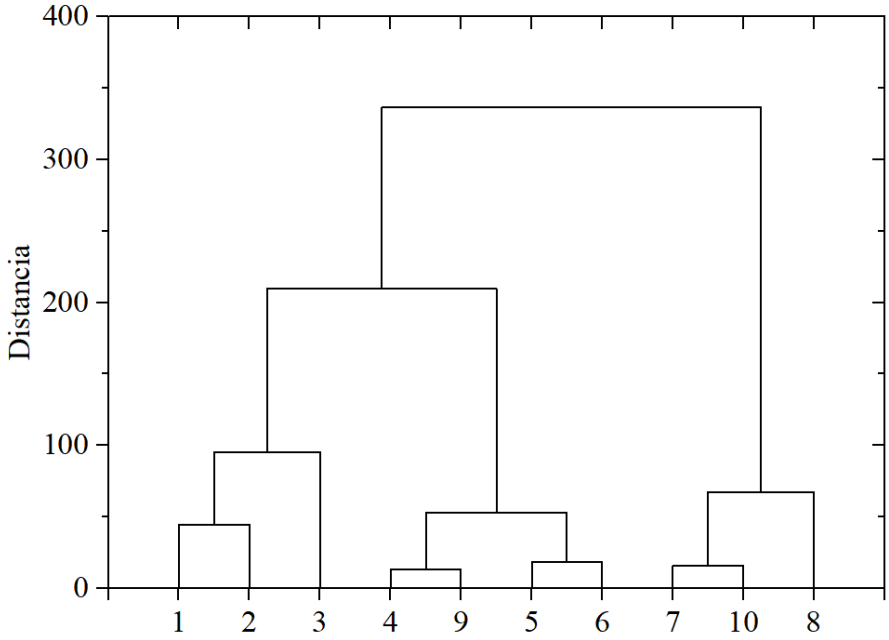


Figura 3: Dendograma obtenido del análisis de clusters.

Además del análisis de clústers, se realizó un análisis de componentes principales (PCA) [6]. En la Figura 4 se muestra el biplot correspondiente a las dos primeras componentes principales obtenidas, con una explicación de la varianza total de 79,50% para la componente 1 y de 19,72% para la componente 2. En la gráfica se aprecia que los radionucleidos ^{226}Ra, ^{232}Th y ^{40}K tienen una fuerte influencia de la componente 1, mientras que el $^{210}Pb_{xc}$ parece estar más influenciado por la componente 2. Esto muestra una fuerte correlación entre los primeros tres radionucleidos que se puede comprobar en la Tabla 1, donde se muestran los coeficientes de correlación entre los distintos radionúclidos estudiados. Esta falta de correlación parece estar relacionada con los diferentes agentes que controlan la distribución de los distintos radionucleidos ya que, debido a su origen, la distribución del $^{210}Pb_{xc}$ parece estar más relacionada con el transporte eólico [7–9] mientras que la distribución de ^{226}Ra, ^{232}Th y ^{40}K podría estar más relacionada con el transporte marino de sedimentos.

	^{226}Ra	^{232}Th	^{40}K	$^{210}Pb_{xc}$	pH	EC	T	Tamaño	Sorting	Masa
^{226}Ra	1									
^{232}Th	0,984	1								
^{40}K	0,979	0,986	1							
$^{210}Pb_{xc}$	0,357	0,418	0,408	1						
pH	0,249	0,196	0,289	-0,182	1					
EC	0,369	0,259	0,248	-0,045	0,443	1				
T	-0,730	-0,656	-0,736	-0,188	-0,479	-0,395	1			
Tamaño	-0,733	-0,673	-0,648	-0,018	-0,067	0,164	0,455	1		
Sorting	0,498	0,444	0,452	-0,347	0,030	0,103	-0,592	-0,903	1	
Masa	-0,960	-0,957	-0,985	-0,406	-0,321	-0,207	0,810	0,584	-0,492	1

Tabla 1: Matriz de coeficientes de correlación de las actividades, el pH, la conductividad (EC), la temperatura (T), el tamaño de grano, el sorting y la masa de las muestras.

Por otro lado, en el biplot se pueden observar los scores de los puntos de muestreo. Estos scores dan información sobre cómo se agrupan las observaciones respecto a las variables. En este caso aparece una agrupación similar a las agrupaciones obtenidas en el análisis de cluster, que además parecen coincidir con las actividades encontradas en cada muestra. De esta manera, las muestras de la zona I (puntos 1, 2 y 3) son las que menos actividad de ^{226}Ra, ^{232}Th y ^{40}K presentan, las muestras de la zona III (puntos 7, 8 y 10) corresponden a aquellas que tienen mayor actividad y las muestras de la zona II (puntos 4, 5, 6 y 9) tienen actividades de valores intermedios. Además, en el caso de la zona II la influencia de la componente 2 parece ser mayor que la de la componente 1, de forma que la variación respecto al $^{210}Pb_{xc}$ se puede apreciar mejor. Así, en el grupo de la zona II se remarca el punto 6 que corresponde al punto de menor actividad de $^{210}Pb_{xc}$.

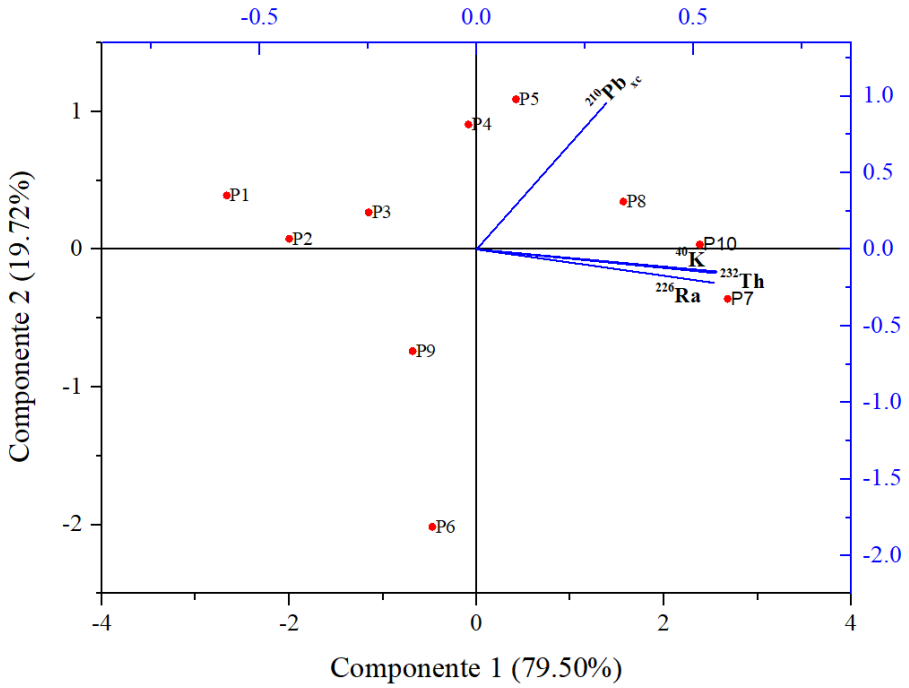


Figura 4: Biplot de los vectores propios obtenidos para las actividades de ^{226}Ra, ^{232}Th, ^{40}K y ^{210}Pb$_{xc}$ (ejes azules) y los scores de las observaciones (ejes negros).

Por tanto, ambos análisis realizados a los valores medios de actividad en cada punto de muestreo parecen presentar una división de los sedimentos de la playa en base a las dinámicas asociadas a las distintas partes de la barra sedimentaria que se localiza enfrente de la playa. De esta manera, tal y como ya se ha apuntado la zona I correspondería a la zona totalmente expuesta a la acción del oleaje sin presencia de barra. La zona II vendría condicionada por la distribución de sedimentos asociada a las dinámicas que se generan en las zonas de la playa localizadas frente a las distintas fragmentaciones de la barra. Finalmente, la zona III correspondería a sedimentos que se acumulan en la zona de la playa que se encuentra totalmente protegida por la barra sedimentaria.

III.3. Variables no radiactivas

Para analizar la influencia de las distintas características de los sedimentos en la distribución de las actividades también se llevó a cabo un análisis de componentes principales. En la Tabla 1 se muestran los coeficientes de correlación que presentan las distintas actividades con los datos de pH, conductividad, temperatura de muestra, tamaño de grano en la escala phi ($\phi = -\log_2(d)$, siendo d el tamaño del grano en mm [10]), sorting y masa de cada muestra. Los resultados muestran que la temperatura, el tamaño de grano y la masa de la muestra tienen una alta correlación inversa con las actividades de ^{226}Ra, ^{232}Th y ^{40}K. El resto de las variables presentan una baja correlación con las actividades de estos radionucleidos y la variación a lo largo de la playa de la conductividad, temperatura y pH es muy pequeña. Por ello se podría descartar la pérdida de

radionucleidos por movilidad química, lo que reforzaría el papel de los estos radionúclidos como trazadores de la dinámica sedimentaria, considerando que sus variaciones de actividad están asociadas al propio movimiento físico de los sedimentos que los portan. Estas variables no se tuvieron en cuenta a la hora de realizar el PCA.

En el biplot obtenido (Figura 5) se observa una correlación inversa entre las actividades de los radionúclidos y la masa de la muestra, así como entre estas actividades y el factor phi (este último, a su vez inversamente correlacionado con el tamaño de grano) Además, al fijarse en los scores de las observaciones se puede ver como las muestras más pesadas (las de la zona I) son las que presentan menor actividad. En el caso del tamaño de grano, medido, se puede ver cómo, las muestras de tamaño de grano más pequeño, mayor valor de ϕ, son las de menor actividad. Estos resultados, y a la vista de la relación directa entre las actividades y la composición de los sedimentos, podrían indicar también, diferentes procedencias de los sedimentos que conforman la playa de Las Canteras.

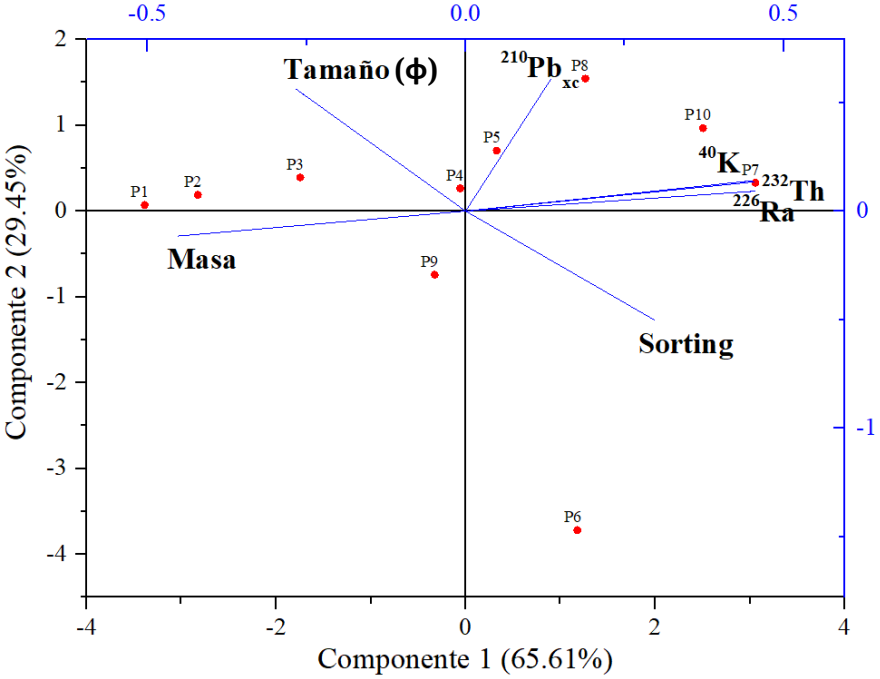


Figura 5: Biplot de los vectores propios obtenidos para el tamaño de grano en la escala ϕ, el sorting, la masa de la muestra y las actividades de ^{226}Ra, ^{232}Th, ^{40}K y ^{210}Pb$_{xc}$ (ejes azules) y los scores de las observaciones.

III.4. Análisis temporal

En el año 2011 Dai y colaboradores sugirieron el uso del ratio ^{226}Ra/^{228}Ra como trazador de periodos de erosión y acreción en medios marinos [11]. De acuerdo a ese trabajo, el ^{226}Ra y el ^{228}Ra se encuentran presentes en la fase cristalina de los minerales arcillosos, pero el ^{228}Ra presenta una mayor movilidad frente al ^{226}Ra.

Por ello, si el ratio tuviera un valor menor que 1 significaría un aumento en al concentración de ^{228}Ra y por tanto se estaría ante un periodo de acumulación de seidmentos. Por el contrario, un valor mayo que uno indicaría un periodo de erosión. En la playa de Las Canteras se han encontrado zonas con cristales arcillosos [12] y se usó este ratio para evaluar las variaciones temporales.

El análisis de la evolución temporal de este ratio se ha realizado en las tres zonas de la playa identificadas en el análisis espacial. En la Figura 6 se muestran dicha evolución y se pueden apreciar tres comportamientos distintos. Primero, se encuentra la zona III, donde el ratio se mantiene por debajo de 1 durante todo el periodo de estudio. Además, a partir de marzo de 2017 en adelante el ratio disminuye, sugiriendo una intensificación de la acumulación de sedimentos. En segundo lugar, está la zona II de la playa que se encuentra localizada frente a las aperturas de la barra. Esta zona se puede ver ver por un lado un periodo entre los meses de septiembre de 2016 y febrero de 2017 con valores del ratio alrededor de 1, mostrando pequeños cambios en el volumen de sedimentos de la zona. Por otro lado, de marzo a agosto de 2017 se encuentra un ratio siempre por debajo de uno que sugiere un periodo de acreción. Finalmente, en la zona I se pueden ver algunos valores alrededor de 1,25 en septiembre de 2016 y febrero de 2017, indicando un periodo de erosión. En los meses de octubre de 2016 y febrero de 2017 aparecen valores alrededor de 0,75, indicando periodos de acreción. Esta fuerte variabilidad sugiere que esta zona de la playa se ve más afectada por los cambios en el volumen de sedimentos que se mueve en los periodos de erosión/acreción.

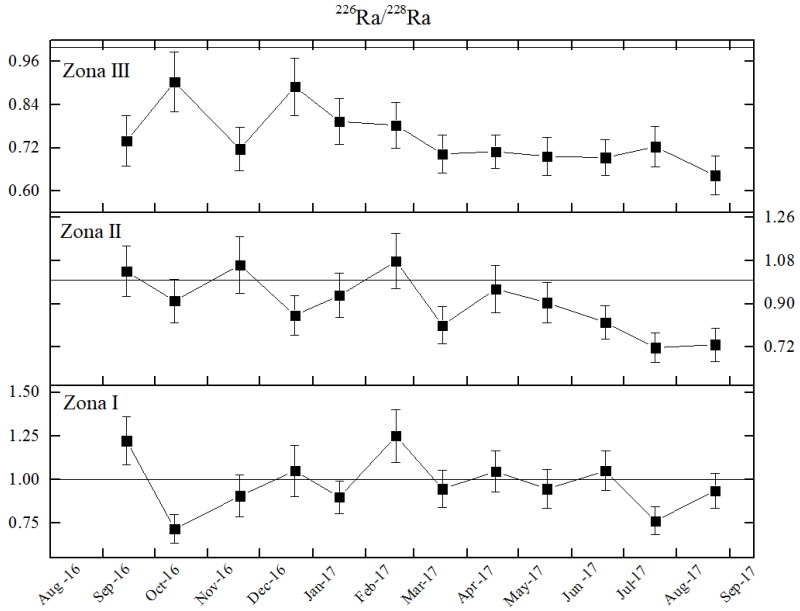


Figura 6: Ratio $^{226}Ra/^{228}Ra$ medio en cada campaña y en cada zona de la playa de Las Canteras. Las líneas rectas horizontales indican el valor de 1 que sirve como límite donde el ratio indica periodos de erosión o acreción.

Desafortunadamente no se tienen datos del cambio en el volumen de sedimentos de la playa en el periodo estudiado, lo cual podría confirmar lo que se sugiere a

partir del estudio del ratio $^{226}Ra/^{228}Ra$. Sin embargo, el comportamiento descrito a partir de dicho ratio concuerda con el comportamiento que se podría esperar en cada zona de la playa de Las Canteras a partir de lo descrito en la literatura [5,6].

IV. Conclusiones

Para el estudio de la variabilidad espacial de las concentraciones de actividad de ^{226}Ra, ^{232}Th, ^{40}K y $^{210}Pb_{xc}$ se realizaron un análisis de clusters y un análisis de componentes principales. Ambos análisis sugieren la viabilidad del uso de los radionucleidos naturales ^{226}Ra, ^{232}Th y ^{40}K como trazadores de la distribución de sedimentos a lo largo de la playa, en función de las diferentes dinámicas sedimentarias presentes.

Las relaciones entre la variación espacial de la actividad de los diferentes radionucleidos (^{226}Ra, ^{232}Th, ^{40}K y $^{210}Pb_{xc}$) y las características no radiactivas del sedimento (pH, conductividad, temperatura, tamaño de grano, sorting y masa de la muestra) fueron estudiadas. La poca variación de pH, temperatura y conductividad a lo largo de la playa permitirían descartar la variación en la actividad encontrada en los distintos puntos de la playa por movilidad química de los radionúclidos. Además, los resultados sugieren que los radionucleidos estudiados trazan los diferentes orígenes de la arena presente en la playa de Las Canteras.

El análisis temporal se realizó mediante la evaluación del cambio del ratio $^{226}Ra/^{228}Ra$ para determinar periodos de erosión y acreción. Los resultados sugieren que las zonas I y II pueden verse afectadas tanto por periodos de erosión como periodos de acreción. La zona III, en cambio, estaría sometida a un periodo continuo de acumulación de sedimentos. Esto concuerda con lo estudiado anteriormente en la región de estudio.

Finalmente, sería necesaria una serie temporal más larga para poder confirmar el uso, propuesto en este trabajo, de los radionucleidos naturales como trazadores de dinámicas sedimentarias de playas de perfiles rápidamente cambiantes. De esta manera se proporcionaría una herramienta útil para la gestión antropogénica de dichas playas.

V. Referencias

[1] Medina R, Bastón S, Cánovas V, Torres A, Luque Á, Alonso I, et al. Estudio integral de la playa de Las Canteras. Technical Report Dirección General de Costas. 2006.

[2] Alonso I, Pérez Torrado FJ. Estudio sedimentológico de la playa de Las Canteras (Gran Canaria). Datos preliminares. III Congreso Geológico España y VIII Congreso Latinoamericano de Geología; 1992 June 22-23. Salamanca: Universidad de Salamanca, 1992.

[3] Alonso I. Procesos sedimentarios en la playa de Las Canteras (Gran Canaria). [Tesis doctoral]. Las Palmas de Gran Canaria: Universidad de Las Palmas de Gran Canaria; 1993 310 p

[4] Alonso I, Vilas F. Variabilidad sedimentaria en la playa de Las Canteras (Gran Canaria). Geogaceta. 1996;20:428–30.

[5] Arriola-Velásquez A, Tejera A, G. Guerra J, Alonso I, Alonso H, Arnedo MÁ, et al. Spatio-temporal variability of the environmental radioactivity as tracer of the sedimentary dynamics in an urban beach. J Environ Radioact. 2017;Submitted.

[6] Thomson RE, Emery WJ. The spatial analyses of data fields. In: Thomson RE, Emery WJ, editors. Data Analysis Methods in Physical Oceanography. Third. Elsevier Science. Amsterdam. 2014.

[7] Al-Mur BA, Quicksall AN, Kaste JM. Determination of sedimentation, diffusion, and mixing rates in coastal sediments of the eastern Red Sea via natural and anthropogenic fallout radionuclides. Mar Pollut Bull. 2017;122(1–2):456–63.

[8] Hülse P, Bentley SJ. A ^{210}Pb sediment budget and granulometric record of sediment fluxes in a subarctic deltaic system: The Great Whale River, Canada. Estuar Coast Shelf Sci. 2012;109:41–52.

[9] Szmytkiewicz A, Zalewska T. Sediment deposition and accumulation rates determined by sediment trap and ^{210}Pb isotope methods in the outer puck bay (Baltic Sea). Oceanologia. 2014;56:85–106.

[10] Krumbein WC. Size frequency distributions of sediments. J Sediment Res. 1934;4:65–77.

[11] Dai ZJ, Du JZ, Chu A, Zhang XL. Sediment characteristics in the North Branch of the Yangtze Estuary based on radioisotope tracers. Environ Earth Sci. 2011;62(8):1629–34.

[12] Mangas J, Julià-Miralles M. Geomorfología y naturaleza de las bajas submareales de Bajo Fernando, Los Roquerillos y La Zabala (NE de Gran Canaria). Geo-Temas. 2015;15:37–40.

El proyecto Europeo MetroRADON *"Metrology for radon monitoring"*

Daniel Rábago

Universidad de Cantabria.

Dpto. Ciencias Médicas y Quirúrgicas, Facultad de Medicina

Avda. Cardenal Herrera Oria, s/n. 39011 Santander

daniel.rabago@unican.es

Resumen

En la Directiva 2013/59/EURATOM del Consejo de la Unión Europea, de obligada implementación en los países miembros a partir de febrero de 2018, incluye de manera específica las indicaciones y criterios que se deben seguir para la protección radiológica frente a la exposición al gas radón tanto en viviendas como en puestos de trabajo. El valor de referencia recomendado en ambos escenarios para la concentración de radón en el aire interior es de 300 Bq/m^3. La adecuada determinación de los niveles de exposición al radón en el rango de valores entorno a dicha referencia supone un reto para la infraestructura metrológica en Europa en el campo. En este contexto surge el proyecto MetroRADON "Metrology for radon monitoring", centrado en el control de calidad de la medida de bajas concentraciones de radón y en la creación de una infraestructura metrológica coordinada para velar por dicha garantía de calidad en Europa. El proyecto está estructurado en paquetes de trabajo (WP) en los cuales participan 17 instituciones Europeas.

Palabras clave: radón, metrología, 2013/59/EURATOM

I. Introducción

El radón es un gas radiactivo de origen natural que pertenece a los denominados gases nobles los cuales son químicamente inertes. En la naturaleza existen tres isótopos ^{222}Rn (radón), ^{220}Rn (torón) y ^{219}Rn (actinión) que son generados constantemente dentro de las cadenas radiactivas del ^{238}U, ^{232}Th y ^{235}U respectivamente. De ahora en adelante se utilizará la denominación radón, torón y actinión para diferenciar cada uno de los tres isótopos. Debido a su periodo de semidesintegración más largo, el radón (3,8 días) ha sido más estudiado y tiene más importancia que el torón (55,6 s) o el actinión (4 s) [1].

Se han encontrado evidencias de la causa de cáncer de pulmón debido principalmente a la radiación alfa emitida por el radón y sus descendientes de vida corta ^{218}Po y ^{214}Po [2]. Se estima que entre el 3 y el 14% de los canceres de pulmón se pueden atribuir a la exposición al radón, dependiendo del nivel medio nacional de concentración de radón y de la prevalencia de fumadores [3][4].

La Directiva 2013/59/EURATOM (European Union Basic Safety Standards, EU-BSS) del Consejo de la Unión Europea, la cual es de obligado cumplimiento por los estados miembros, establece los límites legales de concentración de radón en el aire interior tanto de viviendas como de puestos de trabajo [5]. El nivel de referencia de concentración de actividad de radón establecido en las EU-BSS no superará los 300 Bq/m^3. De este modo se establecerá un plan de acción a nivel nacional para hacer frente a los riesgos derivados de la exposición al radón en viviendas, edificios de acceso público y lugares de trabajo para cualquier vía de entrada del radón, ya sea el suelo, los materiales de construcción o el agua. Asimismo se identificarán aquellas zonas en las que se espere que el promedio anual de concentración de radón en un número significativo de edificios supere el nivel de referencia.

Teniendo en cuenta el límite de concentración de radón de 300 Bq/m^3 establecido en la directiva, se requiere una mejora significativa en la infraestructura metrológica europea en el campo del radón. Sobre todo para bajas concentraciones como requisito de completar dichos requerimientos. Se necesita desarrollar nuevos procedimientos y fuentes de radón de referencia para poder calibrar los instrumentos de medida de radón a baja concentración con una adecuada incertidumbre. Se precisa por tanto el aseguramiento de la calidad y la trazabilidad en la calibración de monitores de radón e instalaciones de referencia. Así como el desarrollo de métodos para llevar a cabo una gran cantidad de mediciones in situ y en laboratorio.

Otro aspecto a tener en cuenta es la influencia que tiene el torón y sus descendientes sobre las medidas de radón. Puesto que la información actualmente es limitada, se necesita un mejor conocimiento de este efecto junto con técnicas para reducir dicha influencia en las mediciones y calibraciones de radón.

A la hora de preparar un plan nacional contra el radón se deben considerar varios aspectos. Para asegurarse de que se cumple el nivel de seguridad requerido, es necesario optimizar la coherencia de las mediciones del radón en interiores y las mediciones de la tasa de exhalación del radón del suelo en toda Europa. Por lo tanto, la identificación de las áreas prioritarias de radón es necesaria para tomar medidas apropiadas para la protección del público.

En el contexto presentado surge el proyecto MetroRADON “Metrology for radon monitoring” cuyo objetivo principal es completar la deficiencias que se pueden encontrar a nivel Europeo a la hora de aplicar la directiva 2013/59/EURATOM. Este proyecto pertenece al programa EMPIR (European Metrology Programme for Innovation and Research) el cual está diseñado para fomentar la colaboración entre los institutos de metrología europeos y socios de la industria o académicos.

II. Objetivos

El proyecto se centra en la trazabilidad de las medidas de radón a baja concentración y en la contribución a la creación de una infraestructura metrológica coordinada para la monitorización de radón en Europa.

Los objetivos específicos del proyecto son:

- Desarrollar nuevos procedimientos para la calibración de instrumentos de medida de radón a bajas concentraciones (rango de 100 Bq/m^3 a 300 Bq/m^3) con incertidumbres relativas inferiores o iguales al 5% (k=1).
- Desarrollar nuevas fuentes de radón de referencia con una tasa de emanación de radón constante y estable.
- Investigar y reducir la influencia del torón y sus descendientes en las medidas y calibraciones de radón.
- Comparar los procedimientos de medida de radón en el aire interior, así como la tasa de exhalación del suelo en los diferentes países Europeos. De esta manera optimizar la consistencia entre medidas a lo largo de Europa.
- Analizar y desarrollar metodologías para identificar las denominadas "radon priority areas", áreas donde la concentración media anual de radón supera el nivel de referencia en un número significante de viviendas.
- Validar la trazabilidad de las instalaciones Europeas de calibración de radón, así como publicar guías y recomendaciones en los procedimientos de medida y calibración de radón en aire.
- Facilitar la utilización de la tecnología y la infraestructura de medición desarrollada en el proyecto por los usuarios finales (reguladores, cuerpos encargados de la protección radiológica y responsables políticos), organizaciones desarrolladoras de estándares y los proveedores de medidas (laboratorios acreditados y fabricantes de instrumentación).

III. Paquetes de trabajo (WP)

El proyecto MetroRADON se estructura en paquetes de trabajo. A continuación se detallan cada uno de ellos, los cuales están directamente relacionados con los objetivos mencionados anteriormente.

WP1: Desarrollo de nuevos procedimientos para la calibración de instrumentos de medición de radón (^{222}Rn) a bajas concentraciones (100 Bq/m^3 a 300 Bq/m^3) con incertidumbres relativas ≤ 5% (k = 1)

El objetivo de este paquete de trabajo es el desarrollo de patrones de gas radón para la realización de atmosferas conocidas de concentración de radón. Comparar los patrones primarios existentes en los institutos nacionales de metrología para radón y torón en el rango de unos pocos kBq. Desarrollar nuevos procedimientos para la calibración de instrumentos de medición de radón en el rango de 100 Bq/m^3 a 300 Bq/m^3 con incertidumbres relativas ≤ 5% (k = 1).

Para el desarrollo de las fuentes de radón y torón de referencia, con una emanación constante y trazable a patrones primarios, se utilizarán tres tecnologías diferentes y se compararán entre sí. Se desarrollarán fuentes basadas en una sal de radio electrodepositada por intercambio de portadores y por otra parte se utilizarán dos métodos basados en polímeros. El rango de emanación de las

fuentes dependerá del volumen en el cual se pretendan usar, de tal manera que sean capaces de generar concentraciones en el aire entre 100 Bq/m^3 y 300 Bq/m^3 en las principales cámaras de calibración europeas.

La comparación de las fuentes de radón y torón se realizarán con los patrones primarios ya disponibles en las diferentes instalaciones de calibración europeas e institutos elegidos.

Por último, a partir de las fuentes de referencia desarrolladas, se establecerán concentraciones de radón estables y trazables en las diferentes cámaras de referencia europeas. Estos campos de referencia servirán para calibrar los instrumentos que se usarán en el WP5 para validar la trazabilidad de las instalaciones europeas de calibración.

WP2: Influencia del torón y descendientes en las medidas y calibraciones de radón

La influencia del torón en las medidas de la concentración de radón ya se ha observado con algunos monitores de radón. Esta influencia, si no se corrige correctamente, puede introducir un sesgo en las estimaciones de riesgo de radón o puede generar falsas alarmas si los detectores se usan para identificar viviendas con concentraciones de radón que exceden los niveles de referencia. Tanto el torón como sus descendientes (^{212}Pb, ^{212}Bi + ^{212}Po / ^{208}Tl) deben tenerse en cuenta, ya que estos últimos pueden permanecer en el volumen del detector mucho más tiempo que el torón.

Se calibrarán instrumentos a partir de atmosferas de referencia de torón con patrones primarios. Se estudiará su influencia en las medidas de radón sometiendo dichos aparatos a ambientes mixtos de radón y torón. Como método de reducción de la influencia del torón se estudiarán diferentes filtros/láminas/membranas como potenciales barreras de torón, no reduciendo la permeabilidad al radón de forma significativa.

WP3: Comparación y armonización de las metodologías de medición del radón en Europa

Los objetivos de este paquete de trabajo son recopilar y analizar la metainformación de los estudios del radón y las bases de datos de radón existentes en los países europeos, evaluar si los datos y las metodologías son comparables e identificar cómo podrían armonizarse dichas metodologías. Además, en este paquete de trabajo se evaluará qué datos son útiles para diferentes propósitos: evaluación de los lugares de trabajo, medidas preventivas, estimación de la dosis de población causada por el radón, etc.

Se revisarán los estudios existentes de radón en interiores y exteriores, con el objetivo de identificar los fundamentos, las metodologías utilizadas, el alcance y las posibles fuentes de inconsistencias en los resultados. Además se realizarán dos intercomparaciones bajo condiciones de campo con el fin de comparar directamente las diferentes metodologías e identificar las posibles incoherencias, particularmente relacionadas con las técnicas de muestreo y medición. Con las

conclusiones obtenidas se propondrán enfoques con el fin de mejorar la armonización de los datos en de radón.

WP4: “Radon priority areas” (RPAs) and y el desarrollo del concepto “geogenic radon hazard index” (RHI)

El objetivo de este paquete de trabajo es analizar y desarrollar metodologías para la identificación de áreas de prioridad del radón (RPA), investigar las relaciones entre la concentración de Rn en interiores y los parámetros geogénicos (incluida la exhalación del suelo) y desarrollar el concepto de un "índice de riesgo de radón geogenic" (RHI) como una herramienta para ayudar a identificar las áreas prioritarias de radón.

El punto de partida es revisar y evaluar los conceptos ya propuestos de RPA. Varias propuestas ya han sido implementadas en algunos países. Se buscarán los parámetros que mejor predigan cuantitativamente las áreas de prioridad del radón. Se desarrollará una metodología para armonizar el concepto de RHI como herramienta para clasificar las RPAs.

WP5: Validación de la trazabilidad de las instalaciones Europeas de calibración de radón

La finalidad de este paquete de trabajo es validar la trazabilidad de las instalaciones europeas existentes de calibración de radón, laboratorios acreditados, otros laboratorios de calibración y universidades en dos rangos de concentración, de 100 Bq/m^3 a 300 Bq/m^3 y de 300 Bq/m^3 a 10.000 Bq/m^3.

Como punto de partida se identificarán las instalaciones europeas de calibración de radón y los patrones primarios de gas radón para obtener información sobre sus capacidades. A partir de aquí re realizarán comparaciones entre dichas instalaciones utilizando los patrones desarrollados en WP1.

WP6: Creando impacto

La transferencia de conocimiento es particularmente importante para nuevos desarrollos y resultados cuyo impacto puede llevar a la reducción de la exposición al radón y posteriormente al riesgo para la salud. Por lo tanto es necesario garantizar un impacto significativo del proyecto a través de una difusión y una aceptación adecuadas de los resultados. En este paquete de trabajo que establecerá un continuo intercambio de conocimiento y retroalimentación entre los organismos externos y los socios del proyecto.

WP7: Gestión y coordinación

El último paquete de trabajo WP7 engloba todo lo relacionado con la gestión y coordinación en el cual un socio actuará como coordinador que se comunicará con cada representante de los otros socios del proyecto. Se coordinarán todo tipo de actividades administrativas así como las reuniones e informes.

IV. Participantes

El proyecto lo conforman 17 instituciones que son socios beneficiarios o partners del mismo. Por otra parte existen numerosos colaboradores. En la Tabla 1 se indica el nombre de cada uno de los partners y su país.

Tabla1. Socios del proyecto MetroRADON

Nº	Institución	Abreviatura	País
1	Physikalisch-Technischer Pruefdienst des Bundesamt fuer Eich- und Vermessungswesen	BEV-PTP	Austria
2	Budapest Főváros Kormányhivatala	BFKH	Hungría
3	Commissariat à l'énergie atomique et aux énergies alternatives	CEA	Francia
4	Cesky Metrologicky Institut	CMI	Republica Checa
5	Institutul National de Cercetare-Dezvoltare pentru Fizica si Inginerie Nucleara "Horia Hulubei"	IFIN-HH	Rumania
6	Physikalisch-Technische Bundesanstalt	PTB	Alemania
7	Sateilyturvakeskus	STUK	Finlandia
8	Institut Za Nuklearne Nauke Vinca	VINS	Serbia
9	Oesterreichische Agentur fuer Gesundheit und Ernaehrungssicherheit GmbH	AGES	Austria
10	Bundesamt fuer Strahlenschutz	BfS	Alemania
11	Centralne Laboratorium Ochrony Radiologicznej	CLOR	Polonia
12	Institut de Radioprotection et de Surete Nucleaire	IRSN	Francia
13	JRC - Joint Research Centre - European Commission	JRC	Comisión Europea
14	Sofiiski Universitet Sveti Kliment Ohridski	SUBG	Bulgaria
15	Státní ústav jaderné, chemické a biologické ochrany, v.v.i.	SUJCHBO	Republica Checa
16	Universidad De Cantabria	UC	España
17	Eidgenössisches Institut für Metrologie METAS	METAS	Suiza

V. Referencias

[1] M. Baskaran. Radon: A tracer for geological, geophysical and geochemical studies. Springer. Detroit. 2016.

[2] UNSCEAR. UNSCEAR 2006 Report. Annex E. Sources-to-Effects Assessment for Radon in Homes and Workplaces. United Nations: New York, NY. 2009.

[3] WHO. Handbook on Indoor Radon: A public health perspective. WHO Press, World Health Organization, Switzerland. 2009.

[4] WHO. Radon and health. Fact Sheet 291 [http://www.who.int/news-room/fact-sheets/detail/radon-and-health]. 2016.

[5] Council of the European Union. Council Directive 2013/59/EURATOM, European Basic Safety Standards (BSS) for Protection Against Ionising Radiation. Official Journal of the European Union L 13/17.1.2014, Brussels. 2014.

Experiencia adquirida en una situación de aviso de la Red de Vigilancia Radiológica Ambiental de Catalunya

Elena Prieto Butillé

Universitat Rovira i Virgili

La Red de Vigilancia Radiológica Ambiental de Catalunya está formada por distintos tipos de detectores para la medida automática en continuo y en tiempo real de la radiación ambiental. En este estudio, se presenta el proceso seguido al detectar un aumento de la tasa de dosis que activó el nivel de investigación establecido en la Red. Este aumento, de 20 minutos de duración, fue detectado en noviembre de 2017 dentro del recinto de la central nuclear de Ascó. Tras analizar las causas, se confirmó que fue causado por el transporte de material radiactivo autorizado (mezcla de isótopos donde ^{60}Co era el más abundante) y que no supuso ningún riesgo para la población ni el medio ambiente.

Palabras clave: Red de Vigilancia radiológica ambiental, Alarmas automáticas, Espectrometría gamma, tiempo real.

I. Introducción

La Red de Vigilancia Radiológica Ambiental de la Generalitat de Catalunya está constituida por varios tipos de detectores para la medida automática en continuo y en tiempo real de la radiación ambiental. Dicha Red está formada por varias subredes según el tipo y la ubicación de los monitores de radiación: La Red de Vigilancia General, la Red de Vigilancia alrededor de las centrales nucleares, la Red de equivalente de dosis ambiental H*(10) y la Red de Espectrometría Gamma. Los distintos tipos de detectores de la Red están instalados por toda la extensión y el perímetro de Catalunya y, especialmente, alrededor de las centrales nucleares de Vandellòs y Ascó.

La Red de Espectrometría Gamma, situada en distintos puntos de Catalunya y dentro del recinto de las centrales nucleares, consta de veintiséis equipos: monitores de medida de radiación gamma sobre filtro de papel con detectores de NaI(Tl) y $LaBr_3$(Ce) [1], monitores de medida directa de radiación con detectores de NaI(Tl) y $LaBr_3$(Ce) [2], monitores de medida directa sin apantallamiento de NaI(Tl) y $LaBr_3$(Ce) y dos monitores de agua de río con detector de NaI(Tl) [3].

Todas las estaciones de la Red se acompañan de una estación meteorológica que registra diversas variables meteorológicas: lluvia, presión atmosférica, temperatura exterior, temperatura interior, humedad relativa exterior y velocidad del viento.

En concreto, en el recinto de la central nuclear de Ascó, se ubican detectores que forman parte de varias subredes: dos monitores Geiger-Müller distintos, un monitor de filtro de partículas con detector de NaI(Tl) y un monitor de medida directa de espectrometría gamma con detectores de 2”×2” de NaI(Tl) que miden el semiplano superior y el semiplano inferior, además de dos monitores de espectrometría de agua de río con detectores de 2”×2” de NaI(Tl).

El día 29 de noviembre de 2017, varios equipos de la estación situada dentro del recinto de la central nuclear de Ascó activaron el nivel de investigación al sobrepasar el nivel de tasa de dosis establecido. La falta de correlación temporal con alguna variable meteorológica o con transitorios eléctricos que pudieran afectar a todos los equipos al mismo tiempo hizo necesario un estudio exhaustivo del origen del aumento de tasa de dosis registrado.

II. Materiales y Métodos

II.1. Tipos de monitores

Los equipos situados en el Emplazamiento de Ascó utilizados en el estudio del aumento de tasa de dosis fueron dos monitores Geiger-Müller y un monitor de medida directa de espectrometría gamma con detectores de 2”×2” de NaI(Tl) que miden el semiplano superior y el semiplano inferior (RARM-D2) (ver Figura 1).

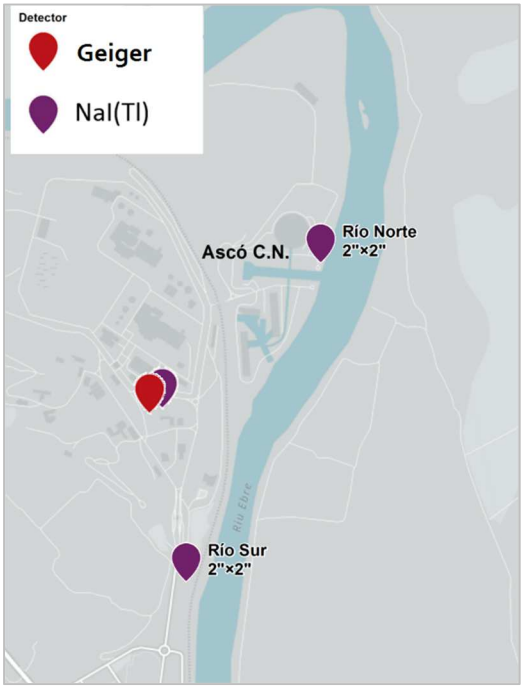


Figura 1. Localización de los monitores Geiger-Müller y de medida de radiación gamma sobre filtro de papel, monitores de medida directa y monitores de agua de río dentro del recinto de la central nuclear de Ascó.

Uno de monitores Geiger-Müller utilizados es un modelo Berthold LB-6500 calibrado en tasa de dosis equivalente ambiental que pertenece a la Red de Vigilancia alrededor de las centrales nucleares. El otro es un Geiger Intelligent Gamma Probe IGS421-H de la compañía alemana Envinet GmbH (Technidata), calibrado en tasa de dosis equivalente ambiental, que forma parte de la Red de dosis equivalente ambiental H*(10) instalada más recientemente.

Los equipos de espectrometría corresponden con el modelo RARM-D2, un monitor de radiación desarrollado y patentado [4] por nuestro grupo de investigación. El RARM-D2 (Figura 2) consta de dos detectores de centelleo, uno dirigido hacia arriba (1) y otro dirigido hacia abajo (2) apantallados por un blindaje de Pb (3). La forma geométrica del equipo y la posición del blindaje permiten distinguir entre isótopos presentes en una nube radiactiva y los isótopos depositados en el suelo. Los detectores de centelleo utilizados son dos NaI(Tl) de 2”×2”, modelo 905-3 de ORTEC®.

Por otra parte, también se consultaron los datos meteorológicos registrados por una estación Davis Vantage Pro2 Weather Station de Davis Instruments Corp.

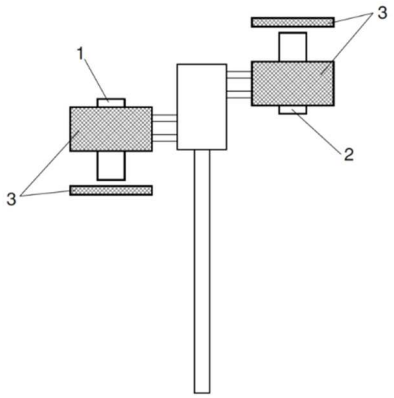


Figura 2. Esquema general del monitor RARM-D2: dos monitores de centello de NaI(Tl), uno dirigido hacia arriba para medir el semiplano superior (1), otro dirigido hacia abajo para medir el semiplano inferior (2) y el blindaje de Pb (3).

II.2. Criterios de aviso

Todos los monitores de la Red de Vigilancia Radiológica Ambiental de la Generalitat de Catalunya registran datos cada 10 minutos. Para analizar la gran cantidad de datos generados por los distintos tipos monitores de las sub redes se implementó un sistema automático de avisos con distintos niveles (investigación, alerta, alarma) que se activan al cumplir ciertos criterios establecidos.

Los datos registrados por los monitores Geiger-Müller de la Red de Vigilancia alrededor de las centrales nucleares y la Red de equivalente de dosis ambiental

H*(10) activan el nivel de investigación cuando al menos dos registros consecutivos cumplen:

$$x > \overline{x} + 2\sigma \tag{1}$$

Donde x corresponde a la tasa de dosis, $\overline{x}$ a la media estacional de la tasa de dosis y σ a la desviación estándar.

El nivel de investigación es un primer nivel de aviso que se activa para aumentos de tasa de dosis que pueden ser radiológicamente poco significativos debido al valor conservador del umbral establecido. Adicionalmente, se define otro criterio de aviso (másvsignificativo radiológicamente) si dos puntos consecutivos superan el 30% del valor medio de la tasa de dosis del monitor:

$$x > \overline{x} + 0,3\overline{x} \tag{2}$$

Teniendo en cuenta que el valor medio de tasa de dosis registrado en Ascó es de 0,12 µSv/h, un aumento del 30% del valor medio indicado equivaldría a 1 mSv/año. De este modo, si durante un año los valores de tasa de dosis registrados superaran el criterio descrito en la Ecuación (2) se obtendría un valor del equivalente de dosis ambiental de 1 mSv, que corresponde con el valor máximo de exposición ocupacional anual para los miembros del público [5].

Por otra parte, los monitores de espectrometría gamma también generan avisos al superar el criterio del nivel de investigación (Ecuación (1)), donde el valor x corresponde a la cuantificación en cps de un isótopo determinado, $\overline{x}$ a la media estacional de las cps de dicho isótopo y σ a la desviación estándar.

La cuantificación en cps, x, se calcula aplicando una metodología de análisis basada en las ventanas espectrales o ROIs (Regiones de Interés) [6]. En primer lugar, se definen ROIs alrededor de emisiones de ciertos isótopos seleccionados, como la ROI de ^{137}Cs alrededor de su emisión de 662 keV o la ROI de ^{131}I alrededor de 365 keV. A continuación, el método, dentro de una ROI específica, permite eliminar la componente de cps que corresponde al efecto Compton originado por emisiones de isótopos naturales (principalmente descendientes del ^{222}Rn y ^{40}K) y eliminar la contribución de emisiones cercanas que producen solapamientos en la ROI estudiada.

Por otra parte, además del análisis basado en ROIs, los espectros gamma registrados durante el aumento de tasa de dosis se analizaron con métodos de ajuste de Gaussianas para la identificación de isótopos mediante un programa de desarrollo propio que utiliza el algoritmo de Levemberg-Marquardt.

III. Resultados y Discusión

El día 29 de noviembre alrededor de las 9:00h, todos los monitores de radiación ubicados en el Emplazamiento de Ascó registraron un aumento en su medida, exceptuando los monitores de espectrometría gamma sobre filtro de papel y los

monitores de agua de río. Teniendo en cuenta que todos los monitores se conectan a la red eléctrica en el mismo punto, la falta de registro por parte de los equipos de filtro de papel y de los monitores de agua de río descartó la posibilidad de que el aumento consistiera en valores espurios causados por transitorios eléctricos. Además, la precipitación registrada en la zona no pudo correlacionarse temporalmente con el aumento de tasa de dosis detectado. Tampoco otras variables meteorológicas consultadas permitieron asociar el aumento de tasa de dosis con un origen natural. Así, el aumento registrado se consideró un aumento radiológico artificial de origen desconocido.

III.1. Equivalente de dosis ambiental. Monitores Geiger-Müller

Los valores de tasa de dosis registrados por el monitor Geiger-Müller Intelligent Gamma Probe IGS421-H de la Red de Equivalente de dosis ambiental H*(10) se muestran desde el día 16 de noviembre hasta el 11 de diciembre (Figura 3).

El aumento registrado el día 29 de noviembre tuvo una duración de 20 minutos y activó el nivel de investigación ya que dos valores superaron el criterio establecido representado por la línea amarilla superior de la Figura 3. El segundo criterio, descrito por la Ecuación (2), no se cumplió y no se activó ningún aviso porqué solamente un valor superó el umbral establecido (línea verde oscuro).

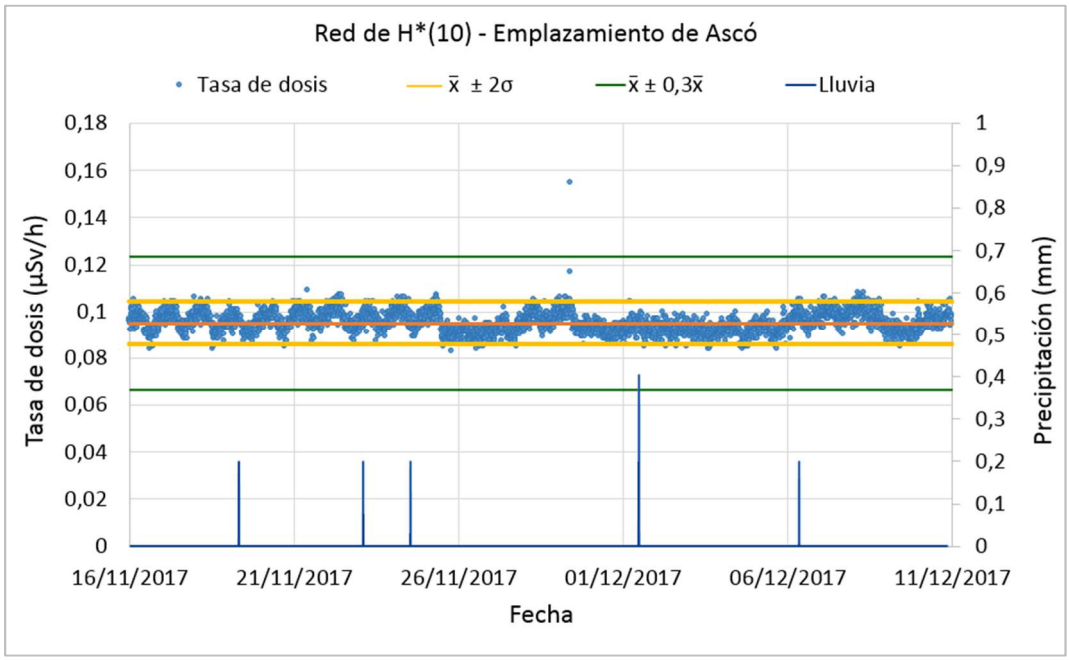


Figura 3. Tasa de equivalente de dosis ambiental H*(10) registrada por un monitor Geiger-Müller en el Emplazamiento de Ascó.

Los valores registrados por el monitor Geiger-Müller de la Red de Vigilancia alrededor de las centrales nucleares mostraron resultados similares.

III.2. Espectrometría gamma

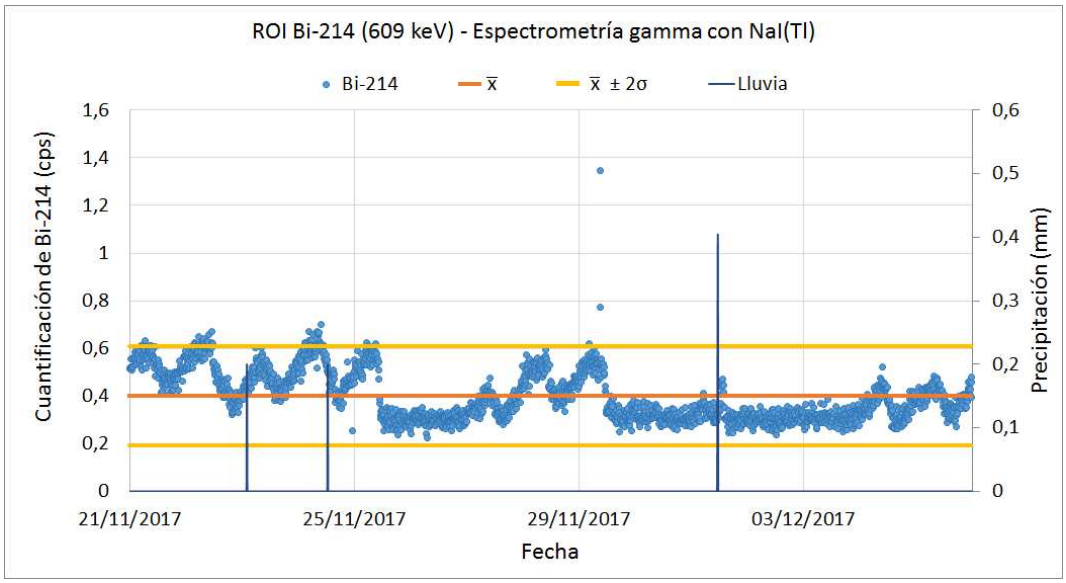
El aumento radiológico registrado por el equipo de espectrometría con detectores de 2”×2” de NaI(Tl) pudo ser observado tanto en el detector que mide el semiplano superior como el inferior, aunque en menor medida en el detector orientado hacia abajo. Por este motivo, se presentan los análisis efectuados con los espectros gamma registrados por el detector de medida del semiplano superior.

III.2.1. Estudio de ROIs

Se analizaron las ROIs del ^{214}Bi, ^{137}Cs y ^{131}I, que se muestran desde el 21 de noviembre hasta el 5 de diciembre.

La ROI de ^{214}Bi, centrada alrededor de los 609 keV (Figura 4), presenta fluctuaciones en la cuantificación del isótopo ^{214}Bi cuyo origen responde a la presencia variable de ^{222}Rn. Como se puede observar, los puntos que corresponden con el aumento del día 29 sobrepasan el nivel de investigación (línea amarilla) y suponen un aumento muy brusco de ^{214}Bi, sin seguir la tendencia de las oscilaciones naturales registradas habitualmente. El origen de este aumento se consideró causado por dispersión Compton proveniente de isótopos de origen artificial de mayor energía, ya que el método de cálculo de las ROIs elimina la contribución Compton de origen natural.

Figura 4. ROI de ^{214}Bi obtenida mediante el método de análisis por ventanas espectrales.



La ROI de ^{137}Cs (Figura 5) también registró el aumento que superó el nivel de investigación. Durante todo el período mostrado, exceptuando el momento del suceso, la cuantificación de ^{137}Cs osciló entorno a cero y el método eliminó correctamente la contribución de los isótopos de origen natural en dicha ROI. En este caso, el aumento de ^{137}Cs registrado se consideró debido a la propia presencia

del isótopo ^{137}Cs o causada por dispersión Compton proveniente de isótopos de origen artificial de mayor energía.

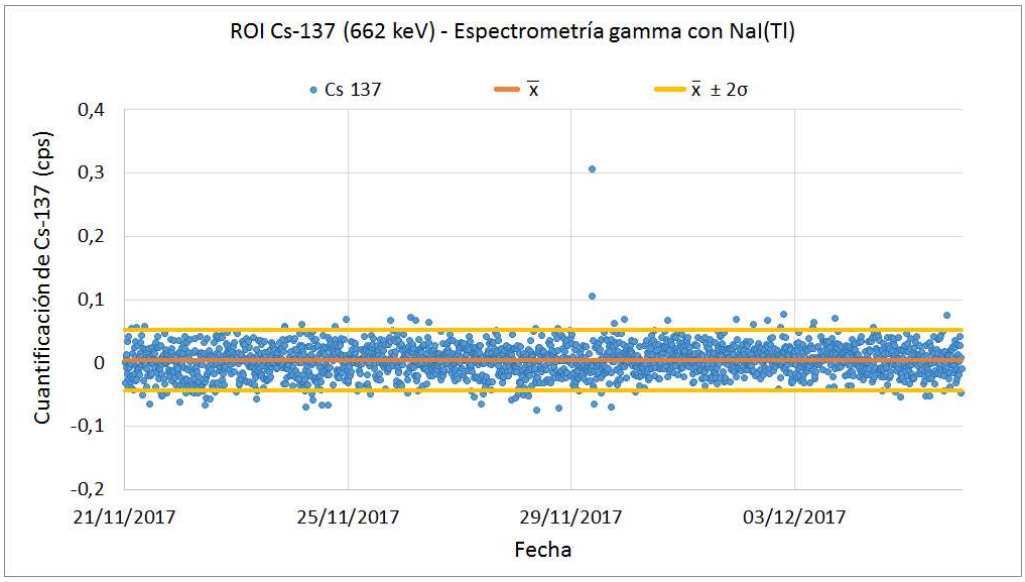


Figura 5. ROI de ^{137}Cs obtenida mediante el método de análisis por ventanas espectrales.

Con referencia a la ROI de ^{131}I, el método de análisis para la ROI de ^{131}I muestra resultados con mayor dispersión. No obstante, obtuvo valores poco relevantes que apenas superaron el nivel de investigación establecido. Por este motivo, se descartó la presencia de este isótopo.

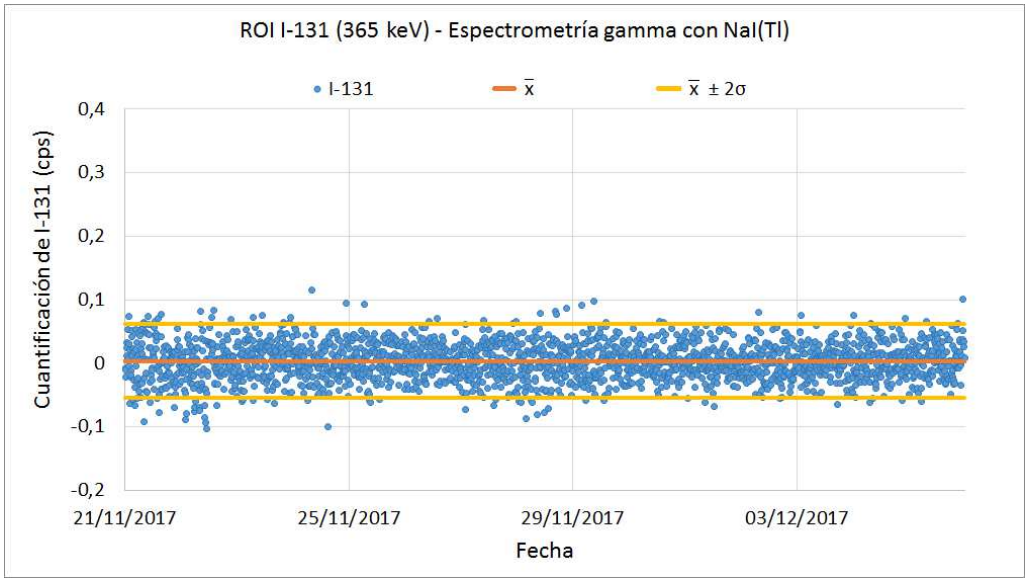


Figura 6. ROI de ^{131}I obtenida mediante el método de análisis por ventanas espectrales.

III.2.2. Análisis de espectros

El cálculo automático de las ROIs y el análisis de los resultados posterior aportaron información insuficiente para determinar el origen del incremento radiológico. Por este motivo, se realizó un análisis manual exhaustivo de los espectros gamma obtenidos.

La Figura 7 muestra los espectros gamma registrados durante el período comprendido entre los dos días previos y posteriores al suceso registrado en formato *waterfall* (cascada). Mediante la escala de colores se resaltan las regiones del espectro con un mayor número de cps. Por ejemplo, en la mitad inferior de la imagen (días 28 y 29) se observan dos regiones verdes alrededor de los 609 keV que corresponden con incrementos de ^{214}Bi atribuidas a las variaciones naturales de ^{222}Rn. Estos incrementos coinciden con los registrados por los monitores Geiger-Müller (Figura 3). No obstante, el incremento de las 9:00h del día 29 es puntual y afecta a todas las energías inferiores a 1400 keV.

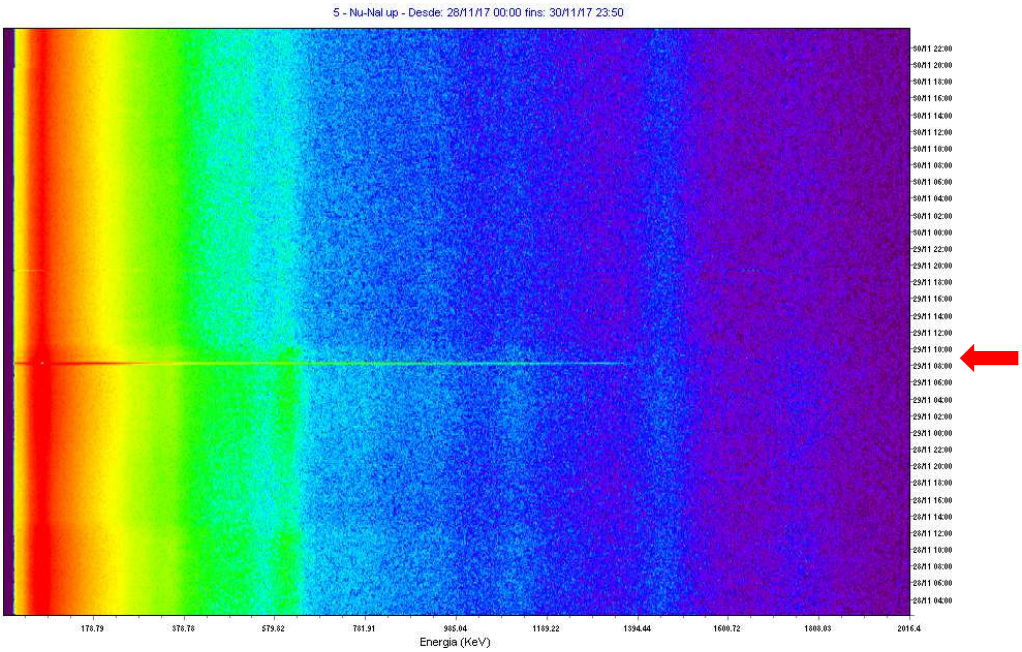


Figura 7. *Waterfall* de los espectros gamma medidos dos días antes y después del incremento radiológico registrado (señalado con la flecha roja). La escala de colores muestra la cantidad de cps. El color rojo corresponde al valor máximo y el violeta al valor mínimo.

El espectro gamma de 20 min de duración que corresponde al incremento estudiado se presenta juntamente con un espectro de 24h del día anterior (Figura 8). Se observa claramente un aumento de cps por debajo de los 1400 keV en todos los canales y dos picos mal definidos entre los 1000 y los 1400 keV.

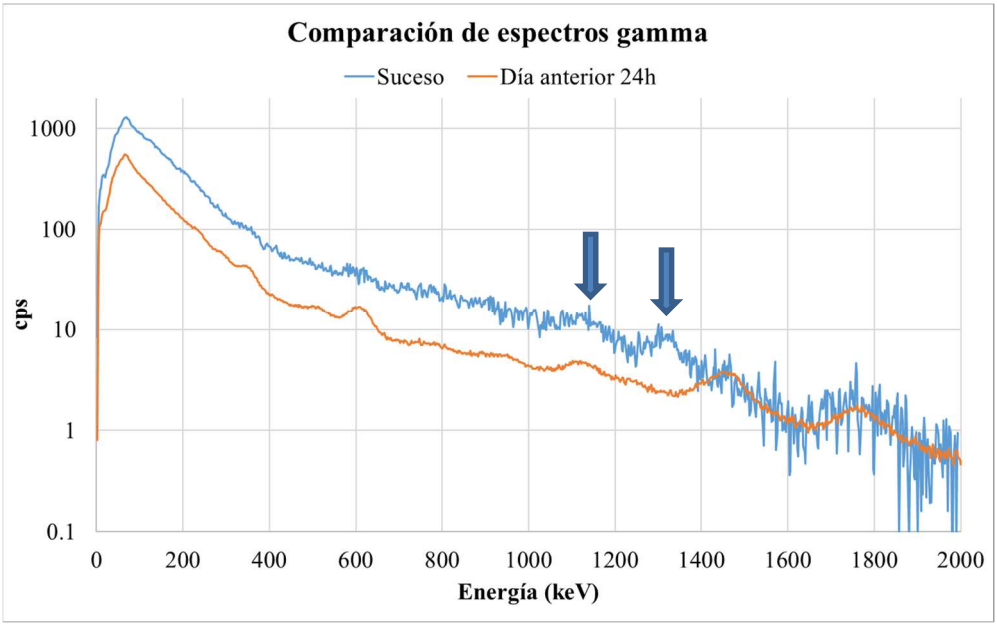


Figura 8. Espectros gamma medidos durante y el día anterior al incremento radiológico registrado. Se observan dos picos en el rango de 1000 – 1400 keV (ver flechas).

El análisis del espectro (tras un proceso de suavizado del mismo) en la región de 1000 a 1400 keV mediante ajuste de Gaussianas obtuvo dos picos centrados en 1129 keV y 1339 keV (Figuras 9 y 10). Teniendo en cuenta este resultado se propuso el isótopo ^{60}Co (emisiones en 1173 keV y 1332 keV con un 99% de probabilidad de emisión) como posible origen del suceso radiológico. La poca definición de los picos del ^{60}Co se atribuyó a una gran distancia entre el detector y la fuente radiactiva, que pudo favorecer la dispersión Compton y disminuir los fotones de energía más probable.

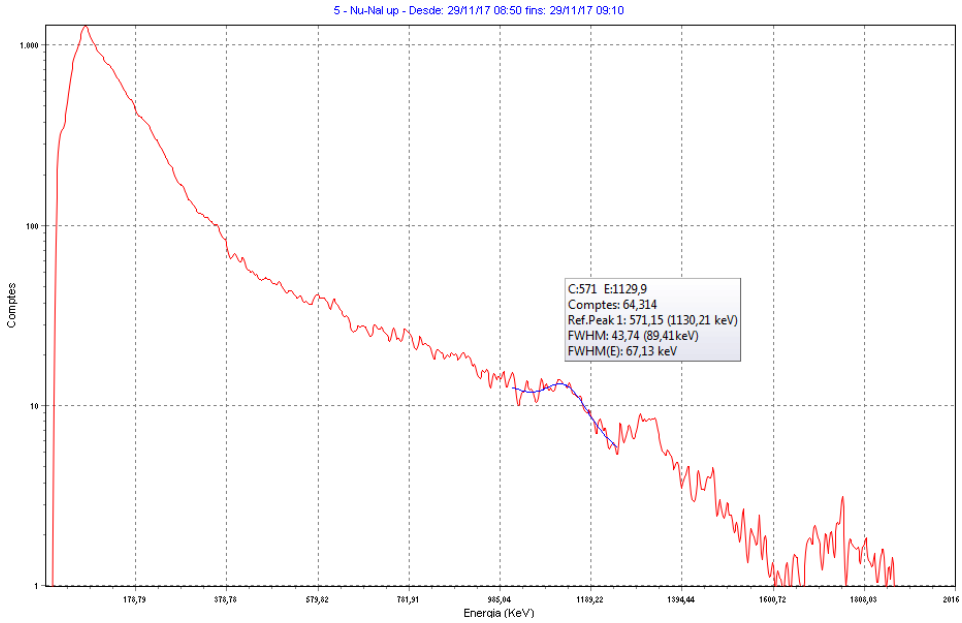


Figura 9. Análisis del espectro gamma por ajuste de Gaussianas del pico de 1173 keV con un programa de desarrollo propio.

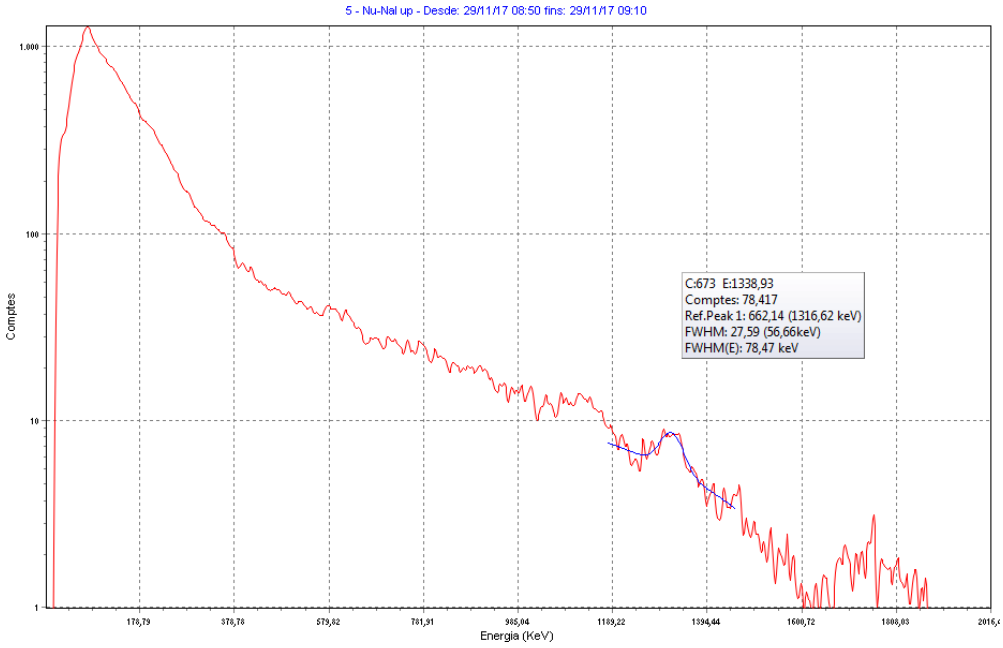


Figura 10. Análisis del espectro gamma por ajuste de Gaussianas del pico de 1332 keV con un programa de desarrollo propio.

III.3. Notificación del suceso

El estudio sobre el incremento radiológico y su posible origen (^{60}Co) se notificó al SCAR (Servei Coordinador d'Activitats Radioactives de la Generalitat de Catalunya). Se propusieron distintos escenarios como posibles causantes del aumento: gammagrafía industrial, emisión de la propia central nuclear, transporte de material radiactivo, etc. Por otra parte, tampoco se descartó la posibilidad de haber detectado emisores de partículas beta, ya que éstas presentan espectros continuos.

El SCAR, por su parte, notificó a la central nuclear la detección del incremento radiológico. La central emitió un informe con las explicaciones sobre el origen del suceso. Así, se confirmó que el aumento radiológico provenía del transporte autorizado de material radiactivo que consistía en resinas de una mezcla de isótopos, siendo el isótopo ^{60}Co el más abundante (cerca del 30% de la actividad total). Concretamente, el incremento se registró porqué los dos camiones que transportaban el material radiactivo hicieron un recorrido no habitual y estacionaron temporalmente a unos 60 m del emplazamiento de los detectores de la Generalitat (Figura 11).

Figura 11. Localización de los monitores de radiación de la Generalitat de Catalunya dentro del recinto de la central nuclear de Ascó y recorrido de los camiones de transporte autorizado de material radiactivo.

IV. Conclusiones

La detección del suceso fue útil para comprobar la eficacia de los distintos monitores situados en el recinto de la central y de los métodos de aviso y análisis establecidos por nuestro grupo de investigación. Así, se corroboró que los criterios de aviso establecidos son efectivos y útiles para detectar un incremento radiológico de poca magnitud y que los distintos tipos de monitores respondieron adecuadamente a pesar de la distancia con la fuente radiactiva.

Después del análisis del incremento radiológico, se hizo evidente que el método de cálculo automático de ROIs, sobre todo para las ROIs de ^{137}Cs i ^{214}Bi, proporciona información útil y fiable, aunque debe complementarse con otros aportes, como podrían ser ROIs de isótopos artificiales emisores de energías superiores (por ejemplo, el ^{60}Co) u otros métodos de análisis. Además, mediante este método, es difícil obtener resultados concluyentes cuando se analizan automáticamente espectros con mucha dispersión provocada por la lejanía y la gran mezcla de isótopos artificiales.

De la misma manera, la información obtenida por el análisis convencional de ajuste de Gaussianas en espectros con picos poco definidos no aporta resultados

aceptables sin la supervisión y análisis de los espectros por parte de personal experto y entrenado.

V. Referencias

1. Casanovas R, Morant JJ, Salvado M. Development and calibration of a real-time airborne radioactivity monitor using gamma-ray spectrometry on a particulate filter. IEEE Trans Nucl Sci. 2014;61(2):727–31.
2. Casanovas R, Morant JJ, Salvadó M. Development and calibration of a real-time airborne radioactivity monitor using direct gamma-ray spectrometry with two scintillation detectors. Appl Radiat Isot. 2014;89:102–8.
3. Casanovas R, Morant JJ, Salvadó M. Implementation of gamma-ray spectrometry in two real-time water monitors using NaI(Tl) scintillation detectors. Appl Radiat Isot. 2013;80:49–55.
4. Patente Nacional ES201230236 ES2423236 por "ESTACIÓN DE IDENTIFICACIÓN Y MEDIDA EN TIEMPO REAL DE LA RADIACTIVIDAD AMBIENTAL GAMMA, MEDIANTE ESPECTROMETRÍA CON DOS CRISTALES DE CENTELLEO", a nombre de UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI.
5. Real Decreto 783/2001, de 6 de julio, por el que se aprueba el Reglamento sobre protección sanitaria contra radiaciones ionizantes. [Internet]. Vol. 178, BOE. 2001. p. 45. Available from: http://www.msssi.gob.es/profesionales/saludPublica/docs/rd_140_2003.pdf
6. Prieto E, Casanovas R, Salvadó M. Spectral windows analysis method for monitoring anthropogenic radionuclides in real-time environmental gamma-ray scintillation spectrometry. J Radiol Prot [Internet]. 2017 Mar 25 [cited 2018 Jun 5];38(1):0–48. Available from: http://stacks.iop.org/0952-4746/38/i=1/a=229?key=crossref.9a1983beb79fb5449317fd395e7c6390

Diseño y desarrollo de una metodología de medida de la tasa de exhalación de ^{222}Rn en fosfoyesos

Isidoro Gutiérrez-Álvarez

Universidad de Huelva

Resumen

En la ciudad de Huelva existe un repositorio de residuos NORM con un contenido en ^{226}Ra unas 20 veces superior a un suelo típico. Para evaluar su capacidad de emisión de ^{222}Ra a la atmósfera es necesario medir la tasa de exhalación *in situ*. El método escogido consiste en colocar una cámara sobre la superficie de exhalación y monitorizar la acumulación de radón en su interior, tras lo cual se aplica un ajuste exponencial a toda la curva de acumulación o bien un ajuste lineal en los primeros momentos de la misma. Para verificar la fiabilidad del método y estudiar sus posibles limitaciones, se ha fabricado una caja donde poder colocar diferentes cámaras de acumulación con distintos equipos de medida sobre una capa de fosfoyeso. Las pruebas realizadas en ella reflejan que un ajuste exponencial prolongado es satisfactorio en todas las cámaras y equipos empleados. Sin embargo, la aplicación del ajuste lineal puede no ser válida si no se verifican ciertas condiciones.

Palabras clave: radón, exhalación, fosfoyeso, acumulación.

I. Introducción

En el complejo industrial de la ciudad de Huelva se produjo fosfoyeso como material de desecho durante 45 años (1965-2010). Este material se apiló en las marismas del río Tinto a un ritmo de unas $2.5 \cdot 10^6$ t/año, cubriendo una extensión de 1000 ha. El fosfoyeso contiene niveles de radionucleidos de la serie del ^{238}U unas 20 veces superiores a un suelo típico no perturbado, siendo la actividad media de ^{226}Ra de 650 ± 60 Bq kg^{-1}. Las balsas de fosfoyeso son por ello una fuente potencial de gas radón (^{222}Rn) producido por la desintegración alfa del ^{226}Ra [1–3].

El radón y sus descendientes son responsables del 50% de la dosis anual efectiva recibida por la población [4]. No obstante, para evaluar la capacidad de las balsas de fosfoyeso para influir en la concentración de radón ambiental, es necesario conocer la tasa de exhalación de las mismas, es decir, la cantidad de radón que escapa desde la superficie del fosfoyeso hacia la atmósfera. Para ello existen diversos métodos usados en la literatura, tanto pasivos [5–8] como activos [9–11].

El objetivo final es medir la variación temporal y espacial de la tasa de exhalación en las balsas de fosfoyeso empleando el método de acumulación en circuito cerrado sobre la superficie de exhalación [12]. Para ello se ha colocado en el fondo de una caja una capa de fosfoyeso homogeneizado procedente de las balsas. Sobre dicha capa se han colocado cámaras de acumulación con diferentes

volúmenes y superficies, y se han utilizado distintos equipos de medida de radón. Con todo ello se ha buscado verificar la eficacia del método, así como encontrar la configuración más óptima para la medida de la tasa de exhalación en las balsas de fosfoyeso.

II. Fundamento teórico

La variación de la concentración de radón dentro de un volumen viene determinada por un término fuente, relacionado con la tasa de exhalación de radón, y por tres términos sumidero que dan cuenta de las pérdidas por desintegración alfa del radón, las fugas que pueda tener el sistema y la retrodifusión [13]. La ecuación correspondiente toma la siguiente forma:

$$\frac{dC(t)}{dt} = \frac{E_0\, S}{V} - (\lambda_{Rn} + \lambda_f + \lambda_b) C\ \ t \qquad (1)$$

donde:

- $C(t)$ concentración de radón en el interior de la cámara (Bqm^{-3})
- E_0 tasa de exhalación natural ($Bqm^{-2}h^{-1}$)
- S superficie de exhalación (m^{-2})
- V volumen de acumulación (m^{-3})
- λ_{Rn} constante de desintegración del radón (s^{-1})
- λ_f constante de pérdidas por fugas (s^{-1})
- λ_b constante de retrodifusión (s^{-1})

Resolviendo la ecuación diferencial se llega a la expresión:

$$C_{expGen}\ \ t\ \ = C_{sat} +\ \ C_0 - C_{sat}\ \ e^{-\lambda_{ef} t} \qquad (2)$$

donde se han definido la constante de tiempo efectiva, $\lambda_{ef} = \lambda_{Rn} + \lambda_f + \lambda_b$, la concentración de saturación, $C_{sat} = (E_0\, S)/(\lambda_{ef}\, V)$ y la concentración inicial de radón en el interior de la cámara, C_0.

En general, la concentración de saturación que se alcanza en el volumen de acumulación, C_{sat}, suele ser muy superior a la concentración inicial, C_0. En estos casos se verifica la condición:

$$C_{sat} \gg C_0 \qquad (3)$$

Aplicando la condición (3) en la ecuación (2) se obtiene:

$$C_{exp}\ \ t\ \ = C_{sat}\,(1 - e^{-\lambda_{ef} t}) \qquad (4)$$

III. Materiales y métodos

III.1. Ajuste experimental de la curva de acumulación

El procedimiento estándar para obtener la tasa de exhalación consiste en ajustar la curva de acumulación experimental a las ecuaciones (2) o (4) y estimar la

exhalación a partir de la concentración de saturación y la constante de tiempo efectiva mediante la expresión:

$$E_0 = \frac{V}{S}\lambda_{ef}C_{sat} \tag{5}$$

El tiempo necesario para obtener dichos parámetros con suficiente precisión puede ser bastante largo.

Por otro lado, es posible realizar una aproximación lineal en los primeros momentos de la acumulación siempre que se verifique la condición:

$$\lambda_{ef}t \ll 1 \tag{6}$$

En estos casos se puede aproximar la exponencial tal que:

$$e^{-\lambda_{ef}t} \approx 1 - \lambda_{ef}t \tag{7}$$

Y al sustituir en la ecuación (4):

$$C_{lin}\ t \ \approx \lambda_{ef}C_{sat}t = mt \tag{8}$$

que es la ecuación de una recta, identificando $m = \lambda_{ef}C_{sat}$ como la pendiente. A partir de aquí se puede calcular la exhalación como:

$$E_0 = \frac{V}{S}m \tag{9}$$

Hay que destacar que, para poder emplear la ecuación (9), se deben verificar las condiciones (3) y (6). La primera de ellas, $C_{sat} \gg C_0$, se puede contrastar durante el propio proceso de medida, comprobando que los últimos valores registrados sean mucho más elevados que los primeros, ya que la concentración de saturación siempre será mayor. Por otro lado, la condición $\lambda_{ef}t \ll 1$ no se puede verificar aplicando únicamente la aproximación lineal, es necesario realizar un ajuste exponencial previamente para estimar el valor de la constante de tiempo efectiva y para verificar el comportamiento exponencial de los datos.

III.2. Medida de la tasa de exhalación

Con el objetivo de obtener una superficie con una tasa de exhalación constante, se fabricó una “caja de exhalación” usando una caja rectangular y depositando en su fondo 35 kg de fosfoyeso. La caja tiene una capacidad de 172 L y 0.44 m^2 de fondo interior, y el material emisor, una vez homogeneizado y repartido por toda esa superficie, alcanzó 7.0 cm de altura.

Para realizar los experimentos de exhalación, se emplearon distintas cámaras de acumulación rectangulares de diferentes volúmenes y con una cara abierta de diferente tamaño o superficie. En la Tabla 1 se indican las características de cada una de ellas y en la Figura 1 se muestran fotografías tanto de la caja de referencia como de las distintas cámaras de acumulación empleadas.

Tabla 1. Volumen efectivo y superficie abierta de las distintas cámaras rectangulares de acumulación.

	V (L)	S (m^2)
Caja de referencia	149	0,44
V10	10	0,10
V14	14	0,10
V30	30	0,21

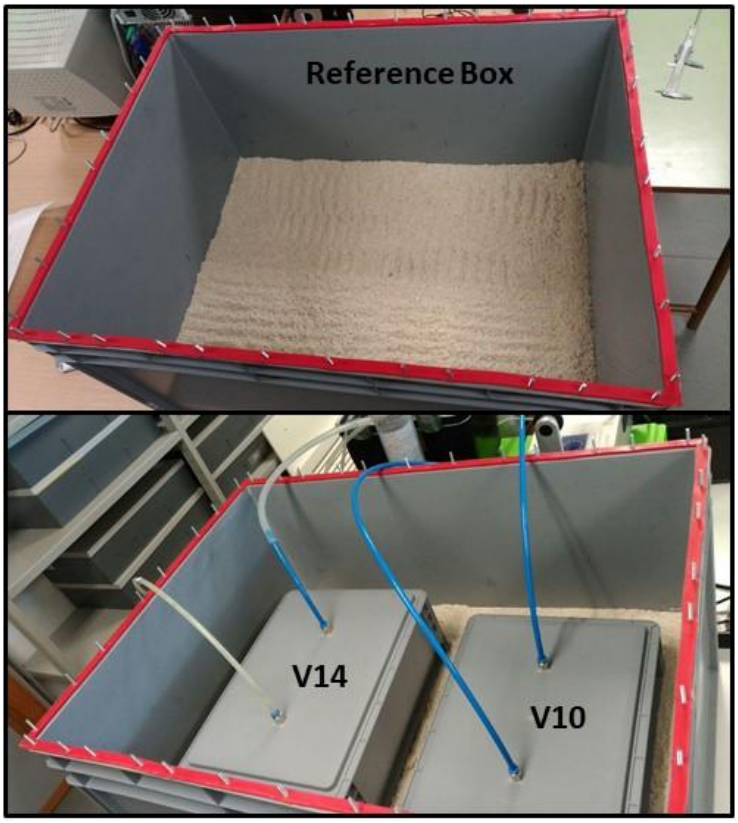


Figura 1. Fotografías de la caja de referencia (arriba) y las cámaras de acumulación V14 y V10 (abajo).

El término "Caja de Referencia" hace alusión al propio recipiente donde se depositó el fosfoyeso, y que se ha usado también como cámara de acumulación de referencia sin fugas. Para ello, se construyó una tapa que permitía cerrar herméticamente el contenido de la caja de exhalación, dando lugar al volumen y superficies de acumulación indicados en la tabla. Por tanto, el volumen indicado

en la tabla hace referencia al volumen total de la caja de referencia menos el volumen ocupado por el material emisor (volumen efectivo).

Por otro lado, los códigos ***V10***, ***V14*** y ***V30*** se refieren a tres cajas de acumulación rectangulares. El borde de estas cámaras se enterró aproximadamente 2.4 cm en la superficie de fosfoyeso y el aire de su interior se extrajo mediante dos pasos de rosca instalados en la parte superior de las mismas, tal y como se puede observar en la Figura 1. Con estas cámaras se pretendía estudiar si la superficie o el volumen de la cámara empleada podría afectar al cálculo de la tasa de exhalación. En la Figura 1 aparecen las cámaras ***V10*** y ***V14***.

Para medir la concentración de radón se emplearon diferentes sistemas de medida, con la idea de eliminar posibles sesgos debidos a la calibración o a un posible mal funcionamiento de los equipos. Concretamente, se utilizaron dos Alphaguard y un Rad 7. Los tres se conectaron sucesivamente con una serie de tubos a las diferentes cámaras, tomando medidas cada 10 minutos. Para evitar errores en el cálculo del volumen total de acumulación, se incluyó tanto el volumen efectivo de la cámara como el volumen del sistema de medida.

IV. Resultados y discusión

En total se han hecho alrededor de 85 experimentos sobre la caja de exhalación. En general, cada experimento de acumulación con las cámaras ***V10***, ***V14*** y ***V30*** comenzó alrededor de las 12:00 de la mañana y se prolongó durante las siguientes 20 horas. Al finalizar el experimento se dejó purgando el equipo hasta que se tenían valores coherentes con la concentración de radón ambiental. En el caso de la caja de referencia, los experimentos tuvieron una duración de entre 3 y 7 días.

IV.1. Ajuste exponencial general

Dado que el ajuste exponencial general (ec. (2)) no conlleva ninguna aproximación se ha considerado como el método base. Por otro lado, la caja de referencia permite medir el radón exhalado por toda la superficie libre del fosfoyeso. De este modo, la tasa de exhalación obtenida en ella mediante el ajuste exponencial ha sido considerada como la tasa de exhalación de referencia del material emisor (E_{ref}).

A la hora de extraer datos se han aplicado ciertos criterios de calidad sobre los ajustes. Para cada ajuste se ha calculado el valor χ^2, su p-valor asociado, y el coeficiente de determinación corregido R^2_c al número de puntos. Se han establecido como criterios mínimos de calidad para aceptar el dato de exhalación que el p-valor del ajuste sea mayor a 0.05 y el coeficiente de determinación sea mayor a 0.4.

En la Tabla 2 se presentan los resultados obtenidos para este ajuste empleando distintos equipos de medida sobre la caja de referencia. Se puede observar que todos los equipos presentan valores bastante similares. Calculando la media entre todos los experimentos obtenemos un valor de referencia de $E_{ref} = 48{,}4 \pm 0{,}9\ Bqm^{-2}h^{-1}$.

Tabla 2. Tasas de exhalación obtenidas para los distintos equipos de medida usando la caja de referencia y el ajuste exponencial general. N se refiere al número de experimentos realizados. La incertidumbre se ha calculado como 1σ a partir del máximo entre los errores internos y externos del global y de cada subgrupo.

Equipo	N	Exhalación (Bq m^{-2} h^{-1})
Alphaguard 1	9	$46{,}8 \pm 1{,}5$
Alphaguard 2	11	$49{,}1 \pm 1{,}4$
Rad 7	18	$48{,}5 \pm 1{,}6$
Global	**38**	$\mathbf{48{,}6 \pm 0{,}8}$

A continuación, se muestran en la Figura 2 los resultados obtenidos aplicando el ajuste a exponencial general para las distintas cámaras de acumulación y equipos de medida normalizados a la referencia. Estos ajustes se han realizado empleando

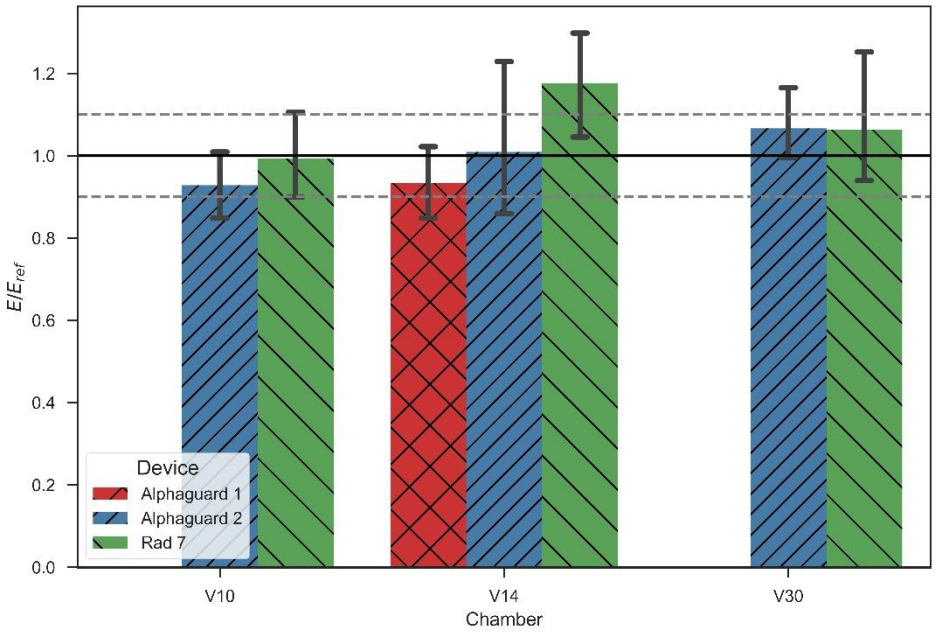


Figura 2. Tasa de exhalación relativa obtenida mediante ajuste exponencial general para diferentes equipos de medida y cámaras de acumulación empleadas.

la duración completa de cada experimento.

En general, todas las tasas de exhalación se encuentran en el entorno del 10% de la de referencia, lo que indica que hay un buen acuerdo entre los experimentos realizados con la cámara de exhalación de referencia y los realizados con las distintas cámaras de acumulación (***V10***, ***V14*** y ***V30)***. Es necesario destacar que no existen diferencias apreciables entre los distintos equipos de media empleados.

Los buenos resultados obtenidos con el ajuste exponencial se deben en parte a la prolongada duración de dichos experimentos. Sin embargo, no siempre es posible colocar una cámara de acumulación durante 20 horas al medir *in situ*. Al intentar reducir el intervalo de acumulación empleado en el ajuste surgen problemas debido a la dispersión de los datos experimentales.

En la Figura 3 se muestra la tasa de exhalación relativa obtenida mediante el ajuste exponencial general empleando sólo las 2 primeras horas de acumulación. El número de experimentos que verificaron los criterios de calidad se redujo de 85 a 54. En la figura se puede observar que, aunque las cámaras ***V10***, ***V14*** y ***V30*** siguen mostrando resultados dentro o cercanos al 10% del valor de referencia, la incertidumbre de dichas medias se ha incrementado significativamente. Además, los errores relativos de los ajustes individuales para la tasa de exhalación alcanzan valores muy superiores al 100% mientras que usando las 20 horas de acumulación el error relativo se encuentra mayoritariamente entre 1 y el 5% para la caja de referencia y entre el 10 y el 30% para el resto de cámaras.

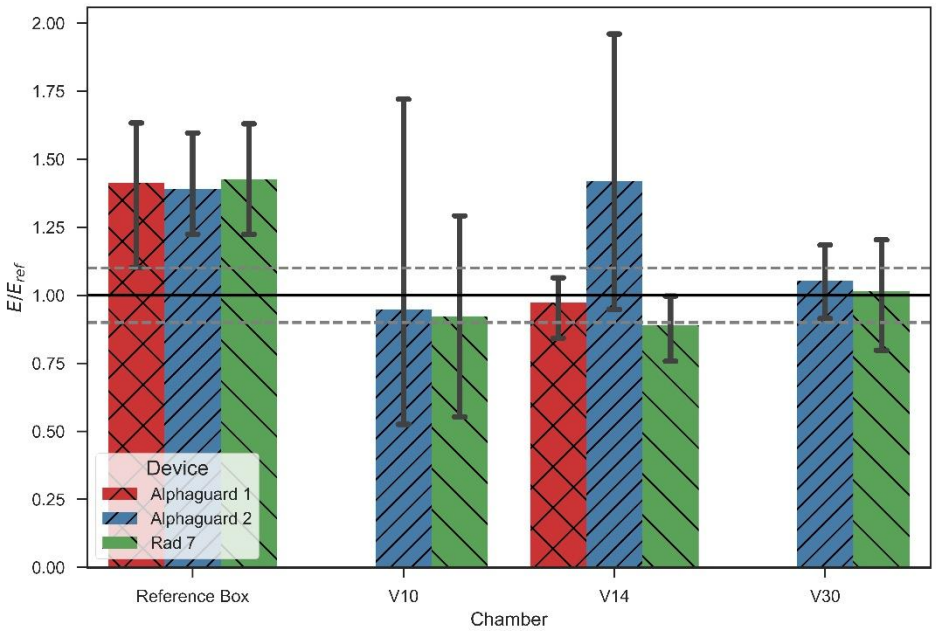


Figura 3. Tasa de exhalación relativa obtenida mediante ajuste exponencial general durante las 2 primeras horas de acumulación, agrupando para los diferentes equipos de medida y cámaras de acumulación empleadas.

Es necesario destacar que los ajustes sobre la caja de referencia presentan resultados muy por encima de la unidad. Esto se puede explicar gracias a la diferencia en la constante efectiva de tiempo obtenida para la caja de referencia y

la estimada en las distintas cámaras de acumulación (Figura 4). La constante de tiempo efectiva es mucho menor en la caja de referencia por lo que no siempre es posible estimar su valor usando 2 horas de acumulación. En este caso, la dispersión de los datos impide apreciar la curvatura de la exponencial, cosa que no ocurre en el resto de cámaras al tener una mayor constante de tiempo efectiva.

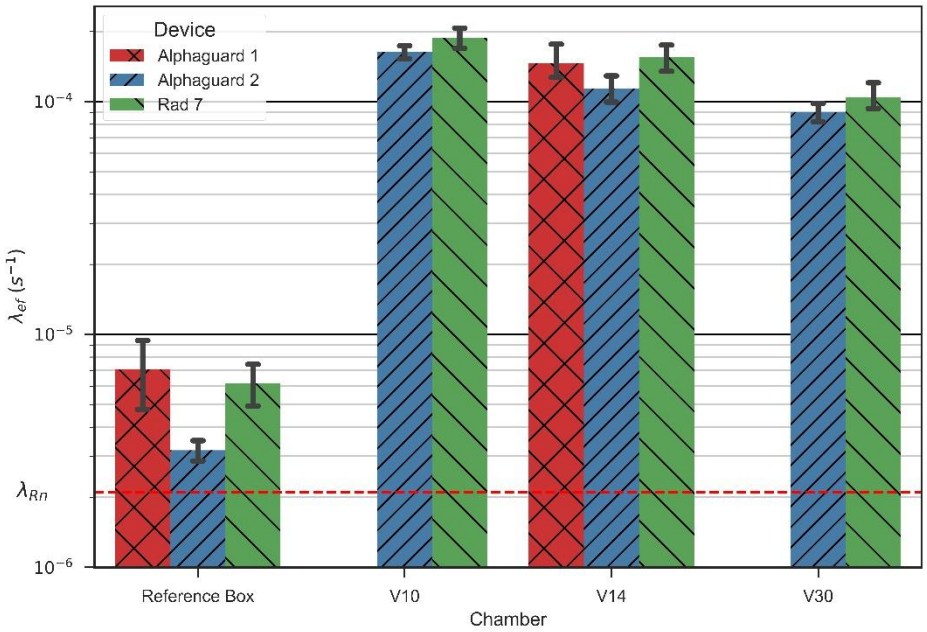


Figura 4. Constante de tiempo efectiva obtenida mediante ajuste exponencial general empleando las 2 primeras horas de acumulación para diferentes equipos de medida y cámaras de acumulación empleadas. La línea roja discontinua indica el valor de la constante de desintegración del radón.

IV.2. Ajuste lineal

Para estudiar la validez del ajuste lineal, se aplicó dicha aproximación a los distintos experimentos realizados, pero variando la duración del ajuste experimental. Esto implica que, aunque el experimento tuviera una duración total de 20 horas, para el ajuste lineal de 60 minutos sólo se ha empleado la primera hora de acumulación.

Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 5. En este caso no se ha hecho distinción entre equipos de medida ya que, previamente, no se han observado diferencias significativas entre ellos. Se puede observar que la tasa de exhalación obtenida con la caja de referencia se mantiene prácticamente constante sin importar la duración usada para el ajuste lineal. Como cabía esperar, al aumentar

la duración del ajuste se reduce en general la incertidumbre de la tasa de exhalación, ya que se emplean un mayor número de puntos experimentales.

Sin embargo, las otras cámaras usadas muestran tasas de exhalación muy inferiores al valor de referencia. En general, la tasa de exhalación se reduce a medida que aumenta la duración del intervalo de acumulación. Si bien el ritmo al que se produce esta reducción parece ser independiente de la cámara, aquellas con un mayor volumen presentan resultados más cercanos a la tasa de exhalación de referencia.

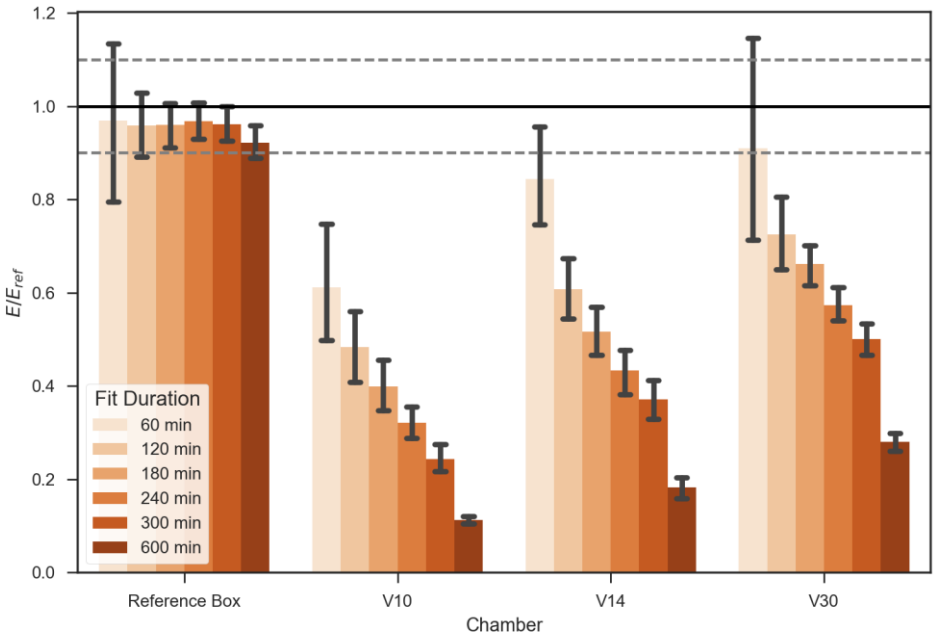


Figura 5. Tasa de exhalación relativa obtenida mediante ajuste lineal, empleando diferentes intervalos de acumulación, para las diferentes cámaras.

A la vista de los resultados, parece haber un factor determinante que hace que el método de ajuste lineal pueda emplearse en la caja de referencia, pero no en el resto de cámaras. Este efecto puede explicarse atendiendo a la constante de tiempo efectiva, cuyos valores para cada cámara se muestran en la Figura 4. Se puede observar que la constante efectiva parece acercarse más al valor de la constante de desintegración del radón a medida que se aumenta el volumen de acumulación. Este hecho indica que puede existir una relación entre las fugas y el volumen de la cámara.

Hay que destacar la notable diferencia entre la caja de referencia y las cámaras ***V10***, ***V14*** y ***V30***, diferencia que ya se había visto expuesta en la constante de tiempo efectiva (Figura 4) donde la distancia entre ambos grupos casi llega a alcanzar los dos órdenes de magnitud. Con todo, esta discrepancia permite explicar por qué el ajuste lineal no resulta válido en las últimas cámaras.

Podemos definir el parámetro σ como el cociente entre las ecuaciones (4) y (8):

$$\sigma(\lambda_{ef}, t) = \frac{C_{exp}(t)}{C_{lin}(t)} = \frac{1 - e^{-\lambda_{ef} t}}{\lambda_{ef} t} \quad (10)$$

Este parámetro será igual a 1 al principio de la acumulación, mientras se verifique la condición (6), e irá alejándose de la unidad a medida que la aproximación lineal deje de ser válida. De este modo, se puede establecer un valor crítico de σ en función de la desviación máxima entre la aproximación lineal y el comportamiento exponencial de la acumulación que se esté dispuesto a asumir.

Tomando como valor crítico $\sigma_{crit} = 0{,}9$ (10% de desviación como máximo), se puede resolver la ecuación (10) y obtener un tiempo crítico, t_{crit}:

$$0{,}9 = \frac{1 - e^{-\lambda_{ef} t_{crit}}}{\lambda_{ef} t_{crit}} \quad (11)$$

De donde se obtiene la relación:

$$t_{crit} = \frac{0{,}21}{\lambda_{ef}} \quad (12)$$

Esta expresión nos revela que t_{crit} depende de la constante efectiva del sistema de medida. Por ejemplo, para el caso de ***V30*** podemos aproximar $\lambda_{ef} = 10^{-4}\ s^{-1}$, luego:

$$t_{crit} = 35\ min \quad (13)$$

Este resultado nos indica que no es posible realizar el ajuste lineal sobre ***V30*** en condiciones óptimas, ya que sólo podríamos usar 3 puntos con nuestros equipos de medida.

Esta misma operación, aplicada sobre la caja de referencia, arroja un resultado aproximado de 700 minutos (para $\lambda_{ef} = 5 \cdot 10^{-6}\ s^{-1}$), casi 12 h, lo cual es coherente con los datos obtenidos en la Figura 5, donde no se aprecia una disminución significativa en la tasa de exhalación.

V. Conclusiones

Con el objetivo de medir la tasa de exhalación en las balsas de fosfoyeso cercanas a la ciudad de Huelva, se ha fabricado una caja de exhalación sobre la que se han realizado más de 80 experimentos con diferentes cámaras de acumulación y equipos de medida de ^{222}Rn.

Los resultados muestran que el método de acumulación en circuito cerrado permite estimar la tasa de exhalación con precisión empleando un ajuste exponencial a los puntos de la curva de acumulación. Sin embargo, está precisión se reduce significativamente si se consideran los tiempos típicos de medida deseados para realizar una monitorización de la exhalación.

La aproximación lineal sólo es válida cuando la constante de tiempo efectiva es lo suficientemente pequeña, cosa que no se verifica para nuestro sistema en las

condiciones que se tendrían en las balsas de fosfoyeso: una cámara de acumulación sobre su superficie.

VI. Agradecimientos

Este estudio ha sido parcialmente financiado por el proyecto CTM2015-68628-R (MINECO).

VII. Referencias

1. Bolívar JP, García-Tenorio R, García-León M. Enhancement of natural radioactivity in soils and salt-marshes surrounding a non-nuclear industrial complex. Sci Total Environ [Internet]. 1995 Dec 1 [cited 2018 Jun 4];173–174:125–36. Available from: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0048969795047352
2. Bolivar JP, García-Tenorio R, García-León M. Radioactive impact of some phosphogypsum piles in soils and salt marshes evaluated by γ-ray spectrometry. Appl Radiat Isot [Internet]. 1996 Sep 1 [cited 2018 Jun 4];47(9–10):1069–75. Available from: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S096980439600108X
3. Bolivar JP, García-Tenorio R, García-León M. On the fractionation of natural radioactivity in the production of phosphoric acid by the wet acid method. J Radioanal Nucl Chem Lett [Internet]. 1996 Sep [cited 2018 Mar 15];214(2):77–88. Available from: http://link.springer.com/10.1007/BF02164808
4. UNSCEAR. Sources and Effects of Ionizing Radiation. Volume I [Internet]. Vol. I. United Nations Publication; 2000. 1-17 p. Available from: http://www.unscear.org/docs/publications/2000/UNSCEAR_2000_Report_Vol.I.pdf
5. Tsapalov A, Kovler K, Miklyaev P. Open charcoal chamber method for mass measurements of radon exhalation rate from soil surface. J Environ Radioact [Internet]. 2016;160:28–35. Available from: http://dx.doi.org/10.1016/j.jenvrad.2016.04.016
6. Alharbi SH, Akber RA. Radon-222 activity flux measurement using activated charcoal canisters: Revisiting the methodology. J Environ Radioact. 2014;129:94–9.
7. Kotrappa P. Electret ion chambers for characterizing indoor, outdoor, geologic and other sourced of radon. In Nova Sciencie Publishers; 2015.
8. Grossi C, Vargas A, Arnold D. C. Grossi et al. Quality study of electret radon flux monitors by an in situ intercomparison campaign in spain.pdf. 2008. p. 10.
9. Neznal M, Neznal M, Jiránek M. Comparison of calculated and measured soil-gas radon concentration and radon exhalation rate. Radon Investig Czech Repub VIII Czech Geol Surv. 2000;16–26.
10. Rowberry MD, Martí X, Frontera C, Van De Wiel MJ, Briestenský M. Calculating flux to predict future cave radon concentrations. J Environ Radioact. 2016;157(June):16–26.
11. Hosoda M, Ishikawa T, Sorimachi A, Tokonami S, Uchida S. Development and application of a continuous measurement system for radon exhalation

rate. Rev Sci Instrum. 2011;82(1):1–4.
12. Tan Y, Xiao D. Revision for Measuring the Radon Exhalation Rate From the Medium Surface. IEEE Trans Nucl Sci. 2011;58(1):209–13.
13. AENOR. ISO 11665-7 Método de acumulación para estimar la tasa de exhalación en superficie. 2016.

Caracterización radiológica de un emplazamiento afectado por drenaje ácido de mina

Jordi Fons Castells

Laboratori de Radiologia Ambiental, Universitat de Barcelona.

En el emplazamiento estudiado se encuentra una mina de pizarras que se explotó en la primera parte el siglo XX hasta 1965. Éste se explotó primeramente, mediante galerías subterráneas y a principios de los años cincuenta a cielo abierto. Las galerías eran lo suficiente anchas como para permitir el paso de camiones para la carga de las pizarras y, a pesar de la inestabilidad del terreno, hoy todavía se conservan algunas de ellas. Desde que se dejó de explotar en 1965 se han realizado varios proyectos para tratar de recuperar el emplazamiento, el último de los cuales fue convertirlo en un espacio de observación de los valores naturales del parque.

Asociadas a las pizarras se encuentran minerales como la pirita y marcasita (FeS) que se oxidan por efecto del oxígeno y el agua dado lugar a iones Fe^{3+} y ácido sulfúrico causando el proceso conocido como drenaje ácido de mina.

Como consecuencia el carácter ácido de los lixiviados, se extraen de la roca distintos radionucleidos que se distribuyen mediante dichos efluentes. En este trabajo se realiza una caracterización radiológica de suelos, sedimentos y efluentes del emplazamiento mencionado.

Para la caracterización de los suelos y sedimentos se ha realizado una determinación global de los emisores gamma naturales mediante espectrometría gamma de alta resolución, así como la determinación de isótopos de uranio mediante espectrometría alfa. Con respecto a las aguas de las balsas, se ha determinado los índices de actividad alfa total y beta total así como la concentración de radón por centelleo líquido y los isótopos de uranio por espectrometría alfa.

El estudio se ha realizado entre octubre de 2016 y septiembre de 2017 con lo que se ha podido observar la variación en la actividad de la aguas con relación a la pluviometría de la zona. La concentración de uranio en las distintas balsas está estrechamente relacionada con la pluviometría de la zona observándose un efecto de dilución en los periodos más húmedos. Del mismo modo se han realizado determinaciones a distintas distancias del foco observándose una distribución espacial variante tanto en lo referente a la concentración de uranio como a la relación isotópica $^{234}U/^{238}U$.

Palabras clave: Drenaje ácido de mina, radón, radio, uranio

I. Introducción

El drenaje ácido de mina (DAM) es un proceso geoquímico que se origina como consecuencia de la oxidación que sufren los sulfuros de algunos metales presentes en las rocas. Es un fenómeno natural que se ve favorecido en aquellos emplazamientos en los que la explotación de esos sulfuros, o de la las rocas a los que van asociados, ha expuesto los sulfuros al aire y agua. A raíz de la transformación citada se originan aguas de drenaje fuertemente ácidas capaces de disolver los cationes metálicos presentes en la roca. Entre estos cationes se encuentran metales como hierro, cobre, zinc o cadmio y también radionucleidos como uranio o radio.

Así pues el objetivo de este trabajo es caracterizar el emplazamiento de la *Pedrera dels Ocells* y su alrededor para conocer los niveles de actividad de los radionucleidos naturales más abundantes y poder definir el área de afectación que tiene el drenaje ácido causado por la mina en desuso.

II. Área de estudio

La *Pedrera dels Ocells* es un mirador situado cerca de la ermita de *Santa Creu d'Olorda*, enclave que pertenece al distrito de Sarria Sant Gervasi de Barcelona. En el emplazamiento estudiado se encuentra una antigua mina de pizarras que se explotó la primara parte del siglo XX hasta 1965.

Entre 1985 y 1987 se desarrolló un proyecto de reutilización del espacio diseñándose un auditorio al aire libre aprovechando la acústica del emplazamiento. Para ello se realizaron estudios de la estabilidad del terreno que se demostraron insuficientes cuando en marzo del 1991 y a consecuencia de unas fuertes lluvias, el parte de la pared norte se desplomo [1].

Desde 1992 el espacio se ha destinado a la observación de los valores naturales del parque. Para ello se construyeron una serie de pequeñas balsas, la primera de la cuales recibe el agua de la lluvia recogida por un colector. Hay un total de 8 balsas, la ultima de la cuales está situada a la entrada de una de las galerías de la antigua mina. De especial relevancia para el estudio que realizamos es la balsa número 5, que por sus características, conserva agua durante la mayor parte de año y que está especialmente afectada por el drenaje, puesto que está muy próxima a la escombrera de la mina. En la Figura a se muestra el plano de la *Pedrera dels Ocells*. Con una "E" se indica la entrada de agua por el colector hasta la balsa 1. En periodos de lluvias esta fluye por las distintas balsas hasta la número 8, a la entrada de la galería, por donde se drena marcado con una "S".

III. Materiales y métodos

III.1. Muestreo

Las muestras analizadas se tomaron desde octubre de 2016 hasta septiembre de 2017. El estudio se ha centrado en el análisis de agua de la balsa 5, que es la que encuentra cercana a la escombrera de la mina y que por ese motivo será una de las más afectadas. Además, las características del lecho de esta balsa permiten que mantenga agua la mayor parte del año, lo que facilita el seguimiento de la misma. Como se puede ver en la Figura 1, esta balsa presenta una coloración anaranjada, característica de los compuestos de Fe^{3+}.

Figura 1: Balsa 5 en septiembre de 2017, donde se aprecia la coloración anaranjada de los compuestos de Fe^{3+}.

En la Figura 2a se muestra el plano de la zona estudiada, marcando los distintos puntos de muestreo y el tipo de muestra recogida. Se ha muestreado especialmente alrededor de la balsa 5 puesto que, por las características de la zona, esta es la que presenta agua durante la mayor parte del año. Además, está localizada muy cerca de la escombrera de la mina, donde se magnifica el efecto del drenaje ácido de mina, puesto que el menor tamaño de partícula facilita la oxidación del sulfuro de hierro por la acción del oxigeno y el agua.

En la Figura 2b se muestra una fotografía aérea de la zona, donde se indican los puntos donde se muestreo suelo siguiendo la riera a la salida de la galería.

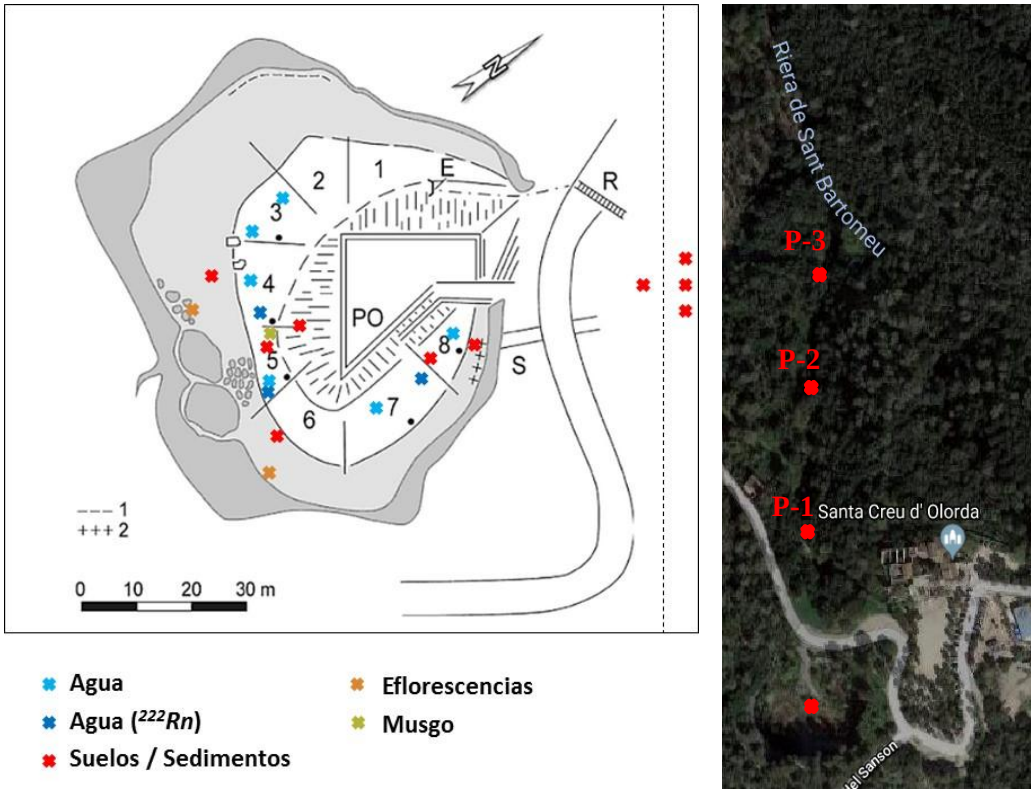


Figura 2a: Plano del área de estudio donde se indican los distintos puntos y matrices muestreadas. 2b Mapa donde se indican los distintos puntos de muestreo de suelos siguiendo riera a la salida de la galería.

En la Tabla 1 se muestran los códigos de las distintas muestras junto con la localización, el tipo y la fecha de muestreo. Se han analizado un total de 10 muestras de agua y 11 muestras de suelo, sedimento, rocas o eflorescencias. Además se tomó una muestra de musgo (Mo5-3) en contacto con uno de los sedimentos de la zona de la escombrera (SMo5-3), cercano a la balsa 5, para evaluar la distribución entre el suelo y el musgo para los distintos radionucleidos.

Tabla 1: Localización, tipo y fecha de muestreo de las muestras analizadas.

Código	Fecha de Muestreo	Tipo	Localización
B5S-1	20/10/16	Agua	Superficie de la balsa 5
B5P-1	20/10/16	Agua	Profunda de la balsa 5
B5S-2	19/12/16	Agua	Superficie de la balsa 5
B5P-2	19/12/16	Agua	Profunda de la balsa 5
B5S-3	31/01/17	Agua	Superficie de la balsa 5
B5P-3	31/01/17	Agua	Profunda de la balsa 5
B3P-3	31/01/17	Agua	Profunda de la balsa 3
B4P-3	31/01/17	Agua	Profunda de la balsa 4

B7P-3	31/01/17	Agua	Profunda de la balsa 7
SB6S-1	20/10/16	Sedimento	Sedimento de la balsa 6
SMP-1	20/10/16	Sedimento	Interior de la galería en superficie
SMS-1	20/10/16	Sedimento	Interior de la galería en profundidad
PB5-2	19/12/16	Roca	Agregado de pizarra y pirita.
SZ2-2	19/12/16	Sedimento	Salida de la galería
ArB8-3	31/01/17	Sedimento	Arcilla del fondo de la balsa 8
Mo5-3	31/01/17	Musgo	Musgo de la zona de la balsa 5
SMo5-3	31/01/17	Sedimento	Próximo al musgo. Balsa 5
SB4-3	31/01/17	Sedimento	Sedimento de la balsa 4
SB5-3	31/01/17	Sedimento	Sedimento de la balsa 5
EfB4-3	31/01/17	Eflorescencia	Eflorescencia en las pizarras. Balsa 4
B5P-4	22/09/17	Agua	Profunda de la balsa 5
SB5-4	22/09/17	Sedimento	Sedimento de la balsa 5
SR1-4	22/09/17	Suelo	Riera a la salida de la galería P-1
SR2-4	22/09/17	Suelo	Riera a la salida de la galería P-2
SR3-4	22/09/17	Suelo	Riera a la salida de la galería P-3

III.2. Métodos de análisis

III.2.1. Determinación de ^{222}Rn

El procedimiento para la determinación de radón se basa en la extracción de ^{222}Rn del agua mediante aceite mineral. En primer lugar se añaden 10 mL de aceite mineral en un vial de polietileno de baja difusión. A continuación, se toma una alícuota de 10 mL de la muestra del fondo del recipiente mediante una jeringa asegurándose que no se generen burbujas y se añaden al fondo del vial (debajo de la fase de aceite mineral) con la ayuda de una aguja hipodérmica. El vial se agita y se mide durante 100 minutos en un espectrómetro de centelleo líquido de muy bajo fondo.

III.2.2. Determinación simultanea de los índices de actividad alfa y beta total

La determinación de los índices de actividad alfa y beta total se basa en evaporar la muestra y disolver el residuo seco con agua acidificada con HCl a pH 1,5. El vial de medida se prepara mezclando una alícuota de 8 mL de la muestra tratada con 12 mL de Ultima Gold AB como cóctel de centelleo. La muestra así preparada se mide durante 400 minutos en un espectrómetro de centelleo líquido de muy bajo fondo Wallac Quantulus 1220 después de permanecer 2 horas en oscuridad para evitar fotoluminiscencia. La actividad de ^{226}Ra se puede estimar mediante el crecimiento de la actividad alfa observada en una segunda medida realizada por lo menos al cabo de 6 días de la primera [2].

III.2.3. Medidas por espectrometría gamma

La determinación de distintos emisores gamma naturales se realiza mediante espectrometría gamma de alta resolución. Las muestras se calcinan a 450 °C y se miden en una geometría adecuada. Cabe destacar que en el caso del musgo, éste se limpió para evitar, en la medida de lo posible, la contaminación de la muestra con el suelo que contenía. Los radionucleidos determinados son; ^{234}Th, ^{210}Pb, ^{226}Ra (via ^{214}Bi y ^{214}Po), ^{228}Th, ^{228}Ra (via ^{228}Ac) y ^{40}K.

III.2.4. Determinación de isotopos de uranio mediante espectrometría alfa

La determinación de uranio mediante espectrometría alfa, tanto en suelos como en aguas, se ha realizado mediante el procedimiento acreditado por el laboratorio. Antes de empezar cualquier tratamiento se añade trazador de ^{232}U para determinar la recuperación del ensayo. Para los suelos y sedimentos, se realiza una digestión total mediante HNO_3, HF y H_2O_2 y a continuación se evapora a sequedad. En el caso de muestras de agua, directamente se procede a la evaporación a sequedad. A partir de este punto los procedimientos para suelos y aguas son equivalentes. En ambos casos se disuelve la muestra con la cantidad necesaria de $Al(NO_3)_3$ con HNO_3 3 mol L^{-1}. Para conseguir las condiciones necesarias para la extracción se añade, sulfamato de hierro y ácido ascórbico, éste último para reducir el Fe^{3+} a Fe^{2+}. Este paso es especialmente delicado en estas muestras debido al alto contenido en hierro que presentan. Para la separación de uranio se utilizan resinas de extracción UTEVA, específica para uranio y actínidos tetravalentes. Se eliminan los interferentes y se eluye el uranio mediante HCl 0,1 mol L^{-1}. A continuación, se coprecipita la fracción del uranio con fluoruro de lantano y se procede a la microfiltración en un filtro de membrana, el cual se adhiere a un soporte metálico para su posterior medida en un detector de barrera de superficie.

IV. Resultados y discusión

IV.1. Análisis de las aguas

En la tabla 1 se muestran las actividades alfa total, beta total, de ^{222}Ra y de los isotopos naturales de uranio para las muestras de agua de las distintas balsas en el periodo de 2016 a 2017. Se puede observar que los índices de actividad alfa y beta total son elevados en los distintos muestreos realizados en la balsa 5, observándose una clara diferencia entre la superficie y el fondo de la balsa. Tal y como era de esperar, el ^{222}Rn solo se determina en profundidad en la balsa 5, encontrándose valores entre 2 y 3,5 Bq kg^{-1}. Esto se debe a que el radón proviene de la desintegración del ^{226}Ra del lecho de la balsa y en superficie difunde al aire. Se cuantifico también radón en la balsa 4. Se puede observar que la mayor contribución al índice de actividad alfa total se debe a los isotopos de uranio, dejando lo que confirma que el ^{226}Ra no se encuentra en disolución en el agua, sino en los sedimentos del lecho de la balsa.

Comprobando la pluviometría de los meses previos a los distintos muestreos se pudo confirmar que, las actividades alfa y beta total, así como el uranio total tienen una gran dependencia de esta, observándose un efecto dilución en meses más lluviosos cuando la balsa 5 contiene un mayor volumen de agua.

Tabla 2: pH y actividades de los distintos radionucleidos analizados en las muestras de agua.

Código	pH	α total *(Bq kg^{-1})*	β total *(Bq kg^{-1})*	^{222}Rn *(Bq kg^{-1})*	^{234}U *(Bq kg^{-1})*	^{235}U *(Bq kg^{-1})*	^{238}U *(Bq kg^{-1})*
B5S-1	5,2	7,6 ± 1,6	8,8 ± 2,7	< 0,8	-	-	-
B5P-1	5,0	14,3 ± 2,8	15,7 ± 4,3	3,5 ± 0,7	7,6 ± 0,2	0,27 ± 0,02	6,3 ± 0,1
B5S-2	3,2	1,8 ± 0,4	2,2 ± 0,6	< 0,8	-	-	-
B5P-2	2,8	15,1 ± 2,8	16 ± 4	2,0 ± 0,4	6,0 ± 0,2	0,20 ± 0,02	4,9 ± 0,2
B5S-3	3,0	1,7 ± 0,4	2,3 ± 0,6	< 0,8	-	-	-
B5P-3	2,7	10,6 ± 2,3	11 ± 4	3,0 ± 0,5	5,3 ± 0,3	0,09 ± 0,02	4,3 ± 0,3
B3P-3	8,8	< 0,14	< 0,54	< 0,8	-	-	-
B4P-3	4,8	0,2 ± 0,1	< 0,54	0,6 ± 0,2	-	-	-
B7P-3	5,7	< 0,14	< 0,54	< 0,8	-	-	-

Con los resultados de los análisis de los isotopos e uranio se calculó la relación ^{234}U/^{238}U encontrándose para todas las muestras un valor de 1,22 ± 0,02. Este valor es consistente con lo referido en la bibliografía para este tipo de muestras.

IV.2. Análisis de los suelos y sedimentos

En la Tabla 3 se presentan los resultados de la determinación por espectrometría gamma de alta resolución para las muestras de suelos, sedimentos, rocas y musgo.

Las actividades de ^{234}Th tienen un amplio rango (entre 18 y 726 Bq kg^{-1}) lo que se debe a la diferente naturaleza de las muestras. Con respecto a ^{210}Pb la mayoría de las muestras contienen entre 100 y 200 Bq kg^{-1} y se destacan tan solo la arcilla de la balsa 8 (ArB8-3) con 518 Bq kg^{-1} y el musgo con 1576 Bq kg^{-1}. Con respecto a la arcilla de la balsa 8, la actividad de ^{210}Pb se explica con la actividad de ^{226}Ra, puesto que ambos radionucleidos se encuentran prácticamente en equilibrio secular. Con respecto al musgo, la elevada actividad de ^{210}Pb solo se puede explicar por la bioacomulación que este elemento presenta en organismos briofitos como los musgos.

Se observa también en la Tabla 3, que para todas las muestra, la actividad de ^{228}Ra es menor que la de ^{226}Ra, observándose para la mayoría de las muestra una actividad de ^{226}Ra 5 veces superior a la de ^{228}Ra. Finalmente las actividades de ^{40}K se encuentran en el intervalo entre 150 y 1250 Bq kg^{-1}

Los resultados obtenidos para el musgo y el sedimento en el que crecía se detallan en el siguiente apartado.

Tabla 3: Actividades ^{234}Th, ^{210}Pb, ^{226}Ra, ^{228}Ra y ^{40}K en las muestras de suelos, sedimentos, rocas y musgo.

Código	^{234}Th (*Bq kg^{-1}*)	^{210}Pb (*Bq kg^{-1}*)	^{226}Ra (*Bq kg^{-1}*)	^{228}Ra (*Bq kg^{-1}*)	^{40}K (*Bq kg^{-1}*)
SB6S-1	559 ± 9	271 ± 9	76,6 ± 2,0	71,8 ± 2,5	644 ± 14
SMP-1	94 ± 5	131 ± 6	162,7 ± 2,0	42,3 ± 1,7	832 ± 11
SMS-1	117 ± 5	105 ± 6	161,2 ± 2,1	37,7 ± 1,7	571 ± 10
PB5-2	158 ± 6	173 ± 7	162,8 ± 2,1	42,3 ± 1,8	797 ± 12
SZ2-2	18 ± 4	46 ± 5	43,6 ± 1,4	15,1 ± 1,5	265 ± 10
ArB8-3	145 ± 9	518 ± 11	548 ± 4	94,8 ± 2,8	987 ± 15
MoB5-3	392 ± 32	1576 ± 44	69 ± 10	48 ± 13	661 ± 80
SMoB5-3	726 ± 10	201 ± 10	59,2 ± 2,1	59,8 ± 2,7	270 ± 13
SB4-3	65 ± 7	139 ± 8	74,6 ± 1,6	65,2 ± 2,0	1246 ± 13
SB5-3	76 ± 5	73 ± 6	63,6 ± 1,7	38,6 ± 1,9	166 ± 10
EfB45-3	67 ± 4	23 ± 5	21,1 ± 1,2	22,9 ± 1,5	157 ± 8

Con respecto a la actividad de uranio natural, así como la relación isotópica ^{234}U/^{238}U, se realizaron distintas tomas de muestra alejándose de la mina y los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 4. Como puede observarse, al alejarse de la mina tanto la actividad de uranio como la relación ^{234}U/^{238}U disminuyen.

Tabla 4: Actividades de los isotopos de uranio y relación isotópica ^{234}U/^{238}U para las muestras de sedimentos a diferentes distancias de la salida de la galería.

Código	^{234}U (*Bq kg^{-1}*)	^{235}U (*Bq kg^{-1}*)	^{238}U (*Bq kg^{-1}*)	Relación ^{234}U/^{238}U
SB5-4	86 ± 2	3,6 ± 0,4	70 ± 2	1,22
SR1-4	48 ± 1	1,7 ± 0,2	38 ± 1	1,26
SR2-4	142 ± 6	5,4 ± 0,6	132 ± 5	1,08
SR3-4	128 ± 3	6,1 ± 0,4	133 ± 3	0,96

La disminución de la actividad de uranio al alejarse de la mina se explica por la disminución del carácter ácido de los efluentes, que favorece la lixiviación de uranio cerca del emplazamiento donde se produce el drenaje ácido, pero que pierde esta capacidad al alejarse de él.

La disminución en la relación isotópica ^{234}U/^{238}U se puede justificar considerando la distinta movilidad entre el uranio y el torio. Mientras que el uranio, en las condiciones estudiadas se encuentra en gran parte disuelto en los efluentes, el torio presenta una mayor insolubilidad. Por este motivo, y considerando que en la cadena de desintegración ^{238}U decae en ^{234}Th que termina por decaer en ^{234}U, los sedimentos cercanos a la mina donde la lixiviación es mayor, se empobrecen en ^{238}U, mientras que al alejarse de la mina y de las condiciones ácidas que favorecen la lixiviación, la relación ^{234}U/^{238}U disminuye acercándose a 1.

IV.3. Migración de los radionucleidos del sedimento al musgo

Observando los resultados que se muestran en la Tabla 3 se pueden comparar los valores de actividad de los distintos radionucleidos para el musgo (MoB5) y el sedimento en el que crece (SMo-B5). Primeramente hay que mencionar que el musgo contiene algo más del doble de ^{40}K que el sedimento puesto que es más rico en potasio. Se puede observar también, que los valores de ^{226}Ra y ^{228}Ra son muy parecidos para ambas muestras, alrededor de los 60 Bq kg^{-1} para ambas muestras y ambos radionucleidos. En lo que hace referencia al ^{234}Th, más insoluble en agua pese a las condiciones de pH del entorno estudiado, permanece más ligado al suelo de modo que la actividad específica en el suelo es aproximadamente dos veces la encontrada en el musgo. Finalmente, para ^{210}Pb se observa el comportamiento inverso, ya que la actividad de plomo determinada en el musgo es unas 8 veces superior al que contiene el sedimento en el que crece.

V. Conclusiones

Se ha caracterizado radiológicamente el emplazamiento de la *Pedrera dels Ocells*, afectado por drenaje ácido de mina. Para ello se han determinado los índices de actividad alfa y beta total, así como ^{222}Rn y los isotopos de uranio en las aguas. Con respecto a sedimentos eflorescencias y rocas de la mina, éstos se han caracterizado mediante espectrometría gamma. Además he han medido ^{234}U, ^{235}U y ^{238}U en suelos. Tal como se esperaba por la disposición de la escombrera de la mina, la balsa 5 es en la que se acumula la mayor actividad de radionucleidos, y se puede determinar ^{222}Rn en el fondo de la misma.

Mientras que en las muestras de agua la relación $^{238}U/^{234}U$ se mantiene constante en los distintos muestreos, en los sedimentos esta relación disminuye al alejarse de la mina. Este hecho se justifica con la distinta movilidad del ^{234}Th (descendiente de ^{238}U y que acaba por decaer en el ^{234}U).

VI. Agradecimientos

Los autores quieren agradecer a Dr. Francesc Centellas, la amabilidad y el rigor científico al descubrirnos el emplazamiento y acompañarnos en los muestreos.

VII. Referencias

[1] Centellas, F., Inglès, M., Rosell, L., Cruañas, R., Brillas, E., Cruells, M., Gimenez, X. (2009) Capitulo 9: L'indret de Santa Creu d'Olorda. En: Química i medi. Itinerari ambiental de Castellciuró a Santa Creu d'Olorda. Publicacions i edicions de la Univeristat de Barcelona.

[2] Fons, J., Zapata-García, D., Tent J., Llauradó, M. (2013) Simultaneous determination of gross alpha, gross beta and ^{226}Ra in natural water by liquid scintillation counting. Journal of Environmental Radioactivity. 125, 56-60.

Evaluación de la migración vertical de radionucleidos desde las balsas de fosfoyeso de Huelva hacia la marisma que las sustenta.

José Luis Guerrero Márquez

Departamento de Ciencias Integradas, Universidad de Huelva, 21071 Huelva, España. Email: joseluis.guerrero@dfa.es

Palabras clave: fosfoyeso, radionucleidos naturales, marisma

I. Resumen

La actividad industrial llevada a cabo durante más de 40 años por varias plantas de producción de ácido fosfórico situadas en la ciudad de Huelva ha generado como subproducto del proceso unas 10^7 toneladas de FY que se han almacenado formando balsas en las marismas del río Tinto, a escasos 400 m de la ciudad y sin ningún tipo de aislamiento frente a los agentes externos. El fosfoyeso tiene altas concentraciones de radionucleidos de la serie del ^{238}U, y se considera un residuo NORM, pudiendo generar un impacto radiactivo sobre el entorno. En este trabajo se han realizado sondeos en 7 puntos de las balsas y se ha determinado la concentración de actividad de los principales radionucleidos naturales de larga vida, para conocer su posible migración en la columna sedimentaria, siendo la primera vez que se realiza un trabajo de este tipo en las balsas de Huelva. Los datos revelan que el impacto radiactivo de las balsas sobre estos sedimentos es bastante escasa, afectando principalmente a la capa en contacto directo con el fosfoyeso, y disminuyendo los valores de actividad de forma importante con la profundidad de manera que se alcanzan en general valores naturales dentro del primer medio metro.

II. Introducción

En el estuario de los ríos Tinto y Odiel se localiza un gran complejo industrial químico que incluye, entre otras, cinco plantas de producción de ácido fosfórico, que estuvieron operativas desde 1968 hasta 2010. El proceso de producción de ácido fosfórico por la vía húmeda se basa en el ataque de la roca fosfática con ácido sulfúrico, generando un residuo sólido blanco denominado fosfoyeso (en adelante FY), mayoritariamente formado por sulfato cálcico dihidratado y trazas de diversas sustancias.

El procedimiento se puede resumir de forma general como se muestra en la Ecuación (1):

$$Ca_5(PO_4)_3F + 5H_2SO_4 + 10H_2O \rightarrow 3H_3PO_4 + 5CaSO_4 \cdot 2H_2O + HF \qquad (1)$$

Durante los años de actividad de las factorías de Huelva se han generado unos 100 millones de toneladas de FY, que se ha almacenado formando balsas directamente

sobre las marismas de la margen derecha del río Tinto, con una extensión aproximada de 1000 ha y a menos de 1 km del casco urbano de la ciudad (Figura 1). Cabe destacar que hasta 1997, cuando cambió la política de gestión siguiendo el convenio OSPAR [1,2], en torno al 20% del FY era directamente liberado al estuario del río Odiel.

La industria de fertilizantes fosfatados está clasificada como NORM ("Naturally Occurring Radioactive Material"), según la normativa española [3], por lo que puede generar un potencial impacto radiactivo y radiológico sobre las personas y el medio ambiente. La roca fosfática utilizada en Huelva contenía concentraciones de ^{238}U y descendientes en torno a $1.5 \cdot 10^{3}$ Bq kg^{-1}, la cual es unas 50 veces superior a un suelo típico del entorno donde se ubican estos depósitos de FY [4, 5]. Además, el ácido fosfórico residual atrapado en los espacios entre partículas de FY explica la naturaleza ácida y el alto potencial de liberación de contaminantes bajo condiciones de lixiviación de este residuo.

Se han realizado diversos estudios en los cuales se han analizado la concentración de radionucleidos tanto en el propio fosfoyeso como en sedimentos superficiales [6, 7, 8, 9], pero en ninguno de ellos se ha estudiado la posible migración en profundidad de estos radionucleidos hacia los sedimentos de marisma situados directamente bajo las balsas. Teniendo en cuenta lo anterior, el objetivo de este trabajo es cuantificar la potencial migración vertical de radionucleidos naturales de larga vida hacia los materiales sobre los que se asientan las balsas de yeso para poder estimar la posible migración de estos radionucleidos desde el fosfoyeso hacia los sedimentos de marisma.

III. Área de estudio

En la actualidad se diferencian cuatro zonas dentro del área estudio. Las zonas 1 (situada más al sur), y la zona 4 (situada más al norte) las cuales ocupan aproximadamente 750 ha se consideran ya restauradas y ninguna de ellas presenta aguas de proceso, habiendo quedado por tanto fuera del objeto de estudio de este trabajo. En las zonas 2 y 3 (aprox. 450 ha) el FY se encuentra directamente expuesto a los agentes externos, y presenta balsas superficiales con agua de proceso (Figura 1)

La zona 2 (25 Mt; 240 ha y hasta 30 m de altura) fue el último área que estuvo activa, donde el FY fue depositado antes de 1997, con el nuevo plan de gestión, hasta que la producción terminó en 2010. Existen balsas con aguas de proceso en su superficie, la cuales están rodeadas por una red de canales perimetrales con el objetivo de recoger los lixiviados del apilamiento. Por su parte, la zona 3 (15 Mt; 200 ha y 8-12 m de altura) es un sector donde se almacenó el FY hasta 1998, y permanece totalmente sin restaurar. Desde entonces, esta zona ha sufrido meteorización y no se han llevado a cabo medidas preventivas, siendo el sector más degradado.

Figura 1: Área de estudio y localización de los puntos donde se realizan los sondeos.

IV. Materiales y métodos

Se recogieron columnas sedimentarias en siete localizaciones, tres en la zona 2 y cuatro en la zona 3, con recuperación de testigo continuo que posteriormente se entubaron como piezómetros (Figura 1). Los sondeos tienen una profundidad total en torno a 15 m con objeto de reconocer la secuencia de materiales de marisma bajo el FY.

Se tomaron un total de 110 muestras de 5 cm de longitud, 28 muestras de FY y 82 de sedimento (Tabla 1). Estas muestras fueron tomadas a diferentes profundidades, centrándonos en el entorno de la zona de contacto "yeso – sedimento de marisma", para estudiar la posible contaminación en profundidad de los sedimentos debido a lixiviados de las balsas.

Testigo	Zona	X UTM (ED 50)	Y UTM (ED 50)	Prof. total	Total sed.	Total FY.
1	2	685626	4124519	15	12	4
2	2	684658	4123504	15	15	2
3	2	684582	4125182	16	12	3
4	3	686383	4126496	15.8	15	3
5	3	686073	4125357	18	16	5
6	3	686227	4125069	14	20	5
7	3	685215	4125979	13.2	20	6

Tabla 1. Localización de los testigos, profundidad total de los mismos y muestras tomadas en cada uno.

De las muestras tomadas se presentan en este trabajo los valores de los parámetros fisicoquímicos (pH y CE), y la concentración de los principales radionucleidos naturales. Para el análisis del pH y la CE las muestras fueron previamente secadas al aire, y posteriormente, la fracción fina (< 2 mm) fue separada de las gravas. En esta fracción fina de determino el pH y la CE mezclándolo con agua en proporción 1:2 (muestra:agua). El análisis de los radionucleidos más relevantes (^{238}U, ^{234}U, ^{228}Th, ^{230}Th, ^{234}Th, ^{228}Ra, ^{226}Ra, ^{210}Po. ^{210}Pb, ^{40}K), se realizó mediante las técnicas radiométricas de espectrometría alfa y gamma.

V. Resultados y discusión

V.1. Parámetros fisicoquímicos

Un resumen estadístico de los valores de pH y CE obtenidos para las diferentes muestras de FY y sedimentos en los sondeos efectuados se muestra en la Tabla 2. Se determinó el pH en 20 de las muestras de FY, las cuales presentan un valor medio de 2.9 ± 0.2 muy similar a la mediana, con un intervalo entre 2.24 y 4.43 y un bajo CV (25 %). Estos valores demuestran la acidez que presenta el FY la cual está influenciada por los restos de ácido fosfórico que aún queda almacenado entre sus partículas tras el proceso industrial. En cuanto a la CE de estas muestras, se observa un valor medio de 10.4 ± 1.2 $mS \cdot cm^{-1}$, prácticamente igual a la mediana, oscilando entre 1.1 y 17.6 $mS \cdot cm^{-1}$. El CV es más alto en este caso y cercano al 50 % indicando una mayor dispersión de valores.

	FY		**Sedimento**	
	pH	**CE ($mS \cdot cm^{-1}$)**	**pH**	**CE ($mS \cdot cm^{-1}$)**
N	20	20	47	47
Media	2.88	10.4	7.10	19.0
Min.	2.25	1.10	4.02	6.50
Mediana	2.54	10.6	7.38	18.4
Max.	4.73	17.6	8.26	33.4
DEM	0.16	1.15	0.16	0.92
CV (%)	25.4	49.6	15.1	33.2

Tabla 2. Resumen estadístico de los valores de pH y CE en las muestras de fosfoyeso y sedimento. DEM: Desviación estándar de la media. CV: Coeficiente de variación.

Por su parte, las 40 muestras de sedimento analizadas muestran valores de pH prácticamente neutros, con una valor de la media de 7.1 ± 0.2 $mS \cdot cm^{-1}$, muy similar al de la mediana. Nos encontramos con valores que oscilan entre 4.02 y 8.26 $mS \cdot cm^{-1}$. Esta mayor acidez en algunas de las muestras está claramente relacionado con la influencia del FY en los primeros cm del contacto como describiremos a continuación. Respecto a la CE, las muestras presentan un valor medio de 19 ± 1 $mS \cdot cm^{-1}$, de nuevo similar al de la mediana y con un valor mínimo de 6.5 $mS \cdot cm^{-1}$ y un máximo que alcanza los 33.4 $mS \cdot cm^{-1}$. Se observa

como las muestras de sedimento presentan una salinidad mayor a la del FY debido a que son sedimentos de marisma.

En la Figura 2 se presentan los perfiles verticales de pH y CE para cada uno de los 7 sondeos realizados. Aunque el contacto entre el FY y el sedimento de marisma se encuentra a diferentes profundidades en función del espesor de FY depositado, se han representado los valores considerando este contacto como el valor de profundidad "0", y siendo negativo por tanto para las muestras de FY y positivo los valores de profundidad del sedimento. Esto nos permite observar con mayor claridad la evolución de estos parámetros bajo el contacto en los diferentes sondeos. Se observa muy claramente como el pH aumenta su valor desde en torno a 3 hasta aproximadamente 7, y la influencia de la acidez del FY en los primeros 50 cm de columna sedimentaria, en la cual se obtienen valores medios entre estos dos extremos, ya sea por lixiviación o por una mezcla mecánica directa.

En cuanto a la CE se observa una mayor dispersión de valores tanto en el FY como especialmente en las muestras de sedimento, la cuales se deben a las diferentes condiciones en la cual tuvo lugar la deposición de estos materiales, y que es muy heterogénea en el ambiente estuarino el cual es objeto de estudio, siendo claramente mayores en el sedimento de marisma que en las muestras de FY.

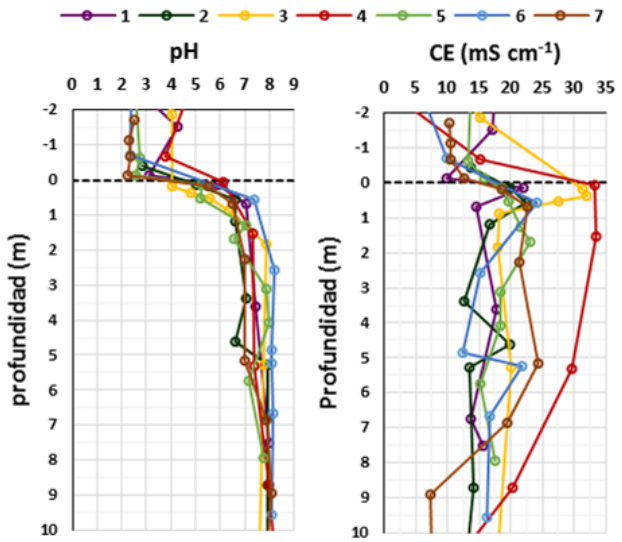


Figura 2: Variación en profundidad de los valores de pH y CE.

V.2. Radionucleidos naturales

Para estudiar la posible migración de radionucleidos desde las balsas de FY hacia el sedimento se han representado mediante histogramas de barras los valores medios de concentración de actividad de los radionucleidos naturales de larga vida de mayor interés en las muestras analizadas de FY y sedimento, agrupadas estas últimas en función de su distancia al contacto (Figura 3).

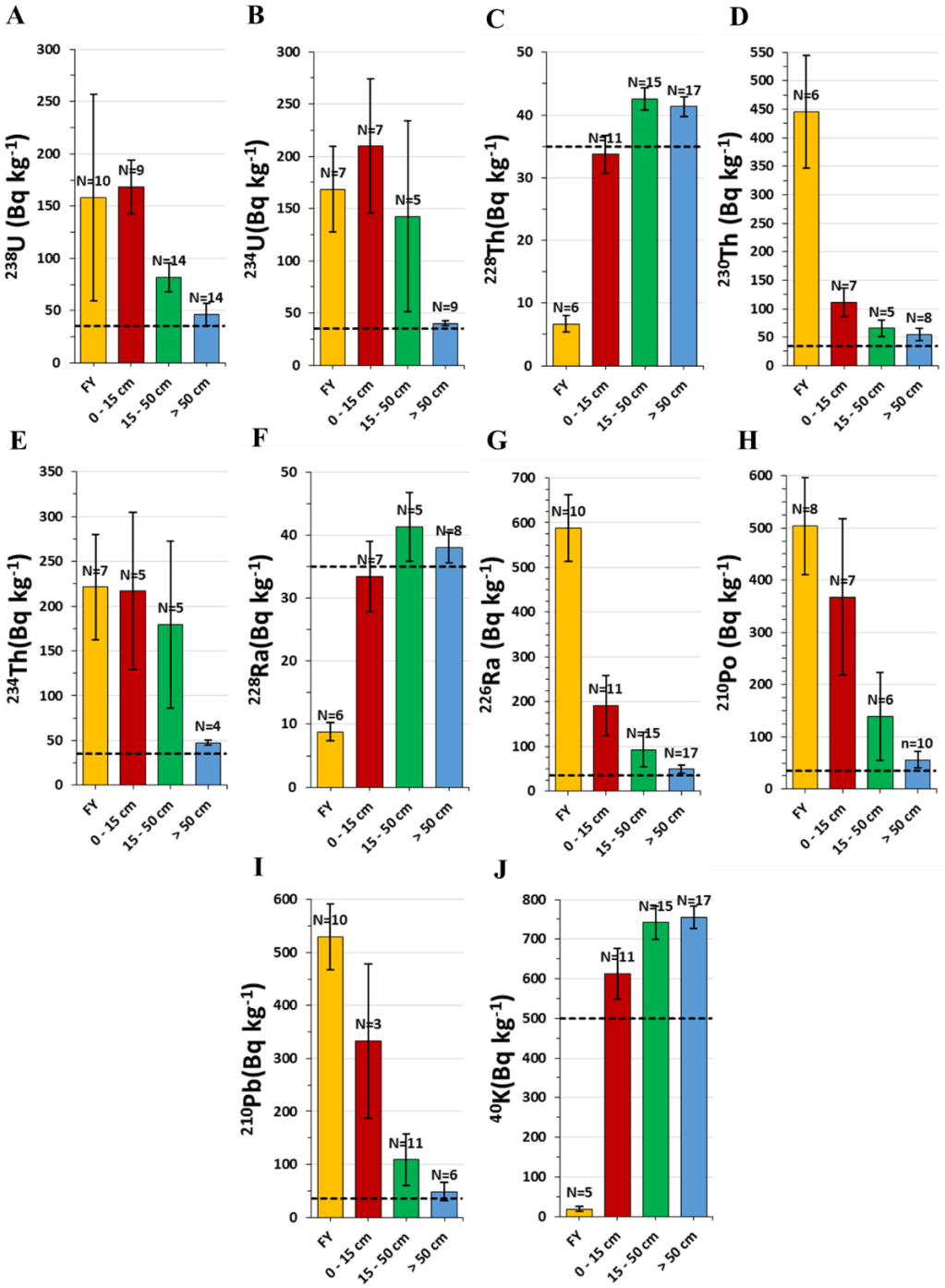


Figura 3: Variación en profundidad de los valores de pH y CE. Las barras de error representan la desviación estándar de la media (DEM).

Se han agrupado en primer lugar las muestras situadas en los primeros 15 cm bajo el contacto siendo éstas las que presentan una mayor probabilidad de contaminación por la influencia radiactiva de las balsas, las muestras situadas entre 15 y 50 cm bajo el contacto y por último el resto de muestras situadas a mayor profundidad. La línea horizontal de trazos representa el valor medio de

concentración de actividad de un sedimento no contaminado que es de 35 $Bq \cdot kg^{-1}$ y con un rango entre 5 y 100 $Bq \cdot kg^{-1}$, a excepción del ^{40}K con una media de 500 $Bq \cdot kg^{-1}$ y entre 100 y 1500 $Bq \cdot kg^{-1}$.

En cuanto a los isótopos de U analizados (Figura 3A y 3B), el FY presenta una concentración medía de ^{238}U y ^{234}U de 158 ± 30 $Bq \cdot kg^{-1}$ y 169 ± 41 $Bq \cdot kg^{-1}$ respectivamente, siendo estos valores similares a los obtenidos en estudios previos [6]. Se observa como existe un enriquecimiento en cuanto a la concentración de estos radionucleidos en los primeros 15 cm bajo el contacto, bajando rápidamente la concentración de actividad en las capas inferiores. En los primeros 15 cm estos valores ascienden hasta los 168 ± 49 $Bq \cdot kg^{-1}$ y 210 ± 64 $Bq \cdot kg^{-1}$. Este enriquecimiento está claramente relacionado con la elevada movilidad del U. Las muestras situadas bajo esta profundidad disminuyen drásticamente su concentración de actividad, con valores dentro del rango natural, a excepción de la concentración de actividad de ^{234}U en una muestra situada entre 15 y 20 cm bajo el contacto con una concentración en torno a 500 $Bq \cdot kg^{-1}$ localizada en el punto 3 que hace que el valor medio sea mucho más elevado de los esperado, estando el resto por debajo de 80 $Bq \cdot kg^{-1}$.

Respecto a los isótopos de Th se presentan los valores medios de concentración de actividad de ^{228}Th, ^{230}Th y ^{234}Th (Figura 3C, 3D, 3E). Se observa por un lado la baja concentración de ^{228}Th en el FY, en general por debajo de 10 $Bq \cdot kg^{-1}$, estando bajo el límite de detección en algunos casos ya que pertenece a la serie radiactiva del ^{232}Th la cual es muy escasa en el FY. En los primeros 15 cm este radionucleido presenta una concentración de actividad marcadamente inferior con un valor medio de 34 ± 3 $Bq \cdot kg^{-1}$, respecto a las muestras inferiores 43 ± 2 $Bq \cdot kg^{-1}$ (15 – 50 cm) y 41 ± 2 $Bq \cdot kg^{-1}$ (> 50 cm), lo cual es un dato de gran interés ya que indica que en estos primeros cm bajo el contacto existe una mezcla mecánica entre el FY y el sedimento de marisma que hace disminuir la concentración de este isótopo en las primeras capas respecto al fondo natural del sedimento. Este hecho hace pensar que esta mezcla es la principal causa de la mayor concentración de actividad para los diferentes radionucleidos en las muestras cercanas al contacto.

En cuanto al ^{230}Th nos encontramos una drástica disminución de su concentración de actividad desde el FY (media = 446 ± 99 $Bq \cdot kg^{-1}$) con respecto a las capas inferiores las cuales presentan valores naturales (por debajo de 100 $Bq \cdot kg^{-1}$) mientras que el ^{234}Th presenta un valor medio en el FY de 221 ± 58 $Bq \cdot kg^{-1}$, y disminuye de una forma menor con la profundidad, aunque cabe destacar que existe una gran dispersión de valores, presentando la mayoría valores naturales, estando el valor medio afectado por la existencia de determinadas muestras con mayores concentraciones, siendo el caso de las tomadas en el punto 3. Pese a ello, las muestras más profundas si presentan valores claramente más bajos en torno a 50 $Bq \cdot kg^{-1}$.

Un caso similar al del Th nos encontramos con los isótopos de Ra. Por una parte observamos como el ^{228}Ra (Figura 3F), el cual pertenece a la serie del ^{232}Th, presenta una baja concentración en el FY (por debajo de 10 $Bq \cdot kg^{-1}$) con valores

bajo el límite de detección en ocasiones, y una concentración inferior en los primeros 15 cm (media = 33 ± 6 $Bq \cdot kg^{-1}$.) respecto a las capas inferiores las cuales muestran valores en torno a 40 $Bq \cdot kg^{-1}$, apoyando de nuevo el hecho de que existe una mezcla mecánica en estas primeras capas. Por su parte, el ^{226}Ra (Figura 3G), el cual es el radionucleido con mayor concentración de actividad en el FY presentando una concentración de actividad media para estas muestras de 588 ± 75 $Bq \cdot kg^{-1}$ similar al obtenido en otros estudios [6, 7] y disminuye rápidamente su concentración de actividad, presentando valores en torno a 200 $Bq \cdot kg^{-1}$ en las muestras situadas en los primeros 15 cm bajo el contacto. En las capas inferiores nos encontramos con valores dentro del rango natural, en torno a 100 $Bq \cdot kg^{-1}$ entre 15 y 50 cm y alrededor de 50 $Bq \cdot kg^{-1}$ en las muestras inferiores.

Respecto al ^{210}Po y ^{210}Pb (Figuras 3H, 3I), presentan como cabe esperar un comportamiento bastante parecido en el perfil sedimentario, dado su similar comportamiento geoquímico. El ^{210}Pb muestra un valor medio en las muestras de FY de 530 ± 62 $Bq \cdot kg^{-1}$ mientras que la concentración de actividad de ^{210}Po es de 504 ± 93 $Bq \cdot kg^{-1}$, semejante a los medidos en trabajos previos [6, 7]. En los primeros 15 cm estos valores bajan hasta alcanzar un valor medio de concentración de actividad para ambos radionucleidos en torno a 350 $Bq \cdot kg^{-1}$. Entre los 15 y 50 cm bajo el contacto la concentración de actividad disminuye hasta valores naturales con un valor medio en torno a 100 $Bq \cdot kg^{-1}$ en ambos casos, mientras que bajo los 50 cm de profundidad los valores medios disminuyen aún más y se sitúan alrededor de los 50 $Bq \cdot kg^{-1}$.

Por último el ^{40}K (Figura 3J), el cual está bajo el límite de detección en la mayoría de muestras de FY, con valores en todos los casos por debajo de 40 $Bq \cdot kg^{-1}$, sirve de nuevo para confirmar la existencia de una mezcla mecánica en las primeras capas de sedimento. Mientras que en las muestras tomadas en capas inferiores la concentración de actividad media de ^{40}K está en torno a 750 $Bq \cdot kg^{-1}$, en los primeros 15 cm este valor se sitúa en torno 600 $Bq \cdot kg^{-1}$. Esta disminución está claramente relacionada con la mezcla existente en estos primeros cm entre el FY y los sedimentos, y por tanto confirma la teoría de una contaminación por mezcla mecánica que afecta casi exclusivamente a los primeros cm de columna sedimentaria, mientras que no se observa una influencia destacable de posibles lixiviados en profundidad.

VI. Conclusiones

En primer lugar, indicar que las concentraciones de radionucleidos naturales (^{238}U, ^{234}U, ^{228}Th, ^{230}Th, ^{234}Th, ^{228}Ra, ^{226}Ra, ^{210}Po. ^{210}Pb, ^{40}K) medidas en la columna de fosfoyeso son variables y similares a las encontradas en trabajos previos. En cuanto a los parámetros físicoquímicos, el fosfoyeso presentó un valor medio de pH de 2.9 ± 0.2 mientras que en las muestras de sedimento el valor medio fue de 7.10 ± 0.2, y se observó una influencia en los primeros 50 cm bajo el contacto con muestras sedimentarias que presentaron valores de pH intermedios. Por su parte la CE presenta un valor medio en torno a 10 $mS \cdot cm^{-1}$ siendo este

valor prácticamente el doble en el sedimento, y con una gran variación a lo largo del perfil dada la heterogeneidad y complejidad del sistema estuarino en el cual se han depositado estos sedimentos.

Los niveles de radionucleidos medidos en las muestras de sedimento, indican que la contaminación afecta principalmente a las capas superiores en contacto directo con el fosfoyeso (primeros 15 cm), destacando especialmente los isótopos de U con valores superiores al del propio fosfoyeso debido a la mayor movilidad de este elemento. Respecto al resto de muestras, se observa una importante disminución en los primeros 50 cm de columna sedimentaria situándose los valores dentro del rango natural para la mayoría de muestras analizadas. Se demuestra que la contaminación radiactiva que afecta a las primeras capas en contacto directo con el fosfoyeso está relacionada con un proceso de mezcla mecánica, no teniendo mayor relevancia la posible existencia de lixiviados profundos. Por tanto, y a modo de conclusión general, se puede afirmar que el impacto radiactivo de las balsas sobre el sustrato de marisma es muy limitado.

VII. Agradecimientos

Este trabajo ha sido parcialmente financiado por el proyecto CTM2015-68628-R (MINECO). El autor del trabajo agradece al Ministerio de Educación, Cultura y Deporte la beca FPU15/00646.

VIII. Referencias

[1] OSPAR. Discharges of Radioactive Substances Into the Maritime Area by Nonnuclear Industry. Radioactive Substances Series. Publication No. 161. OSPAR Commission, London. 2002.

[2] OSPAR. PARCOM Recommendation 91/4 on Radioactive Discharges: Spanish Implementation Report. Radioactive Substances Series. Publication No. 342. OSPAR Commission, London. 2007.

[3] Real Decreto 783/2001 de Protección Sanitaria contra las Radiaciones Ionizantes.

[4] J.P. Bolívar, R. García-Tenorio, M. García-León. On the fractionation of natural radioactivity in the production of phosphoric acid by the wet acid method. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry 1996; 214: 77-88.

[5] J.P. Bolívar, J.E. Martín, R. García-Tenorio, J.P. Pérez-Moreno, J.L. Mas. Behaviour and fluxes of natural radionuclides in the production process of a phosphoric acid plant. Applied radiation and isotopes 2009; 67: 345-356.

[6] J. P. Bolivar, R. García-Tenorio, J.L. Mas. Radioactivity of phosphogypsum in the south-west of Spain. Radiation Protection Dosimetry 1998 76(3):185–189.

[7] M. Villa, F. Mosqueda, S. Hurtado, J. Mantero, G. Manjón, R. Periañez, F. Vaca, R. García-Tenorio. Contamination and restoration of an estuary affected by phosphogypsum releases. Science of the Total Environment 2009; 408: 69–77.

[8] C. Dueñas, M.C. Fernández, S. Cañete, M. Pérez. Radiological impacts of natural radioactivity from phosphogypsum piles in Huelva (Spain). Radiation Measurements 2010; 45: 242–246.

[9] A. Hierro, J.P. Bolivar, F. Vaca, J. Borrego. Behavior of natural radionuclides in surficial sediments from an estuary impacted by acid mine discharge and industrial effluents in Southwest Spain. Journal of Environmental Radioactivity 2012; 110: 13-23.

Uso de drones para la identificación y cuantificación de fuentes radioactivas

Juan Antonio Baeza Miralles

Laboratorio de Radiactividad Ambiental de la Universidad de Extremadura, LARUEX, Facultad de Veterinaria, Avda de la Universidad s/n 10003 Cáceres

Las nuevas tecnologías facilitan la protección radiológica de los intervinientes en emergencias al poder situar a los detectores de radiación utilizados en estas situaciones en vehículos aéreos no tripulados, como son los drones, de forma que además de poder recibir la información radiológica detectada en tiempo cuasi-real, pueden sus operadores ubicarse a distancias absolutamente seguras desde la óptica de la protección radiológica.
No obstante, para su correcta implementación es necesario desarrollar y poner en operación diferentes tipos de equipos, técnicas, metodologías y paquetes informáticos, que no están disponibles comercialmente. A continuación, se presentan los primeros desarrollos realizados en este sentido.

Palabras clave: Drones, Emergencia radiológica, Equipamiento, Espectrometría gamma.

I. Introducción

Hay muchas situaciones planificadas o de emergencia en las que debe identificarse y caracterizarse fuentes radiactivas, cuyas actividades producen en su entorno altas dosis de radiación. Estas operaciones deben realizarse minimizando al máximo la exposición que recibe el personal técnico responsable de la misma. Los desarrollos tecnicos recientemente habidos, hacen viable hoy en día el llevar a cabo la localización, identificación y caracterización de una fuente radiactiva, con un riesgo de irradiación nulo para el personal implicado en la misma.

Una de las posibilidades consiste en situar en drones a los monitores de radiación y a la instrumentación complementaria precisa para llevar a cabo la localización, identificación y caracterización de la fuente radiactiva. Varias son las virtudes de este tipo de vehículos, frente a otros vehículos aéreos no tripulados, como la de mantener una posición fija en el espacio, su relativa sencillez técnica y su comparativamente bajo coste. Sin embargo, dicha solución no está exenta de limitaciones, siendo la relación del peso soportado por el dron, con respecto al tiempo total de vuelo, posiblemente la principal de todas ellas.

En este trabajo se revisan los diferentes elementos con los que debe dotarse a un dron, así como los desarrollos realizados hasta el momento, para satisfacer el objetivo inicialmente planteado: El desarrollar una herramienta que proporcione en tiempo cuasi real, a los centros de toma de decisión, la localización de la fuente radiactiva, la identificación de su contenido y la cuantificación de su actividad.

II. Descripción del equipamiento y del software

El uso de drones, para realizar con precisión la localización, identificación y caracterización de fuentes radiactivas, supone un doble desafío. Primero, se debe seleccionar cuidadosamente el equipamiento con el que dotarle. Este debe poseer al menos un sistema de detección, con las mejores características de eficiencia y capacidad de identificación posible, un sistema que permita las comunicaciones entre el dron y los centros que deben recibir la información y por un ordenador que gestione el anterior equipamiento. Todo ello tiene unos requerimientos de alimentación y supone un peso adicional que limita la capacidad de vuelo del dron. En segundo lugar, debe desarrollarse un software que al menos haga posible el funcionamiento eficiente de la precitada instrumentación.

A continuación, se describen los sistemas hasta ahora implementados, para el funcionamiento integral del sistema de monitoraje puesto a punto.

II.1. El sistema de monitoraje de las radiaciones

El dispositivo de detección debe ser capaz no solo de localizar la presencia de la fuente radiactiva, sino así mismo de identificarla y de cuantificar su contenido. Es por ello, que se ha seleccionado como monitor de radiaciones a instalar, un espectrómetro gamma con un detector de centelleo sólido. En dicha selección debe estar siempre muy presente los requerimientos de alimentación eléctrica y el peso que finalmente suponen, debiendo limitar al máximo ambos factores, ya que contribuyen reduciendo el tiempo de vuelo del dron. En el dron que disponemos en el LARUEX este tiempo es de unos 30 minutos sin carga, dependiendo de la temperatura, de la climatología durante el vuelo y de la destreza del piloto.

Hasta la fecha, se ha dotado el dron con tres diferentes detectores, todos alimentados a 5V vía USB, a través de sus respectivos analizadores multicanal, con las siguientes características:

1º) Un espectrómetro de centelleo sólido con un detector de CsI de 32.8 cm^3 (dimensiones: 2.5 x 2.5 x 5.1 cm) cuyas señales son recogidas por un SiPM y que posee integrado un analizador multicanal de 4096 canales **[1]**. Sus principales ventajas son su compacidad y su reducido peso, 300 gramos en total.

2º) Un espectrómetro de centelleo sólido con un detector de $LaBr_3$(Ce) de 43.3 cm^3 (dimensiones [ϕ x h]: 3.81 x 3.81 cm).Sus señales son recogidas por un tubo fotomultiplicador, que posee acoplado a un analizador multicanal de 1024 canales **[2]**. Su principal ventaja es su buena resolución energética, concretamente 2.9% para el fotopico del ^{137}Cs de 661.6 keV. Su masa incluida la del analizador multicanal es de 684 gramos.

3º) Un espectrómetro de centelleo sólido con un detector de NaI(Tl) de 355.8 cm^3 (dimensiones [ϕ x h]: 7.68 x 7.68 cm), cuyas señales son recogidas por un tubo fotomultiplicador acoplado a un analizador multicanal de 1024 canales **[3]**. Posee la mayor eficiencia de los tres detectores utilizados, pero por el contrario aporta el mayor peso que debe soportar el dron, en total 1978 gramos.

II.2. El sistema de comunicaciones

Uno de los aspectos fundamentales para garantizar el funcionamiento de la herramienta diseñada, es asegurar la comunicación en tiempo cuasi real entre el dron, su puesto de control y los centros responsables de la toma de decisión. Para ello, debe disponerse de dos sistemas de comunicaciones complementarios. Dependiendo de las características del entorno en donde se realice el vuelo, se elige el medio de comunicación más adecuado. Para reducir el peso que debe por ello soportar el dron, y por lo tanto, aumentar la duración del vuelo lo máximo posible, los dos métodos de comunicación no se instalan simultáneamente.

Por un lado, se realiza la comunicación mediante LTE 4G, que posibilita el envío de grandes cantidades de datos. Para utilizar esta vía se disponen de dos dispositivos diferentes. Uno mediante un USB 4G de 22 gramos de peso y el otro, mediante un Router WIFI portátil, que permite la conexión de varios equipos de forma simultánea a la WIFI generada en el Dron y con 119 gramos de masa. Con el sistema LTE 4G se puede intercambiar información, siempre que exista cobertura, sin importar la distancia existente entre el dron y su puesto de control.

Por otro lado, se dispone de una vía de comunicación mediante LORA. Esta precisa de un dispositivo especial de comunicaciones en el puesto de control y otro en el ordenador central del dron. Su principal limitación es la máxima distancia de alcance, que se ha verificado es de al menos 2000 metros. Por contra, funciona independientemente de que haya cobertura proporcionada por terceros.

II.3. El ordenador central

Para gestionar los instrumentos de medida se precisa instalar en el dron un ordenador central, para el que se ha optado por dos posibilidades, que responden a dos requisitos: el minimizar su peso y que la alimentación y el sistema operativo sea adecuado para los distintos programas propios o comerciales a ejecutar.

En la primera de las soluciones todo el sistema puede ser gobernado por un computador de placa reducida, Raspberry Pi 3, cuyo peso es de 80 gramos y que puede ser alimentado a 5 V y 1 A, para lo que se usa una batería externa, de 50 a 400 gramos de masa, dependiendo de la autonomía deseada. Su sistema operativo es Linux, por lo que para usar con él algunos softwares comerciales de análisis de espectros gamma, como *Gammavision* **[4]**, se han desarrollado mecanismos de emulación de un sistema operativo Windows de 32 bits desde Linux ARM.

En la segunda de las soluciones adoptadas, el sistema puede gestionarse mediante un pc con procesador Intel Atom x 5-Z8300, que permite ejecutar Windows 10. Este equipo tiene un peso total de 243 gramos, y debe alimentarse a 5 V y 3.1 A, lo que obliga a utilizar las baterías propias del Dron, con la consiguiente reducción del tiempo de vuelo disponible.

II.4. El equipamiento complementario

Con los anteriores equipos, se puede configurar al monitor de radiación instalado en el dron para realizar las actividades de localización, identificación y cuantificación de la actividad presente en la fuente radiactiva. No obstante, para ejecutar con precisión alguna de esas actividades debe dotarse de algún equipamiento complementario, como los que se detallan seguidamente.

Para cuantificar la actividad de una fuente radiactiva es esencial conocer la eficiencia de detección, para lo que se necesita medir la distancia existente entre detector y la citada fuente. Como es posible mantener el dron relativamente inmóvil durante la medida, se le ha incorporado al detector un sensor ultrasónico que informa en tiempo cuasi real de la distancia existente entre el dron y la fuente. Actualmente, este sensor tiene dos posiciones con respecto al detector, vertical u horizontal, pudiendo medir la distancia a fuentes situadas por debajo del o frente al dron y ajustar convenientemente la respuesta geométrica del detector.

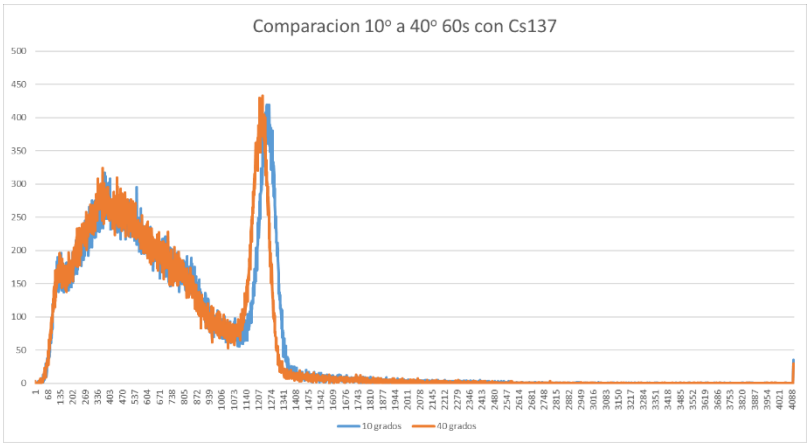


Figura 1: Variación de canales en función de la temperatura

Otro parámetro que es importante conocer de forma precisa y en tiempo cuasi real para cuantificar las actividades de fuentes en el ambiente, es la temperatura de trabajo del detector de radiaciones, dado el conocido desplazamiento térmico que se observan en los espectros gamma generados por detectores de centelleo sólido cuando varía dicha temperatura. En la figura 1 se muestra este comportamiento para un detector de CsI, cuando éste pasa de trabajar de 10ºC a 40ºC,

experimentando un corrimiento de 44 canales en el fotopico de ^{137}Cs. Por ello, para conocer en todo momento la temperatura de trabajo, se ha instalado en el dron un sensor barométrico que proporciona además información de la presión atmosférica y de la humedad relativa. Para su uso se necesita adicionalmente un microcontrolador Arduino alimentado mediante USB a 5V 1A.

II.5. El software desarrollado

Para gestionar todos los precitados equipos se ha desarrollado un software propio en Python. En estos momentos éste tiene dos funcionalidades. Por un lado, la gestión de los equipos de medida y de los resultados obtenidos y por otro, las comunicaciones con el operador y otros usuarios para la configuración del sistema y la recepción de los datos.
Para la gestión de los equipos se han desarrollado módulos individuales y un sistema de almacenamiento de información en SQLite. Cada módulo trabaja asíncronamente para obtener información en paralelo de todos los sensores. Para los detectores se utilizan dos diferentes vías de gestión. Para el detector Kromek CsI, se ha desarrollado un software de captación de datos propio en C++. Para los detectores de $LaBr_3$(Ce) **y** NaI(Tl) se utiliza el software comercial *Gammavision* **[4]**. Este software se usa también para el análisis de los espectros obtenidos, debiendo para el detector Kromek el virtualizar el programa y generar una máquina de Windows 32 bit desde el Linux.

Los dos tipos de comunicaciones implementados, LTE o LORA, son gestionadas íntegramente desde el software desarrollado. Para las comunicaciones vía LORA se realiza la gestión mediante ficheros. Para la comunicación vía LTE, se utiliza un bot generado para la aplicación de mensajería instantánea comercial Telegram **[5],** haciendo posible la comunicación para cualquier dispositivo y desde múltiples usuarios simultáneos. Se ha diseñado un sistema de gestión de perfiles, para definir la información y las funcionalidades de cada uno de los usuarios a los que se les autoriza la conexión con el sistema.

III. Análisis espectrométricos gamma

Mediante esta técnica analítica el monitor instalado en el dron es capaz de identificar el o los radionucleidos emisores gamma detectados y finalmente, de cuantificar sus actividades. Para la identificación, debe conocerse en todo momento la respuesta con la energía del detector de centelleo sólido, que depende de su temperatura de trabajo. Aspecto ya tenido en cuenta con la instrumentación complementaria instalada. Por lo que para cuantificar la actividad de la fuente, es esencial conocer la eficiencia de detección, que no solo depende de la distancia fuente radiactiva-detector, sino también de la geometría de dicha fuente.

III.1. Calibración en eficiencias

Las fuentes radiactivas pueden tener una gran variedad de geometrías y en caso de no poder considerarse puntuales, de distribuciones de los radionucleídos en las mismas. Por ello, en esta primera etapa del desarrollo se han considerado solo dos geometrías: la fuente puntual y la extensa homogénea. La primera son aquellas fuentes con dimensiones significativamente inferiores a su separación entre ésta y el detector. Para la segunda geometría se asume por el momento, solo la aproximación de que se encuentra distribuida en la superficie y de que sus dimensiones son muy superiores a la distancia entre ésta y el detector.

La eficiencia de detección de una fuente puntual se ha determinado experimentalmente empleando diferentes fuentes radiactivas puntuales de actividad conocida, que abarcan el rango de emisiones gamma 100 – 1400 keV. Se han colocado a 1 m de distancia del detector, coincidiendo con su eje. El valor de la eficiencia se obtiene ajustando los resultados obtenidos a la expresión:

$$\varepsilon = \frac{N}{A_{fuente} \cdot p(E)} \quad (1)$$

donde ε es la eficiencia de detección, N es el recuento del área del fotopico de interés por unidad de tiempo registrado en el detector (cps), A_{fuente} es la actividad de la fuente radiactiva y p(E) es la probabilidad de emisión para dicho fotopico.

Si la geometría de la fuente puede asimilarse a una superficie infinita plana, la eficiencia de detección se determina por métodos semiempíricos. Las componentes que intervienen en su cálculo son el recuento para una energía dada, el flujo de fotones que alcanza el detector y la actividad de la fuente **[6]**, es decir:

$$\frac{\dot{N}}{A_x} = \left(\frac{\dot{N}}{\dot{N}_0}\right) \cdot \left(\frac{\dot{N}_0}{\phi}\right) \cdot \left(\frac{\phi}{A_x}\right) \qquad (2)$$

donde: $\dot{N}/A_x$ son las cuentas totales registradas bajo el fotopico para cada energía E_i, en función de la concentración existente en la fuente, es decir, la eficiencia detección. $\dot{N}/\dot{N}_0$ es el factor de corrección angular del detector para la energía E_i. Éste cuantifica la diferente respuesta de cada detector en función del ángulo con el que inciden a él los fotones, ya que para una fuente extensa su tamaño es tal que la incidencia no es exclusivamente paralela al eje de simetría del cristal del detector. Su valor varía con la energía de la radiación y con la distribución geométrica de la fuente sobre el terreno. Para determinarlo experimentalmente se realizan varias medidas colocando una fuente puntual a una distancia dada del detector y con diferentes ángulos polares θ, variándolos cada 15º. La experiencia se repite para un conjunto de fuentes radiactivas, cuyas energías abarcan el rango de interés, a ser posible, 40 keV – 3 MeV. En la figura 2 se muestra a modo de ejemplo la respuesta angular de los detectores de CsI y $LaBr_3$(Ce). Puede observarse como la eficiencia intrínseca del $LaBr_3$ es superior al del CsI, coherente con el mayor tamaño del cristal y que el apantallamiento para grandes ángulos de incidencia de la radiación al $LaBr_3$ es mas significativa.

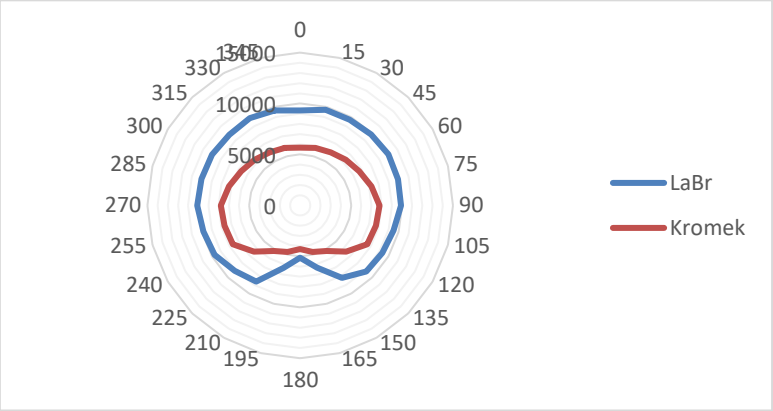


Figura 2: Respuesta angular del detector $LaBr_3$ y CsI

$\dot{N}_0/\phi$ es el recuento por unidad de flujo total sin colimar de un haz paralelo de fotones con energía E_i que incide normalmente a la superficie del detector, es decir, la respuesta del fotopico, que depende de la composición y geometría de la fuente. Para obtener experimentalmente su valor, se utilizan varias fuentes radiactivas que abarcan todo el rango de energías de interés, a ser posible, 40 keV – 3 MeV, situando la fuente a r =1 m del detector y con incidencia perpendicular al detector. El flujo de fotones que alcanza el detector, es el cociente entre la tasa de emisión gamma por unidad de superficie de la esfera de radio r:

$$\phi = \frac{A_{fuente} \cdot s \cdot p(E) \cdot e^{(-\mu_a \cdot \rho_a \cdot x)}}{4 \cdot \pi \cdot r^2} \qquad (3)$$

donde A_{fuente} es la actividad de la fuente, *s* la corrección por desintegración, p(E) la probabilidad de emisión del radionucleido, μ_a es el coeficiente de atenuación en el aire, ρ_a es la densidad del aire, x es la distancia en el aire entre la fuente y el detector y r es la distancia total entre la fuente y el detector. A efectos prácticos se asume que x y r son iguales.

Para obtener experimentalmente $\dot{N}_0/\phi$ a una energía dada, se recolecta el espectro del correspondiente radionucleido, se mide la tasa de contaje total y se le resta el fondo gamma obtenido con anterioridad, dividiendo el resultado por la densidad de flujo calculada. Esta experiencia se repite con fuentes radiactivas a distintas energías y se realiza un ajuste lineal a la expresión:

$$ln\left(\frac{\dot{N}}{\phi}\right) = a - b \cdot ln(E) \qquad (4)$$

En la figura 3 se muestra a modo de ejemplo el ajuste realizado de los resultados obtenidos en la irradiación realizad en el CIEMAT del detector de $LaBr_3$(Ce).

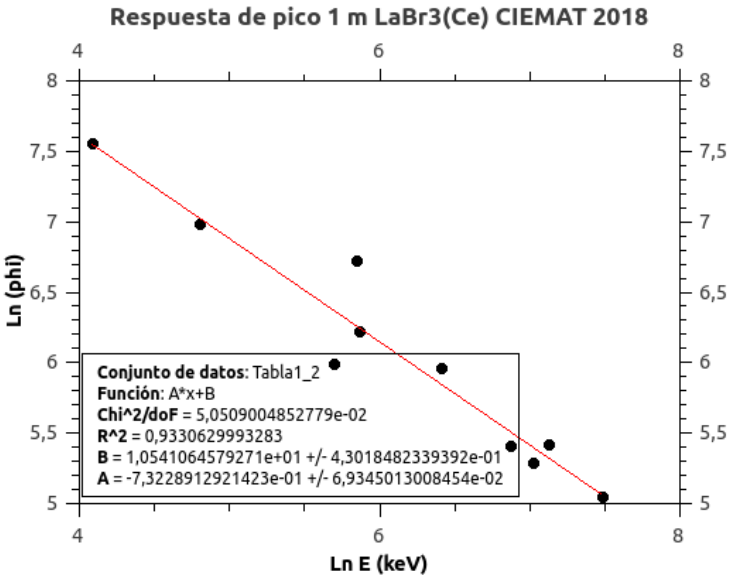


Figura 3: Respuesta de pico obtenida con varias fuentes radiactivas.

Por último, ϕ/A_x es el flujo primario de fotones gamma de energía E_i emitidos en función de la concentración presente en la fuente radiactiva, expresado en (γ cm^{-2} s^{-1} Bq^{-1} g). El valor de este término está tabulado por la ICRU **[6]** y depende de la distribución en profundidad de los radionucleidos.

IV. Supervisor

José Ángel Corbacho Merino, Laboratorio de Radiactividad Ambiental de la Universidad de Extremadura, LARUEX.

V. Referencias

[1] http://canberra.com/products/detectors/pdf/Kromek-SIGMA-Compact-CsI-Spectrometer-C48286.pdf
[2] http://www.canberra.com/products/detectors/pdf/LABR-SS-C39490.pdf; https://www.ortec-online.com/products/electronics/photomultiplier-tube-bases/digibase
[3] http://www.canberra.com/products/detectors/pdf/Model-802-SS-CSP0232.pdf; https://www.ortec-online.com/products/electronics/photomultiplier-tube-bases/digibase
[4] https://www.ortec-online.com/products/application-software/gammavision
[5] https://telegram.org/
[6] ICRU. In situ gamma-ray spectrometry in the environment. Technical report (1994).

Estudio y caracterización mediante simulación Monte Carlo (MC) de diferentes matrices en espectrometría gamma

Lorena Vázquez Canelas[(1)] (lorena.vazquez@usal.es)

(1) Laboratorio de Radiaciones Ionizantes (LRI), Universidad de Salamanca

ABSTRACT:

La espectrometría gamma con detectores de germanio hiperpuro es una técnica esencial en la protección radiológica del medio ambiente que permite medir simultáneamente todos los emisores gamma en una amplia variedad de muestras. Sin embargo el principal inconveniente de la técnica reside en que es necesario determinar la eficiencia para cada cambio en las condiciones de medida, las cuales incluyen, no solo la geometría, sino también las características de la matriz de interés.

Generalmente la calibración de la eficiencia se realiza experimentalmente mediante patrones de actividad certificada que contienen radionúclidos que emiten en el intervalo de energía de interés. Dada la variabilidad, en composición química y densidad, que muestran las matrices de origen ambiental y lo tedioso del procedimiento experimental, disponer de un método de simulación Monte Carlo que proporcione resultados satisfactorios de la eficiencia y que tenga en cuenta las diferencias en la matriz, incluyendo la existencia de varias fases heterogéneas, hace más sencillo el uso de la espectrometría gamma en cualquier tipo de muestra.

En este trabajo, se mostrará la obtención de la eficiencia por simulación Monte Carlo en una gran variedad de matrices (filtro de fibra de vidrio, maíz, dieta, leche, materiales NORM, suelo y más de 50 muestras de agua de diferentes sondeos de composición química diferente) y geometrías (caja petri, bote duquesa, …). Para ello se ha utilizado la implementación del volumen activo desarrollado en [1]. Esto nos permitirá estudiar, principalmente a energías de emisión inferiores a 200 keV, la influencia de parámetros, tales como, la composición química, densidad, pequeñas variaciones en la altura de llenado, existencia de fases de diferente densidad … Finalmente se realizan validaciones tanto internas como externas. Los resultados se comparan con eficiencias experimentales, obtenidas a partir de fuentes marcadas, y además con los diferentes ejercicios de intercomparación (CSN, IARMA y CE). Los resultados obtenidos demuestran que el método Monte Carlo es una alternativa fiable al método experimental para cualquier conjunto de condiciones de medida, siendo en algunos casos la única alternativa posible.

Palabras clave: simulación Monte Carlo, eficiencia, detector, Geant4, intercomparación.

1. Introducción

Los detectores de alta resolución de germanio hiperpuro (HPGe) son muy usados en estudios de espectrometría gamma. Disponer de una calibración en eficiencia fiable es, además de necesario, importante. El cálculo de la actividad del área de un fotopico requiere del conocimiento previo de la eficiencia de detección para la energía de emisión del rayo gamma.

Generalmente una calibración en eficiencia se realiza mediante patrones estándar de fotones gamma con una actividad determinada o con matrices que contienen un *cocktail* de radionúclidos que emiten en el rango de energía de interés. Dada la importancia experimental que tiene la determinación de la curva de eficiencia a los efectos de establecer resultados cuantitativos, se recurre precisamente a la simulación Monte Carlo a través de las herramientas que Geant4 nos proporciona. La ventaja de una simulación Monte Carlo frente a la interpolación o extrapolación de los puntos de calibración, para obtener eficiencias en las energías de interés, es que podemos reproducir de forma *cuasiexacta* las condiciones de medición, lo que conlleva a resultados con menor incertidumbre, algo de especial relevancia en lo que a bajas energías se refiere.

2. Materiales

El espectrómetro gamma utilizado, tanto para las medidas experimentales como para la implementación Monte Carlo, es un detector HPGe de tipo n de Canberra con un volumen activo de 117 cm^3 (ver figura 1). El detector ha sido diseñado para realizar determinaciones de bajo fondo. Las principales especificaciones técnicas son las siguientes: tiene una eficiencia relativa a 1.33 MeV para el ^{60}Co del 50% y resoluciones en energía a 122 keV (^{57}Co) y 1332 keV (^{60}Co) de 0.75 keV y 2.20 keV, respectivamente. El cristal de germanio tiene un diámetro de 40.5 mm y una longitud de 30 mm. Está blindado con 10 cm de hierro y 5 cm de plomo e internamente con 2 mm de cobre electrolítico.

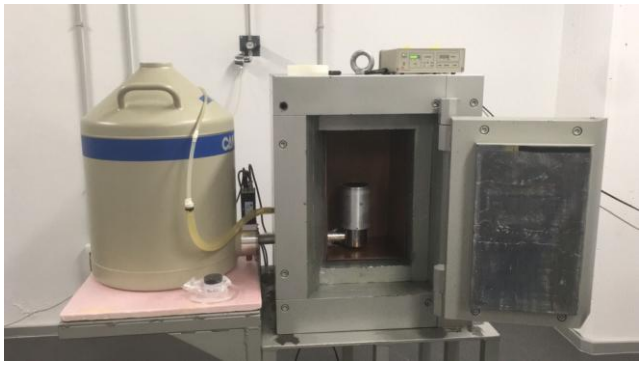


Figura 1: Imagen del BEGe de Canberra.

Para la preparación de las calibraciones experimentales, se han usado dos disoluciones: ^{210}Pb de 0.099 Bq/mg, procedente del CIEMAT y un *cocktail* multi-

gamma, proporcionado por AREVA, de 1.02 g/cm³ de densidad, con emisiones gamma que abarcan desde el ^{241}Am (59.54 keV) hasta el ^{88}Y (1836.07 keV).

Las fuentes de intercomparación, que hemos usado para la validación externa, son: en el 2015 el NORM *building* [2], del 2017 ejercicios del CSN, IARMA y CE y por último, el CSN18. Las matrices involucradas son cerámica (CER), suelo (SU), maíz en polvo (PM), filtro de fibra de vidrio (AP40) y leche en polvo (LE), cuyas características se detallan en la tabla 1. Se han usado cuatro tipos de geometrías que denotaremos como B11 (bote de polipropileno de 50 ml de volumen activo, 3.4 cm de altura y 5.2 cm de diámetro), C21 (caja de polietileno de 9.39 cm de diámetro y 3.21 cm de altura), B31 (bote de polipropileno de 10.20 cm de diámetro y 7.05 cm de altura) y CPP ó caja Petri pequeña (caja de polietileno de 5.65 cm de diámetro y 0.754 cm de altura).

Muestra	**CER**	**SU**	**PM**	**AP40**	**LE**
Geometría	C21	C21	C21	CPP	B31
h	17.80 mm	18.27 mm	20.84 mm	475 μm	66.80 mm
ρ (g/cm³)	1.5710	1.5023	0.7240	0.1524	1.0978

Tabla 1: Características de las fuentes para la medida de las diferentes muestras, siendo h la altura de llenado de las matrices en las geometrías y ρ la densidad de la matriz.

3. Metodología: implementación Monte Carlo (MC).

La eficiencia de detección es el segundo parámetro importante para caracterizar a un detector. Depende del tipo de detector que se usa, la naturaleza de la radiación que se mide y de la disposición geométrica del sistema fuente-detector. Para obtener los valores de eficiencia en las diferentes emisiones de los radionúclidos a considerar se han lanzado 10^7 eventos (*BeamOn*). La eficiencia obtenida mediante simulación Monte Carlo (ε_{MC}) tendrá, por tanto, la siguiente expresión:

$$\varepsilon_{MC} = \frac{\gamma_{MC}}{\mathrm{BeamOn}} \quad (1)$$

donde γ_{MC} es el número de eventos registrados en el fotopico a una energía E.

Uno de los mayores fuentes de error sistemático en la espectrometría gamma es el efecto de suma coincidencia. Tal efecto ocurre cuando dos o más rayos γ emitidos en coincidencia, en el decaimiento de un mismo núcleo, son tomados simultáneamente como un solo pulso dentro del tiempo de resolución del detector. La magnitud de este efecto depende del esquema de decaimiento del radionúclido, de la eficiencia del detector y de la geometría de medición. Para obtener el factor de corrección de un radionúclido asociado a un determinado nivel energético cuando se emiten los rayos γ en coincidencia, tenemos que proceder según lo desarrollado en [3].

Por otro lado, consideraremos que la incertidumbre asociada al valor de la eficiencia, obtenida por simulación, posee dos componentes principales:

i.) Incertidumbre estadística (Δ_N): debida a la propia naturaleza estocástica del método Monte Carlo y al número finito de eventos que se simulan, es decir,

$$\Delta_N = \frac{\varepsilon_{MC} \cdot \sqrt{N}}{N} \quad (2).$$

N representa el número de eventos registrados en el fotopico a una energía E que seguirán una distribución de Poisson.

ii.) Incertidumbre debida al input; esto es, la asociada a variables geométricas del modelo a simular, dimensiones geométricas y composición de los materiales. En nuestro caso, tendremos en cuenta incertidumbres asociadas a la capa muerta del detector (Δ_V) e incertidumbres asociadas a la distancia ventana-fuente del detector (Δ_d). En lo referido a la matriz, consideraremos las incertidumbres en la densidad (Δ_ρ) y las debidas a la composición química (Δ_C):

- Incertidumbre debido a variaciones en el volumen activo del detector (Δ_V): consideraremos una incertidumbre de 0.43 mm y 0.42 mm, en *x* e *y* respectivamente, para la capa superior. Para la capa inferior tomamos variaciones en x de σ_x = 0.30 mm y de σ_y = 0.34 mm. [6]

- Incertidumbre asociada a la distancia ventana-fuente (Δ_d): consideramos una variación de ± 0.5 mm, cuando me alejo o acerco al cristal de germanio.

- Incertidumbre en la densidad (Δ_ρ): este valor dependerá únicamente de la precisión de la balanza (que nos da el valor de la masa) y del calibre (para la medida del radio del bote y la altura de llenado de la matriz).

- Incertidumbre en la composición química (Δ_C): nos la proporciona el análisis químico de la matriz.

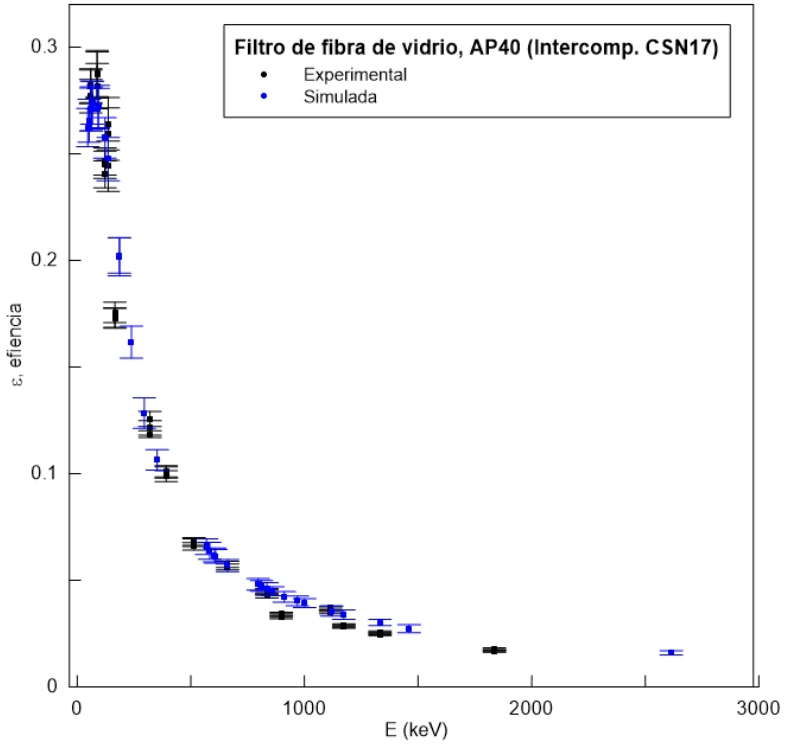
Finalmente, la incertidumbre global asociada al cálculo de la eficiencia, viene dada por la siguiente expresión:

$$\sigma_\epsilon = \sqrt{\Delta_V^2 + \Delta_d^2 + \Delta_\rho^2 + \Delta_C^2 + \Delta_N^2} \quad (3)$$

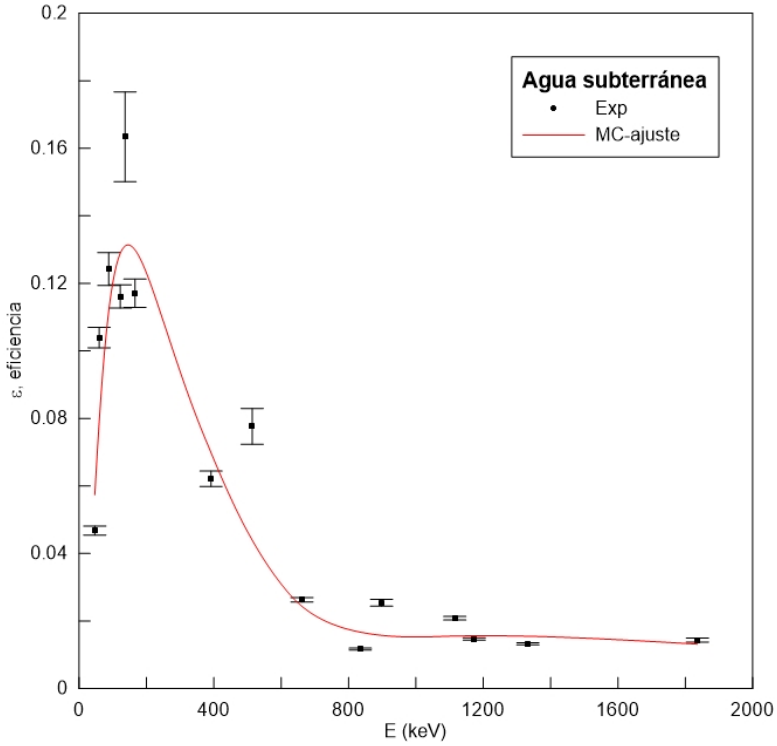
4. Resultados

4.1. Validaciones internas.

Hemos realizado diferentes validaciones internas comparando valores obtenidos para diversas matrices implementadas mediante simulación Monte Carlo con valores obtenidos como resultado de marcar algunas matrices experimentales con diferentes fuentes de calibración (^{210}Pb y multigamma). Mostramos algunas curvas de calibración obtenidas (ver gráficas 1 y 2):



Gráfica 1: Curva de calibración para filtro de fibra de vidrio



Gráfica2: Curva de calibración para agua subterránea

4.2. Validaciones externas (Intercomparaciones vs MC)

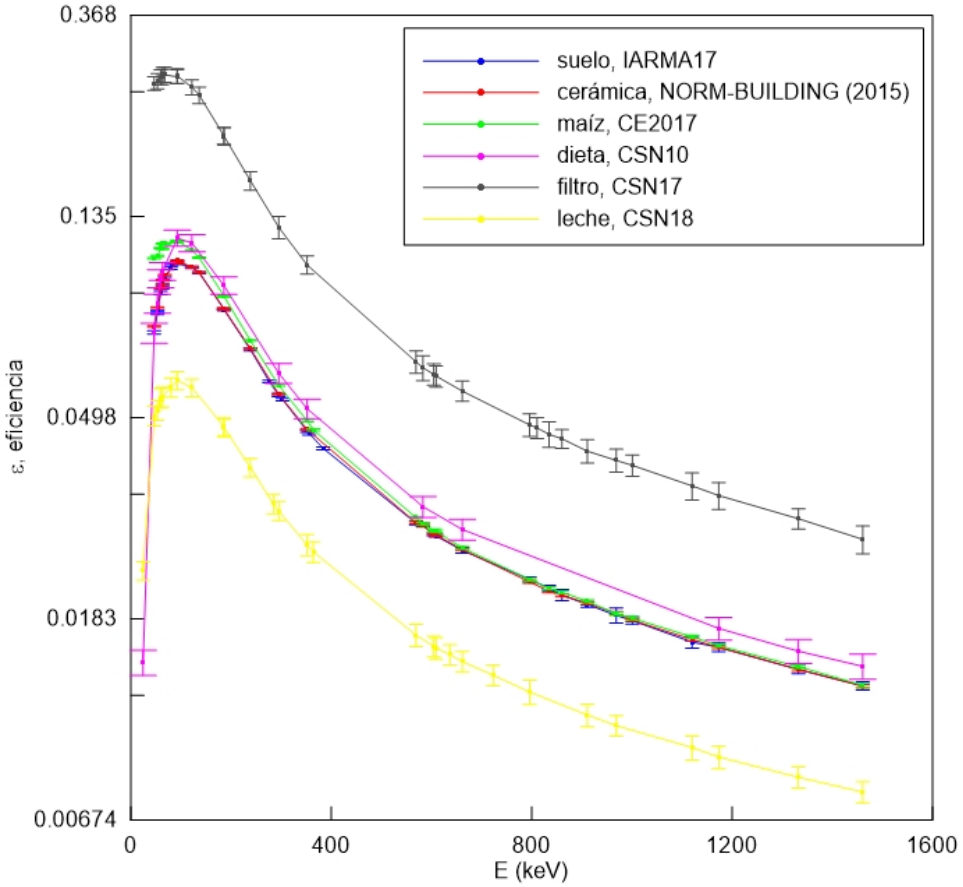
Las matrices que hemos implementado y testeado, mediante simulación MC, abarcan un amplio espectro de muestras: suelos, materiales NORM [2], aguas, muestras orgánicas, filtro de fibra de vidrio, ... En la gráfica 3 mostramos las curvas de calibración para diferentes fuentes de intercomparación y en las tablas 2 y 3 se recogen algunos de los resultados obtenidos en diferentes ejercicios de intercomparación con sus valores de referencia.

Radionúclido	E (keV)	CSC	a (Bq/kg)	a_{ref} (Bq/kg)
^{214}Pb	295.224	1.151 (2)	40.05 (83)	42.9 (3)
	351.932	1.146 (2)		
^{137}Cs	661.656	-	49.9 (125)	48.4 (25)
^{210}Pb	46.54	-	51.10 (209)	54.4 (35)
^{212}Pb	238.632	-	34.50 (74)	41.3 (33)
^{241}Am	59.54	-	126.0 (31)	125 (4)

Tabla 2: Factores de corrección por suma coincidencia para algunos radionúclidos y comparativa entre valores experimentales con valores de referencia para muestra de suelo del ejercicio de intercomparación de la IARMA 2017.

Radionúclido	E (keV)	CSC	a (Bq/kg)	a_{ref} (Bq/kg)
^{131}I	636.989	0.991 (3)	197 (20)	191 (16)
^{134}Cs	569.330	1.243 (11)	875 (37)	901 (45)
	604.720	1.170 (3)		
	795.86	1.170 (4)		
^{137}Cs	661.656	-	539 (58)	547 (28)

Tabla 3: Factores de corrección por suma coincidencia para algunos radionúclidos y comparativa entre valores experimentales con valores de referencia para muestra de maíz en polvo referido al del ejercicio de intercomparación de la CE del 2017.



Gráfica 3: Curva de calibración de eficiencia para algunas muestras de intercomparación.

En vista de los resultados, podemos comprobar que el método Monte Carlo es una buena alternativa al método experimental con las consiguientes ventajas económicas (ahorro de patrones de calibración) y rápidas (una calibración MC se consigue en un par de horas, en cambio, una calibración experimental requiere más tiempo de preparación y medida).

4.3. Análisis de aguas subterráneas.

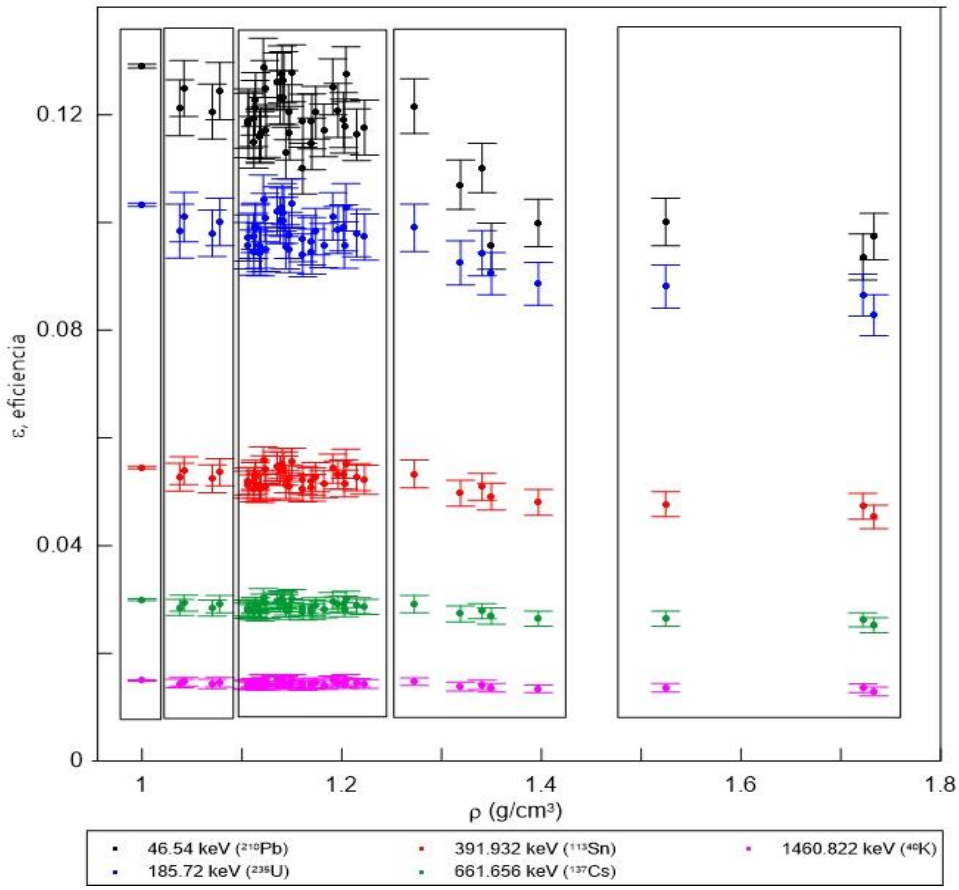
Hemos obtenido las curvas de calibración, mediante simulación Monte Carlo, para más de 50 muestras de agua subterránea, obtenida de diferentes captaciones en diversos puntos de la comunidad de Castilla y León. A cada una de ellas, de forma experimental, se le aplica el tratamiento habitual para aguas subterráneas; esto es, se acidifica con 1ml de HNO_3 1M por cada litro de muestra y se reduce mediante evaporación en campana hasta un volumen inferior a los 50 ml. Llegado a este punto, la matriz reducida la introducimos en la geometría B11.

Tendremos, por tanto, tres nuevas variables a la hora de hacer cada calibración Monte Carlo: densidad de la matriz, la altura de llenado en la geometría y su composición química respectiva.

4.3.1. Influencia de la densidad de la matriz y la altura de llenado.

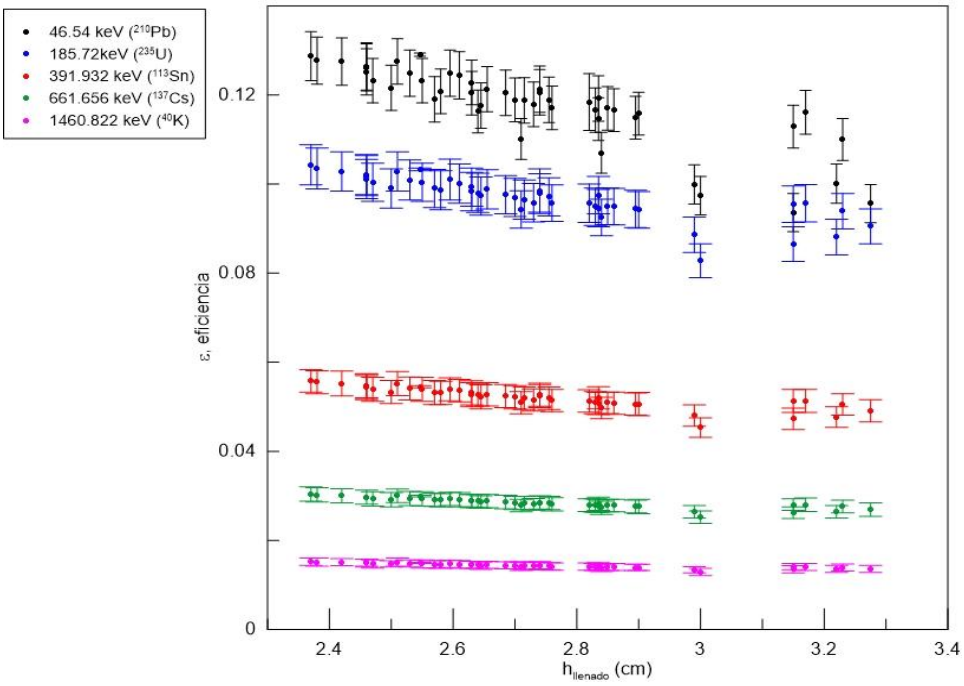
Inicialmente, se ha realizado un estudio de la eficiencia considerando todas las muestras de agua para un amplio rango de emisores gamma; esto es, para energías comprendidas entre los 46.54 keV (^{210}Pb) hasta los 1460.822 keV del ^{40}K. En las gráficas 4 y 5 representamos la distribución de los valores de eficiencia en función de la densidad de cada matriz y la altura de llenado.

En vista de los resultados obtenidos en la gráfica 4, podemos comprobar que existe una clara dependencia entre el valor de la eficiencia y la densidad de cada agua subterránea. Observamos cuatro grupos claramente diferenciables: un grupo de bajas densidades, entre 1.00 y 1.10 g/cm³, con valores de eficiencia similares al obtenido para agua desionizada (1.00 g/cm³) en torno al 12 %. Un segundo grupo con densidades intermedias, para valores en torno a 1.10 y 1.20, con eficiencias del 11 %. Para valores medios-altos, 1.20 hasta 1.40 g/cm³, se obtienen valores entre (10-11) %, este pequeño descenso en la eficiencia puede deberse a la presencia de determinados metales ligeros en su composición química, tales como, aluminio, potasio y sodio. Para matrices más *pesadas* con densidades comprendidas entre 1.40 hasta 2 g/cm³, el valor de la eficiencia se reduce de forma significativa hasta un (9-10) %; estos resultados son similares si consideráramos el caso de materiales NORM.



Gráfica 4: Dependencia entre el valor de la eficiencia versus densidad, para algunas emisiones gamma relevantes.

En la gráfica 5 representamos la dependencia del valores de la eficiencia con la altura de llenado, esto significa que si llenamos menos el bote se obtienen valores de eficiencia más altas que cuando lo llenamos más. Estas dependencias, tanto en densidad como en altura de llenado, se hacen más notables a bajas energías. Una disminución en la composición química, esto es, que contengan elementos con número atómico ligero, origina valores de eficiencia más elevados ("aguas más limpias"), ya que el recorrido libre medio de un fotón es más pequeño.



Gráfica 5: Eficiencia como función de la altura de llenado del bote B11.

En vista de los resultados obtenidos, vemos que existe una relación entre los valores de eficiencia obtenidos con la densidad y las alturas de llenado. A continuación, trataremos de darle sentido físico a los resultados anteriores:

Por un lado, sabemos que cuando un haz de fotones incide sobre un material de espesor *x*, se producirá una atenuación, esto es, una disminución del número de fotones del haz que depende del material atravesado, su espesor y la energía de los fotones incidentes. Viene expresado por:

$$N = N_0 . e^{-\mu . x} \quad (4)$$

donde N_0 representa el número de fotones incidentes, N los fotones finales, x el espesor y μ el coeficiente de atenuación, que depende del material absorbente (densidad y número atómico). Consecuentemente, la tasa de transmisión será $(1 - e^{-\mu . x})$.

Por otro lado, en determinaciones de espectroscopía beta, los depósitos de los precipitados de muestras de agua sobre plancheta forman capas delgadas compuestas de diferentes elementos. No importa la delgadez de este depósito, ya que al ser finito, causará absorción de las partículas emitidas por el mismo. Las partículas absorbidas dentro de la fuente misma (precipitado de agua), no se contarán en el sistema de conteo proporcional, por tanto, la fuente de autoabsorción producirá una disminución en la tasa de conteo, la cual será más significativa para partículas pesadas, como las partículas alfa. Este efecto no se puede eliminar por completo y se realiza una corrección aproximada, estimando la tasa de autoabsorción en función de la masa de la muestra. Tenemos por lo tanto:

$$\varepsilon_0 . \frac{1-e^{-\mu.x}}{\mu.x} \quad (5)$$

resultado de hacer la integración de $e^{-\mu.x}$ a lo largo de todo el espesor del material. La densidad viene dada por:

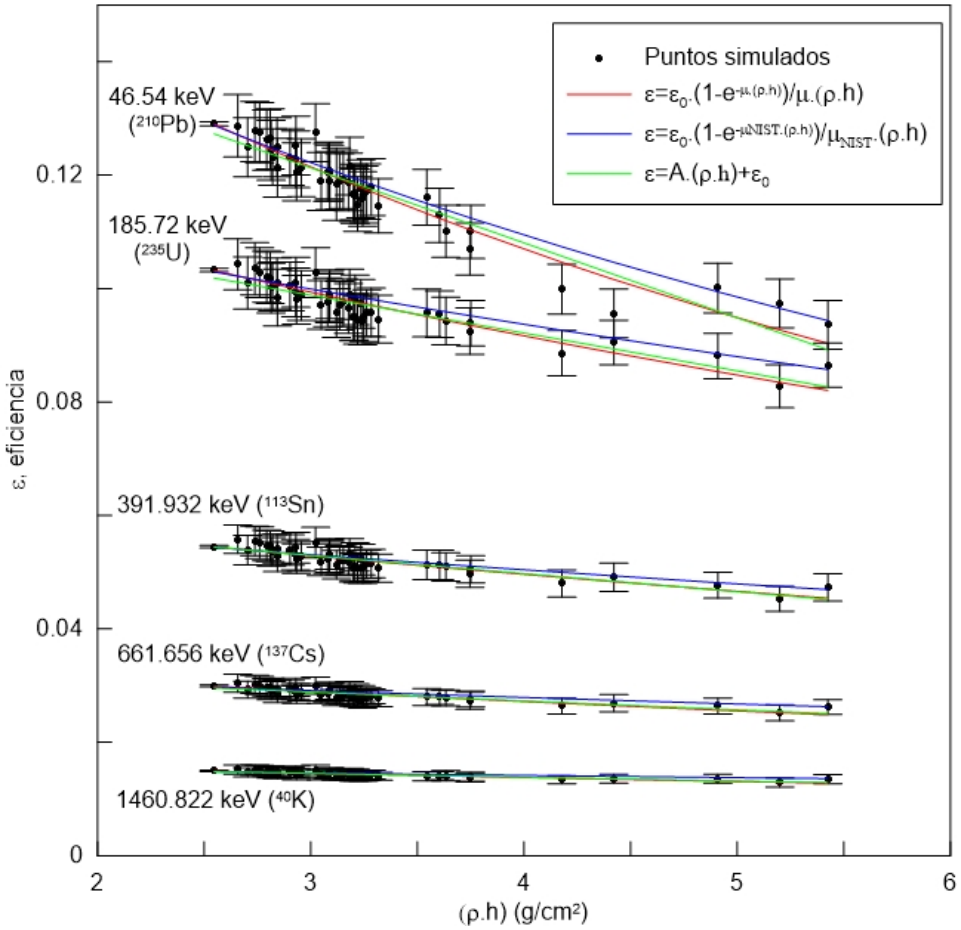
$$\rho = \frac{m}{\pi.r^2.h} \rightarrow \frac{m}{\pi.r^2} = cte = \rho.h \ \frac{g}{cm^2} \quad (6)$$

Si finalmente si combinamos ambas expresiones anteriores, tenemos que:

$$\varepsilon_0 . \frac{1-e^{-\mu.x}}{\mu.x} \rightarrow \varepsilon_0 . \frac{1-e^{-\mu.(\rho.h)}}{\mu.(\rho.h)} \quad (7)$$

donde el valor de ε_0 corresponde al valor de la eficiencia considerando únicamente efectos geométricos, es decir, la eficiencia intrínseca. Del ajuste obtenido podremos estimar un valor *promedio* del coeficiente de atenuación para todas las muestras analizadas en función de la energía de los fotones gamma incidentes (ver gráfica 6, trazo rojo continuo).

Cabe señalar que cada una de las muestras posee una composición química distinta y muy diversa, que, en algunos casos, incluyen elementos muy pesados (As, Fe, Mn, ...), además de la presencia de iones sulfato, cloruros, ... todos ellos se encuentran en mayor o menor medida en disolución. Por lo tanto, y dado que se trata de muestras de agua, vamos a tomar como dato conocido el coeficiente de atenuación, de la base de datos de NIST [7], para agua líquida y nuevamente volvemos ajustar nuestros datos (trazo continuo azul) a un único parámetro de ajuste (ε_0) para tratar de minimizar las incertidumbres y obtener un valor de eficiencia más preciso.



Gráfica 6: Eficiencia en función del espesor másico con diferentes ajustes para diferentes energías

Vemos que la tendencia de los datos, para todas las emisiones, también se asemeja a un comportamiento lineal, por tanto, realizando una expansión en serie de Taylor para la función genérica usada en el ajuste 1, nos quedamos a primer orden y realizamos un ajuste lineal (trazo verde continuo) donde el valor de la ordenada en el origen será el valor de la eficiencia geométrica, es decir, sin tener en cuenta los posibles efectos de la matriz.

Finalmente, para comprobar la robustez de nuestra hipótesis, compararemos valores experimentales, para el caso de agua desionizada, con los valores simulados en los tres tipos de ajuste, corregidos previamente por el coeficiente de autoabsorción. En la tabla 4 mostramos la comparativa entre valores experimentales y los obtenidos simulados para todos los ajustes. Podemos ver que no existe mucha discrepancia según se use un método de ajuste u otro, aunque si usamos, el ajuste 1 se desvirtúa el sentido físico del ajuste ya que el coeficiente de atenuación tiene un valor arbitrario en cada caso, por otro lado, quedándonos a primer orden en el desarrollo (aproximación lineal) estaríamos perdiendo información sobre la atenuación del material consecuentemente, el valor de la eficiencia. En nuestra opinión, el ajuste 2, esto es, usando un ajuste con un único

parámetro y tomando como dato conocido el coeficiente de atenuación de la base de datos del NIST, es un método fiable y práctico. Por tanto, se ha implementado un método de obtención de eficiencias sin la necesidad de tener realizar una calibración MC para cada matriz analizada. Bastaría con corregir por autoabsorción, para cada muestra, la calibración hecha para agua desionizada, usando en cada caso, su densidad y altura de llenado respectiva.

E (keV)	$\varepsilon_{exp\text{-}total}$ (HO)	ε_1	ε_2	ε_L
46.54	0.137525	0.129054	0.128721	0.127288
185.72	0.098000	0.103154	0.102960	0.101739
391.932	0.049212	0.054470	0.054335	0.054452
661.656	0.028534	0.029869	0.029670	0.029426
1460.822	0.013000	0.014916	0.014791	0.014800

Tabla 4: Comparativa entre los valores experimentales de eficiencia para agua desionizada HO ($\varepsilon_{exp\text{-}total}$) con los valores de eficiencia como resultado de realizar los 3 ajustes (ε_1, ε_2 y ε_L).

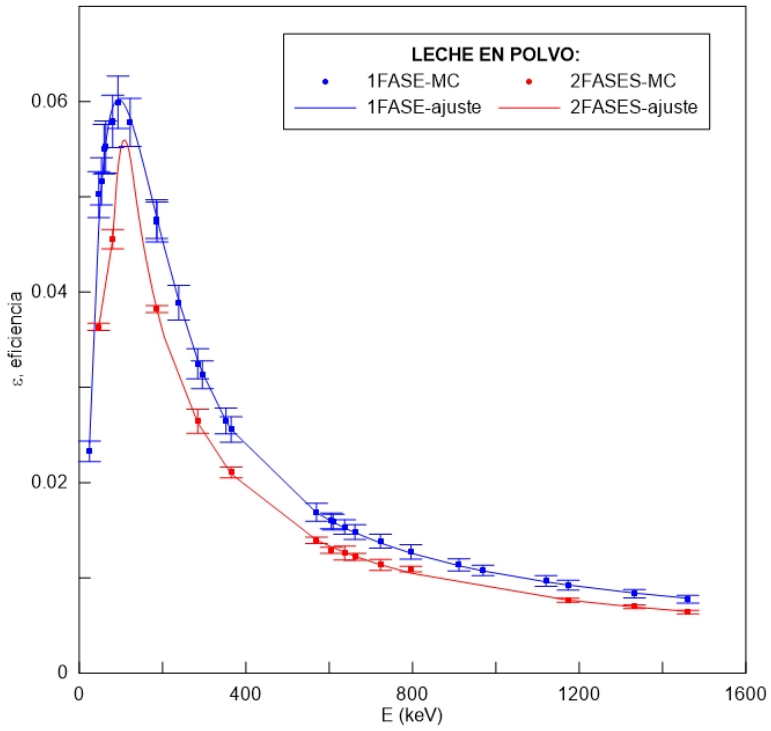
4.3.2. Implementación MC de las transiciones de fase para una misma matriz.

Otro factor importante, cuando realizamos una calibración mediante simulación Monte Carlo, es cuando una matriz presenta visualmente dos fases dentro del bote (una inferior muy densa y otra superior más líquida). Esto puede ser debido a la precipitación, con el paso del tiempo, de iones más pesados y a la presencia de sales. Si consideramos que la composición química se distribuye de forma homogénea a lo largo de toda su altura de llenado en el bote, cabe esperar que los valores de eficiencia simulados sean similares cuando tenemos una única fase y para dos fases, ya que se contrarrestarían en composición. Veamos en dos casos que esto no ocurre así: (ver gráficas 7 y 8)

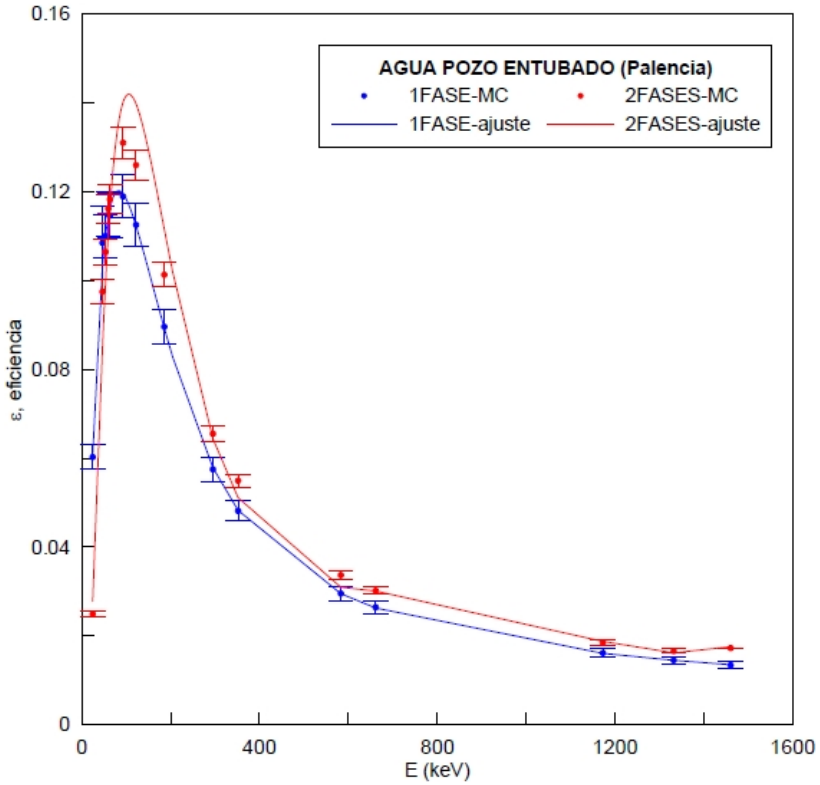
Para la determinación de las densidades en las distintas fases (sólida y liquida), pipeteamos la parte superior (ρ_1, fase liquida) hasta obtener un valor promedio y para la parte inferior (ρ_2, la más densa) usamos la expresión:

$$\mathbf{m_{total} = \rho_1 . V_1 + \rho_2 . V_2 \rightarrow \rho_2 = \frac{m_t - \rho_1 . V_1}{V_2}} \quad (8)$$

En lo referido a la composición química de cada fase, tendremos que saber qué componentes estarán en una fase o en la otra por precipitación. Además, para saber el número de eventos lanzados en cada fase, tenemos que averiguar la fracción, en %, de iones disueltos en agua, en cada fase. Finalmente, el valor de la eficiencia, en el caso de dos fases, será la suma del contaje, de los eventos que llegan al detector, en ambas partes.



Gráfica 7: Curva de calibración Monte Carlo con su línea de ajuste para leche en polvo.



Gráfica 8: Curva de calibración Monte Carlo con su línea de ajuste para agua subterránea.

Tras el análisis gamma del espectro podemos comprobar que las emisiones de los diferentes radioisótopos se aproximan mejor cuando usamos una calibración con 2 fases que cuando consideramos la composición distribuida homogéneamente. En las tablas 5 y 6 mostramos los resultados obtenidos:

	E (keV)	a_{1F} (Bq/Kg)	a_{2F} (Bq/Kg)	a^{ref} (Bq/Kg-seco)
^{131}I	364.4890 (81.2%)	385.8	338.7	440
	284,3050 (6.14 %)	447	390	
	636,9890 (7.12 %)	389	341	

Tabla 5: Resultados, de leche en polvo para el ^{131}I usando la calibración con 1 fase (1F) y con dos fases (2F) y su comparación con el valor provisional de referencia de la intercomparación del CSN18.

Radioisótopo	E, keV (P_γ)	$a_{1\text{-FASE}}$ (Bq)	$a_{2\text{-FASES}}$ (Bq)
^{235}U	143.767 (10.94 %)	0.0229 (71)	0.0181(56)
	185.72 (57 %)	0.0238 (97)	0.0190 (78)
^{238}U	63.30 (3.75 %)	0.508 (30)	0.508 (30)
	92.38 (2.18 %)	0.47 (25)	0.40 (22)
	92.80 (2.15 %)	0.52 (26)	0.45 (22)
^{214}Pb	241.997 (7.268 %)	0.313 (22)	0.265 (18)
	295.224 (18.414 %)	0.337 (15)	0.303 (13)
	351.932 (36.0 %)	0.332 (12)	0.313 (10)
^{214}Bi	609.312 (45.49 %)	0.288 (12)	0.263 (10)
	1120.287 (14.91 %)	0.275 (27)	0.128 (13)

Tabla 6: Comparativa entre los resultados obtenidos para una y dos fases implementadas mediante MC, de una muestra de agua de pozo entubado de Palencia.

Conclusiones

Se han obtenido valores de eficiencia para diferentes matrices y geometrías, algunas de las cuales proceden de fuentes de intercomparación, que nos han servido, además, para validar nuestro método. También se ha hecho un estudio detallado para más de 50 muestras de agua subterránea, pudiendo proponer y validar un método de calibración Monte Carlo, en función de cada matriz, que incluya correcciones por autoabsorción. Además se ha implementado un método de obtención de la eficiencia cuando existen transiciones de fase para una misma matriz. Finalmente, para comprobar la robustez de nuestro método hemos realizado diferentes validaciones, tanto internas (usando fuentes de calibración) como externas (usando fuentes de intercomparación).

Referencias

[1] Quintana B., Montes C., Martín S. and Vázquez-Canelas L. Dead layer analysis of the hyper pure germanium detector with the characterization SALSA system and its application to the Monte Carlo simulation. (En preparación).

[2] Quintana B., Pedrosa M.C., Vázquez-Canelas L. et al. A method for the complete analysis of NORM building materials by γ-ray spectrometry using HPGe detectors. Applied Radiation and Isotopes 2018; 134: 470-476.

[3] Quintana B., Montes C. Summing-coincidence corrections with Geant4 in routine measurements by γ spectrometry of environmental samples. Applied Radiation and Isotopes 2014; 87: 390-393.

[4] Agostinelli, S. et al. GEANT4: a simulation toolkit. Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A 2003; 506: 250-303.

[5] Apostolakis, J. et al. Geometry and physics of the Geant4 toolkit for high and medium energy applications. Rad. Phys. and Chemistry 2009; 78: 859-873.

[6] Hernández Prieto, A. SALSA: Un sistema de caracterización de la respuesta eléctrica de detectores de germanio hiperpuro con contactos segmentados basado en una cámara γ de alta resolución. Tesis doctoral. Universidad de Salamanca, 2016.

[7] https://physics.nist.gov/PhysRefData/XrayMassCoef/ComTab/water.html

Radiactividad Natural en aguas de la provincia de Granada

Víctor Manuel Expósito Suárez

Laboratorio de Radioquímica y Radiología Ambiental, Departamento de Química Inorgánica, Facultad de Ciencias, Universidad de Granada

En este trabajo se realiza una caracterización radiológica ambiental de las aguas de consumo de la provincia de Granada, para ello se realiza la determinación de los Índices de Actividad α/β Total, y de los isótopos de Uranio (^{238}U y ^{234}U), emisores alfa, ya que debido a su carácter soluble cuando forma parte de sales, tiene una gran movilidad en el medio acuoso. Las concentraciones de actividad α y β totales se encuentran entre los rangos de 5,5-1691 mBq/L y 13-19200 mBq/L, respectivamente, para los isótopos de Uranio encontramos rangos de 0,2-178 mBq/L para ^{238}U y de 0,2-208 mBq/L para ^{234}U. Otro valor calculado es la concentración de Uranio disuelto con rangos de 0,02 a 14,4 μg/L. La investigación se completa con un estudio físico-químico de las aguas, para generar una relación con el aspecto radiológico.

Palabras clave: radiactividad natural, índices de actividad α total, índices de actividad β total, espectrometría alfa, uranio, ^{238}U, ^{234}U, uranio disuelto.

I. Introducción

El excelente carácter disolvente de la molécula de agua es fuente de transporte de contaminantes en el medioambiente, de ahí que la calidad del agua sea uno de los aspectos más importantes a estudiar. Un factor importante a considerar es la determinación de su contenido radiactivo debido a su relevancia en protección radiológica de la población y del medioambiente.

La mayoría de los radionucleidos naturales presentes en las aguas, se encuentran como elementos traza el mayor impacto radiológico corresponde a la serie del ^{238}U que es la que más contribuye a la dosis total de radiación recibida por la población. El Uranio, está ampliamente distribuido en las aguas debido a su gran movilidad, largo periodo de semidesintegración y a la abundancia relativa de este elemento. Siendo, la ingesta de aguas en las que se encuentra presente este elemento, una fuente importante de contaminación interna, tanto desde el punto de vista químico como desde el punto de vista radiotóxico.

El Uranio es un elemento natural que se encuentra en la naturaleza como una mezcla de tres isótopos radiactivos (^{238}U, ^{235}U y ^{234}U), todos ellos emisores alfa y gamma. Los isótopos de ^{238}U y ^{234}U pertenecientes a la serie del Uranio, se encuentran en equilibrio secular, siempre que estén en condiciones ambientales de un sistema herméticamente cerrado, que impidan las emanaciones de ^{222}Rn. En matrices como el suelo los descendientes de la familia se van acumulando y quedan fijados, llegando al equilibrio, por otro lado, en sistemas acuosos, sistemas

abiertos y dinámicos, el equilibrio no es frecuente debido a la lixiviación preferencial del ^{234}U [1]. Esto se debe a que en la desintegración del ^{238}U se emite una partícula alfa, la cual es capaz de romper la estructura cristalina del mineral en donde se encuentra encerrado, quedando así el ^{234}U más accesible para su disolución en el agua [2].

Los compuestos de Uranio, generalmente sales, son muy solubles en agua, es por eso que el Uranio presenta una gran movilidad en el medio acuoso en el que se encuentran [3]. Por esta razón en los sistemas acuosos el Uranio se puede encontrar en un amplio rango de concentraciones, desde ppt hasta ppm, dependiendo del tipo de roca, del pH y del potencial del medio. Los estados de oxidación del Uranio más frecuentes, debido a su estabilidad son por un lado el Uranio tetravalente, que se encuentra normalmente en medios acuosos con concentraciones bajas o muy bajas de O_2 disuelto, condiciones reductoras, como UO_2, el cual tiene tendencia a precipitar en el medio, presentando muy poca movilidad en el medio en estas condiciones. Por otro lado, en condiciones oxidantes la especie estable es el Uranio hexavalente, el cual presenta una gran tendencia a formar complejos solubles con diversos aniones presentes en el agua.

La necesidad de este estudio viene abalada por la legislación vigente en España y Europa sobre el control radiológico de las aguas de consumo humano, en España está reflejado en el Real Decreto 140/2003, del 7 de Febrero, por los que se establecen los criterios sanitarios de la calidad del agua de consumo humano [4], última modificación realizada el 30 de Julio de 2016 a través del Real Decreto 314/2016 [5], siguiendo la normativa establecida según la Directiva 2013/51/EURATOM del consejo Europeo, del 22 de Octubre de 2013 [6]. En referencia al agua de consumo humano, considerando una ingesta diaria de 2 litros de agua por persona, supone un total de 730 litros de agua al año, y se establece una dosis efectiva menor de 0,1 mSv/año [7].

II. Materiales y Métodos

II.1. Puntos de muestreo

El estudio realizado se ha centrado en la provincia de Granada, situada en el sureste de España. En esta provincia se encuentran zonas de costa y zonas de alta montaña, la altitud media de es aproximadamente de 1000 m sobre el nivel del mar y con un área total de 12531 km^2.

Los puntos de muestro pertenecientes al estudio han sido seleccionados considerando su interés como agua de consumo, su impacto en actividades humanas como la agricultura y su historial hidrogeológico, siempre teniendo en cuenta que ningún punto se abasteciera del mismo manantial, entre las muestras seleccionadas se encuentran aguas de fuentes y manantiales, aguas de sondeo, aguas termales, aguas de rio y aguas subterráneas. En total se han recogido y analizado 46 muestras de agua de distinta procedencia, en la Figura 1 se presenta el mapa con los puntos de muestreo.

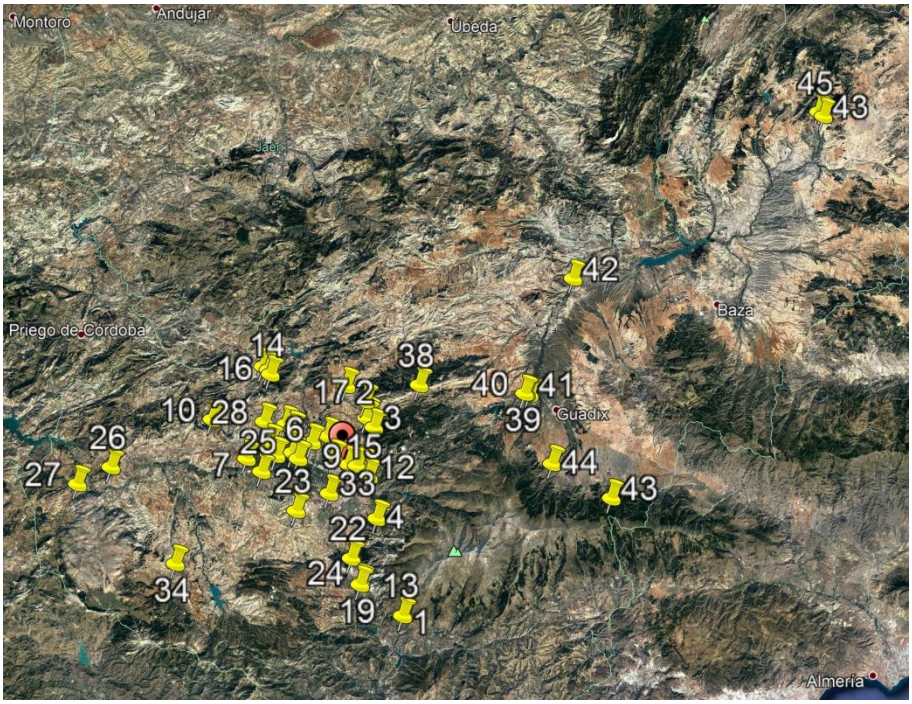


Figura 1: Puntos de Muestreo. Provincia de Granada.

II.2. Estudio Físico-Químico de las aguas

Como caracterización inicial de las muestras de agua se mide su temperatura en el momento de ser recogidas, una vez en el laboratorio se determina el pH y la conductividad de las aguas con un pH Metro, marca CRISON, modelo GLP 21 y con un Conductímetro, marca CRISON, modelo GLP 31, respectivamente. Determinación de CO_3^{2-} y HCO_3^- mediante el método Warder [8].

Se realiza además un estudio de cationes y aniones mayoritarios presentes en las muestras de agua, mediante la técnica de cromatografía iónica, con un cromatógrafo marca Metrohm, modelo 940 Professional IC Vario.

II.3. Estudio Radiológico

II.3.1. Determinación de los Índices de Actividad α/β Total

La determinación de los Índices de Actividad α/β Totales se realiza en un contador Proporcional α/β de bajo fondo, con flujo de gas (mezcla de Argón-Metano, PR al 90%), marca BERTHOLD, modelo LB-770-2/5. Donde la eficiencia de medida de la ventana alfa y la ventana beta del equipo es de 17,80 ± 0,17% y 42,84 ± 0,14% respectivamente, y el fondo del equipo es de 0,031 ± 0,009 cpm y 0,992 ± 0,293 cpm para el canal alfa y canal beta respectivamente [9]. Cada muestra se mide 12 ciclos de 200 minutos.

El procedimiento empleado consiste en calcular inicialmente el volumen de muestra necesario para conseguir un espesor másico en la plancheta entre 4-6 mg/cm^2 [10], teniendo en cuenta la conductividad del agua. Las planchetas utilizadas son de acero inoxidable, con 7 estrías en posición equidistante y con unas medidas de 49 mm de diámetro – 5 mm de alto. El volumen calculado se vierte en un vaso y se acidifica, la muestra se evapora hasta unos 3-5 ml, evitando la ebullición. A continuación, se trasfiere la muestra a la plancheta, la cual se pone debajo de una lámpara de infrarrojos durante 24 horas y se termina de secar en una estufa a 105ºC durante otras 24 horas. Finalmente, la muestra se deja unos 5 días antes de medirla, con el objetivo de que decaigan los productos de desintegración de los isótopos del Radón (^{222}Rn y ^{220}Rn), de periodo corto.

II.3.2. Determinación de los isótopos de Uranio

La medida y determinación de los emisores alfa, se realiza mediante la técnica de Espectrometría Alfa, en concreto el equipo empleado es un Espectrómetro Alpha Analyst, marca CAMBERRA, modelo A450-18AM, con una superficie activa de 450 mm^2 y una resolución energética certificada de 18 keV para la emisión de 5486 keV del ^{241}Am, con 6 cámaras independientes de medida de emisores alfa, cada una de ellas con un detector semiconductor tipo PIPS (Passivates Implanted Plana Silicon).

La metodología a seguir para este proceso es la separación radioquímica mediante extracción líquido-líquido de los isótopos de Uranio (^{238}U, ^{235}U y ^{234}U) y posterior tratamiento para la electrodeposición de estos radioelementos en las planchetas para su medida.

En los procedimientos radioquímicos para las medidas de actividades de muestras naturales se requiere de la adición de un radiotrazador cuya actividad es perfectamente conocida, en este caso se emplea ^{232}U ($t_{1/2}$ = 68,9 años), emisor alfa. La metodología de trabajo a seguir se puede dividir en 3 etapas, las cuales se describen a continuación.

- Pretratamiento y acondicionamiento de la muestra: se toma 1 litro de muestra de agua y se filtra a través de un filtro de 45 µm, se le añade el radiotrazador y se homogeneiza, se adiciona una disolución de $FeCl_3$, se calienta hasta 50ºC y se ajusta el pH a 8 con NH_4OH concentrado. La muestra se deja reposar toda la noche, se elimina el sobrenadante y el resto se centrifuga a 4200 rpm durante 10 minutos, finalmente se seca en estufa para obtener el sólido seco.
- Separación Radioquímica: el sólido obtenido en la fase anterior se disuelve en 10 ml de HNO_3 8M, y se transfiere a un embudo de decantación en donde se lleva a cabo el proceso de extracción líquido-líquido para la separación selectiva del Uranio. Este proceso requiere de 3 fases hasta llegar a la fracción correspondiente al Uranio, inicialmente se agregan 5 ml de TBP (tributil-n-fosfato) fase orgánica, se agita durante 10 minutos, se deja reposar y se extrae la fase acuosa, se vuelve a añadir 10

ml de HNO_3 8M y se repite este paso 2 veces más, de esta manera separamos la fracción de Po, a continuación, se añaden 20 ml de Xileno y 15 ml de HCl 1,5 M, se sigue la metodología anterior, de esta manera se obtiene la fracción correspondiente al Th, por último se añaden 15 ml de agua bidestilada, y siguiendo el mismo procedimiento se obtiene la fracción de Uranio.

- Preparación de las fuentes de medida: la fracción de Uranio purificada se evapora hasta sequedad añadiendo 1 ml de $Na2SO_4$ 0,3 M, se redisuelve en 0,3 ml de H_2SO_4 concentrado y 4 ml de agua bidestilada. La disolución se transfiere a una celda de electrodeposición en donde se le ajusta el pH a 2,5 usando vapores de NH_4OH, la electrodeposición se realiza en sobre una plancheta de acero inoxidable durante 1 hora a 1,2 A [11], 1 minuto antes de que termine la hora se añade 1 ml de amoniaco concentrado, se retira el voltaje, la plancheta se lava con agua y se deja secar al aire.

III. Resultados y Discusión

Los valores de pH determinados para las muestras de agua están comprendidos entre el valor mínimo de 7,02 y el máximo de 8,22, lo que significa una presencia mayoritaria de bicarbonatos. Con respecto a la conductividad, partiendo del valor paramétrico establecido por la legislación de 2500 µS/cm a 20ºC [12], las aguas que se encuentran por encima de este valor son todas pertenecientes al grupo de aguas termales, lo cual es de esperar ya que se caracterizan por presentar una alta conductividad, debida a la mayor presencia de iones en disolución [13]. Las temperaturas medidas oscilan entre los 10ºC de algunas fuentes y los 43ºC de algunas aguas termales.

En la Tabla 1 se muestras los valores promedio de las concentraciones de Iones Mayoritarios, según la clasificación de las aguas. Corroborando lo comentado anteriormente, se observa que las aguas de origen termal son en general las que presentan una mayor concentración de sales en disolución.

TIPO DE AGUA	Fte/Mtial	Sondeo	Termal	Rio	Subt.
HCO_3^-	249	417	183	272	357
Na^+	21	115	130	38	67
Mg^{2+}	31	60	113	34	44
Ca^{2+}	80	138	376	84	94
F^-	0,4	0,3	2,4	0,4	0,2
Cl^-	25	58	166	46	52
NO_3^-	8,4	30	1,9	6,8	103
SO_4^{2-}	119	260	1248	98	200

Tabla 1: Valores promedio de concentración de Iones Mayoritarios (mg/L).

Mediante un tratamiento estadístico de los datos, Correlación de Pearson, se revela una relación entre los distintos iones estudiados. Teniendo en cuenta los resultados del estudio estadístico, se encuentra una relación directa entre los valores de conductividad y las concentraciones de los iones Na^+, K^+, Mg^{2+} y Cl^-.

III.1. Índices de Actividad α/β Total

Los índices de actividad α total obtenidos se encuentras en un rango comprendido entre 6 ± 4 mBq/L y 1691 ± 608 mBq/L, con un valor promedio de actividad de 274 ± 66 mBq/L, de la misma manera, la concentración de actividad detectada para el índice β total, está comprendida entre 24 ± 14 mBq/L y 19200 ± 1529 mBq/L, con un valor promedio de actividad de 2346 ± 164 mBq/L. En la Tabla 2 se muestran los valores obtenidos diferenciando el tipo de agua analizado. Al separar las aguas según su origen se observan diferencias significativas entre ellas, destacando las aguas termales, las cuales en sus valores medios se encuentran por lo general por encima de las otras y en el otro lado las aguas rio con valores por lo general bajos.

TIPO DE AGUA		Fte/Mtial	Sondeo	Termal	Rio	Subt.
α_T (mBq/L)	Máx.	1691 ± 608	158 ± 68	303 ± 95	874 ± 73	< 56
	Mín.	< 5,5	29 ± 12	< 86	< 13	< 23
	Med.	98 ±19	71 ± 38	156 ± 73	18 ± 10	< 37
β_T (mBq/L)	Máx.	19200 ± 1529	354 ± 38	< 273	957 ± 51	6883 ± 228
	Mín.	< 13	< 24	< 163	< 20	< 41
	Med.	46 ± 22	< 69	< 208	79 ± 24	3448 ± 126
K (mg/L)	Máx.	489	3,1	15	7,6	176
	Mín.	< 1	< 1	4,6	< 1	3,1
	Med.	3,1	2,4	8,4	4,9	89

Tabla 2: Valores de los Índices de Actividad α/β Total. Valores de concentración de K.

Citando la normativa vigente que regula la calidad radiológica del agua de consumo humano, Real Decreto 140/2003 [5], los valores de referencia para la actividad α total es 100 mBq/L y para actividad β total es 1000 mBq/L, para obtener una dosis inferior o igual a 0,1 mSv/año. Con respecto a este criterio en este estudio se encuentran muestras de agua por encima del valor de referencia para los índices de actividad α total y β total. En este último caso la contribución a la actividad β total es debida principalmente al ^{40}K, por lo que se deberá restar el valor al índice de actividad total para obtener la actividad β resto.

III.2. Isótopos de Uranio, Relación $^{234}U/^{238}U$ y Uranio disuelto

Este estudio se ha centrado en la determinación de la concentración de actividad de los radionucleidos naturales de Uranio (^{238}U y ^{234}U), emisores alfa, en 46 muestras de agua de diferentes orígenes.

TIPO DE AGUA		Fte/Mtial	Sondeo	Termal	Rio	Subt.
^{238}U (mBq/L)	Máx.	112 ± 6,9	178 ± 8,6	33 ± 3,1	175 ± 8,2	57 ± 3,1
	Mín.	0,2 ± 0,1	32 ± 3,9	2,2 ± 0,3	21 ± 1,8	27 ± 1,4
	Med.	23 ± 1,7	83 ± 4,3	11 ± 0,9	64 ± 3,4	42 ± 2,3
^{234}U (mBq/L)	Máx.	128 ± 7,7	172 ± 8,3	54 ± 4,6	208 ± 9,7	82 ± 4,3
	Mín.	02 ± 0,1	36 ± 4,3	3,9 ± 03	24 ± 2,0	31 ± 1,6
	Med.	29 ± 2,1	86 ± 4,5	19 ± 1,4	76 ± 3,9	56 ± 3,0
$^{234}U/^{238}U$	Máx.	3,9 ± 0,8	1,2 ± 0,1	3,7 ± 0,5	1,2 ± 0,1	1,4 ± 0,2
	Mín.	0,8 ± 0,1	1,0 ± 0,1	1,3 ± 0,2	1,1 ± 0,2	1,1 ± 0,1
	Med.	1,5 ± 0,3	1,1 ± 0,1	2,2 ± 04	1,2 ± 0,1	1,3 ± 0,1

Tabla 3: Valores promedio, máximos y mínimos de concentración de actividad para ^{238}U y ^{234}U y relación de actividad $^{234}U/^{238}U$.

Considerando todo el conjunto de muestras analizadas, la actividad de ^{238}U varia en entre 2,2 ± 0,33 mBq/L y 180 ± 8,6 mBq/L, con un valor promedio de 42 ± 2,7 mBq/L, para la actividad de ^{234}U las concentraciones varían entre 3,9 ± 0,33 mBq/L y 208 ± 9,7 mBq/L, con un valor promedio de 49 ± 3 mBq/L, y por último la concentración de actividad del ^{235}U se encuentra entre 0,2 ± 0,1 mBq/L y 7 ± 0,5 mBq/L, con un valor promedio de 2,2 ± 0,3 mBq/L. En la Tabla 3 se muestran los valores de máximos y mínimos, junto con el valor promedio de las concentraciones de actividad para los distintos tipos de agua. La mayoría de las concentraciones de actividad obtenidas para los isótopos de ^{238}U y ^{234}U, se encuentran en el rango entre 5 y 40 mBq/L. A simple vista se observa que las aguas con mayor concentración de Uranio son las de fuentes y manantiales, sondeos y ríos, debido a sus características y al ser aguas que por lo general tienen un gran contacto con las rocas, disolviendo las sales de Uranio. Cabría esperar unos altos niveles en las aguas termales, debido a su gran poder de solubilidad pero en este caso no es así.

Aun sin ser valores alarmantes, en este estudio se han encontrado varias muestras de agua con concentraciones de actividad superiores a los rangos normales, tomando como referencia los valores establecidos por la OMS [14], en concreto para los radionucleidos estudiados son, para ^{238}U 10000 mBq/L y para ^{234}U 1000 mBq/L.

En la Tabla 3 también están recogidos los valores de otro estudio que se realiza con el conjunto de los datos, la relación de actividad $^{234}U/^{238}U$, cuyos valores oscilan entre 3,9 ± 0,8 y 0,8 ± 0,1,a excepción de algunos datos, en el resto de los casos se cumple una relación con valor superior a 1, debido a que el isótopo ^{234}U

es un descendiente del ^{238}U y en el proceso de desintegración del ^{238}U se emite una partícula alfa que rompe la red cristalina que lo contiene, proceso conocido como retroceso nuclear, produciendo como resultado una lixiviación preferencial del ^{234}U en el agua, como ya se ha comentado anteriormente. Los valores cercanos a 1 sugieren un equilibrio secular entre los radionucleidos y este solo podría darse en sistemas ambientales herméticamente cerrados.

Por último, también se ha de tener en cuenta en la calidad de las aguas estudiadas la toxicidad química del Uranio como elemento. Consultando la legislación vigente [14], el valor límite en las aguas es de 15 µg/L, en este estudio la cantidad total de Uranio disuelto obtenido en las muestras de agua, no supera en ningún caso el valor límite legislado, resaltando dos muestras en concreto que se encuentran a este límite sin superarlo. Los datos se encuentran representados en la Figura 2, en ella se pueden observar los diferentes grupos de aguas, diferenciados por colores, en este caso las barras azules representan las aguas de fuentes y manantiales, que por lo general la mayor parte de los valores están por debajo de 2 µg/L, el siguiente grupo, color verde son las aguas de sondeos, este grupo en conjunto es el que mayor cantidad de Uranio disuelto presenta, con un promedio de 7 µg/L, el grupo de aguas termales, color naranja el cual habría que esperar un alto contenido en Uranio disuelto, es el conjunto con menor aportación, de las aguas de rio, color púrpura, destaca un pico con un valor bastante elevado, por encima de 14 µg/L, el agua perteneciente a Vacamía (Durcal) y por último las aguas subterráneas, color rojo, con unos niveles normales.

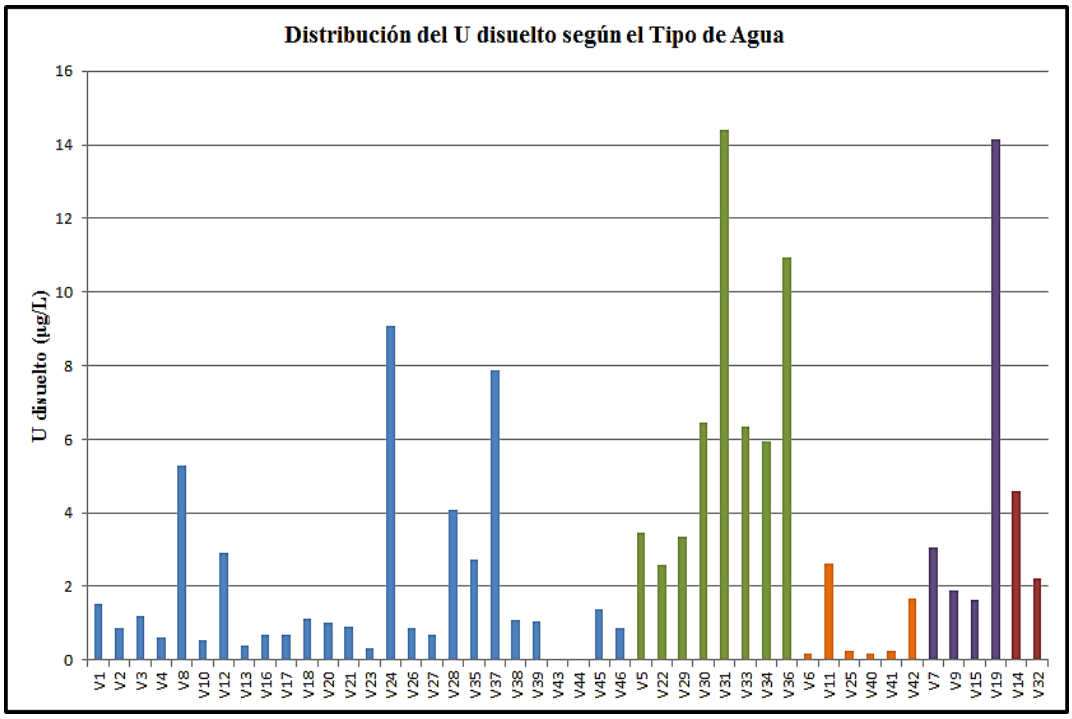


Figura 2: Distribución del Uranio disuelto según el Tipo de Agua.

IV. Conclusiones

La metodología empleada, tanto para la caracterización físico-químico de las aguas como radiológico, proporcionan unos datos de calidad para realizar estudios en profundidad de las zonas muestreadas.

Los datos de la caracterización radiológica correspondientes a los índices de Actividad α/β Total, son correctos en todos los casos, destacando la muestra V1, con unos valores bastante elevados. Con respecto al estudio del Uranio, lo más interesante es la relación de actividad $^{234}U/^{238}U$ que proporciona una información privilegiada del entorno hidrogeológico de las muestras de agua, junto con los datos de Uranio disuelto. La relación de actividad $^{234}U/^{238}U$, puede indicar perturbaciones producidas en el terreno, ya sea por parte de la población o de origen natural.

Sería interesante llevar un control más detallado de las aguas en los que los niveles de radiactividad son más elevados, con el objetivo de encontrar el origen de estas alteraciones.

Por todo lo expuesto, se puede decir que con este trabajo se demuestra la calidad de las muestras de agua analizadas, teniendo en cuenta que la mayoría de ellas cumple con las recomendaciones de la normativa española, europea y mundial.

V. Referencias

[1] A. Milena Pérez. Implantación de la técnica de espectrometría alfa en un laboratorio de radiología ambiental: determinación de los isótopos de Uranio y Torio en muestras de aguas. Universidad de Sevilla. Sevilla. 2016.

[2] A. Vidic, Z. Ilic, L Benedik. Recent Measurements of $^{234}U/^{238}U$ Isotope Ratio in Spring Waters from the Hadzici Area. Journal of Environmental Radioactivity, 2013; 120: 6-13.

[3] V. Ferronsky, V Polyakov. Isotopes od the Earth's Hydrosphere. Springer Science. 2012.

[4] M. Lehritani Hamine. Determinación de isótopos de Uranio y Torio en muestras ambientales por espectrometría alfa: solucion de problemas metodológicos y problemas medioambientales. Sevilla. 2012.

[5] Boletin Oficial del Estado. Real Decreto 140/2003, de 7 de febrero, por el que se establecen los criterios sanitarios de la calidad del agua de consumo humano. Ministerio de la Presidencia, Madrid, 2003. Texto Consolidado. Última modificación 30 julio 2016.

[6] Boletín Oficial del Estado. Real Decreto 314/2016, de 29 de julio, por el que se modifican el Real Decreto 140/2003, de 7 de febrero, por el que se establecen los criterios sanitarios de la calidad del agua de consumo humano. Ministerio de la Presidencia,Madrid, 2016. 183-7340.

[7] Consejo de la Unión Europea. Directiva 2013/51/EURATOM por la que se establecen los criterios para la protección sanitaria de la población con respecto a las sustancias radiactivas en las aguas de consumo humano . 2013.

[8] V. M. Expósito Suárez. Aplicación de la Directiva 2013/51/EURATOM en materia de protección radiológica para determinar la calidad radiológica de aguas de consumo humano. Universidad de Granada. Granada. 2015.

[9] J.C. Ávila Rosón, A. Fernández Gutiérrez, E.J. Alonso Hernández, J.F. Fernández Sánchez. Equilibrios Químicos en Disolución: Aplicaciones Analíticas. Manuales Major. 2005. Granada.

[10] V. M. Expósito Suárez. Estudio dosimétrico de los isótopos de Uranio (^{238}U, ^{235}U y ^{234}U) y Polonio (^{210}Po) en manantiales de la Provincia de Granada. Universidad de Granada. Granada. 2015.

[11] L. Krieger. Interim radichemical methodology for drinking wáter. U.S. Environmental Protection Agency. 1975

[12] L. Halltadius. A method for electrodeposition of actinides. Nuclear Instrument and Methods. 1984. 223: 226-228

[13] F. Sánchez Martos, A. Pulido Bosch, A. Vallejos, L. Molina, J. Gisbert. Rasgos hidrogeoquímicos de las aguas termales en los acuíferos del Bajo Andarax. Almeria. Geogaceta, 2004, Vol. 35.

[14] OMS (Organización Mundial de la Salud). Guidelines for Drinking water Quality, 4th Edition. Geneva. 2011.

Sesión VIb
Métodos de medida

Separación radioquímica y medida por LSC de ^{226}Ra en matrices complejas provenientes de la industria petrolífera.

Aarón Párraga Floro

Laboratorio de Medidas de Baja Actividad. Departamento de Ingeniería Nuclear y Mecánica de Fluidos. Universidad del País Vasco, UPV/EHU.

I. Resumen.

La formación de incrustaciones y depósitos en tuberías ("scales" y "sludges") en la industria petrolífera es un fenómeno que repercute en una disminución de la producción que genera costes adicionales. Su formación se produce por la precipitación de distintos elementos en el agua inyectada. Uno de los compuestos mayoritarios que componen estos depósitos es el sulfato de Bario, con el cual, gracias a su comportamiento químico similar, coprecipita el Ra. De los distintos isótopos del radio, el Ra-226 es el isótopo de mayor interés. En matrices acuosas, existen distintos métodos de separación y de medida. Es en el caso de matrices complejas donde su determinación se complica.

En este trabajo se estudia la aplicabilidad de un método de separación radioquímica establecido para muestras acuosas sobre muestras complejas. La separación radioquímica del radio se lleva a cabo por la coprecipitación con sulfato de bario, $Ba(Ra)SO_4$. Se estudia los rendimientos y la capacidad de aislamiento del Ba de otros elementos mayoritarios presentes en matrices complejas tales como "scales", "sludges" y suelos provenientes de la industria petrolífera. Se preparan muestras sintéticas con la presencia de los elementos mayoritarios en este tipo de muestras (Ba, Ca, Sr, Fe y Pb). Conocidas las concentraciones de cada uno inicialmente, se lleva a cabo la separación radioquímica y a continuación se analiza la presencia de los elementos tras la separación, lo que da una idea de la capacidad de limpieza del método. Los rendimientos de la separación se obtienen por Absorción Atómica. Finalmente, se realiza el mismo tratamiento sobre muestras reales de "scales", "sludges" y suelo, cuyas composiciones iniciales y finales también son analizadas.

La medida del radio en la muestra se lleva a cabo por centelleo líquido. Se acondiciona la muestra a la técnica de medida mediante la disolución del precipitado final de $Ba(Ra)SO_4$ y la posterior inyección en el vial, con UG-F como líquido centelleador. Se estudia la posible interferencia de los elementos presentes tras la separación (caso del Sr y Ca) en la medida del Ra-226 mediante LSC, de tal manera que se miden muestras de actividad conocida con exceso de Sr y Ca en la muestra.

Por último, se realiza el procedimiento completo sobre varias muestras complejas provenientes de intercomparaciones para validar el procedimiento, tanto en su parte radioquímica como en su medida. Se presentan en este trabajo los resultados obtenidos.

Palabras clave: ^{226}Ra, "scales", "sludges", NORM, coprecipitación, LSC.

II. Introducción.

En la industria petrolífera, uno de los principales problemas que nos encontramos a la hora de la extracción del petróleo y gas es la formación de “scales” y “sludges” en válvulas, tuberías y demás sistemas de conducción, lo que conlleva problemas serios, tanto a nivel operativo como a nivel económico.
Los “scales” son depósitos formados por la precipitación de sales debidos a reacciones químicas producidas por cambios en la composición del agua de inyección, cambios de presión y temperatura.
Los “sludges” suelen ser emulsiones más espesas y viscosas que conforman lodos compuestos por sales disueltas, aceites, sedimentos, arenas, etc.
Estas sales formadas se componen generalmente de sales de Ca, Sr, Ba, Fe y Pb en forma de carbonatos, sulfatos, óxidos, fosfatos e incluso silicatos; en general, sales con baja o muy baja solubilidad en agua. Una de las sales mayoritarias es el sulfato de Bario, con el cual, gracias a su comportamiento químico similar, coprecipita el Ra, objeto de análisis [1].
Concretamente el ^{226}Ra es el radionúclido de mayor interés. El ^{226}Ra generado a partir de las cadenas naturales de U y Th, al ser relativamente soluble y por tanto móvil, es arrastrado en la extracción de petróleo y gas con el agua de inyección y se va depositando en la red de tuberías en forma de “scales”, “sludges”, etc.
Existen diferentes métodos para la determinación del ^{226}Ra. Los métodos habituales en la separación radioquímica del Ra son la coprecipitación, la extracción líquido-líquido, la extracción en fase sólida y la cromatografía iónica.
La medida del ^{226}Ra se puede llevar a cabo por espectrometría gamma, con o sin separación radioquímica previa, de manera directa o a través de sus descendientes. Otras técnicas son la espectrometría alfa, contador proporcional o centelleo líquido, como será nuestro caso.
Todas estas técnicas tienen sus fortalezas y debilidades; y será en función de la actividad de la muestra, la cantidad de muestra disponible, la existencia de posibles interferentes, el límite de detección de la técnica y el tiempo requerido para proporcionar el resultado lo que nos hará inclinarnos por una u otra. La medida gamma directa o la misma tras la separación radioquímica por coprecipitación son las más simples, siempre que se pueda permitirse llevar a cabo.
El procedimiento de separación radioquímica que se lleva a cabo en este trabajo es la coprecipitación del Ra en forma de $Ba(Ra)SO_4$. La técnica de detección será en este trabajo el Centelleo Líquido, LSC.

III. Objetivos.

Los objetivos que se persiguen en este trabajo son:

- Estudio de la viabilidad sobre matrices complejas de un procedimiento basado en la coprecipitación del sulfato de Ba.
- La determinación de la capacidad de separación del Ba(Ra) y de la limpieza del método frente a posibles interferentes típicos de este tipo de muestras complejas.

- El estudio de esos posibles interferentes sobre el procedimiento, tanto en la separación radioquímica como en la determinación del rendimiento químico.
- Acondicionamiento de la muestra para la preparación del vial de centelleo para su medida por LSC.
- Estudio del efecto de los posibles interferentes en la medida LSC.

IV. Descripción del procedimiento.

IV.1. Coprecipitación $Ba(Ra)SO_4$.

El procedimiento de separación del Ra se basa en la coprecipitación del mismo con sulfato de bario, de tal manera que sea aislado y purificado. Es un método definido para la separación secuencial de Ra y Pb en aguas [2, 3], que en este trabajo se evaluará para su implantación sobre muestras complejas, desde suelos hasta muestras provenientes de la industria petrolífera como son lodos, sedimentos y "scales".

En primer lugar se acondiciona la muestra con ácido cítrico que complejará al Ba y Pb manteniéndolos en disolución. Posteriormente se lleva a cabo una primera coprecipitación de ambos en forma de sulfato, concentrándolos y separándolos de la matriz.

Se lava el precipitado obtenido y se redisuelve en EDTA en medio amoniacal. Se lleva a cabo entonces una segunda coprecipitación a pH~4,5 en el que precipita el sulfato de Ba y mantiene al Pb formando complejo con EDTA en disolución.

Una vez separado el Ba(Ra) como sulfato, se lava y se seca, determinando su rendimiento gravimétrico. Aquí entra en juego la primera de las modificaciones al procedimiento habitual. Y es que, el rendimiento gravimétrico no es un método fiable para la determinación del rendimiento. Es por ello que se llevará a cabo la determinación del rendimiento por Absorción Atómica (A.A.), como se verá posteriormente.

IV.2. Preparación de la muestra para LSC.

Se redisuelve el precipitado de sulfato de bario en EDTA y amoniaco. Se toma una alícuota para la medida por Absorción Atómica del rendimiento y el restante se pasa a un vial de centelleo de teflón, lavando con agua hasta 10ml. Sobre la muestra se añade cuidadosamente 10ml de UG-F, [4].

IV.3. Medida por LSC.

Una vez preparado el vial de centelleo, se anota la fecha de preparación del vial a partir del cual se dejan 25 días para que se alcance el equilibrio y medir. El ^{226}Ra se determinará a través de sus descendientes emisores alfa de vida corta, como son ^{222}Rn, ^{218}Po y ^{214}Po.

V. Desarrollo experimental.

V.1. Aplicación sobre muestras sintéticas.

A la hora de abordar la viabilidad del procedimiento frente a matrices complejas, como pueden ser los materiales procedentes de industria petrolífera u otras industrias NORM, se prepararon en primer lugar una serie de muestras sintéticas con presencia de los elementos mayoritarios típicos en "scales"[5], cuyas composiciones se presentan en la Tabla 1, donde se observa el % de cada elemento para cada muestra, añadiendo franco exceso de cada uno de los mismos, simulando las peores condiciones posibles.

	Ca (%)	Sr (%)	Ba (%)	Fe (%)	Pb (%)
Muestra exceso de Ca	42,8	10	22	22	3,2
Muestra exceso de Sr	16,6	30	25	25	3,4
Muestra exceso de Ba	25	6	39,5	26	3,5
Muestra exceso de Fe	20	5,5	20	50	3,5
Muestra exceso de Pb	16	6	18	30	30

Tabla 1: Composición porcentual de las muestras sintéticas.

Tras la separación de Ba en las muestras se evalúan dos aspectos inicialmente: el rendimiento químico obtenido de la separación y el grado de limpieza del método frente a posibles interferentes mayoritarios. La determinación del rendimiento del Ba se lleva a cabo como hemos comentado por A.A , al igual que el Sr y el Fe. El Ca se determina mediante una valoración complexométrica y el Pb por gravimetría.

Los rendimientos obtenidos se muestran en la Tabla 2. Se obtienen como se ve, rendimientos del orden del 80-85%, por lo que el procedimiento de coprecipitación nos resulta en principio válido para este tipo de muestras.

Ba	Prueba Exceso de Ca	Prueba Exceso de Sr	Prueba Exceso de Ba	Prueba Exceso de Fe	Prueba Exceso de Pb
Rendim. A.A (%)	80,9	85,0	79,8	82,8	84,4

Tabla 2: Rendimientos de Ba tras la separación radioquímica en muestras sintéticas.

En cuanto a la capacidad de limpieza de interferentes del método, como se aprecia en la Tabla 3, la separación del Ba frente a Fe y Pb es completa; es en el caso de Sr, y Ca en menor medida, donde se aprecia que la limpieza no es total.

	Ca (% eliminado)	Sr (% eliminado)	Fe (% eliminado)	Pb (% eliminado)
Prueba Exceso de Ca	**98,5**	**73,0**	**100**	**100**
Prueba Exceso de Sr	**98,8**	**81,6**	**100**	**100**
Prueba Exceso de Ba	**89,3**	**44,0**	**100**	**100**
Prueba Exceso de Fe	**93,1**	**71,5**	**100**	**100**
Prueba Exceso de Pb	**96,9**	**63,1**	**100**	**100**

Tabla 3: Porcentaje de limpieza de elementos mayoritarios en muestras sintéticas.

El remanente de Ca oscila entre 1,2% y el 10,7%. Para el caso del Sr el remanente tras la separación es mayor, desde 18,4% hasta un 56% en el peor de los casos.
Esto nos lleva a preguntarnos si ese Sr y Ca en la muestra nos puede afectar y alterar la medida, tanto en A.A como en el Centelleo Líquido.
En lo que respecta a la Absorción Atómica [6], cabe indicar que existen dos interferencias principales en la medida del Ba: por un lado, el Ba sufre autoionización en la llama, por lo que, para solucionarlo, se añade KCl en una concentración de 2000ppm, ya que el potasio es más fácilmente autoionizable que el bario. Por otro lado, existe además una interferencia espectral provocada por la presencia de CaOH, que tiene una banda justamente en la longitud de onda que aparece el Ba.
Ésta se corrige con la utilización de una llama de óxido nitroso/acetileno, una llama enérgica y de estequiometria reductora.
Se mide a 553,6nm de longitud de onda. Se trabaja en un rango de concentraciones inferior a 20ppm, dentro del rango óptimo de trabajo para la longitud de onda fijada.
Pues bien, se evalúa en este trabajo la posible interferencia del Sr en la Absorción Atómica del Ba; y aun conociendo la interferencia provocada por el Ca, se decide chequear la media para conocer hasta qué punto con esta llama estamos corrigiendo la interferencia. Para ello, se prepararon 4 muestras sintéticas con concentraciones fijas conocidas de Ba, a las cuales se le añaden concentraciones crecientes de Sr y Ca respectivamente, desde 10ppm hasta 200ppm. Los resultados se observan en la Tabla 4.

Muestra	Adición 10ppm	Adición 50ppm	Adición 100ppm	Adición 200ppm
Desviación AA Ba + Sr (%)	2,38	1,74	-2,04	2,17
Desviación AA Ba + Ca (%)	-3,50%	-3,80%	4,10%	19,3 (Saturación)

Tabla 4: Desviaciones de la concentración de Ba medida por A.A con la presencia de Sr y Ca.

Las desviaciones obtenidas son pequeñas, más bajas que la incertidumbre del método. Para las muestras con Ca añadido, sólo cuando las concentraciones son cercanas a la saturación del detector, afectan al resultado. Pero ésta es una situación inviable en la realidad, ya que nos daría un residuo tras la separación radioquímica tal que nos diría que la separación del Ba ha sido mala.

Con respecto a la posible influencia de Sr y Ca en la medida por centelleo líquido, se prepararon 2 muestras con concentraciones distintas tanto para Sr como para Ca, todas trazadas con ^{226}Ra. Se toman los resultados correspondientes y, como se ve en la Tabla 5, las desviaciones de las medidas con respecto a la actividad de ^{226}Ra añadido, no difieren significativamente.

	Muestra exceso Sr		Muestra exceso Ca	
	0.6mg Sr	8mg Sr	1mg Ca	10mg Ca
Act. Referencia (Bq/l)	143,7	143,7	143,7	144,6
Incert. (Bq/l)	0,9	0,9	0,9	0,9
Act. Determinada (Bq/l)	144,8	146,6	144,8	149,6
Incert. (Bq/l)	6,2	6,3	6,2	6,8
Desviación (%)	0,8	2,0	0,8	3,5

Tabla 5: Desviaciones de la concentración de Ba medida por A.A con la presencia de Sr y Ca.

V.2. Aplicación sobre muestras reales.

Hasta ahora se ha aplicado el procedimiento a muestras sintéticas con composiciones similares a las presentes en muestras de “scales” provenientes de la industria petrolífera.
Para justificar definitivamente la aplicabilidad del procedimiento a este tipo de muestras hay que hacerlo sobre muestras reales y muestras con actividad certificada conocidas que nos lo validen.
Para ello, se llevó a cabo la separación radioquímica por el método de coprecipitación descrito de una serie de muestras reales: un “scale”, un “sludge”

proveniente de la industria del petróleo y un “sludge” de una extracción de gas. Al no tener valores certificados de estas muestras, salvo los obtenidos en el propio laboratorio utilizando otros métodos, se han usado además una muestra de carbonato cálcico y un suelo provenientes de ejercicios interlaboratorios.
En todas ellas se obtienen rendimientos en torno al 70-72%, rendimientos bastante aceptables tratándose de este tipo de muestras.
Ahora, para evaluar su concentración de actividad, se recurrirá al valor de referencia proporcionado en las muestras de carbonato y suelo; y se compararán por otro lado todas ellas con los resultados obtenidos por otra técnica (una separación radioquímica por cromatografía iónica más Espectrometría Alfa), [7].
Los resultados se presentan en la Tabla 6. Se aprecia en la misma que, en virtud de los valores de referencia y la comparativa con otro método de determinación del Ra, los valores de Actividad concuerdan, tanto en la comparativa con los valores de referencia como con los que arroja el método alternativo. Así, podemos concluir por tanto que el método de coprecipitación presentado junto con la técnica de centelleo líquido es viable, robusto y válido para este tipo de matrices complejas.

		$CaCO_3$	Suelo	Sludge gas	Scale	Sludge oil
Coprecipitación + LSC	Actividad (Bq/kg)	6972	30,6	2428	146,6	18,8
	Incert. (%)	2,6	8,4	3,9	11,6	4,7
I.I + Espect. Alfa	Actividad (Bq/kg)	6858	36,6	2226	173,5	16,8
	Incert. (%)	5,0	5,1	5,3	8,0	5,4
Valores referencia	Act. Ref (Bq/kg)	6970	32,9			
	Incert. (%)	2,9	11,5			

Tabla 6: Actividad de ^{226}Ra en muestras complejas. Resultados por Coprecipitación y Cromatografía Iónica.

VI. Conclusiones.

Se puede concluir con este trabajo que el procedimiento de la coprecipitación acoplada a la técnica de centelleo líquido es aplicable en muestras complejas, ya que, en virtud de los resultados obtenidos por dos técnicas distintas y en su caso frente al valor de referencia por ejercicios interlaboratorio, es un método robusto, que para muestras complejas de diferente naturaleza nos ofrece rendimientos relativamente altos del orden del 70%.

Es además un método bastante selectivo ya que nos permite aislar y purificar en gran medida el Ra de la muestra. Únicamente la limpieza no es total en el caso del Sr y Ca, elementos que aun presentes, no interfieren en la medida por Absorción Atómica para la determinación del rendimiento químico de la separación; ni tampoco en la medida por Centelleo Líquido.

VII. Referencias

[1] Mamdouh F. Abdel-Sabour. "Oil & Gas industry Waste Management", Dic. 2015. Conference: Middle East Waste Management Summit, At Sofitel Cairo El-Gezirah Hotel-Egypt.

[2] Suarez, J.A., Gonzalez, J. A., De Pablo, M.A.: "Análsisis radioquímico de Radio Total, Radio-226 y Radio-224", Ciemat, 1987; ISSN 0081-3397.

[3] A. S. Goldin: "Determination of dissolved Radium" Analytical Chemistry, Vol. 33 (1961) 406-409.

[4] M. Forte, G. Abbate, P. Badalamenti, S. Costantino, D. Lunesu, R. Rusconi: "Optimization, validation and applications of a method for measuring 226Ra in drinking waters by LSC" Applied Radiation and Isotopes 103 (2015) 143–150.

[5] Lina Al Attar, Bassam Safia, Basem Abdul Ghani: "Chemical composition of scales generated from oil industry and correlation to radionuclide contents and gamma-ray measurements of ^{210}Pb" Environmental Pollution 210 (2016) 246-252.

[6] "Flame Atomic Absorption Spectrometry. Analytical Methods". Thirteenth edition, November 2015; Manual Part Number 8510000900 Agilent Technologies Australia (M) Pty, Ltd.

[7] U.S Environmental Protection Agency, EPA 402-R14-002: "Rapid Radiochemical Method for Radium-226 in Building Materials for Environmental Remediation Following Radiological Incidents". Montgomery, AL. April 2014.

[8] P. Medley, A. Bollhöfer, M. Iles, B. Ryan, P. Martin: "Barium sulphate method for radium-226 analysis by alpha spectrometry". Australian Government, Darwin, June 2005 Registry File SG2003/0070.

[9] International Atomic Energy Agency, IAEA/AQ/19: "Analytical Methodology for the Determination of Radium Isotopes in Environmental Samples" IAEA Analytical Quality in Nuclear Applications Series No.19 Printed by IAEA, Vienna, 2010. ISSN 2074-7659.

Desarrollo de una metodología para la determinación de los niveles de radiactividad natural en materiales de construcción

Abel Milena Pérez

Universidad de Granada

Supervisor: Francisco Piñero García

Actualmente, la mayor fuente de exposición a radiación gamma en edificios y viviendas es causada por radionucleidos pertenecientes a las series radiactivas naturales, especialmente a aquellas en las que se encuentran isótopos de Radón (^{222}Rn, ^{220}Rn), peligrosos por su carácter gaseoso. Estos nucleidos pueden encontrarse en los materiales empleados en la construcción de estos edificios.

Por este motivo, se han analizado 51 muestras de materiales de construcción, incluyendo cementos, yesos y materias primas usadas para fabricarlos, midiendo ^{226}Ra y ^{232}Th, como representantes de las familias radiactivas, además de ^{40}K, debido a su carácter primordial. Además, se ha analizado el papel que juegan los aditivos que se usan en el proceso de fabricación de los materiales de construcción, que por su naturaleza y procedencia pueden aumentar la dosis de radiación de manera importante. Por todo ello, se ha evaluado el riesgo radiológico de usar dichos materiales, mediante el cálculo del Índice de Concentración de Actividad, descrito en la Directiva 2013/59/EURATOM.

Los resultados obtenidos muestran que en casi todas las muestras analizadas los valores obtenidos están por debajo de los límites establecidos por dicha legislación. En las muestras en las que se han obtenido niveles superiores a los establecidos, es necesario un análisis más profundo y un control periódico de las condiciones de trabajo en los lugares de fabricación, pues pueden suponer un riesgo de exposición ocupacional para los trabajadores. Finalmente, se ha comprobado que las adiciones pueden aumentar significativamente las tasas de dosis que suponen dichos materiales.

Palabras clave: materiales de construcción, cementos, yesos, aditivos, radiación gamma, Índice de Concentración de Actividad.

I. Introducción

La comunidad científica internacional estima que la principal fuente de exposición gamma en el interior de los edificios y viviendas es causada por los materiales de construcción, los cuales necesitan una atención especial, ya que las dosis individuales y colectivas derivadas de la exposición al radón y sus descendientes produce en ocasiones dosis más elevadas que el resto de fuentes de radiación [1, 2]. Durante los últimos años, ha habido una especial sensibilización hacia los posibles riesgos radiológicos que se pueden derivar por los niveles de radiactividad presentes en los materiales de la construcción y hacia la mitigación de los mismos. Por esta razón, la comisión europea se ha visto obligada a

modificar el marco normativo europeo actual para garantizar en todo momento la protección tanto de los seres humanos como del medio ambiente, estableciendo una reglamentación adecuada para el control de estos materiales. Así, en su Directiva 2013/59/EURATOM, establece el marco regulatorio de la Radiación Gamma procedente de los materiales de construcción [3].

La dosis causada por exposición al Radón y a sus descendientes puede verse incrementada por la incorporación a los materiales de construcción de distintos aditivos procedentes de las llamadas industrias NORM (siglas en inglés de *Naturally Occurring Radioactive Materials*, Materiales Radiactivos de Origen Natural). Estos aditivos pueden ser de distinta naturaleza, como cenizas volantes, fosfoyesos, escorias de la industria siderúrgica, etc. Los cuales consiguen mejorar sensiblemente las propiedades de los materiales de construcción. Además, esta adición permite reciclar los residuos de estas industrias, así como reducir la cantidad de recursos naturales necesaria para la fabricación de los materiales de construcción [4].

Ante esta problemática, que tiene como resultado la elevación de la dosis por exposición a los isótopos del Radón y a sus descendientes, así como la presencia de materiales tipo NORM, la Comisión Europea, en su Directiva 2013/59/EURATOM, anexo VIII, propone la utilización del Índice de Concentración de Actividad (I) como principal indicador de la dosis de radiación gamma en un edificio construido con un material específico. De acuerdo con este índice, la dosis está relacionada con las concentraciones de actividad de ^{40}K, ^{226}Ra y ^{232}Th, todos ellos son radionucleidos naturales que se encuentran presentes en la materia prima de la que se parte, en concentraciones variables dependiendo de su origen. Por tanto, el objetivo de este trabajo es la caracterización radiológica de los materiales utilizados en la construcción: cementos, ladrillos, áridos, etc. Se pretende determinar los niveles de radiactividad, su naturaleza y su posible impacto radiológico en la salud humana y en el medioambiente. Para ello, se han analizado 51 muestras de materiales que habitualmente se usan en la construcción de edificios, teniendo en cuenta tanto las materias primas como los productos finales, así como los diferentes aditivos que se añaden durante el proceso de fabricación de dichos materiales.

II. Materiales y métodos

Dentro de estas 51 muestras, se han dividido en subgrupos de acuerdo a la naturaleza de las mismas. De esta manera, se han analizado 10 materias primas procedentes de canteras (muestras CEI-001 a CEI-010, Grupo I); 8 muestras de adiciones habituales en el proceso de fabricación de cementos, incluyendo cenizas volantes, escorias, piritas y humo de sílice (muestras CEI-011 a CEI-018, Grupo II); y 33 materiales de construcción, incluyendo tanto cementos (muestras CEI-019 a CEI-046, Grupo III) como yesos (muestras CEI-047 a CEI-051, grupo IV).

La determinación de la concentración de actividad de los radionucleidos mencionados en el apartado anterior se ha realizado mediante la técnica de Espectrometría Gamma con detector de Germanio coaxial, tipo reverse, con

configuración vertical. Dicho detector ha sido calibrado en eficiencias y en energías usando un cóctel de isótopos gamma calibrado y suministrado por el CIEMAT, conteniendo los radionucleidos ^{241}Am, ^{109}Cd, ^{57}Co, ^{139}Ce, ^{113}Sn, ^{137}Cs, ^{88}Y y ^{60}Co. Más detalles sobre la calibración del detector pueden ser encontrados en bibliografía [5].

Como tratamiento previo a la medida, todas las muestras analizadas fueron secadas hasta pesada constante a una temperatura de 105ºC, con el objetivo de eliminar la humedad. A continuación, se hicieron pasar por un tamiz de 0,5 mm de luz, para finalmente ser introducidas en la geometría de medida, de tipo duquesa, y de 60 mL de capacidad.

Finalmente, la determinación de la concentración de actividad de los isótopos ^{226}Ra, ^{232}Th y ^{40}K se realizó de acuerdo a las propiedades radioquímicas que se muestran en la Tabla 1. En dicha Tabla 1 puede apreciarse que para el caso del ^{40}K se integró directamente su pico a 1460,8 keV, mientras que para los casos del ^{226}Ra y ^{232}Th, los valores se calcularon a partir del equilibrio secular entre ^{214}Pb/^{214}Bi y ^{212}Pb/^{228}Ac, respectivamente. Por este motivo, las muestras fueron medidas un mes después de su preparación, una vez alcanzado el equilibrio secular.

Tabla 1. Propiedades radioquímicas de los radionucleidos analizados.

	$t_{1/2}$ (años)	Energía (keV)	Probabilidad de emisión (%)
^{40}K	$1{,}3\cdot10^{9}$	1460,8	11,0
^{232}Th	$1{,}4\cdot10^{10}$	**Equilibrio Secular ^{212}Pb/^{228}Ac**	
		^{212}Pb: 238,6	44,6
		^{228}Ac: 911,2	26,6
^{226}Ra	$1{,}6\cdot10^{3}$	**Equilibrio Secular ^{214}Pb/^{214}Bi**	
		^{214}Pb: 351,9	37,2
		^{214}Bi: 609,3	46,3

Finalmente, se hizo uso del software Genie2000 como herramienta de visualización y de análisis de los espectros obtenidos. A modo de ejemplo, se presenta en la Figura 1 uno de dichos espectros.

Por otra parte, para el cálculo del Índice de Concentración de Actividad, se ha seguido la Ecuación 1, de acuerdo con la Directiva 2013/59/EURATOM [3].

$$I(Bq/kg) = \frac{A_{^{226}Ra}}{300} + \frac{A_{^{232}Th}}{200} + \frac{A_{^{40}K}}{3000} \leq 1 \qquad (1)$$

Por otro lado, y con el objetivo de evaluar la contribución a la radiactividad que representan los aditivos y subproductos de tipo NORM utilizados en la producción de algunos materiales de construcción, se ha llevado a cabo, paralelamente una caracterización química de las muestras, de forma que se pueda

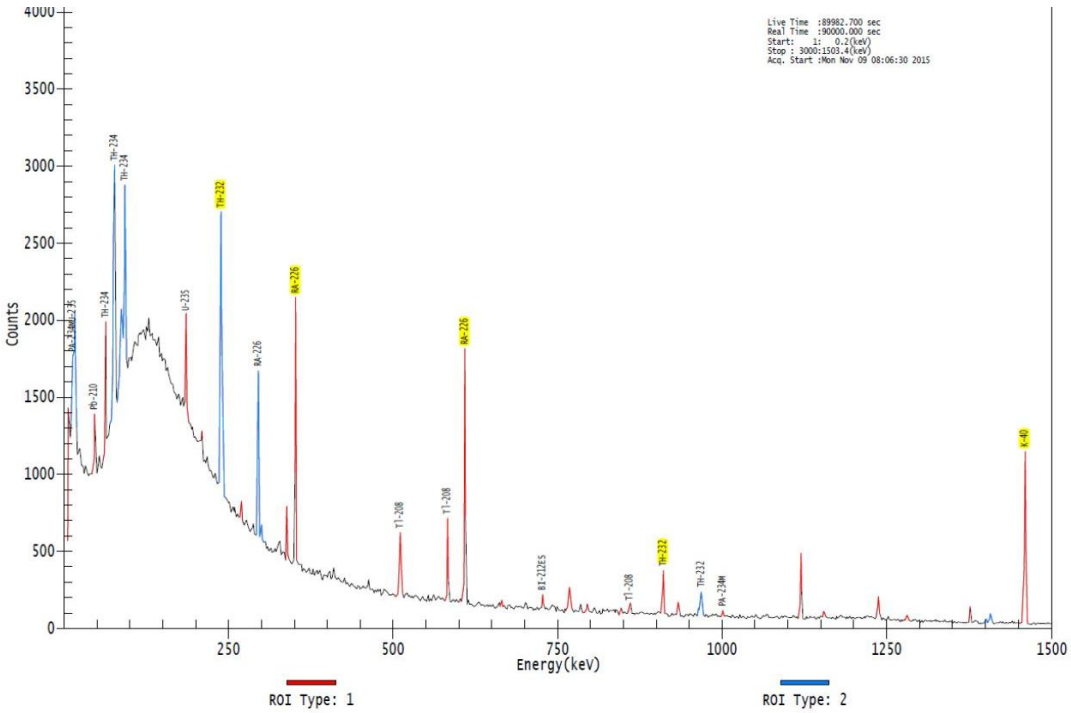


Figura 1. Espectro gamma de la muestra CEI-028 (grupo III).

relacionar con la caracterización radiológica y evaluar la evolución de los niveles de radiactividad en el proceso de fabricación de estos materiales. Para ello, se ha utilizado la técnica de Plasma de Acoplamiento Inductivo acoplado a Espectrometría de Masas (ICP-MS), con el objetivo de conocer la cantidad de elementos en concentración de trazas que hay en las mismas. Dichos análisis han sido realizados en el Centro de Instrumentación Científica (CIC) de la Universidad de Granada.

III. Resultados y discusión

III.1. Caracterización radiológica

Como se ha comentado previamente, se han analizado un total de 51 muestras de distintos materiales de construcción, disponiendo de muestras tanto de materias primas como de distintos aditivos que se añaden durante el proceso de fabricación de dichos materiales, y que podrían aumentar la dosis recibida por la población.

En la Tabla 2 se recogen numéricamente los rangos y el promedio de las concentraciones de actividad encontradas.

Tabla 2. Concentraciones de actividad de los radionucleidos analizados en las muestras.

	^{40}K	^{226}Ra	^{232}Th
Valor mínimo (Bq/kg)	12,8 ± 10,6	1,6 ± 1,0	0,4 ± 0,4
Valor máximo (Bq/kg)	974,5 ± 22,5	146,6 ± 2,1	152,2 ± 2,9
Promedio (Bq/kg)	186,7 ± 13,0	28,1 ± 1,2	21,0 ± 0,8

Como puede observarse en la Tabla 2, los mayores niveles de actividad corresponden en la mayoría de las muestras estudiadas al ^{40}K, con un rango de medida comprendido entre 12,8 ± 10,6 – 974,5 ± 22,5 Bq/kg y con una actividad media de 186,7 ± 13,0 Bq/kg. Si consideramos los niveles de actividad detectados para ^{226}Ra y ^{232}Th, se observa una tendencia similar, siendo ligeramente superior la concentración de actividad del ^{226}Ra. Las concentraciones detectadas de ^{226}Ra han fluctuado entre 1,6 ± 1,0 – 146,6 ± 2,1 Bq/kg con una actividad media de 28,1 ± 1,2 Bq/kg. El rango de medida del ^{232}Th ha sido 0,4 ± 0,4 – 152,2 ± 2,9 Bq/kg con una actividad media de 21,0 ± 0,8 Bq/kg. Si se analizan los resultados obtenidos según los grupos descritos previamente, Figura 2, se observa que para los tres radionucleidos estudiados se cumple que el grupo de los aditivos (Grupo II) es el que mayores concentraciones de actividad presenta, siendo las actividades de las materias primas y de los cementos (Grupos I y III) inferiores. Estos resultados indican que será necesario controlar, desde un punto de vista radiológico, la naturaleza de las adiciones empleadas en la fabricación de los materiales de construcción, pues presentan alta radiactividad natural. Finalmente, la contribución del Grupo IV, yesos, es poco importante en los tres isótopos. En la Figura 2 también que puede observarse que para algunas de las muestras, los valores encontrados son algo mayores a las concentraciones medias mundiales de Radio, Torio y Potasio en la corteza terrestre, que son alrededor de 40 Bq/kg, 40 Bq/kg y 400 Bq/kg respectivamente [6].

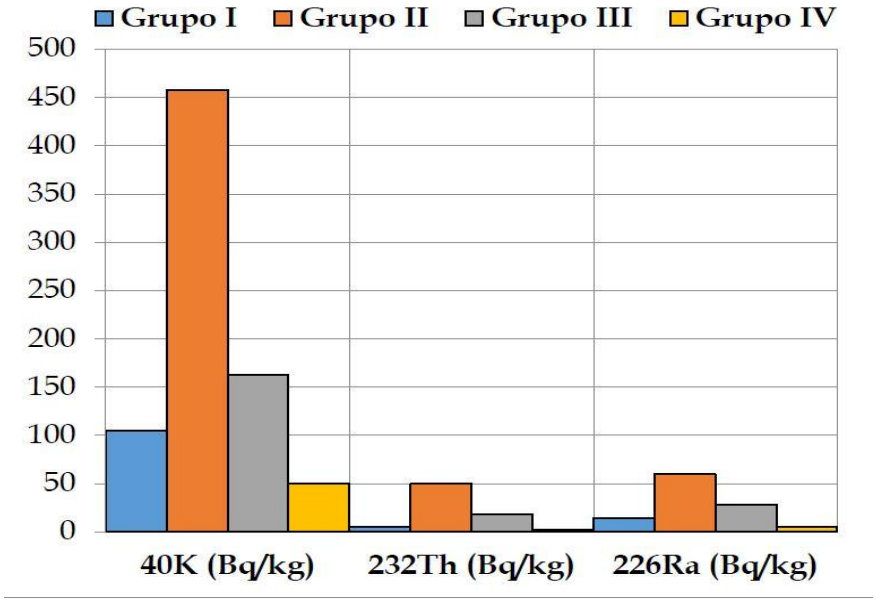


Figura 2. Gráfico Resumen de la Caracterización Radiológica de los cuatro grupos de muestras estudiados.

Finalmente, se ha estudiado la correlación de Pearson entre los tres radionucleidos analizados, obteniendo tan solo una buena correlación entre ^{232}Th y ^{226}Ra (r=0,9444). Los resultados obtenidos estarían señalando que ambos radionucleidos tienen en las muestras estudiadas un comportamiento químico bastante similar y que estarán asociados a las mismas fracciones de granulometría, a la vez que

indican que se comportan de manera similar en el proceso de producción de los materiales finales.

III.2. Evaluación del impacto radiológico

Es en la evaluación del impacto radiológico, mediante evaluación del parámetro I, donde se pueden apreciar claramente las diferencias entre los distintos subgrupos, dependientes de la naturaleza de las muestras. En concreto, en la Figura 3 se muestran los valores obtenidos para el Índice de Concentración de Actividad dentro de los diferentes subgrupos.

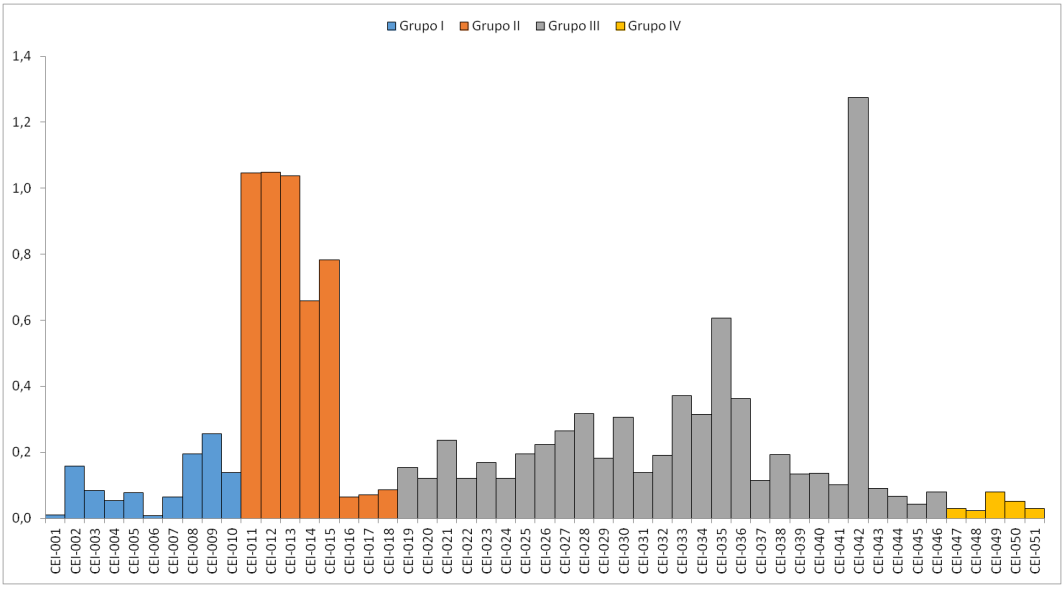


Figura 3. Índice de Concentración de Actividad (I) para cada una de las muestras estudiadas.

Como puede verse en la Figura 3, todas las muestras estudiadas del Grupo III y Grupo IV, que son los materiales de construcción, salvo la muestra CEI-042, presentan valores inferiores a uno, el nivel que marca la Directiva Europea, y que por tanto no se derivará ningún riesgo de su uso como materiales de la construcción, y no sería necesario aplicar medidas adicionales. Sin embargo, la muestra CEI-042 supera dicho límite, en este caso serán necesarias evaluaciones posteriores, que eviten posibles riesgos, para fijar su uso. Mientras que es en el Grupo II, aditivos, donde se obtienen unos valores mayores del valor establecido de uno, lo cual sugiere que son los aditivos los que presentan una mayor concentración de actividad de los radionucleidos estudiados. Por tanto, en este tipo de muestras, aunque no se traten de productos finales de la construcción propiamente dichos, a la vista de los resultados encontrados, sí que sería conveniente realizar un control radiológico periódico en las industrias donde se usen, especialmente en los almacenes, a los trabajadores expuestos, para asegurar en todo momento su seguridad radiológica.

III.3. Análisis químico

Finalmente, algunas de las muestras han sido sometidas a un análisis químico adicional mediante ICP-MS, con el objetivo de determinar el contenido de los elementos químicos en concentraciones de trazas presentes en las muestras. Para este estudio, las muestras analizadas han sido seleccionadas por ser las más representativas dentro de los diferentes grupos que se han descrito anteriormente. Los resultados se muestran en la Tabla 3.

Tabla 3. Caracterización química mediante ICP-MS.

Muestra	Ba (ppm)	Co (ppm)	Zn (ppm)	Y (ppm)	Zr (ppm)	Sn (ppm)	Pb (ppm)	U (ppm)	Th (ppm)	La (ppm)	Nd (ppm)
CEI-005	30,59	2,7	11,54	5,29	9,76	0,21	7	0,95	1,47	5,66	7,37
CEI-006	2,06	0,2	2,99	4,23			1,52	0,44	0,12	2,75	0,99
CEI-007	143,68	1,77	13,51	2,34	10,76	0,6	9,15	0,7	1,06	3,52	2,94
CEI-008	470,96	6,99	75,36	16,11	56,24	1,75	19,83	2,28	3,93	16,03	14,41
CEI-013	568,56	30,44	414,23	23,4	170,19	9,81	215,59	5,07	18,75	34,06	36,26
CEI-017	2947,83	4,16	200,97	7,59	228,34	13,59	11,15	1,33	1,81	24,57	39,37
CEI-018	1443,15	276,49	19575,03	1,88	7,14	316,49	10507,93	2,14	0,83	4,21	3,24
CEI-020	190,68	13,45	694,55	13,12	41,29	11,93	398,94	1,58	3,28	12,26	12,8
CEI-024	208,98	10,62	411,99	10,28	33,58	9,52	212,46	1,89	2,69	10,36	9,89
CEI-028	345,97	10,47	63,72	16,5	130,13	3,73	18,53	3,42	7,7	22,64	19,08
CEI-029	132,8	8,3	382,14	8,86	63,18	13,33	84,74	2,78	3,25	10,65	8,11
CEI-030	452,47	17,19	605,93	21,71	70,75	11,04	254,19	3,18	7,63	22,94	22,4
CEI-031	171,14	9,01	436,81	8,69	26,16	8,01	193,02	1,21	2,09	8,63	7,77
CEI-035	359,27	14,64	134,64	27,69	109,81	6,85	32,07	8,79	12,88	33,34	28,47
CEI-042	94,72	3,02	17,84	36,61	485,68	10,36	32,58	19,48	46,56	79,01	56,52

En la Tabla 3 destacan las concentraciones (ppm) de U y Th natural encontradas en las muestras analizadas. Como puede verse, las mayores concentraciones de estos elementos se encuentran en muestras correspondientes al grupo de los aditivos (CEI-013) y en los cementos, siendo los más altos de nuevo en la muestra CEI-042.

IV. Conclusiones

Los resultados obtenidos muestran que en la mayoría de los casos los niveles radiológicos determinados son inferiores a los niveles de radiactividad encontrados en la corteza terrestre de forma natural. Sin embargo, los valores del subgrupo de los aditivos que se utilizan durante la fabricación de los materiales de construcción son superiores, pudiendo elevar la tasa de dosis de manera significativa. Por tanto, es necesario un control exhaustivo y periódico de este tipo de matrices, con el objetivo de asegurar en todo momento la salud tanto de los trabajadores como de las personas que finalmente vivan en los edificios construidos.

V. Agradecimientos

El autor quiere agradecer al proyecto de CEIBioTic Granada “Estudio Radiológico de Materiales de Construcción: Determinación de los Niveles de Radiactividad Natural e Índices de Riesgo” (V18-2015) la posibilidad de haber

podido trabajar con las muestras analizadas. Además, el Laboratorio de Radioquímica y Radiología Ambiental de la Universidad de Granada agradece al CSN el apoyo dado desde 1993 como laboratorio perteneciente a la Red de Vigilancia Radiológica.

VI. Referencias

[1] L.S. Quindos, P.L. Fernandez, J. Soto, J. Gomez, J. Arteche. Natural Radioactivity of Cements and granites in Spain. Annales de l'Association beige de Radioprotection, 1994; 9: 1-2.

[2] UNSCEAR, Sources and Effects of Ionizing Radiation. Report of the General Assembly with Scientific Annexes, Nueva York, 2000.

[3] Comisión Europea, Directiva 2013/59/EURATOM del consejo de 5 de diciembre de 2013 por la que se establecen normas de seguridad básicas para la protección contra los peligros derivados de la exposición a radiaciones ionizantes, 2013.

[4] B. Quintana, M. Pedrosa, L. Vázquez-Canelas, R. Santamaría, M. Sanjuán y F. Puertas. A method for the complete analysis of NORM building materials by gamma-ray spectrometry using HPGe detectors. Applied Radiation and Isotopes, 2018; 134: 470-476.

[5] M. Azahraa, A. Camacho-García, C. González-Gómez, J. López-Peñalver y T. El Bardounid, Seasonal ^{7}Be concentrations in near-surface air of Granada (Spain) in the period 1993-2001. Applied Radiation and Isotopes, 2003; 59, 159-164.

[6] Comisión Europea, Radiological protection principles concerning the natural radioactivity of building materials, Radiation Protection, Luxemburgo, 1999.

Validación y estudio de la distribución del ^{131}I (precipitable, inorgánica disuelta, residual) en muestras líquidas procedentes de una EDAR

Dani Mulas

Laboratorio de Análisis de Radiactividad (LARA) - Instituto de Técnicas Energéticas (INTE) - Universidad Politécnica de Cataluña (UPC). Diagonal 647, 08028 Barcelona.

Palabras clave: ^{131}I, aguas residuales, validación.

I. Introducción

El ^{131}I es objeto de estudio en planes de vigilancia radiológica ambiental vinculados a la actividad de instalaciones radiactivas, centrales nucleares y centros de investigación. Por otro lado, su uso habitual en medicina nuclear en pacientes que posteriormente lo excretan, supone que puede ser detectado en estaciones de tratamiento de agua residual (EDAR), así como en el medio ambiente [1] e incluso en plantas de tratamiento de agua potable [2]. En medicina nuclear se administran dos tipos principales de radiofármacos con ^{131}I [3], el Na^{131}I para tratamiento del cáncer de tiroides (1,1-7,4 GBq) y el hipertiroidismo (0,2-0,8 Bq) y el ^{131}I-MIBG, administrado junto a una molécula orgánica que se usa principalmente en operaciones diagnósticas (0,2 GBq), así como ocasionalmente para el tratamiento de diversos cánceres neuroendocrinos (3,1-7,5 GBq). Estos compuestos son excretados vía orina en casi su totalidad como $^{131}I^-$ en el primer caso y como ^{131}I-MIBG en el segundo. Los pacientes con dosis administradas por encima de los 0,8-1,1 GBq [3] son confinados en habitaciones hospitalarias especificas siguiendo los principios de la protección radiológica y sus excretas recolectadas en tanques de decaimiento. Son dados de alta cuando la cantidad de radiofármaco retenida llega a ese nivel, aunque seguirán excretando radioyodo de forma directa a la red de captación de aguas residuales al igual que aquellos pacientes que no requieren ingreso hospitalario.

Debido a las relativamente altas actividades administradas de ^{131}I a pacientes, a pesar de la alta dilución del sistema de captación de aguas residuales, el ^{131}I se detecta en el agua de entrada a planta con concentraciones comprendidas entre <0.2-3.9 Bq/L [4]. Existen diversas metodologías que permiten determinar el ^{131}I total en un agua con actividades mínimas de detección relativamente bajas, del orden de los mBq/L [5]. Sin embargo, una metodología publicada recientemente [6] permite diferenciar las proporciones de actividad de ^{131}I en las diferentes fracciones del agua residual (precipitable, inorgánica y residual). Este método permite profundizar en el estudio del comportamiento del ^{131}I durante el tratamiento del agua residual en una EDAR [6]. En el presente estudio se han determinado los rendimientos de extracción de la fracción inorgánica usando el método de las 3 fracciones, así como analizado muestras procedentes de una EDAR.

II. Material y métodos

En el presente estudio se ha llevado a cabo la adición de una cantidad conocida de ^{131}I en forma de yoduro a muestras de diferente naturaleza para conocer el rendimiento de retención de este anión en el precipitado final. La metodología de análisis utilizada está fundamentada en el trabajo de [6] que permite determinar de forma diferenciada la actividad, así como la distribución porcentual en las 3 fracciones diferenciadas de la columna de agua:

- **Precipitable:** separado mediante la adición de clorhidrato de aluminio en exceso como floculante a pH 7 y posterior centrifugación y separación del precipitado (15 min. a 2000 rpm). Corresponde principalmente a las partículas y a los componentes orgánicos de más de 2000 g/mol.
- **Inorgánica disuelta:** el iodo inorgánico forma AgI mediante la adición de KI y $AgNO_3$. A continuación se extrae con bentonita y policlaramida a pH 8, formando un precipitado que se separará para su análisis. Corresponde al ^{131}I presente en forma de I^-.
- **Residual:** sobrenadante final después de las dos precipitaciones anteriores que contiene las moléculas orgánicas con yodo de relativamente bajo peso molecular, no extraíbles mediante la adición de clorhidrato de aluminio.

La eficiencia de extracción de la fracción inorgánica disuelta ha sido estudiada en agua destilada, así como en muestras recogidas en diferentes puntos del tratamiento de una EDAR. También se han analizado dos muestras de una EDAR con el fin de determinar los niveles ambientales y las proporciones del ^{131}I de uso médico en las tres fracciones respecto al total de la muestra.

Para la determinación del ^{131}I los precipitados obtenidos se han introducido en una geometría cilíndrica de polietileno de 100mL, rellenados con agua destilada hasta llegar al volumen máximo y homogenizados con cola celulósica. Las actividades de ^{131}I se han determinado mediante detectores de germanio de alta pureza (HPGe) seguidos del análisis de los espectros obtenidos usando el software Genie 2000 ©. La actividad de la fase residual se ha obtenido mediante resta de la actividad presente en la fase precipitable y extraíble respecto a la total inicial. Las incertidumbres expandidas reportadas corresponden a un factor de cobertura k=2.

III. Resultados y discusión

III.1. Estudio de la recuperación de ^{131}I en la fase inorgánica disuelta

A todas las muestras mostradas a continuación se les han adicionado los reactivos indicados en el procedimiento para la extracción de la fracción precipitable, independendientemente de si contenian o no partículas, para el control de la influencia de las variables del experimento.

En primer lugar se realizó un estudio de las recuperaciones en agua destilada con $NaHCO_3$. Como se observa en la Tabla 1 se han probado diferentes dosificaciones

de reactivos con tal de determinar si existen diferencias en el porcentaje de recuperación respecto a los valores propuestos en [6].

	KI mg/L	$AgNO_3$ mg/L	Ratio molar Ag/I	Recuperación (%) de ^{131}I en agua destilada con 200 mg/L de $NaHCO_3$
Inorgánica disuelta				
Sin yodo	-	3,2	-	55 ± 10
Reduciendo yodo	1,3	3,2	2,3	89 ± 9
Método [6]	**2,7**	**3,2**	**1,2**	**79 ± 9**
Sobredimensionado 1	27	64	2,3	98 ± 9
Sobredimensionado 2	100	240	2,3	101 ± 5

Tabla 1: Recuperaciones de $^{131}I^-$ (%) para diferentes dosificaciones de reactivo.

En primer lugar cabe destacar que incluso sin añadir yodo estable los reactivos añadidos son capaces de captar parte del ^{131}I. Otra observación en relación a los resultados es que se ha determinado que la ratio molar de Ag/I de 1,2 se ha mostrado insuficiente para una extracción completa de los $^{131}I^-$ añadidos. En cambio las muestras con una ratio similar de Ag/I a la expuesta en [7], basado en la determinación del ^{131}I total mediante precipitación de AgI, a la vez que aquellas que augmentan las cantidades propuestas en [6] son las que han mostrado recuperaciones cercanas al 100%.

Los resultados del estudio de los rendimientos de extracción de la fase inorgánica disuelta sobre muestras de una EDAR son significativamente diferentes cuando se aplican las dosficaciones previstas en [6] en comparación con un aumento de estas (Tabla 2). La recuperación para muestras de entrada es practicamente nula así como la de la salida de planta está por debajo del 50%. En cambio la muestra de salida del tratamiento primario muestra una muy buena recuperación al igual que las tres muestras con las concentraciones de reactivos sobredimensionadas.

	Método [6]	Sobredimensionado 1	Sobredimensionado 2
Entrada EDAR	2,3 ± 0,4	98 ± 6	101 ± 5
Salida primario EDAR	90 ± 8	91 ± 6	98 ± 6
Salida EDAR	45 ± 5	91 ± 6	102 ± 8

Tabla 2: Recuperaciones de $^{131}I^-$ (%) en diferentes tipos de muestras y dosificaciones de reactivos en la fracción inorgánica disuelta.

III.2. Análisis de muestras de una EDAR.

Una vez que se determinaron las cantidades de reactivos adecuadas para muestras procedentes de la EDAR, se analizaron dos muestras correspondientes a la entrada y la salida del tratamiento primario de la planta aplicando las dosificaciones de reactivos correspondientes al sobredimensionado 2 (Tabla 2). Los resultados correspondientes a las 3 fracciones analizadas se muestran en la Figura 1.

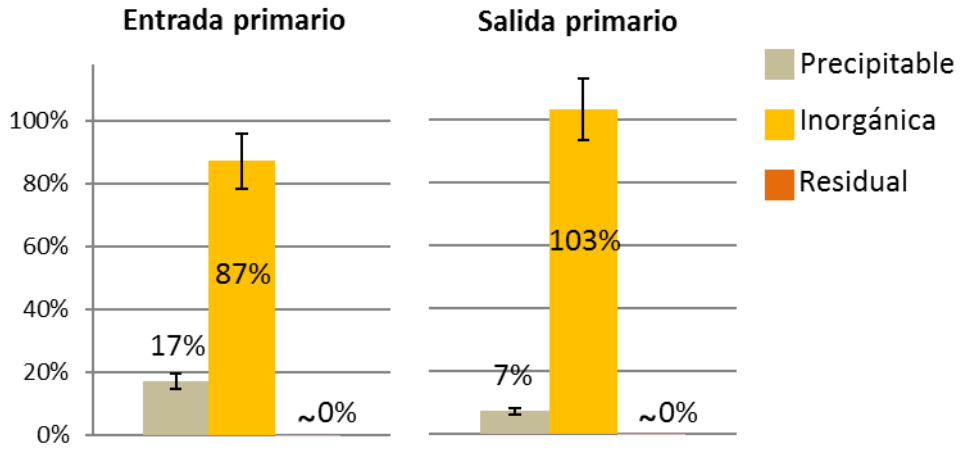


Figura 1: Porcentajes respecto a la actividad total de ^{131}I en las 3 fracciones. Muestras de una EDAR.

La aplicación de este método nos permite observar la influencia del proceso de decantación primaria de partículas de la EDAR en las proporciones del ^{131}I en las diferentes fracciones. A la entrada del primario la proporción de ^{131}I en la fracción precipitable es superior a la de la salida del primario, mientras que en las proporciones de la fracción inorgánica se ha mostrado más alta a la salida del primario. Esto es debido a la eliminación en parte de partículas con ^{131}I durante la decantación primaria, que disminuye en consecuencia la proporción en la fracción precipitable.

En ambos casos la procedencia del ^{131}I sería atribuible al tratamiento por Na^{131}I ya que lo encontramos principalmente en $^{131}I^-$ y no encontramos ^{131}I residual. La presencia de ^{131}I en la fracción precipitable estaría relacionada con retornos de la línea de fangos de la EDAR que se añaden en la entrada al tratamiento primario y $^{131}I^-$ que pueda haber interaccionado con la materia orgánica de las partículas [6].

Las actividades mínimas detectables del ^{131}I para las fracciones precipitables e inorgánica disuelta son de 0,03 Bq/L para una muestra de 4L y una medida en un HPGe de 10 horas. La medida directa en Marinelli de 0,4 L o la obtención por resta de la concentración en la fracción residual es de 0,15 Bq/L para una medida de 48 horas aunque esta se podría reducir hasta 0,02 Bq/L aplicando procedimientos de concentración de la fracción residual [5].

IV. Conclusiones y futuros trabajos

En el presente estudio se ha validado la fracción inorgánica disuelta del método de las tres fracciones de [6] con modificaciones en las dosificaciones de reactivos respecto a los inicialmente propuestos sobre agua destilada, así como en muestras de una EDAR.

Un trabajo futuro sería el de validar la parte de la fracción residual mediante el uso de ^{131}I enlazado a moléculas orgánicas para descartar interacciones significativas con las determinaciones de las otras fases analizadas.

Este tipo de determinación de ^{131}I en diferentes fracciones puede ser una herramienta interesante no solo para conocer mejor las dinámicas de ^{131}I de origen médico en una EDAR, sino también en el campo de la radioecología después de su emisión al medio ambiente, así como desde el punto de vista de la protección radiológica en un agua de distribución.

V. Bibliografía

[1] H.W. Fischer, S. Ulbrich, D. Pittauerova´, B. Hettwig. Medical radioisotopes in the environment – following the pathway from patient to river sediment. Journal of environmental radioactivity 2009; 100: 1079-1085.

[2] D. Mulas, A. Camacho, I. Serrano, S. Montes, R. Devesa, M. A. Duch. Natural and artificial radionuclides in sludge, sand, granular activated carbon and reverse osmosis brine from a metropolitan drinking water treatment plant. Journal of environmental radioactivity 2017; 117: 233-240.

[3] CSN, SEPR, SEFM. Criterios de alta de pacientes y medidas para la protección radiológica del público después de tratamientos metabólicos con ^{131}I. Foro sobre protección radiológica en el medio sanitario 2011.

[4] D. Mulas, A. Camacho, J.M. Agulló, A. Garbayo, R. Devesa, M. A. Duch. Medically-derived ^{131}I, ^{99m}Tc, ^{111}In, ^{67}Ga and ^{123}I levels in seven wastewater treatment plants: the role of the operating conditions. (En progreso).

[5] A. Rodríguez, J. A. Corbacho, N. Dickson, E. Tovar A. Baeza. Performance analysis of different methods to determine ^{131}I in water samples for environmental monitoring. Journal of radioanalytical and nuclear chemistry 2018. N.D.

[6] V. Hormann, H.W. Fischer. The physicochemical distribution of ^{131}I in a municipal wastewater treatment plant. Journal of environmental radioactivity 2017; 178-179: 55-62.

[7] CSN. Procedimiento para la preparación de muestras de agua para determinar la actividad de emisores gamma. Retención de yodo y extracción selectiva de cesio. Colección informes técnicos 2007; 11: 1.13.

Optimización de la medida de los índices de concentración de actividad alfa y beta total en aguas para el consumo humano procedentes de captaciones de Castilla y León.

David Borrego Alonso

LRI-Datación Departamento de Física Fundamental, Universidad de Salamanca.

Para la determinación de los índices de concentración de actividad alfa y beta total, en el Laboratorio de Radiaciones Ionizantes de la Universidad de Salamanca se utiliza el método de evaporación hasta sequedad sobre plancheta. El método seguido se basa en la medida de tres réplicas que incluye la determinación directa de la eficiencia para cada muestra sobre una fuente marcada. En el marco de colaboración con la Consejería de Sanidad de la Junta de Castilla y León para la caracterización de las masas de agua de la Comunidad, uno de los objetivos propuestos es evaluar la fiabilidad de dicho método. Para ello, en 100 muestras de agua se ha procedido a la evaluación sistemática de los índices de concentración de actividad alfa y beta total comparando los resultados con las actividades de actividad de los radionuclueidos medidos por espectrometría gamma y alfa.

Evaluamos diferentes versiones en el método establecido en nuestro laboratorio, basados en aspectos como el cálculo del volumen óptimo para la obtención de un residuo previamente fijado para la preparación de las fuentes y el efecto de los diferentes patrones de referencia utilizados para la determinación de los índices de concentración de actividad alfa y beta total, todo ello con el objetivo de garantizar la representatividad de la medida de las muestras de agua de origen continental.

Palabras clave: índices de actividad, alfa total, beta total, radiactividad ambiental, aguas continentales, Castilla y León.

I. Introducción

Según la legislación española vigente [1] en la que se establecen los criterios de calidad del agua para consumo humano, los índices de concentración de actividad alfa y beta total se utilizan como índices de cribado que facilitan una rápida aproximación a la determinación de los niveles de radiactividad y así poder descartar la presencia de concentraciones nocivas para la salud de la población. Sin embargo, la determinación de estos índices en aguas de muy diversa procedencia no está exenta de problemas analíticos que, si no se resuelven, provocaran errores en la toma decisiones en base a las desviaciones en los resultados ofrecidos.

Uno de los métodos más utilizados para la determinación de los índices alfa y beta total es el de evaporación hasta sequedad mediante curvas de calibración de eficiencias preparadas con matrices salinas [2]. En nuestro laboratorio la eficiencia se determina marcando con disoluciones de trazadores calibradas, lo

que permite una evaluación directa de la eficiencia que resulta íntegramente representativa para con la composición química de cada una de las matrices analizadas. El objetivo de este estudio es la evaluación de las modificaciones implementadas en el procedimiento de preparación y medida en muestras de agua con concentraciones de radiactividad calificables como naturales.

II. Materiales

En este estudio se han analizado un total de 90 muestras de agua procedentes de captaciones destinadas al consumo humano originarias de Castilla y León, que han sido muestreadas por los técnicos de la Consejería de Sanidad de la Junta de Castilla y León, al menos un día antes de su recepción en el laboratorio. Una vez en el laboratorio se mide la conductividad eléctrica (σ) de las muestras antes de acidularlas (1ml de HNO_3 concentrado por cada litro de muestra) para garantizar su conservación,.

Para el estudio se ha dispuesto de diferentes disoluciones calibradas:

- ^{210}Pb (20µg · g^{-1} de Pb^{2+} + 20µg · g^{-1} de Bi^{3+} en HNO_3 1N) con concentración de actividad de 100,1 ± 1,8 Bq · g^{-1}, referida al 08/05/2013 (CIEMAT);
- $^{90}Sr/^{90}Y$ (75µg · mL^{-1} de Sr^{2+} + 75µg · mL^{-1} de Y^{3+} en HCl 1M) con concentración de actividad de 417,3(85) Bq·g^{-1}, referida al 28/10/2008 (CIEMAT);
- ^{241}Am (en HNO_3 1M) con concentración de actividad de 966,7(97) Bq·g^{-1}, referida al 18/04/2013 (CIEMAT);
- ^{233}U (en HNO_3 1M) con concentración de actividad de 16,25(17) Bq·g^{-1}, referida al 19/02/1990 (CIEMAT), diluida posteriormente (1:10), y calibrada mediante espectrometría alfa (α) en nuestro laboratorio, 2,10(07) Bq· $^{-1}$, referida al 01/06/2018;
- uranio natural (en HNO_3 1M) caracterizado mediante espectrometría α, y verificado por espectrometría gamma (γ) de muy bajo fondo, se determinó una concentración de actividad alfa de 7,70(18) Bq·g^{-1} y una concentración de actividad beta de 7,69(13) Bq·g^{-1}.

Las fuentes de referencia consideradas poseen energías de emisión alfa (α) y beta (β) que se muestran en las Tabla 1.1 y Tabla 1.2, respectivamente.

Radionucleido	Intensidad (%)	Energia (keV)	
		Máxima	Media
^{210}Pb	80,2	17	4,3
	19,8	63,5	16,3
^{210}Bi	100	1161,2	317
^{90}Sr	100	549,9	196
^{90}Y	100	2278,7	926,7
^{234}Th	78,2	198,15	53,6
	14	107	27,8
^{234}Pa	36	472	137,1
	19,6	642	194

Tabla 1.1. Valores de energía con mayor probabilidad de emisión beta y las energías máximas y medias de los radionucleidos de interés.

Radionucleido	Intensidad (%)	Energia (keV)
^{210}Po	99,99	5304.3
^{241}Am	84,45	5485,6
	13,23	5442,86
^{233}U	84,3	4824,4
	13,2	4783,5
^{234}U	71,37	4774,6
	28,42	4722,4
^{235}U	57,19	4397,8
	18,8	4336,1
^{238}U	77,5	4198
	22,3	4151

Tabla 1.2. Valores de energía con mayor probabilidad de emisión alfa de los radionucleidos de interés.

La medida de las fuentes preparadas a partir de las muestras de agua se ha llevado a cabo en un contador proporcional de flujo de gas tipo PR-10 ($Ar-CH_4$ 9:1) modelo Berthold LB770 con geometría 2π, que cuenta con 10 cámaras de ionización individuales. La utilización de este tipo de detector permite la medida simultánea de las actividades alfa y beta total en dos canales independientes. Todas las fuentes se han preparado sobre en planchetas estriadas de acero inoxidable con un área efectiva de 28 cm^2.

III. Métodos

Uno de los métodos comunmente empleados para la preparación de muestras de agua de origen continental para la determinación de los índices de actividad alfa (I_α) y beta total (I_β), es el de evaporación hasta sequedad sobre plancheta. Este

procedimiento presenta importantes ventajas como la relativa rapidez en la preparación, la certeza de obtener un rendimiento integral (exclueyendo los volátiles), y el hecho de que no se modifica la composición química de las muestras de agua.

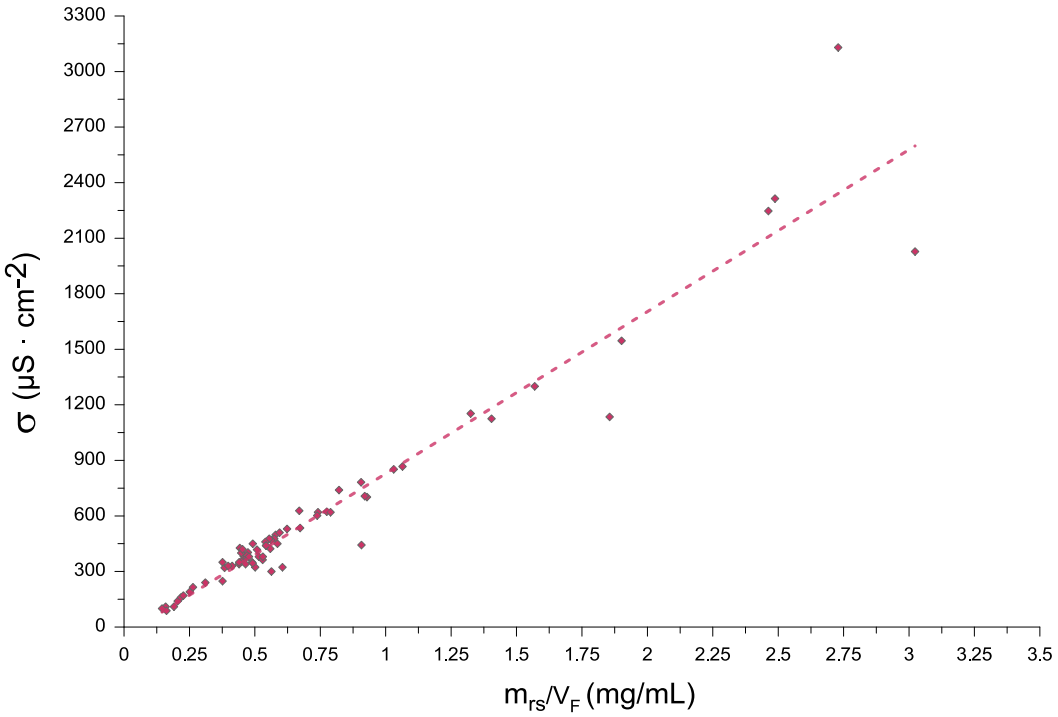
El procedimiento instaurado en el LRI-Datación consiste en la evaporación sobre placa calefactora de un determinado volumen de agua, en primera instancia considerado fijo (100 mL), hasta alcanzar un volumen aproximado de 5-8 mL para facilitar el trasvase a la geometría de medida, donde finaliza el proceso de evaporación hasta sequedad bajo una lámpara de luz infrarroja. En todo momento se garantiza que las condiciones ambientales (temperatura ambiental y de la placa y altura de la fuente de radiación infrarroja) son estables para todas y cada una de las réplicas. En el procedimiento utilizado hasta ahora, por cada muestra de agua se preparan cuatro réplicas se las cuales una se marca con patrón de ^{210}Pb, lo que permite el cálculo directo de las eficiencias alfa (ε_α) y beta (ε_β) características de cada matriz. Al tratarse de una fuente de referencia con emisiones α (^{210}Po) y β (^{210}Pb y ^{210}Bi), no es posible la evaluación directa de la fracción de partículas α que se introducen en el canal β, fenómeno conocido como *cross-talk* ($ct_{\alpha\rightarrow\beta}$), al igual que el *cross-talk* de cuentas beta que se detectan en el canal alfa. Para poder evaluarlo se prepararon una serie de planchetas sin matriz marcadas con patrones de ^{241}Am y ^{90}Sr/^{90}Y. Una vez finaliza el proceso de evaporación, las planchetas con el residuo se dejan enfriar en un desecador para su posterior pesado en balanza analítica, con el objetivo de conocer la masa de residuo seco (m_{rs}) depositada sobre la plancheta. Pasadas entre 24-48 horas se lleva a cabo la medida de las fuentes en el contador proporcional.

Tras la preparación de un gran número de fuentes se observó como m_{rs} presentaba una gran heterogeneidad. Con la intención de reducir, en la medida de lo posible, la variabilidad registrada, planteamos un cambio en el método: en lugar de establecer un volumen fijo (V_F), especificar un residuo "óptimo" que nos permitiera determinar el volumen para la preparación de las fuentes. Para que el valor de residuo "óptimo" estuviera comprendido en un intervalo reducido, de manera que oscilara entorno a valores en los que se verifique el procedimiento, se utiliza el concepto físico de rango, entendido como el alcance medio de una partícula α o β de energía E en un determinado medio. Para ello se utilizan los valores de poder de frenado y *rango* (alcance) para diferentes partículas, energías y densidades incluidos en la base de datos del NIST [3] correspondientes a las densidades que más se aproximan a la composición mayoritaria de nuestras muestras (carbono amorfo con ρ= 2,0 g·cm^{-3} para la estimación de las partículas α; carbonato con ρ= 2,71 g·cm^{-3} para la estimación del rango para los electrones).

Los valores de rango estimados para las partículas α del ^{238}U (E^{α}=4198 keV) han sido de 18,41 µm y para las partículas β del ^{210}Pb (E^{β}=63,5 keV) un valor de 26,95 µm. Se eligieron los radionucleidos alfa y beta con mayor presencia en las muestras y con menor energia de emisión, de tal modo quela estimación del rango resultase más exigente.

Las medidas de σ (µS·cm^{-2}) tomadas en el momento de recepción de las muestras permitieron establecer una relación con los valores de m_{rs} relativos al volumen de alícuota con el que se preparó la fuente (mg/ml). Los resultados mostrados en la Gráfica 1 denotan una respuesta muy buena entre ambas variables (R^2=0,93). De esta forma, a partir del ajuste lineal por mínimos cuadrados (Ecuación 1), estableciendo un valor fijo de m_{rs}, se determina el volumen ajustado (V_A) para la σ propia de cada muestra.

$$m_{rs} \cdot V_A^{-1} = 10{,}54(34) \cdot 10^{-4} \cdot \sigma + 1{,}15(26) \cdot 10^{-1} \qquad (1)$$



Gráfica 1. Relación entre los diferentes valores de m_{rs} (mg) depositados sobre la plancheta de medida una vez finalizado el procedimiento de evaporación y la σ de las muestras medida en su recepción.

Una segunda implementación en el procedimiento, una vez ya definido el volumen de alícuota para la preparación de las fuentes, es la evaluación del $ct_{\alpha\rightarrow\beta}$ mediante el marcaje con patrón de ^{241}Am y con patrón de ^{233}U. Este procedimiento también podría permitir, si procediera, el cálculo directo de ε_α en cada matriz y complementarse con el marcaje de un emisor beta puro (^{90}Sr/^{90}Y) para la valoración de ε_β.

La última modificación en los patrones empleados ha consistido en el marcaje de una de las réplicas con uranio natural para el cálculo directo de ε_α y ε_β, combinado con el marcaje de otra réplica con el patrón de ^{233}U para la evaluación de $ct_{\alpha\rightarrow\beta}$.

La determinación del contenido de radionucleidos naturales en todas las muestras de agua estudiadas mediante espectrometría γ y espectrometría α proporciona adicionalmente otro valor de concentración de actividad mediante la suma de los radionucleidos emisores α y β. La suma de las concentraciones de actividad α (Σ_α) incluye los siguientes isotopos: ^{224}Ra, ^{226}Ra, ^{235}U, ^{234}U, ^{238}U, ^{210}Po, ^{228}Th, ^{230}Th y ^{232}Th. Para la determinación de la suma de las concentraciones de actividad β (Σ_β), los isotopos valorados son: ^{210}Pb (se considera dos veces debido a la contribución de ^{210}Bi), ^{228}Ra (^{228}Ac, en equilibrio secular), ^{238}U (se considera dos veces debido a la contribución de ^{234}Th y ^{234}Pa, ambos en equilibrio secular) y ^{235}U (^{231}Pa, en equilibrio secular).

IV. Resultados y discusión

IV.1. Ajuste del volumen de alícuota (V_A) a partir de σ. Representatividad de las determinaciones del I_α y del I_β.

El rango estimado para las partículas α resulta 3 veces superior al valor establecida de m_{rs} (30 mg). Parece sensato reducir la masa de residuo a un valor que en ningún caso sea superior a este rango con el propósito de minimizar las pérdidas de energía cinética de las partículas α. Por otro lado, es fundamental adquirir el compromiso de que el volumen utilizado para la preparación de las muestras de agua sea suficiente como para que la actividad de los I_α y I_β sea superior al límite de detección. En todas las medidas realizadas hasta la fecha, esta premisa se ha cumplido satisfactoriamente. En cuanto a cómo el espessor lineal (x) afecta a los emisores beta, la estimación del rango resulto ser de 26,95 µm, situándose muy alejada de los espesores estimados para m_{RS} entre 28,8 y 38,8 mg (Tabla 3), poniendo de manifiesto la menor trascendencia de x y, en consecuencia de m_{rs} sobre la determinación del I_β.

ID	m_{rs} (mg)	x_α (µm)	x_β (µm)
A1/1	11,9	2,13	1,57
A1/2	19,5	3,48	2,57
A1/3	28,8	5,14	3,79
A1/4	33,9	6,05	4,47
A1/5	38,8	6,93	5,11
A1/6	48,1	8,59	6,34
A1/7	65	11,61	8,56
A1/8	84,3	15,05	11,11
A1/9	103,1	18,41	13,58
A1/10	107,1	19,11	14,11

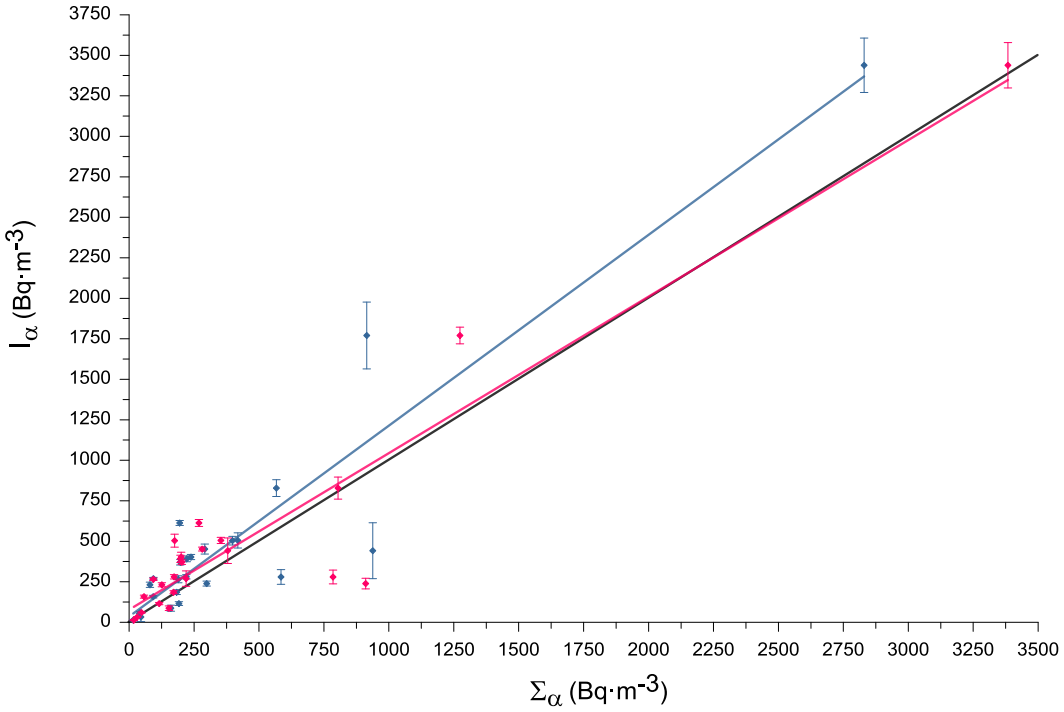
Tabla 3. Estimación teórica del rango de las partículas alfa y beta emitidas por el ^{238}U y por el ^{210}Pb, respectivamente, diferentes espesroes lineales (x) de una matriz.

ε_α (V_F)	ε_α (V_A)	ε_β (V_F)	ε_β (V_A)
1,32(04)·10^{-1}	1,63(04)·10^{-1}	2,88(09)·10^{-1}	2,03(05)·10-1
1,30(05)·10^{-1}	2,13(06)·10^{-1}	2,10(08)·10^{-1}	2,20(05)·10^{-1}
1,25(04)·10^{-1}	3,16(06)·10^{-1}	2,85(08)·10^{-1}	2,38(05)·10^{-1}
1,07(05)·10^{-1}	2,66(05)·10^{-1}	1,98(08)·10^{-1}	2,22(04)·10^{-1}
1,12(05)·10^{-1}	1,99(04)·10^{-1}	1,96(08)·10^{-1}	2,13(04)·10^{-1}
1,61(06)·10^{-1}	2,32(06)·10^{-1}	2,72(08)·10^{-1}	2,07(05)·10^{-1}
0,62(01)·10^{-1}	2,64(06)·10^{-1}	2,41(06)·10^{-1}	2,22(05)·10^{-1}
1,56(06)·10^{-1}	2,17(04)·10^{-1}	2,86(08)·10^{-1}	2,26(04)·10^{-1}
0,82(04)·10^{-1}	3,69(09)·10^{-1}	1,78(07)·10^{-1}	1,89(05)·10^{-1}
1,78(07)·10^{-1}	2,87(07)·10^{-1}	2,76(08)·10^{-1}	1,99(05)·10^{-1}
1,50(05)·10^{-1}	1,86(05)·10^{-1}	2,75(08)·10^{-1}	2,06(05)·10^{-1}
0,99(04)·10^{-1}	2,21(06)·10^{-1}	1,84(07)·10^{-1}	2,13(05)·10^{-1}
1,24(04)·10^{-1}	3,33(08)·10^{-1}	2,53(07)·10^{-1}	2,11(05)·10^{-1}
0,91(02)·10^{-1}	2,88(07)·10^{-1}	2,44(06)·10^{-1}	2,15(05)·10^{-1}
1,18(03)·10^{-1}	2,68(07)·10^{-1}	2,61(07)·10^{-1}	2,15(05)·10^{-1}
1,04(03)·10^{-1}	2,47(06)·10^{-1}	2,49(07)·10^{-1}	2,19(05)·10^{-1}
1,75(07)·10^{-1}	2,47(06)·10^{-1}	2,88(08)·10^{-1}	2,19(05)·10^{-1}
1,40(05)·10^{-1}	1,67(04)·10^{-1}	2,60(07)·10^{-1}	1,90(05)·10^{-1}
1,48(05)·10^{-1}	3,74(07)·10^{-1}	2,70(07)·10^{-1}	2,01(04)·10^{-1}
1,67(07)·10^{-1}	2,72(05)·10^{-1}	2,76(08)·10^{-1}	2,50(05)·10^{-1}
1,65(06)·10^{-1}	2,12(05)·10^{-1}	2,77(08)·10^{-1}	2,30(05)·10^{-1}
1,78(07)·10^{-1}	2,00(05)·10^{-1}	3,11(09)·10^{-1}	2,31(05)·10^{-1}
1,59(06)·10^{-1}	2,39(06)·10^{-1}	2,72(08)·10^{-1}	2,57(06)·10^{-1}
1,80(07)·10^{-1}	2,80(07)·10^{-1}	2,89(08)·10^{-1}	2,07(05)·10^{-1}

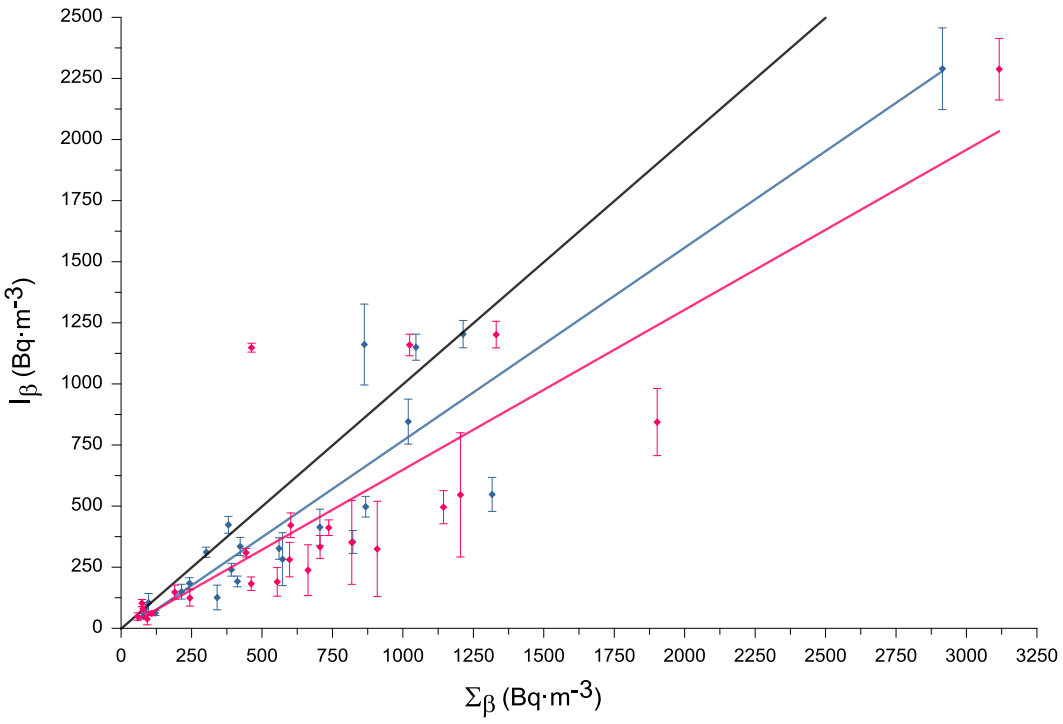
Tabla 4. Resultados de ε_α y ε_β de las fuentes preparadas con un volumen fijo (V_F) y con una m_{rs} especifica (V_A).

Las desviaciones observadas en la relación I_α/Σ_α sugerían la necesidad de acometer modificaciones en el procedimiento que permitieran explicar tal falta de representatividad. Para ello, se prepararon 25 fuentes de acuerdo con la modificación del procedimiento en base a la ecuación 1, y para comparar el efecto que suponía en la determinación de I_α y de I_β la variación de m_{rs}. Los resultados, para cuyos cálculos se aplicaron los valores de $ct_{\alpha\rightarrow\beta}$ obtenidos del marcaje con ^{241}Am sobre plancheta (sin matriz), muestran mejoras en ε_α calculadas, incrementándose de un valor medio de 1,05(25)·10^{-1} hasta el 2,57(40)·10^{-1} en las fuentes preparadas con V_A. En cuanto a la ε_β, el efecto de la preparación a partir de

un V_A resultó menos significativo, variando de un valor medio de 2,70(28)·10^{-1} hasta el 2,38(19)·10^{-1} (Tabla D). La desviación de la relación I_α/Σ_α calculado a partir de V_A se atenúa en gran medida, aproximándose al optimo teórico tal y como se puede observar en la Gráfica 4.1. Por otro lado, el efecto corrector apreciado en I_α no se ha aplica para I_β/Σ_β, donde se detecta una disminución de la representatividad (Gráfica 4.2).



Gráfica 4.1. Los puntos y la recta, resultante de ajuste lineal por mínimos cuadrados (R^2=0,88), en color azul representan los valores de I_α/Σ_α considerando un V_F en la preparación de las fuentes para la determinación de I_α. Los puntos y la tendencia estimada (R^2=0,89) en color magenta representan los valores de I_α/Σ_α ajustando el volumen a partir de un residuo específico para la preparación de las fuentes. La linea negra discontinua hace referencia a la relación I_α/Σ_α óptima (R^2=1).



Gráfica 4.2 En color azul los puntos y la recta del ajuste lineal por mínimos cuadrados (R^2=0,86) representan los valores de I_β/Σ_β con V_F para la determinación de I_β. Los puntos y la recta de ajuste lineal por mínimos cuadrados (R^2=0,74) representados en color magenta representan los valores de I_β/Σ_β con V_A para la preparación de las fuentes. La linea negra discontinua hace referencia a la relación I_α/Σ_α óptima (R^2=1)

IV.2. Determinación de eficiencias alfa sin matriz: ^{241}Am, ^{210}Pb y uranio natural

Una vez abordada la modificación del planteamiento basado en un volumen variable en función de una m_{rs} especifico, y con el propósito de reducir las diferencias observadas a traves de las relaciones entre I_α/Σ_α y entre I_β/Σ_β se realizaron marcajes directos sobre la geometría de medida (sin matriz) con diferentes disolucionescalibradas. En la Tabla 5 se presentan los resultados obtenidos, se advierte como las diferencias en las energías de emisión alfa (en el caso del ^{210}Pb, relativas al ^{210}Po) determinan las variaciones en las eficiencias. Consecuentemente con las energias de sus emisones, las fuentes marcadas con ^{241}Am muestran las mayores eficiencias, con un valor medio de 3,97(24)·10^{-1}; con una energía inferior, los valores de ε_α determinados con ^{210}Pb, presentan un valor medio de 3,63(74)·10^{-1}; y por último, con un valor medio de 3,23(82)·10^{-1}, los valores de menor ε_α corresponden a las fuentes marcadas con uranio natural.

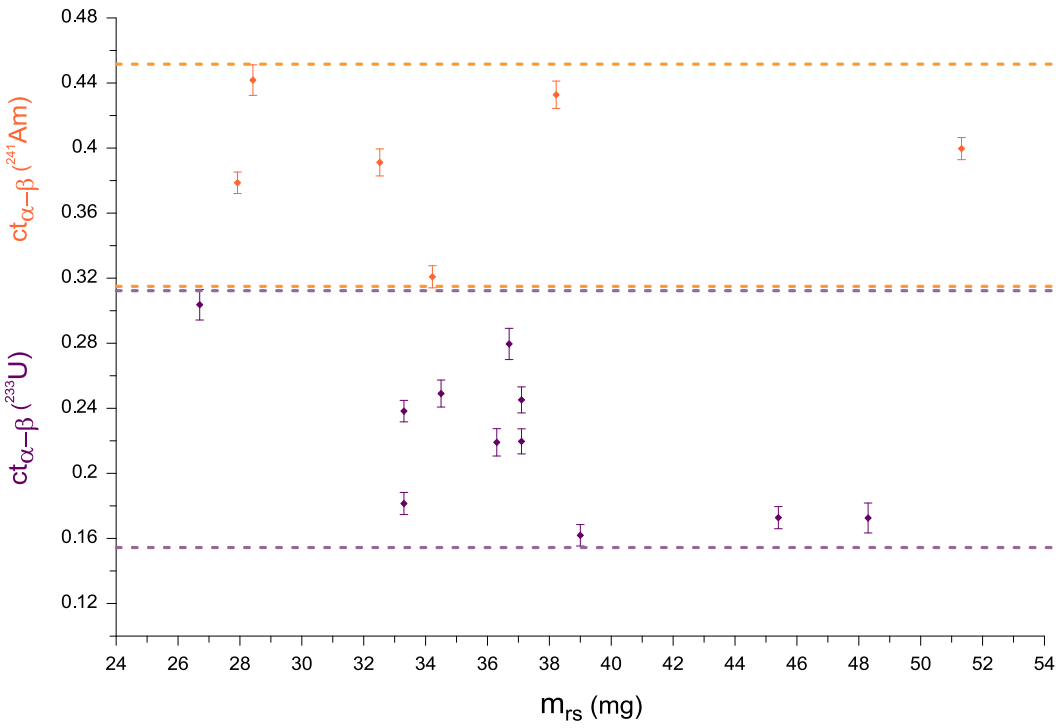
ε_α (^{241}Am)	ε_α (^{210}Pb)	ε_α (U-Nat)
4,01(04)·10^{-1}	3,76(18)·10^{-1}	3,30(09)·10^{-1}
3,95(04)·10^{-1}	3,87(11)·10^{-1}	3,33(09)·10^{-1}
3,93(04)·10^{-1}	3,64(08)·10^{-1}	3,27(09)·10^{-1}
3,99(04)·10^{-1}	3,63(07)·10^{-1}	3,04(08)·10^{-1}
	3,52(07)·10^{-1}	

Tabla 5. Eficiencias del ^{241}Am, ^{210}Pb y uranio natural (U-Nat) determinadas directamente sobre la geometría de medida.

IV.3. Evaluación de $ct_{\alpha\rightarrow\beta}$: ^{241}Am y ^{233}U.

Con el objetivo de valorar como las disoluciones patrón utilizadas en los marcajes pueden afectar a la determinación de I_α y de I_β se han realizado ensayos con ^{241}Am y ^{233}U. En la Gráfica 5 se observa que los valores de $ct_{\alpha\rightarrow\beta}$ en las matrices marcadas con ^{241}Am se encuentran en un intervalo comprendido entre el 3,21(58)·10^{-1} y el 4,42(57)·10^{-1}. Sin embargo, cuando las fuentes preparadas se marcan con el patrón de ^{233}U, el $ct_{\alpha\rightarrow\beta}$ oscila dentro de un intervalo comprendido entre el 1,69(33)·10^{-1} y el 3,04(94)·10^{-1}. Se realizaron marcajes de ^{90}Sr/^{90}Y en las mismas matrices obteniendose valores que no diferian del fondo, por lo que los resultados no han sido considerados.

Presentados los resultados de eficiencias directas sobre planchetas sin matriz, consideramos que, debido a la diferencia entre la energía del ^{241}Am y las energías características de los radionucleidos que mayoritariamente contienen las muestras analizadas, resulta adecuado el uso del uranio natural para la determinación de ε_α. El uranio natural presenta también la ventaja de permitir, con la preparación de una sola replica marcada, la determinación de ε_β. Los resultados de $ct_{\alpha\rightarrow\beta}$ sugieren que es conveniente el uso de la fuente de ^{233}U, puesto que los valores de determinados con ^{241}Am parecen sobreestimados en relación con la diferencia de energía entre ambos, lo que posibilita subestimar los índices de actividad determinados a traves de la corrección y, en consecuencia, proporcionar resultados con actividades inferiores conteniendo, en realidad, concentraciones superiores. Además el ^{233}U presenta una energía de emisión próxima a la energía de los isotopos con mayor presencia en las aguas que hemos caracterizado (^{238}U, ^{235}U y, especialmente, ^{234}U).



Gráfica 5. Diferentes intervalos de $ct_{\alpha\rightarrow\beta}$ en las muestras marcadas con ^{241}Am (en naranja) y con ^{233}U (en morado).

IV.4. Variaciones en la representatividad de la determinación del I_α y I_β con uranio natural y ^{233}U como fuentes de referencia. Corrección del I_β.

Reconocido como más adecuado la utilización de los patrones de uranio natural y ^{233}U para la determinación directa de eficiencias y de $ct_{\alpha\rightarrow\beta}$ en las muestras de agua analizadas, se muestran los resultados obtenidos del ensayo realizado con 6 muestras de agua perfectamente caracterizadas.

ε_α	I_α (Bq·m^{-3})	I_α/Σ_α	Σ_α (Bq·m^{-3})
1,46(06)·10-1	38,8(21)·10^2	1,07	33,8(14)·10^2
1,38(04)·10-1	3,79(28)·10^2	1,02	3,71(06)·10^2
1,00(02)·10-1	2,00(17)·10^2	1,73	1,15(05)·10^2
1,37(04)·10-1	19,09(81)·10^2	1,08	17,71(88)·10^2
1,44(04)·10-1	2,96(22)·10^2	1,11	2,66(07)·10^2
1,41(03)·10-1	4,82(22)·10^2	1,07	4,52(44)·10^2

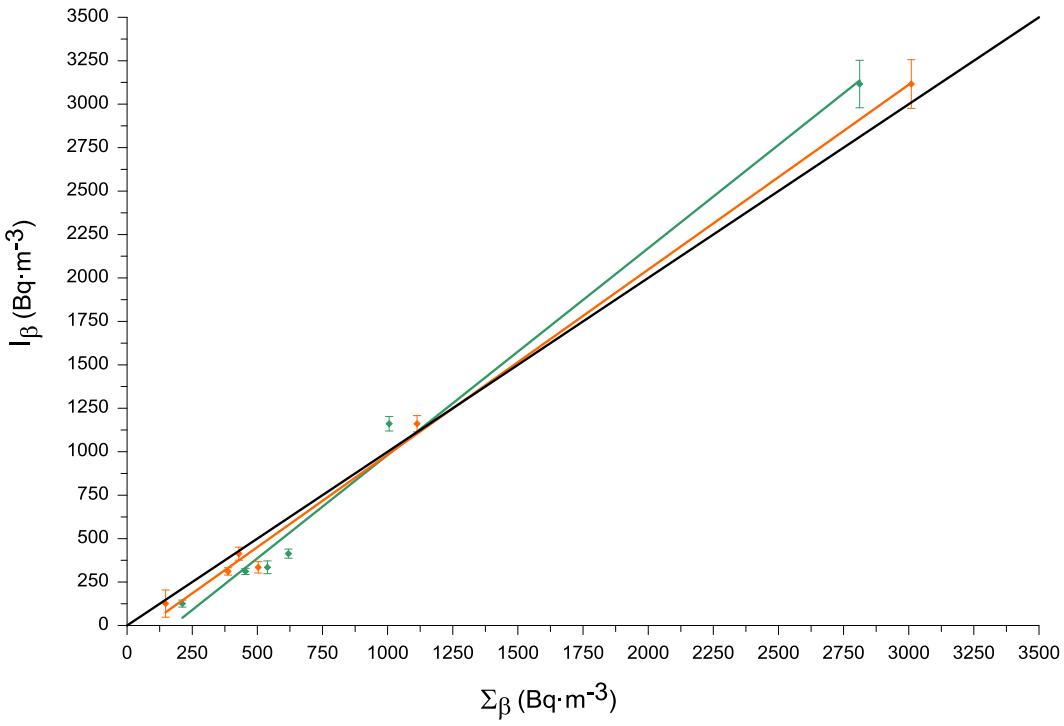
Tabla 6. Tabla comparativa entre los valores de I_α/Σ_α. Resultados de I_α mediante cálculo directo de ε_α con patrón de uranio natural.

Radionucleido	ε_β	I_β (Bq·m^{-3})	I_β/Σ_β	Σ_β (Bq·m^{-3})
^{210}Pb	3,11(4)·10-1	29,2(17)·10^2	1,27	22,90(68)·10^2
	2,24(04)·10-1	7,06(47)·10^2	2,11	3,35(07)·10^2
	2,13(04)·10-1	7,34(32)·10^2	1,78	4,13(35)·10^2
	2,26(04)·10-1	10,24(44)·10^2	0,88	11,61(40)·10^2
	2,09(04)·10-1	2,44(33)·10^2	1,93	1,26(07)·10^2
	2,50(05)·10-1	4,44(18)·10^2	1,43	3,11(25)·10^2
U-Nat + ^{233}U	2,75(07)·10-1	28,1(14)·10^2	0,90	22,90(68)·10^2
	2,76(05)·10-1	5,39(37)·10^2	1,61	3,35(07)·10^2
	2,60(05)·10-1	6,19(26)·10^2	1,50	4,13(35)·10^2
	2,68(05)·10-1	10,06(42)·10^2	0,87	11,61(40)·10^2
	2,78(05)·10-1	2,12(20)·10^2	1,68	1,26(07)·10^2
	2,63(05)·10-1	4,54(18)·10^2	1,46	3,11(25)·10^2

Tabla 7. Los resultados de las muestras marcadas con ^{210}Pb para cálculo directo de eficiencia beta (V_A) y con uranio natural y ^{233}U (V_A).

En la Tabla 6 se aprecia como los valores de I_α son representativos de la concentración de actividad de los radionucleidos emisores α presentes en las muestras estudiadas. El valor promedio del I_α/Σ_α es de 1,18(27). Por otro lado, los resultados de I_β muestran cómo se reduce la diferencia (Tabla 7) con respecto Σ_β, con un valor promedio de 1,34(36) frente al 1,58(46) resultante en las medidas marcadas con ^{210}Pb.

A pesar de la evidente mejora en la determinación de los índices de actividad beta, la desviación se ha considerado suficientemente significativa como para abordar la aplicación de una corrección addicional que se obtiene a partir de preparar una réplica adicional marcada con el patrón de ^{90}Sr/^{90}Y. Para aplicar esta corrección se aplica la ε_β, proporcionada por la replica marcada con ^{90}Sr/^{90}Y, sobre la concentración de actividad conocida de ^{40}K por espectrometria γ para estimar la contribución real en la medida de la actividad beta total. Esta implementación, ha permitido aproximar aún más las determinaciones de los índices de actividad beta total con la concentración de actividad determinada por espectrometría gamma y alfa de las muestras de agua con radiactividad de origen natural (Grafica 6), logrando un valor promedio de 1,15(21).



Gráfica 6. En verde los resultados de los índices de concentración de actividad beta determinados antes de aplicar la corrección con la eficiencia del ^{90}Sr/^{90}Y y su ajuste lineal por minimos cuadrados (R^2=0,991), y en naranja los resultados tras aplicar dicha corrección (R^2=0,997).

V. Conclusiones

Analizados los ensayos realizados en las matrices marcadas con las fuentes calibradas se observa como las diferencias en energía resultan determinantes en la valoración de la eficiencia alfa y beta, asi como para la evaluación del efecto del *cross-talk* sobre la representatividad de los índices de concentración de actividad alfa y beta total de los niveles de radiactividad presentes en las muestras de agua analizadas. Es por tanto que el uso combinado de uranio natural y de ^{233}U para el cálculo directo de eficiencia y *cross-talk* ha resultado ser el más adecuado para nuestros análisis de aguas.

Actualmente estamos trabajando para continuar el proceso de mejora del método, abordando la separación de la fracción de emisores alfa de los emisores beta de la fuente de uranio natural mediante el procedimiento químico de separación instantánea U/Th, que esperamos nos permita la evaluación directa del *cross-talk* con la fracción de los emisores alfa, con unas energías más representativas del contenido mayoritario de las aguas.

VI. Referencias

[1] Real Decreto 314/2016, de 29 de julio, por el que se modifican el Real Decreto 140/2003, de 7 de febrero, por el que se establecen los criterios sanitarios de la calidad del agua de consumo humano, el Real Decreto 1798/2010, de 30 de diciembre, por el que se regula la explotación y comercialización de aguas minerales naturales y aguas de manantial envasadas para consumo humano, y el Real Decreto 1799/2010, de 30 de diciembre, por el que se regula el proceso de elaboración y comercialización de aguas preparadas envasadas para el consumo humano. BOE 183, 2016.

[2] Consejo de Seguridad Nuclear, 2104. IT 1.16. Procedimiento para la determinación del índice de actividad alfa total en aguas potables mediante la metodología de desecación y medida en detectores de ZnS(Ag) o en contador proporcional.

[3] Stopping-Power & Range Tables for Electrons, Protons, and Helium Ions. https://www.nist.gov/pml/stopping-power-range-tables-electrons-protons-and-helium-ions

Determinación de cocientes isotópicos de plutonio en muestras ambientales

Jose Antonio Galván Moreno

Grupo de Física Nuclear Aplicada, Universidad de Sevilla

Desde el comienzo de lo que podemos denominar era nuclear, a mitad del siglo XX, se ha producido en el planeta la diseminación de elementos radiactivos artificiales asociados a diversos eventos: pruebas nucleares atmosféricas, accidentes con armamento nuclear, accidentes de centrales nucleares, vertidos con origen en reactores y plantas de reprocesamiento nuclear, etc.

Cada uno de los eventos en los que se ha producido la mencionada diseminación de elementos radiactivos, está caracterizado por una composición en proporción característica de elementos de fisión, activación neutrónica y elementos trasuránidos. En particular cada evento nuclear que ha producido la diseminación a nivel global, regional o local de plutonio se encuentra caracterizado por unas proporciones características de los diversos isótopos de este elemento: ^{238}Pu, ^{239}Pu y ^{240}Pu. La determinación de los cocientes entres estos isótopos en muestras ambientales constituyen una señal en muchos casos inequívoca que permite asociar la contaminación observada en un determinado compartimento de la naturaleza a un evento nuclear en particular.

En este trabajo presentamos los resultados obtenidos en la determinación de los cocientes isotópicos ^{238}Pu/$^{239+240}$Pu y ^{240}Pu/^{239}Pu en muestras ambientales conteniendo cantidades trazas de Pu y con un muy diverso origen: se han analizado esos cocientes por ejemplo en partículas radiactivas colectadas en suelos de Semiplatinsk y Trinity (zona donde históricamente se realizaron pruebas nucleares) en suelos afectados por el accidente de Palomares, en leche colectada en la zona afectada por el accidente de Chernobyl, en muestras de vegetación afectadas por vertidos de plantas de reprocesamiento soviéticas, etc.

Los cocientes ^{238}Pu/$^{239+240}$Pu se ha determinado aplicando la técnica de espectrometría alfa, que no permite una discriminación entre las emisiones de ^{239}Pu y ^{240}Pu por su similitud en energía. La determinación de forma independiente de ^{239}Pu y ^{240}Pu se ha realizado aplicando la técnica de espectrometría de masas con acelerador (AMS).

En esta ponencia se procederá a una descripción de las técnicas de medida utilizadas y de los procedimientos radioquímicos aplicados, así como a un análisis crítico de los resultados obtenidos en matrices afectadas por eventos nucleares de muy diferente tipo.

Palabras clave: Plutonio, Palomares, Thule, Cocientes, AMS, Alfa, Multivariable, Bilbao 2018.

I. Metodología

La clave de nuestro trabajo se basa en la obtención de los distintos cocientes isotópicos. El primero de ellos será el $^{248}Pu/^{239+240}Pu$ el cual obtendremos mediante espectrometría alfa, con protocolos bien definidos, en los cuales poseemos amplia experiencia. Mediante esta técnica no seremos capaces de diferenciar el pico del ^{239}Pu del ^{240}Pu. Para poder distinguirlos recurriremos a espectrometría de masas con aceleradores.

I.1 Espectrometría Alfa

Nuestro procedimiento tiene 3 partes completamente diferenciadas, independientemente de la matriz sólida estudiada. Estos son digestión, separación cromatografica y electrodeposición. Según el tipo de matriz sólida seleccionaremos un tipo u otro de digestión. Esto es debido a que nuestras muestras tienen una procedencia muy diversa. Desde las partículas calientes, materiales muy refractarios, para los cuales fue necesario aplicar un proceso de fusión alcalina, hasta las muestras de leche o vegetales en las cuales se aplicó un proceso de digestión por microondas. Tanto en el Centro Nacional de Aceleradores, como en la Facultad de Física de la Universidad de Sevilla, disponemos de un microondas Anton Paar con diferentes protocolos implementados.

Una vez digestionada la muestra utilizamos la resina de intercambio aniónico AG1/X4 con la que eluiremos el Plutonio separándolo de los demás componentes de nuestras muestras, para finalmente electrodepositarlo en planchetas de acero. [1],[2], [3]

Figura 1: Muestras digestionadas y columna con resina AG1/X4.

I.2 Espectrometria mediante aceleradores

El espectrómetro de masas, AMS, presente en el CNA nos permite una precisión mucho mayor capaz de diferenciar los isótopos ^{239}Pu y ^{240}Pu. Está técnica puede ser complementaria a la anterior dando una gran versatilidad y profundidad al estudio. Por un lado podríamos preparar la muestra digestionandola y siguiendo únicamente el protocolo para el AMS que será descrito un poco más adelantes, por otro, tenemos la posibilidad de hacer el estudio alfa completo y posteriormente redisolver las planchetas y utilizar esta disolución para preparar el cátodo que introduciremos en el AMS para la medida.

El protocolo para la preparación de muestras en el AMS, consiste en trazar nuestra muestra, digestionarla y preparar el cátodo de medida.

Figura 2: S.A.R.A. (spanish accelerator for radionuclides Analysis).

II. Escenarios

Consideraremos tres tipos de escenarios con diferentes características que se harán patentes en las medidas. En primer lugar, consideramos zonas de pruebas nucleares y bombas. Para el estudio de estas zonas analizaremos partículas calientes de Semipalatinsk, zona de pruebas nucleares y una partícula de Trinity procedente de los Alamos, donde se realizó la primera prueba de bomba nuclear de la historia.[4],[5]

Figura 3: Partículas procedentes de Semipalatinsk (Izquierda) y Trinity (Derecha).

El segundo grupo de muestras estará formado por sedimentos de Thule y Palomares. En estas zonas ocurrieron accidentes de similares características.

Por último, trataremos muestras afectadas por el accidente de Chernobil y la colisión de satélite SNAP

III. Resultados

Aplicando los diferentes protocolos a las distintas muestras obtuvimos las concentraciones de actividad para los diferentes isótopos y sus cocientes.

En la Tabla 1, enfrentamos los resultados obtenidos para partículas calientes de las zonas de Semipalatinsk nombradas como SPTK1 y SPTK2, junto con la partícula procedente del experimento de Los Alamos. Comparando las concentraciones de actividad para el $^{239+240}$Pu podemos comprobar la bondad de ambas técnicas. Podemos ver que los cocientes en las diferentes zonas tienen el mismo orden de magnitud. Siendo un poco menores en el caso Trinity.

Estos resultados han sido posibles gracias a la fusión alcalina capaz de digerir elementos tan refractarios como los que componen a nuestras partículas y a la técnica AMS capaz de discernir los isotopos ^{239}Pu y ^{240}Pu.

			AMS		AS		
Muestra	Zona	Masa (g)	^{240}Pu/^{239}Pu (atomic)	$^{239+240}$Pu (Bq)	$^{239+240}$Pu (Bq)	^{238}Pu (Bq)	^{238}Pu/$^{239+240}$Pu (activity)
SPTK1	Semipalatinsk	0.1741	0.0384 ± 0.0015	24.231 ± 0.003	26.8 ± 0.2	1.04 ± 0.04	0.039 ± 0.001
SPTK2		0.1352	0.0393 ± 0.0010	12.248 ± 0.002	11.1 ± 0.1	0.44 ± 0.02	0.040 ± 0.001
T2	Trinity	0.1439	0.0280 ± 0.0009	-	0.57 ± 0.03	0.02 ± 0.06	0.035 ± 0.001

Tabla I: Partículas calientes. Espectrometría de masas vs Espectrometría Alfa.

Las concentraciones de actividad mostradas en la Tabla II, presentan zonas afectadas por diferentes accidentes. Tanto en el Hemisferio Norte, zonas afectadas por el accidente de Chernobil y el Hemisferio Sur, afectadas por el accidente del

satélite SNAP. Aunque cada uno de los resultados presenta una concentración de actividad diferente y muy variados, si nos concentramos en la última columna en el que observamos el cociente entre $^{238}Pu/^{239+240}Pu$ vemos que tienen el mismo orden de magnitud y valores muy cercanos. Aparte esto valores son varios ordenes de magnitud superiores a los típicos debidos al Fallout.

Muestra	Origen	$^{239+240}Pu$ mBq/g	^{238}Pu mBq/g	$^{238}Pu/^{239+240}Pu$
IAEA	Mururoa	**113,77±1,18**	**34,55±0,51**	**0,31±0,01**
J3	Stechlin 4 4,5	**14,60±2,44**	**3,66±1,00**	**0,25±0,09**
J4	Stechliln 11-12	**3,40±0,28**	**0,54±0,10**	**0,16±0,03**
J6	Fukushima	**1,63±0,06**	**0,49±0,03**	**0,30±0,02**

Tabla II: Espectrometría Alfa. Muestras afectadas por diferentes accidentes. Chernobil (J3,J4), Fukushima (J6) y satélite SNAP (IAEA).

De la misma forma en la tabla III, vemos la actividad presente en sedimentos procedentes de las zonas de Thule y Palomares. Cuyos valores son coherentes con resultados previos en la bibliografía. [6], [7]

	$^{239+240}Pu$ Bq	^{238}Pu Bq	$^{238}Pu/^{239+240}Pu$
PS6/1	33,3±0,7	1,8±0,1	0,056±0,002
PS6/3	27,7±0,6	1,8±0,1	0,067±0,004
Thule3	454,7±2,3	9,2±0,5	0,020±0,001

Tabla III: Zonas de Palomares y Thule estudiadas mediante Espectrometría Alfa.

Completando el estudio alfa con espectrometría de masas mediante aceleradores obtuvimos unos valores característicos para cada zona mostrados en la Figura IV. En torno a 0,06 para el cociente de $^{240}Pu/^{239}Pu$ en el caso de Palomares y 0,05 en el caso de Thule.[8]

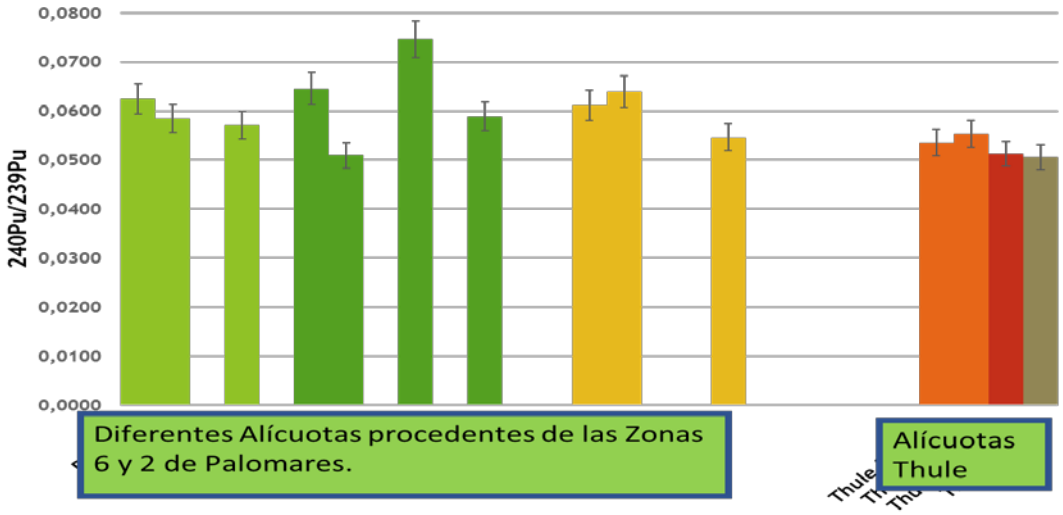


Figura IV: Cocientes $^{240}Pu/^{239}Pu$ en Palomares y Thule obtenidos con aceleradores.

En nuestro estudio hemos comprobado coherencia estudiando cocientes isotópicos. Varias pruebas con diferentes alícuotas estudiando cocientes de ^{236}U y ^{239}Pu no permiten promediar debido al diferente comportamiento químico de los distintos elementos. En la Figura V se muestran los resultados obtenidos.

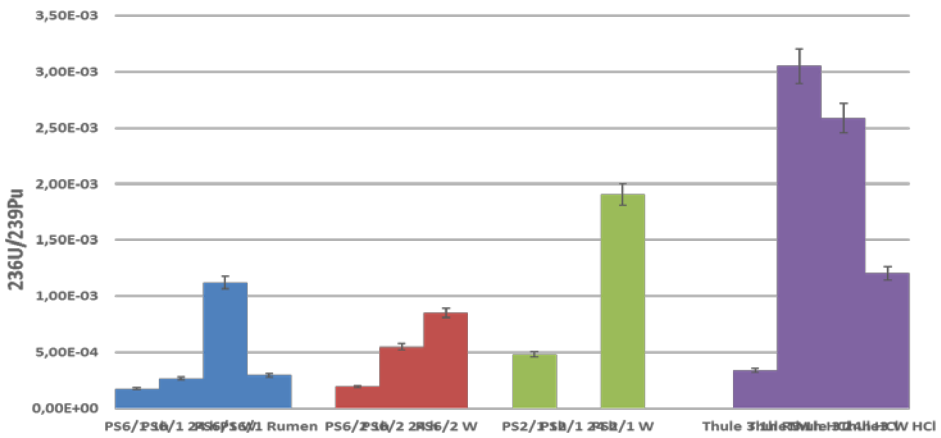


Figura V: Cocientes 236U/239Pu en Palomares y Thule obtenidos con aceleradores.

Finalmente hemos aplicado un análisis multivariable, mediante el programa Minitab, correlacionando las concentraciones de actividad y su correspondiente cociente. Para realizar este estudio es necesario un tratamiento previo de datos, homogeneizando y normalizando los diferentes conjuntos de datos. En la figura VI se muestra el resultado de esta correlación.
Puntos más cercanos indican correlación directa, y a su vez estarán descorrelacionados de los puntos más separados a estos.
En la figura VI podemos ver como los puntos provenientes de Chernobil y Fukushima se muestran cercanos, siendo el mismo tipo de accidente. Los puntos

correspondientes a muestras de Palomares y Thule están correlacionados entre sí y una muestra de referencia preparada artificialmente se encuentra completamente descorrelacionada con los otros dos sets de puntos.

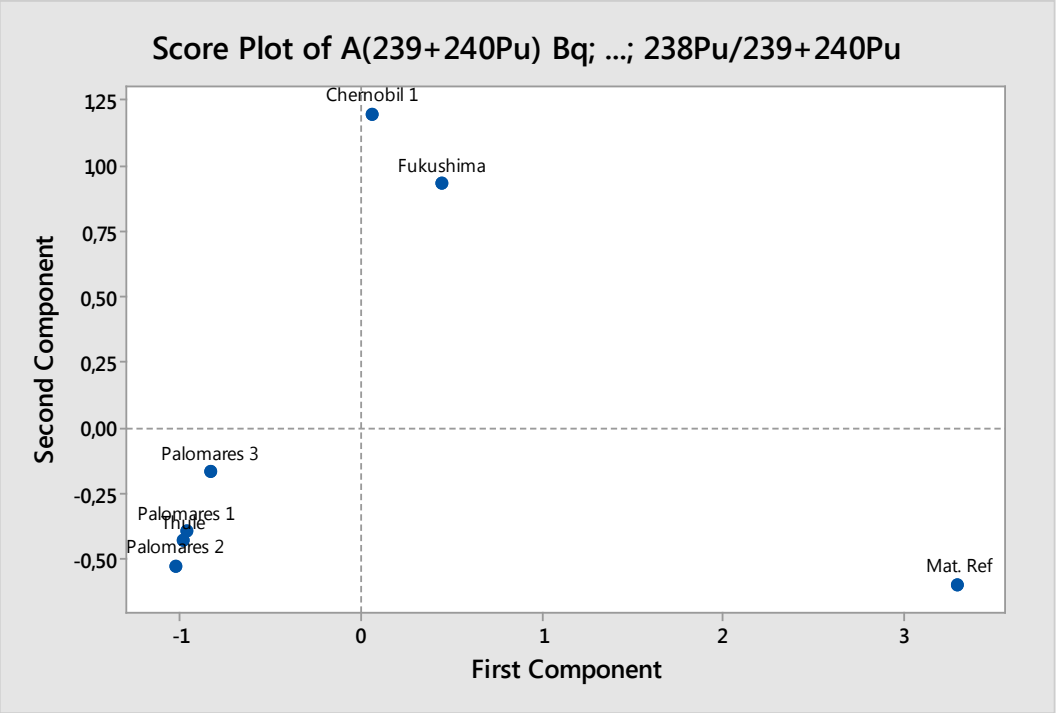


Figura VI: Análisis multivariable sobre muestras afectadas por diversos accidentes.

IV. Conclusiones

En nuestro estudio hemos calculado cocientes de Plutonio en diferentes escenarios a lo largo del mundo, mediante protocolos bien definidos y contrastados con material de referencia.

Hemos aplicado espectrometría alfa y espectrometría de masas mediante aceleradores validando nuestros resultados y aplicándolos a partículas calientes.

Vemos que los cocientes son característicos del origen de la contaminación radiactiva: Vertidos, accidentes, explosiones nucleares…

Hemos aplicado estadística multivariable a un conjunto de muestras diversas, correlacionando actividades y cocientes mediante PCA, (Análisis por componentes principales), con el programa Minitab 18, como resultado el software empleado nos agrupa las muestras por similitud de eventos.

Esto nos haría posible añadir una base de datos cada vez mayor de concentraciones de actividad y cocientes que nos permitirá asociar/correlacionar eventos nuevos con escenarios ya conocidos, pudiendo hacer una clasificación previa y aplicar las medidas que se tomaron en los escenarios ya estudiados.

Continuar este tipo de estudio nos puede ofrecer una herramienta para caracterizar zonas mediante comparación de eventos.

V. Referencias

[1] Talvitie, N.A., ‘Electrodeposition of Actinides for Alpha Spectrometric Determination’, 1972 Analytical Chemistry 44(2), pp. 280-283

[2] Yusof, N.F., Sharib, J., Jaffary, N.A.M., 'Determination of ^{238}Pu and $^{239+240}$Pu in marine sediment using alpha spectrometry’ Eurasian Journal of Analytical Chemistry, 2017,12(4), pp. 405-416

[3] Crespo, M.T. ‘A review of electrodeposition methods for the preparation of alpha-radiation sources’, 2012 Applied Radiation and Isotopes 70(1), pp. 210-215

[4] Aarkrog, A.,’ Environmental behaviour of plutonium accidentally released at Thule, Greenland’,1977, Health Physics 32(4), pp. 271-284

[5] Horton, J.H., Corey, J.C. ‘Distribution of surface deposited plutonium in soil after cultivation’,1980, Health Physics 38(4), pp. 697-698

[6] Mamuro, T., Matsunami, T., ‘Alpha-activity of highly radioactive fallout particles,’ 1967, Health Physics 13(1), pp. 51-59

[7] Volchok, H.L. ‘Fallout of Pu-238 from the SNAP-9A burnup-3. HASL-184’. 1967,HASL [reports]. U. S. Atomic Energy Commission pp. I 2-10

[8] Mamuro, T., Matsunami, T. Studies on Fallout Particles, (VII) 1966 Journal of the Atomic Energy Society of Japan / Atomic Energy Society of Japan 8(8), pp. 416-423

Desarrollo de un método secuencial para la determinación de Pu, U, Am y Sr a partir de métodos de rutina.

Josu Aguirre

Departamento de ingeniería nuclear y mecánica de fluidos, UPV-EHU,_Escuela Técnica Superior de Ingeniería de Bilbao: Plaza Ingeniero Torres Quevedo 1, 48013 Bilbao

I. *Resumen*

La utilización de métodos rápidos de análisis es de vital importancia en los casos de fugas radiológicas o en casos de accidentes nucleares por la urgencia y necesidad de una rápida estimación del alcance de la contaminación. Por eso el desarrollo de métodos rápidos y eficientes está cobrando cada vez más peso en los últimos años.

En el presente trabajo se desarrollara un método secuencial a partir de los métodos de rutina desarrollados con anterioridad y utilizados en el laboratorio. Para la separación de los radionúclidos en estos métodos se han utilizado diferentes resinas; ya sean resinas específicas (TRU) o generales (Dowex 50w-x8 y BioRad 1-x8). Para la determinación de los analitos en el caso del Pu, U y Am se ha usado la espectrometría alfa. En el caso del estroncio, sin embargo, se utilizara la medida por efecto Cherenkov y por centelleo líquido .

En este trabajo se presentarán los resultados obtenidos en el desarrollo del método y el razonamiento de las decisiones tomadas, así como los trabajos a realizar en un futuro.

II. Introducción

Hoy en día se pueden encontrar cerca de 438 centrales nucleares en funcionamiento y alrededor de 149 en proceso de desmantelamiento alrededor del mundo [1]. Debido al abundante uso de este tipo de fuente energética, la concienciación respecto a la potencial contaminación radiológica ha aumentado considerablemente en los últimos años [2]. Los llamados contaminantes radiactivos como el uranio, torio, transuránicos y los productos de fisión son vertidos al medio ambiente de diferentes formas: en pruebas de armamento nuclear, en vertidos controlados por las diferentes plantas nucleares o bien por fugas en este tipo de centrales, entre otras[3-6]. Los vertidos pueden afectar a los diferentes compartimentos del medio ambiente (Biota, aire, agua, tierra…) [7].El interés por reducir la exposición a radiación ionizante ha potenciado el interés por la determinación de radionúclidos en los últimos años. Esto ha llevado a desarrollar un nuevo ámbito de investigación, la radioecología [8].

Los analitos radiactivos, o radionúclidos, producidos en una central nuclear, ya sean producidos en el combustible, por la activación de los productos de corrosión o por la activación de los aditivos del refrigerante se clasifican de la siguiente manera (Tabla 1.):

Grupo	Denominación	Elementos en el grupo
1	Gases Nobles	Kr, Xe
2	Halógenos	Br, I
3	Metales Alcalinos	Rb, Cs
4	Grupo del Telurio	Se, Sb, Te
5	Bario-Estroncio	Sr, Ba
6	Metales Nobles	Co, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd
7	Lantánidos	Y, Zr, Nb, La, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Am, Cm
8	Grupo del cerio	Ce, Np, Pu

Tabla 1: Clasificación de posibles compuestos en el sistema de una planta nuclear

El comportamiento de los compuestos en cada grupo es comparable [12].

La mayoría se determinan rápidamente por espectrometría gamma. Sin embargo existe un conjunto de radionúclidos radiológicamente relevantes que no emiten fotones que permitan su determinación por espectrometría gamma, entre estos se encuentran el Plutonio (Pu), Uranio (U), el Americio (Am) que se miden por espectrometría alfa y el estroncio (Sr) que se mide por centelleo líquido o efecto Cherenkov.

Estos radionúclidos por ser emisores alfa y beta requieren de una laboriosa y larga separación a la hora de su determinación [6].

Los métodos de separación usados comúnmente para la separación de este tipo de radionúclidos son largos y laboriosos puesto que necesitan de métodos muy complejos por su baja concentración [7]. Los métodos más usados en los últimos años son la separación liquido-liquido y la separación por intercambio iónico [8-9]. Debido a los largos tiempos de separación (>24h) se han empezado a desarrollar métodos secuenciales para la determinación de varios radionúclidos a la vez. De esta manera se disminuye el tiempo necesario y la cantidad de muestra necesaria para estos análisis [10].

III. Objetivo

Este trabajo tiene como principal objetivo el desarrollo de una metodología de separación secuencial de el Uranio, Plutonio, Americio y Estroncio a partir de los métodos de rutina desarrollados previamente por nuestro laboratorio.

SEPARACION					
Radionúclido	***Columna***	***Carga***	***Acondicionamiento***	***Limpieza***	***Elución***
Uranio	3g 1-X8	50mL 8M HCl	75mL 8M HCl	100ml 8M HCl	90mL 0.5M HCl
Plutonio	3g 1-X8	50mL 8M HNO_3+0.6gr $NaNO_2$	150mL 8M HNO_3	150mL 8M HNO_3 80mL 8M HCl	90mL 0.2M $(NH_3OH)Cl$/2M HCl
Americio 1	5g 50W-X8+3g 1-X8	50mL 9M HCl+1mL H_2O_2	100mL 9M HCl		Eluato de carga+ 50mL 9M HCl
Americio 2	TRU	15mL 2M HNO_3	5mL 2M HNO_3	20mL 2M HNO_3	30mL 0.05M HNO_3
Estroncio	40g 50W-X8	20mL NaAc pH 4.8	1000mL 4M NaCl+ 1000mL agua destilada	600mL 2%Na_2EDTA pH5.1 + 250mL Agua destilada	400mL 4M NaCl

Tabla 2: Resumen de métodos de rutina usados en el laboratorio

IV. Metodología

Para desarrollar el método secuencial se partió de los métodos de rutina desarrollados y utilizadas en el laboratorio. Para ello se analizaron las resinas utilizadas así como los métodos de carga, de lavado y de elución de los radionúclidos de interés (Tabla 2).

Debido a la complejidad de aunar los cuatro métodos en uno solo, se empezó estudiando la posibilidad de introducir el U dentro del método de plutonio puesto que ambos comparten la misma resina (1-x8) y en las mismas proporciones. En el caso del americio, en nuestro laboratorio, se usan tres resinas diferentes; la 1-x8, 50w-x8 y la TRU. Como se intento evitar el uso de resinas especificas (TRU) se estudio el comportamiento del Am en las otras dos resinas. Como se puede observar en la Figura 1, en el caso de la resina 1-x8 el Am no se queda retenido ni en medio nítrico ni en medio clorhídrico, sin embargo se observa que en cierta medida si que presenta una retención en las resinas de tipo 50w-x8. Por ello se decidió que para el Am se trabajaría con resinas de este tipo.

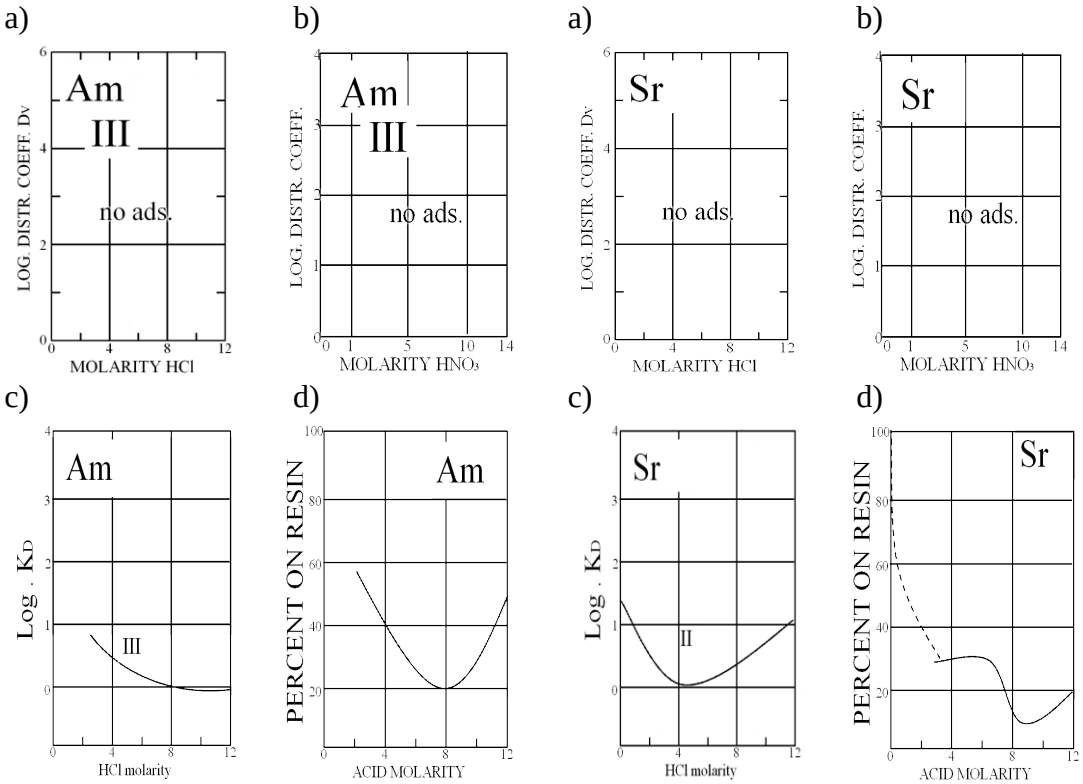


Figura 1.: a) Curva de distribución de Am en resina 1-x8 en medio HCl [11] b) Curva de distribución de Am en resina 1-x8 en medio HNO_3 [12] c) Curva de distribución de Am en resina 50w-x8 en medio HCl [13] b) Curva de distribución de Am en resina 50wx8 en medio HNO_3[14].

Figura 2.: a) Curva de distribución de Sr en resina 1-x8 en medio HCl [11] b) Curva de distribución de Sr en resina 1-x8 en medio HNO_3 [12] c) Curva de distribución de Sr en resina 50w-x8 en medio HCl [13] b) Curva de distribución de Sr en resina 50w-x8 en medio HNO_3[14].

El caso del Sr es parecido, como se puede observar en la Figura 2. No hay absorción en las resinas de tipo 1-x8, sin embargo s en las resinas 50w-x8. Por

ello se decidió que la separación del Sr también se desarrollara en resinas de´este tipo.

V. Métodos de medida

Se utilizo un espectrómetro de partículas alfa Canberra equipado con detectores planares de silicio pasivados por implantación de 450mm^2 para las medidas. Estas medidas fueron realizadas con 5mm de distancia entre muestra y detector, siendo la eficiencia de este de un 25% y teniendo un fondo de 5 x 10^{-5} cps.

VI. Resultados

VI.1. Carga de radionúclidos en resina 1-x8 en medio nítrico:

VI.1.1. Carga conjunta de Uranio y Plutonio

Se procedió a la reproducción de la carga del método de separación de Pu desarrollado por el laboratorio pero con el aliciente de añadirle U. En este caso el Pu se reduce de su estado VI al IV con $NaNO_2$ en una disolución 8M de acido nítrico. Para determinar la retención de ambos radionúclidos, en este proceso, se trazo una alícuota de 8M de acido nítrico con U y Pu y se procedió a reducirla con $NaNO_2$ para posteriormente pasarla por una columna de 3g de 1-x8 previamente acondicionada con acido nítrico 8M.

En este caso se vio que la retención del Pu era de un 99,9%, sin embargo el U solo se quedaba retenido en un 70%. Como puede observarse en las Figuras 4 y 5 la retención del Pu en estado de oxidación IV es cuantitativamente mayor que la retención del U en este medio.

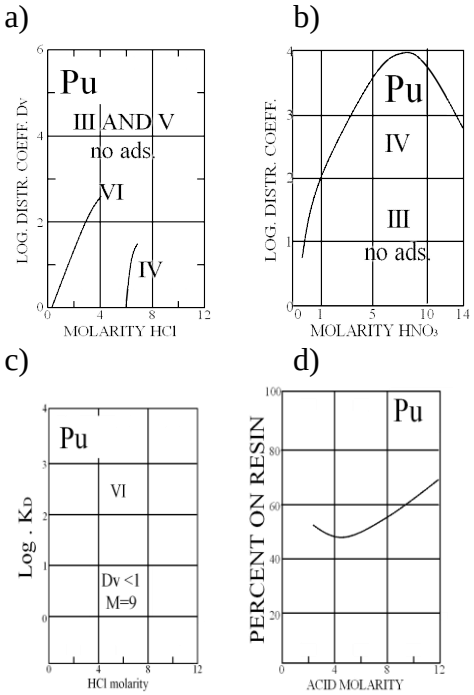


Imagen 3.: a) Curva de distribución de Pu en resina 1-x8 en medio HCl [11] b) Curva de distribución de Pu en resina 1-x8 en medio HNO_3 [12] c) Curva de distribución de Pu en resina 50w-x8 en medio HCl [13] b) Curva de distribución de Pu en resina 50wx8 en medio HNO_3[14].

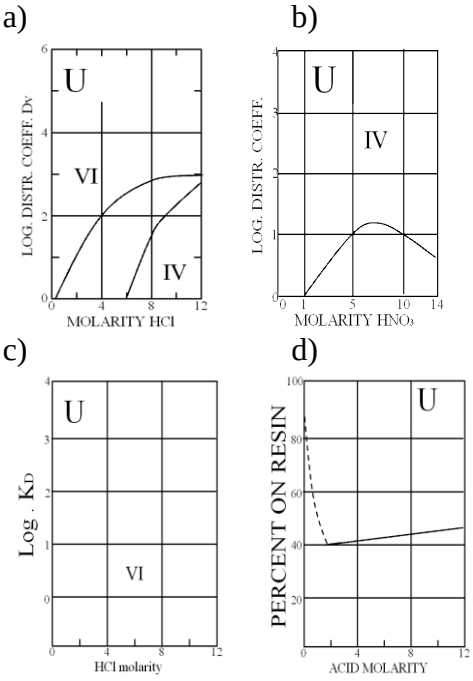


Imagen 4.: a) Curva de distribución de U en resina 1-x8 en medio HCl [11] b) Curva de distribución de U en resina 1-x8 en medio HNO_3 [12] c) Curva de distribución de U en resina 50w-x8 en medio HCl [13] b) Curva de distribución de U en resina 50w-x8 en medio HNO_3[14].

VI.1.2. Repercusión de la reducción en la retención de U y Pu:

Visto que el problema mayor a la hora de retener los radionúclidos en medio nítrico lo sufre el U, se decidio estudiar su comportamiento sin la presencia de Pu. Visto que en medio nítrico el único estado en el que el U se retiene es el IV, se estudo el efecto que tiene en él el tratamiento con nitrito sodico para la reducción del Pu, paso necesario para la retención de este en las resinas de tipo 1-x8.Para ello, se reprodujo el experimento anterior con los radionúclidos por separado. En una se reproducirá el proceso de reducción en presencia de $NaNO_2$ y en otra sin él.

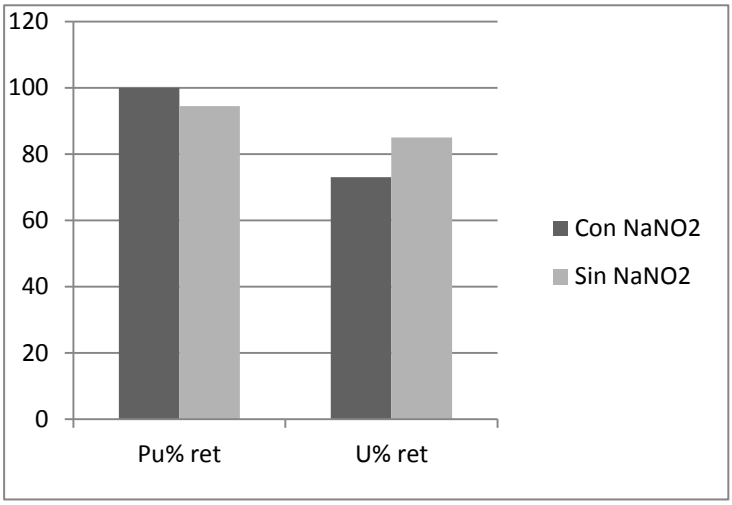


Figura 5: Pu en presencia o no del $NaNO_2$

Como se puede observar en la Figura 5, en el caso del U la retención aumenta sin el proceso de reducción, sin embargo en el caso del Pu el resultado es el inverso. Esto es algo que cabia esperar puesto que con la reducción ambos radionúclidos se encuentran en estado de oxidación IV.

VI.2. Carga de radionúclidos en resina 1-x8 en medio Clorhídrico:

Visto que la retención de U en medio nítrico en resinas de tipo 1-x8 está siendo dificultoso, se decide introducir el Pu en el método de rutina del U, como se indica en la Tabla 2, consiste en cargar los radionúclidos en la resina de tipo 1-x8 en medio clorhídrico.

VI.2.1. Retención de Pu en resina de tipo 1-x8 en medio clorhídrico:

Si se miran las curvas de los coeficientes de distribucion del Pu en resinas de tipo 1-x8 en medio clorhídrico, Figura 6, se observa que a la concentración en la que se carga en el método de rutina del U, 8M de HCl (tabla 2), no se determina la constante de distribución. Para determinar si el Pu se quedaría retenido en las resinas de este tipo se cargo 25mL de 8M de HCl con trazador de Pu.

En este caso se vio que el Pu se quedo retenido totalmente, puesto que en el espectro no se observa pico a 4903keV (Figura 6). Con lo cual se puede decir

que el Pu sigue la misma tendencia que el U en las resinas de tipo 1-x8 y medio clorhídrico.

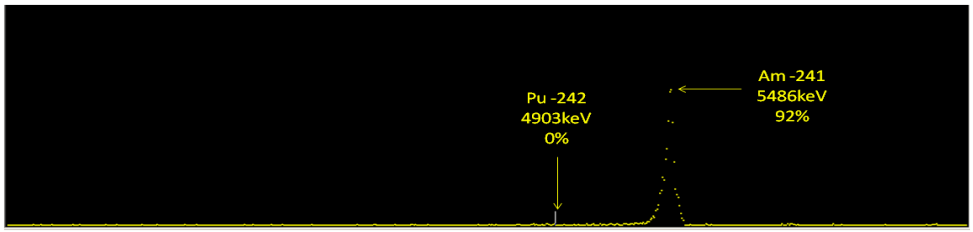


Imagen 6: Espectro de la prueba de retención del Pu en medio clorhídrico en resina de tipo 1-x8

VI.2.2. Retención de Pu y U en resina de tipo 1-x8 en medio clorhídrico sin reducción:

Visto que la retención del Pu en medio Clorhídrico ha sido positiva se procedió a realizar el mismo procedimiento que en el punto VI.2.1 haciendo la carga en presencia del U-232.

En este caso se comprobó que al cargar los dos radionúclidos al mismo tiempo la retención del Pu disminuye considerablemente, a un 90%, al contrario que el U que sigue se sigue reteniendo en su totalidad.

VII. Conclusiones

Como se puede observar en la imagen 7, la retención del Pu es mejor en medios nítricos en resinas de tipo 1-x8, puesto que en medio clorhídrico en presencia de U no se queda totalmente retenido. El caso del U es el contrario, en medio clorhídrico si que presenta una muy alta retención, cosa que no ocurre en medios nítricos. Pero en el caso de Pu, sin embargo, es verdad que sin la presencia de U se queda retenido en ambos medios. Con lo que se procederá a seguir trabajando en este medio para conseguir una retención cuantitativa de ambos radionúclidos.

VIII. Futuros trabajos

Una vez fijado el modo de retención del Pu y el U se procedería a determinar los métodos de elución de ambos sin que haya una co-elución así como métodos de limpieza para los radionúclidos que puedan ser interferentes para los isotopos de estos en la espectrometría alfa. Para el Am y el Sr se seguiría el mismo planteamiento usado para los radionúclidos estudiados en el presente trabajo así como el aun amiento de las dos resinas para una sola carga de la muestra en la determinación de los cuatro redionuclidos.

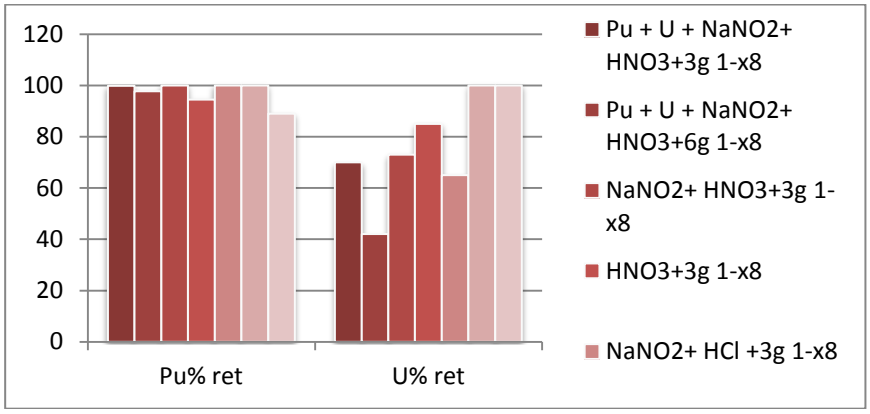


Imagen 7: Comparacion de retenciones del POu y U en los medios estudiados.

IX. Referencias

[1]D. Zapata-García, H. Wershofen. "Development of radiochemical analysis strategies for decommissioning activities" Applied Radiation and Isotopes 2017; 126:204-207.

[2] S. L. Maxwell III, V. D. Jones. "Rapid determination of actinides in urine by inductively coupled plasma mass spectrometry and alpha spectrometry: A hybrid approach" Talanta 2009; 80:143-150.

[3] S. Dulanská, B. Remenec, J. Bilohuštin, M. Labaška, D. Galanda. " Rapid determination of 90Sr in urine samples using Analig®Sr-01" J Radioanal Nucl Chem 2013; 295:2189-2192

[4] J. Qiao, X. Hou, P. Roos, M. Miró. "Rapid determination of Plutonium Isotopes in Environmental Samples Using Sequential injection extraction chromatography and detection by inductively coupled plasma mass spectrometry" Anal. Chem. (2009)81:8185-8192.

[5] B. Liu, K. Shi, G. Ye, Y. Li, W. Wu. "Rapid determination of plutonium in water samples using vacuum box system separation and low background liquid scintillation counter measurement" Anal. Methods 2015;7:9992-9998.

[6]V. Drábová, D. Galand14
0a, S. Dulanská, B. Remenec, J. Kuruc. " Determination of difficult-to-measure actinides in evaporator concentrate" J. RadioanalNucl Chem 2014; 302:459-465.

[7] S. Dulanská, B. Remenc, L. Mátel, I. Antalík. " Validation of ^{239,240}Pu, ^{238}Pu separation method using molecular recognition product Analig®Pu-02 gel and extraction chromatography TRU® resin" J Radioanal Nucl Chem 2012;192:97-101.

[8] S. Dulanská, B. Remenec, L. Mátel, D. Galanda. "The selective separation of Pu isotopes using molecular recognition technology product AnaLig®Pu02 gel and extraxtion chromatography TRU® resin" J Radioanal Nucl Chem 2011;287:841-845.

[9] S. Dulanská, B. Remenc, E. Durkot, D. Galanda, L. Mátel. " Determination of ^{239,240}Pu, ^{238}Pu isotopes in soil samples using molecular recognition technology product Analig®Pu-02 gel" J Radioanal Nucl Chem 2012; 293:847-850.

[10] A. Habibi, B.Boulet, M. Gleizes, D. Larivière, G. Cote. “Rapid determination of actinides and ^{90}Sr in river water” Analytica Chimica Acta 2015; 883:109-116.
[11]S.F. Marsh, J.E Alarid, C.F. Hammond, M.J. McLeod, F.R. Roensch, J.E. Rein” Anion Exchange of 58 elements in Hydrobromic Acid and in Hydriodic acid” informe tecnico los Alamos scientific laboratory 1978; Uc-4; LA-7084
[12] J. Lehto, X. Hou. Ion Exchange. 978-3-527-32658-7, “Chemistry and Analysis of radionuclides” Wiley-vch, Weinheim, 2011.
[13] United States Environmental Protection Agency, United States Department of Defense, United States Department of Energy, United States Department of Homeland Security, United States Nuclear Regulatory Commission, United States Food and Drug Administration, United States Geological Survey National Institute of Standards and Technology. “Separation Techniques, EPA 402-B-04-001[a], “Multi-Agency Radiological Laboratory Analytical Protocols Manual (MARLAP) Part II”, United Satets, 2004.
[14] S.F. Marsh, J.E Alarid, C.F. Hammond, M.J. McLeod, F.R. Roensch, J.E. Rein” Caion Exchange of 53 elements in Nitric acid” Informe tecnico los Alamos scientific laboratory 1978; Uc-4; LA-7083

UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE VALÈNCIA

UNIVERSITAT DE BARCELONA

X jornadas
Calidad en el control de la radiactividad ambiental
Bilbao 2018
19 a 22 de junio
Bizkaia Aretoa (Bilbao)

Determinación rápida de radioestroncio en muestras ambientales en situaciones de emergencia empleando resinas de centelleo plástico (PS resin)

Marina Sáez-Muñoz [1)], Héctor Bagán [2)], Alex Tarancón [2)], José F. García [2)], Josefina Ortiz [1)], Sebastián Martorell [1)]

[1)] Laboratorio de Radiactividad Ambiental, MEDASEGI (Grupo de Medioambiente y Seguridad Industrial), Universitat Politècnica de València

[2)] Departament de Química Analítica, Universitat de Barcelona

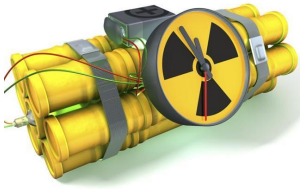
e-mail autor: **masaemuo@etsii.upv.es**

UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE VALÈNCIA

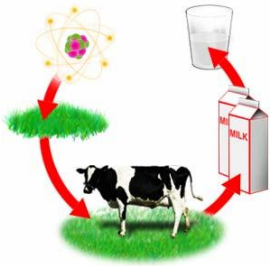
UNIVERSITAT DE BARCELONA

X jornadas Calidad en el control de la radiactividad ambiental

Antecedentes



- Necesidad de procedimientos rápidos→ **Situaciones de emergencia**
  - ✓ Accidentes nucleares y radiológicos
  - ✓ Ataques terroristas (Bombas sucias)
- Radioestroncio: **^{89}Sr, ^{90}Sr**
  - ✓ Muestras ambientales: **Leche, Filtros de aerosoles, Vegetación**
  - ✓ **(Euratom) 2016/52**: Productos lácteos→ Radioestroncio: 125 Bq/kg
    Alimentos para lactantes→ Radioestroncio: 75 Bq/kg



Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry (2018) 315:543–555
https://doi.org/10.1007/s10967-017-5682-3

CrossMark

Rapid method for radiostrontium determination in milk in emergency situations using PS resin

Marina Sáez-Muñoz[1] · Héctor Bagán[2] · Alex Tarancón[2,3] · José F. García[2] · Josefina Ortiz[1] · Sebastián Martorell[1]

Determinación rápida de radioestroncio en muestras ambientales en situaciones de emergencia empleando resinas de centelleo plástico (PS resin). M. Sáez-Muñoz, H. Bagán, A. Tarancón, J.F. García, J. Ortiz, S. Martorell

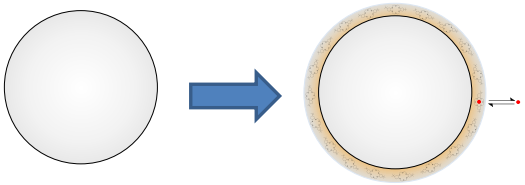
UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE VALÈNCIA

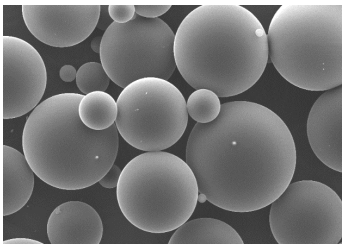
UNIVERSITAT DE BARCELONA

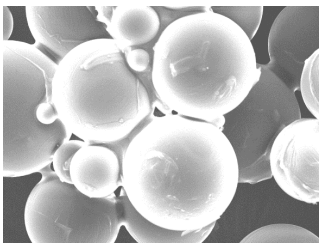
X jornadas Calidad en el control de la radiactividad ambiental

Propuesta → PSresins

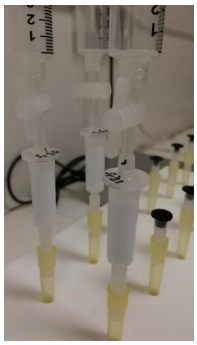
- PSm + extractante selectivo (DtBuCH18C6)

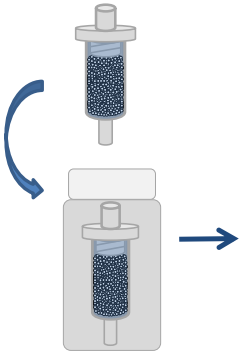






- Ventajas:
  - ✓ Separación/Preparación para Medida→ Única etapa
  - ✓ **Reducción de tiempo – Simplicidad procedimiento**
  - ✓ No producción de residuos mixtos (peligrosos/radiactivos)





Determinación rápida de radioestroncio en muestras ambientales en situaciones de emergencia empleando resinas de centelleo plástico (PS resin). M. Sáez-Muñoz, H. Bagán, A. Tarancón, J.F. García, J. Ortiz, S. Martorell

UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE VALÈNCIA

UNIVERSITAT DE BARCELONA

X jornadas Calidad en el control de la radiactividad ambiental

Objectivo

- Desarrollo de procedimientos rápidos para la determinación de radioestroncio en muestras ambientales en situaciones de emergencia empleando PSresins.
  - ✓ Optimización de las etapas de pretratamiento en función de la matriz (leche, filtros de aerosoles, vegetación).
  - ✓ Selección de las etapas de separación con PSresins.
  - ✓ Aplicación del método a muestras marcadas y validación con muestras de referencia.

UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE VALÈNCIA

UNIVERSITAT DE BARCELONA

X jornadas Calidad en el control de la radiactividad ambiental

Procedimiento rápido de determinación de Sr

Muestra	Leche (100 mL)	Filtro de aerosoles	Vegetación (10 g)
Pretratamiento	2,5 h	5,5 h	9,5 h
PSresin	1 h	1 h	1 h
Medida (Quantulus 1220)	1 h (LD 0,34 Bq/L)	1 h (LD 0,03 Bq/filtro)	1 h (LD 3 Bq/kg)
Resultados	0,5 h	0,5 h	0,5 h
	Total 5 h	Total 8 h	Total 12 h

Determinación rápida de radioestroncio en muestras ambientales en situaciones de emergencia empleando resinas de centelleo plástico (PS resin). M. Sáez-Muñoz, H. Bagán, A. Tarancón, J.F. García, J. Ortiz, S. Martorell

UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE VALÈNCIA

UNIVERSITAT DE BARCELONA

X jornadas Calidad en el control de la radiactividad ambiental

Pretratamiento: LECHE

Muestra (100mL leche)

↓

Sr^{2+} portador (5 mg) + homogeneización

↓

Extracción (TCA)
Filtración → Grasa y proteínas

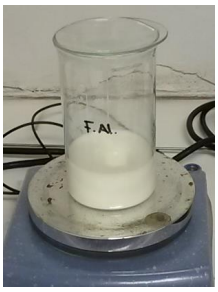
Na, K, P, Ca, Mg, Sr (^{90}Y)

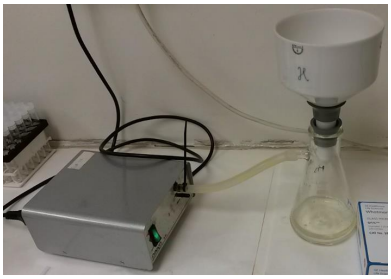
↓

Precipit.-centrifugación (oxalatos)
Disolución en 6M HNO_3 → Na, K, P, Mg

Ca, Sr (^{90}Y)

↓





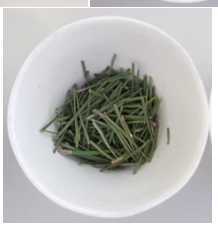
Determinación rápida de radioestroncio en muestras ambientales en situaciones de emergencia empleando resinas de centelleo plástico (PS resin). M. Sáez-Muñoz, H. Bagán, A. Tarancón, J.F. García, J. Ortiz, S. Martorell

UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE VALÈNCIA

UNIVERSITAT DE BARCELONA

X jornadas Calidad en el control de la radiactividad ambiental

Pretratamiento: VEGETACIÓN



Muestra (10 g vegetación)

↓

Calcinación (2,5 h, 250 - 600 °C) → Agua y Materia orgánica

↓

Digestión microondas (HNO_3/HCl/H_2O_2/HF)

↓

Evaporación-Disolución-Filtración → Medida ICP

↓

Sr^{2+} portador (5 mg) + homog.

↓

Precipit.-centrifugación (oxalatos) Disolución en 6M HNO_3 → Na, K, P, Mg, Cs

↓

Ca, Sr (^{90}Y)

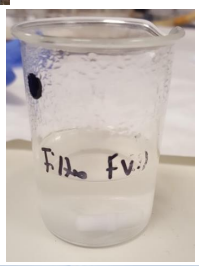
Determinación rápida de radioestroncio en muestras ambientales en situaciones de emergencia empleando resinas de centelleo plástico (PS resin). M. Sáez-Muñoz, H. Bagán, A. Tarancón, J.F. García, J. Ortiz, S. Martorell

UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE VALÈNCIA

UNIVERSITAT DE BARCELONA

X jornadas Calidad en el control de la radiactividad ambiental

Pretratamiento: FILTROS AEROSOLES



Muestra (1 filtro con residuo)

↓

Calcinación (30 min., 450 ºC) → Materia orgánica

↓

Digestión microondas ($HNO_3/HCl/H_2O_2/HF$)

↓

Evaporación-Disolución-Filtración

↓

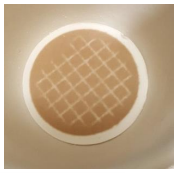
Sr^{2+} portador (5 mg) + Ca^{2+} portador (100 mg)

↓

Precipit.-centrifugación (oxalatos) Disolución en 6M HNO_3 → Na, K, P, Mg, Cs

↓

Ca, Sr (^{90}Y)



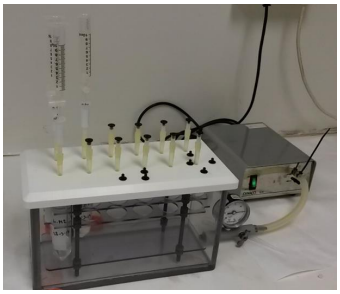
Determinación rápida de radioestroncio en muestras ambientales en situaciones de emergencia empleando resinas de centelleo plástico (PS resin). M. Sáez-Muñoz, H. Bagán, A. Tarancón, J.F. García, J. Ortiz, S. Martorell

UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE VALÈNCIA

UNIVERSITAT DE BARCELONA

X jornadas Calidad en el control de la radiactividad ambiental

Separación y medida



1 Muestra → Medida ICP

2

1) 2 ml 6 M HNO_3
2) 10 ml muestra (6M HNO_3)
3) 2 ml 6 M HNO_3 **(x2)**
4) 2 ml 6 M $LiNO_3$ **(x2)**

→ Ca, ^{90}Y

3 Residuo → Medida ICP

4 → LSC PE Vial → 5

QUANTULUS

3x 20 min

Determinación rápida de radioestroncio en muestras ambientales en situaciones de emergencia empleando resinas de centelleo plástico (PS resin). M. Sáez-Muñoz, H. Bagán, A. Tarancón, J.F. García, J. Ortiz, S. Martorell

UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE VALÈNCIA

UNIVERSITAT DE BARCELONA

X jornadas Calidad en el control de la radiactividad ambiental

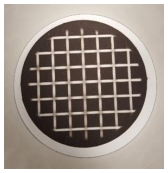
Aplicación a muestras ambientales

Leche

- Animal: Vaca/Cabra/Oveja
- Contenido en grasa:
  - ✓ Entera (3.6g/100mL)
  - ✓ Semidesnatada(1.6g/100mL)
  - ✓ Desnatada (0.3g/100mL)
- Tratamiento: Leche en polvo / UHT/ Pasteurizada / Sin tratar

Material de referencia

- IAEA-473, leche en polvo



Filtros de aerosoles

- Filtros de fibra de vidrio
- Filtros de celulosa

Vegetación

- Césped
- Romero
- Pino

Determinación rápida de radioestroncio en muestras ambientales en situaciones de emergencia empleando resinas de centelleo plástico (PS resin). M. Sáez-Muñoz, H. Bagán, A. Tarancón, J.F. García, J. Ortiz, S. Martorell

Aplicación

Tipo de leche	Rendimiento pretratamiento(%)	Rendimiento columna (%)	Rendimiento Total (%)
Vaca (x7)	93,0 ± 2,9 (3%)	69,1 ± 2,0 (3%)	64,3 ± 3,4 (3%)
Oveja (x4)	93,6 ± 6,1 (6%)	64,3 ± 2,7 (3%)	60,3 ± 6,0 (10%)
Cabra (x4)	96,2 ± 2,7 (3%)	69,6 ± 1,8 (3%)	66,9 ± 3,1 (3%)
Semidesnatada	86,5	71,7	62,0
Desnatada	90,2	71,1	64,1
En polvo (x2)	95,3 % ± 1,3 (1%)	68,3 ± 0,5 (1%)	65,1 ± 1,4 (2%)
Pasteurizada	94,8	68,2	64,7
Material de referencia (x3)	91,2 ± 2,4 (3%)	78,4 ± 1,5 (2%)	71,5 ± 1,6 (2%)
Filtro Fibra Vidrio (x3)	96,7 ± 1,7 (2%)	95,2 ± 1,7 (2%)	92,0 ± 1,7 (2%)
Filtro Celulosa (x2)	98,9 ± 0,2 (1%)	94,9 ± 1,6 (2%)	94,0 ± 1,5 (2%)
Romero (x3)	97,7 ± 1,2 (1%)	94,2 ± 2,3 (2%)	92,0 ± 2,7 (3%)
Césped (x3)	88,8 ± 8,7 (10%)	99,0 ± 1,0 (1%)	87,8 ± 7,8 (9%)
Pino (x3)	97,5 ± 2,7 (3%)	95,3 ± 2,0 (2%)	92,9 ± 4,1 (4%)

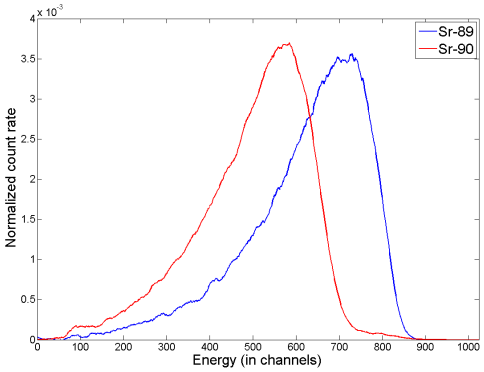
UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE VALÈNCIA

UNIVERSITAT DE BARCELONA

X jornadas Calidad en el control de la radiactividad ambiental

Tipo de leche	Actividad ^{90}Sr (Bq/L)	Actividad ^{89}Sr (Bq/L)	Prop. ^{90}Sr: ^{89}Sr	Sesgo ^{90}Sr + ^{89}Sr (%)
Material referencia IAEA-473	209 ± 5 (k=1)	-	1:0	-3,5
Material referencia IAEA-473	209 ± 5 (k=1)	-	1:0	-4,7
Material referencia IAEA-473	209 ± 5 (k=1)	-	1:0	-5,2
Vaca/entera/UHT	27	-	1:0	-2,2
Vaca/entera/UHT	-	15	0:1	6,6
Vaca/entera/UHT	27	27	1:1	-1,4
Oveja/semidesnatada/UHT	27	27	1:1	6,9
Cabra/semidesnatada/UHT	27	27	1:1	6,1
Vaca/semidesnatada/UHT	27	27	1:1	4,7
Vaca/desnatada/UHT	27	27	1:1	6,4
Vaca/entera/polvo	27	27	1:1	2,0
Vaca/entera/pasteurizada	27	27	1:1	2,8
Vaca/entera/UHT	12,5	27	1:2	0,2
Oveja/semidesnatada/UHT	12,5	27	1:2	19,5
Cabra/semidesnatada/UHT	12,5	27	1:2	5,5
Vaca/entera/UHT	12,5	125	1:10	-5,9
Oveja/semidesnatada/UHT	12,5	125	1:10	-6,4
Cabra/semidesnatada/UHT	12,5	125	1:10	-6,3

Espectro ^{89}Sr y ^{90}Sr



Eficiencia media = 86%

Determinación rápida de radioestroncio en muestras ambientales en situaciones de emergencia empleando resinas de centelleo plástico (PS resin). M. Sáez-Muñoz, H. Bagán, A. Tarancón, J.F. García, J. Ortiz, S. Martorell

UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE VALÈNCIA

UNIVERSITAT DE BARCELONA

X jornadas Calidad en el control de la radiactividad ambiental

Conclusiones

- Desarrollo de **procedimientos rápidos** de determinación de **radioestroncio** en **matrices ambientales (leche, filtros aerosoles, vegetación)** en situaciones de **emergencia** empleando **PSresins**
- **Reducción del tiempo y simplicidad** comparado con otros procedimientos rápidos
- **Reproducible** y con **buenos rendimientos** para diferentes tipos de muestras
- **Sesgos inferiores al 10%** para la actividad total **^{89}Sr + ^{90}Sr**.
- Trabajo futuro: finalizar el estudio para vegetación y filtros; y puesta a punto de sistemas de calibración (actividad ^{89}Sr y actividad ^{90}Sr)

Determinación rápida de radioestroncio en muestras ambientales en situaciones de emergencia empleando resinas de centelleo plástico (PS resin). M. Sáez-Muñoz, H. Bagán, A. Tarancón, J.F. García, J. Ortiz, S. Martorell

UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE VALÈNCIA

UNIVERSITAT DE BARCELONA

X jornadas
Calidad en el control de la radiactividad ambiental

Bilbao 2018
19 a 22 de junio
Bizkaia Aretoa (Bilbao)

Gracias por vuestra atención

Determinación rápida de radioestroncio en muestras ambientales en situaciones de emergencia empleando resinas de centelleo plástico (PS resin)

Marina Sáez-Muñoz [1], Héctor Bagán [2], Alex Tarancón [2], José F. García [2], Josefina Ortiz [1], Sebastián Martorell [1]

[1] Laboratorio de Radiactividad Ambiental, MEDASEGI (Grupo de Medioambiente y Seguridad Industrial), Universitat Politècnica de València

[2] Departament de Química Analítica, Universitat de Barcelona

e-mail autor: **masaemuo@etsii.upv.es**

Análisis isotópico de uranio mediante el método combinado en muestras de agua destinada al consumo humano.

Patricia Martín Sánchez

Laboratorio de Radiaciones Ionizantes, Dpto. de Física Fundamental, Universidad de Salamanca

Resumen

La determinación del contenido en radionucleidos en aguas destinadas al consumo humano es necesaria para la obtención de la dosis indicativa mediante el procedimiento fijado en el Real Decreto 314/2016 de 29 de julio por el que se establecen los criterios sanitarios de la calidad del agua de consumo humano, que dispone que si el índice alfa-beta total sobrepasa el límite establecido, entonces se requiere un análisis de radionucleidos específicos, debiéndose considerar los siguientes: ^{234}U, ^{238}U, ^{226}Ra, ^{228}Ra, ^{210}Pb y ^{210}Po.

La espectrometría alfa, en principio, presenta límites de detección más bajos, aunque cuenta con el inconveniente de requerir una separación radioquímica de los elementos cuyos isótopos se vayan a determinar. Este hecho introduce una variable en el análisis (el rendimiento químico) que debe ser controlada. Sin embargo, dado el tipo de muestras que nos ocupa, es posible realizar un análisis combinado que nos permita contrastar los resultados y detectar posibles anomalías.

En el marco de la colaboración con el Servicio de Sanidad Ambiental de la Junta de Castilla y León, se ha procesado y medido un conjunto de 60 muestras de agua destinadas al consumo humano en la región de Castilla y León. Se ha aplicado tanto la espectrometría gamma como la espectrometría alfa para determinar la actividad de los diferentes radionucleidos de interés por los motivos ya expuestos. Dadas las particularidades de cada técnica, se ha desarrollado un método combinado para el análisis y cálculo de resultados. Una vez obtenidas las actividades de los isótopos de uranio por cada técnica, por comparación es posible obtener resultados más consistentes. A partir de estos resultados, se pretende establecer correlaciones entre los desequilibrios entre radionucleidos y las características de los sondeos.

En este trabajo se muestran los resultados obtenidos, que demuestran la potencia y fiabilidad del método.

Palabras clave: Espectrometría alfa, espectrometría gamma, agua, método combinado.

I. Introducción

La obtención de los niveles de radiactividad natural en aguas continentales es importante ya que proporciona información valiosa en casos como el control de la calidad del agua destinada a consumo humano y regadío, entre otros [1-3]. La concentración de radionucleidos naturales en el agua continental depende de las interacciones del agua con determinados tipos de roca. Por ejemplo, en un río influirá la litología de su lecho y factores como la presencia de depósitos subterráneos, donde la concentración de radionucleidos será más elevada ya que el agua está en contacto más directo con las rocas normalmente más ricas, o como la proximidad de una mina, desde donde afloran algunos radionucleidos naturales en concentraciones superiores a las de la superficie [1].

Entre estos se halla el uranio natural, compuesto por 3 isótopos: ^{238}U, ^{235}U y ^{234}U, con abundancias isotópicas respectivas 99.27%, 0.72% y 0.054%. Se halla en altas concentraciones en rocas ígneas continentales, particularmente en silicatos como granitos y rhiolitas [1-3]. El porcentaje de actividad de los tres isótopos del uranio (^{238}U, ^{235}U y ^{234}U) es 48, 2 y 48%, respectivamente [2]. Las relaciones de actividad entre los isótopos (r) permanecen constantes a menos que haya fraccionamiento debido a fenómenos naturales o antropogénicos. El ^{238}U y el ^{234}U (descendiente del ^{238}U) están en equilibrio secular en minerales y rocas antiguos (>1 millón de años) ya que tienen semividas muy largas, de 447 $\cdot 10^7$ años y 245 $\cdot 10^3$ años, con un r por tanto igual a la unidad [2,4]. El desgaste de las rocas altera este equilibrio, y los isótopos de uranio pasan al agua en diferentes proporciones.

El origen de esta variación del r ^{234}U/^{238}U ($r_{4/8}$) viene dado por varios fenómenos, ilustrados en la Figura 1, que se describen a continuación:

- La tendencia del ^{234}U a estar en el estado de valencia 6+ formando el ión soluble uranilo $(UO_2)^{2+}$, mientras que el ^{238}U permanece en el estado de valencia 4+. Este comportamiento del ^{234}U puede venir dado por el doble decaimiento beta en la secuencia de la ecuación 1:

$$^{238}U \xrightarrow{\alpha} {}^{234}Th \xrightarrow{\beta} {}^{234m}Pa \xrightarrow{\beta} {}^{234}U \qquad \textbf{[Ec.1]}$$

  El estado de valencia aumenta desde el $^{234}Th^{4+}$ al $^{234m}Pa^{5+}$ y al $^{234}U^{6+}$, ya que cada decaimiento beta es equivalente a la pérdida de un electrón [3,5-7].

- El fraccionamiento debido a la lixiviación selectiva que supone la movilización preferencial del ^{234}U. también causada por el retroceso en la desintegración alfa, involucra el decaimiento de los isótopos tal como muestra la secuencia de la ecuación 1. Al decaer el ^{238}U por vía alfa, emite una partícula de $^{4}_{2}$He y el núcleo resultante de ^{234}Th experimenta un retroceso. Este núcleo de retroceso se puede parar en las capas internas o externas del material, en este último caso es susceptible de ser liberado por lixiviación en el líquido [3]. El estado de valencia preferente 6+ se explica

por un aumento del potencial de oxidación del $^{234}Th^{4+}$ al ser rodeado por átomos de oxígeno al final de su trayectoria de retroceso, favoreciendo así que su descendiente ^{234}U aparezca como $^{234}U^{6+}$ [2,7-8].

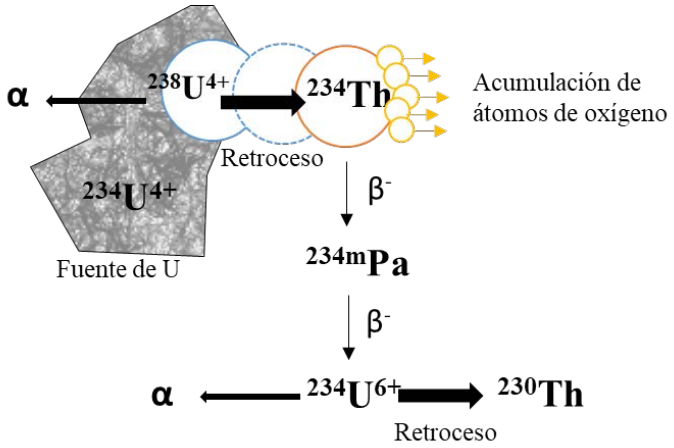


Figura 1. Modelo conceptual de los sucesos físicos y químicos en el decaimiento del isótopo de ^{238}U a ^{234}U. [6]

La determinación isotópica de uranio puede llevarse a cabo por varias técnicas radiométricas, entre ellas la espectrometría α y la espectrometría γ.

La espectrometría γ proporciona información multielemental de cada muestra, sin ser necesario un proceso radioquímico para la preparación y medida de ésta. En cambio, para la espectrometría α sí es necesario ya que en el espectro de energías, las energías de los elementos son muy similares, como en el caso del uranio y el torio, que se solapan. Para aislar los isótopos del elemento que se desea medir, se sigue una secuencia de pasos que ocasionan ciertas pérdidas de analito, por lo que es necesario el empleo de un trazador adecuado para cuantificarlas, y así determinar la actividad de los isótopos naturales en el espectro obtenido. A pesar de que la espectrometría γ es una técnica más directa, se suele preferir la espectrometría α para la determinación de uranio ya que sus límites de detección son más bajos.

En este trabajo se comparan los resultados obtenidos por ambas técnicas de medida, y se desarrolla un método combinado que proporciona un resultado más robusto, estudiando la opción de no usar trazador en espectrometría α. Esto es útil si se desea determinar isótopos de U y Th con métodos secuenciales ya que el ^{232}U introduce ^{228}Th en la muestra. Se emplean muestras de agua destinada a consumo humano procedentes de captaciones situadas en la Comunidad Autónoma de Castilla y León y que son parte de un estudio más amplio promovido por la Consejería de Sanidad de la Junta de Castilla y León en el marco de una colaboración.

Una vez obtenidos los valores de actividad de los isótopos del uranio y validado el método, se calculan parámetros de interés como $r_{4/8}$ y se ubican en el contexto geográfico y geológico del sondeo para investigar el motivo que propicia valores de $r_{4/8}$ superiores a la unidad en las distintas provincias.

II. Material y métodos

II.1. Muestreo

Las 58 muestras que forman parte de este estudio proceden de las provincias de Castilla y León. Han sido proporcionadas por las diferentes delegaciones provinciales que han muestreado y conservado en ambiente fresco las muestras durante no más de dos días antes de su entrega al laboratorio. Se han procesado diez muestras de Ávila, cuatro de Burgos, tres de León, ocho de Palencia, once de Salamanca, ocho de Segovia, dos de Soria, siete de Valladolid y siete de Zamora. Respecto al tipo de captación, todas las muestras provienen de pozos entubados, excepto cuatro de Palencia que provienen de manantiales y dos de Zamora y una de Palencia que provienen de pozos excavados.

II.2 Preparación de fuentes

Las muestras se acidulan a su llegada al laboratorio para evitar que los radionucleidos se adhieran a las paredes de los envases y prolifere la biomasa.

El proceso de preparación de la muestra para espectrometría γ es sencillo, se concentran 25 l de la muestra hasta 50 ml y se trasvasan a un bote de polipropileno hermético adecuado para su medida, de 5.2 cm de diámetro y 3.4 cm de altura.

Como se comentaba en la introducción, para la espectrometría α es necesario aislar los radionucleidos de interés, por lo que es necesario un procedimiento radioquímico. Se filtran 2 l de muestra y se trazan o no con una cantidad conocida de un patrón de ^{232}U para poder calcular el rendimiento químico y las concentraciones de los isótopos de uranio al final del procedimiento. A continuación se concentran y se realiza una coprecipitación mixta con hierro y fosfato de calcio, para posteriormente separar los isótopos de uranio y torio mediante extracción sólido-líquido con resinas UTEVA® de Triskem. Una vez aislados, se preparan las fuentes de medida mediante electrodeposición en planchetas de acero de 25mm de Triskem, siguiendo el método Hallstadius [9].

II.3 Medida

Para las determinaciones por espectrometría α se utilizan 4 detectores de semiconductor tipo PIPS de Canberra con un área activa de 450 mm^2. Estos detectores PIPS se acoplan en cámaras 7401VR de Canberra. Las señales son procesadas por un módulo Maestro 919 de ORTEC.

Para la espectrometría γ, se han empleado dos detectores de Ge hiperpuro (HPGe): Un detector HI modelo BEGe (Broad Energy Germanium Detector) 5030 y otro modelo REGe (Reverse Electrode Coaxial Ge Detector) GR2500, ambos de Canberra. El primero está blindado por varias capas de diferentes materiales y espesores: hierro dulce, plomo muy antiguo y cobre, además cuenta con un sistema de ventilación con un flujo continuo de nitrógeno. La salida del preamplificador se envía a un analizador digital DSA1000 de Canberra, el cual incluye un analizador

multicanal de 16k. El segundo está rodeado de un blindaje pasivo compuesto solo de hierro dulce y también cuenta con un sistema de ventilación con flujo de nitrógeno. El analizador de la señal de salida del preamplificador en este caso es un DSA LX, que cuenta con un analizador multicanal de hasta 32k.

El análisis de los espectros obtenidos por espectrometría α se realiza utilizando el programa Maestro de ORTEC (Figura 2) que permite obtener el área de la ROI (Region Of Interest), que es equivalente a los eventos de emisión de partículas α de una determinada energía en un tiempo conocido, lo que posibilita conocer la actividad del radionucleido que ha emitido en esa energía y en esa ROI. Si el solapamiento de picos es relevante debido a las colas, se recurre al análisis mediante deconvolución utilizando el código de fabricación propia ALFIT [10].

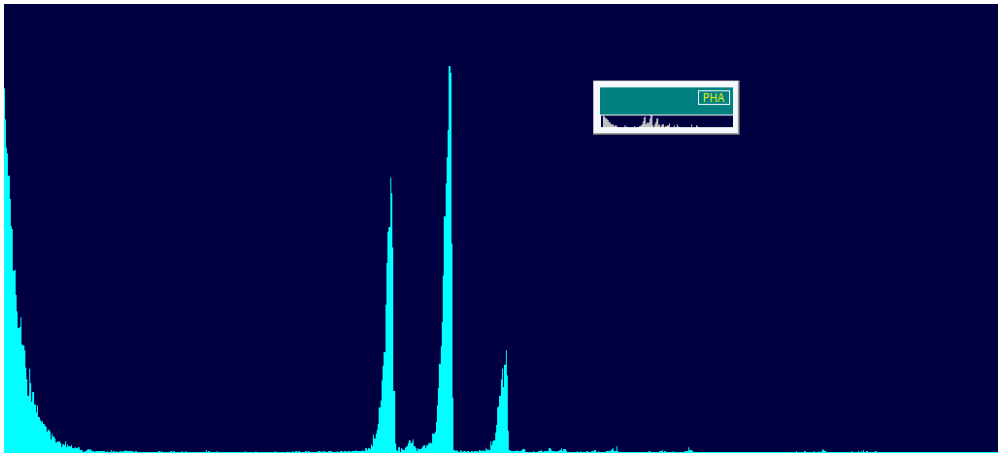


Figura 2. Espectro alfa visualizado en el programa MAESTRO. De izquierda a derecha, se observan los picos correspondientes a las emisiones del ^{238}U, ^{235}U, ^{238}U y el trazador ^{232}U.

En el análisis de espectros obtenidos por espectrometría γ se emplea el programa Galea, que es una herramienta de análisis de espectros γ desarrollada en nuestro grupo. Este programa se caracteriza por su capacidad de calcular una única función que representa la totalidad del continuo del espectro analizado [11] y ajustar picos y multipletes utilizando un algoritmo genético [12]. Además emplea una biblioteca de emisiones procedentes de radionucleidos naturales para obtener una

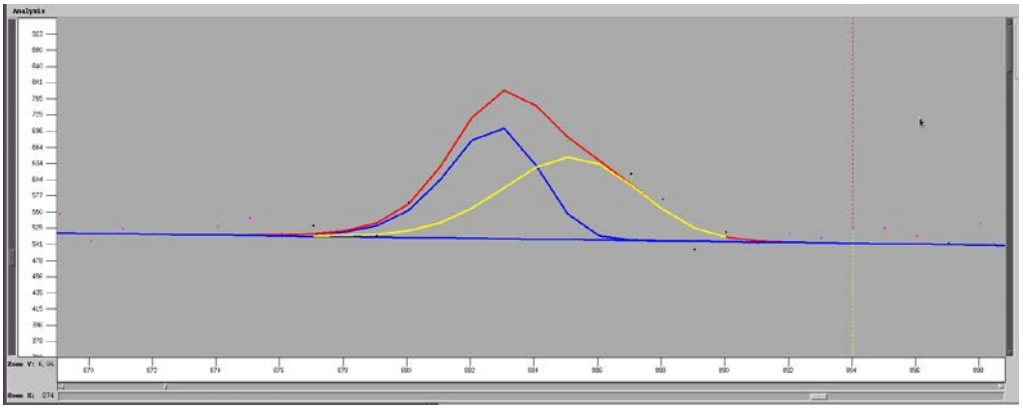


Figura 3. Espectro gamma visualizado en Galea, en detalle deconvolución del pico que aparece a 183keV, compuesto por ^{235}U + ^{226}Ra.

identificación completa de las líneas que aparecen en el espectro. El análisis tiene en cuenta de forma automática relaciones de intensidad entre emisiones y relaciones isotópicas (Figura 3).

II.4 Descripción del método combinado para la determinación de actividad

El método combinado parte de la premisa de que en la espectrometría γ el método de preparación de la muestra no requiere tratamiento químico, por lo tanto la actividad medida en la fuente es representativa de la actividad de la muestra.

Mediante el uso del método combinado propuesto pueden proporcionarse valores correctos de actividad sin usar trazador en espectrometría α, empleando la espectrometría γ como referencia para calcular un rendimiento químico.

Para su implementación se han realizan las siguientes consideraciones:

- La determinación de la actividad del ^{235}U en espectrometría γ con Galea es muy robusta, porque a pesar de que su emisión de mayor probabilidad (57%) a 185.7 keV coincide con la emisión de 186.2 keV del ^{226}Ra (ver Figura 3), en el análisis del espectro con Galea se establecen comparaciones con otras emisiones de ^{235}U, ^{234}Th y ^{214}Pb que permiten comprobar la actividad obtenida de ^{235}U.
- La actividad de ^{238}U, cuya emisión γ más probable a 49.5 keV posee una probabilidad del 0.07%, se determina a partir de su descendiente de vida corta ^{234}Th ($T_{1/2}$ = 24 d), suponiendo equilibrio secular. El equilibrio secular entre ^{234}Th y ^{238}U se comprueba mediante el cálculo de $r_{5/8}$, una vez obtenida la actividad de ^{238}U calculado con el ^{235}U, que es constante y debe ser igual a 0.046 (Ecuación 2), teniendo en cuenta la incertidumbre.

$$r_{5/8} = \frac{A\,(U^{235})}{A\,(Th^{234})} = 0.046 \qquad \textbf{[Ec.2]}$$

  En caso de obtenerse un valor superior, la suposición de equilibrio secular no sería correcta, lo que indicaría que el ^{238}U no puede obtenerse a partir del ^{234}Th por espectrometría γ.

- El isótopo ^{234}U también tiene emisiones γ de muy poca probabilidad, y sólo se detecta con precisión en algunos casos en los que su concentración es elevada.
- La espectrometría γ debe realizarse antes que la α, ya que en caso de que los isótopos de uranio no sean detectables en espectrometría γ sería necesario emplear un trazador en espectrometría α.
- La comparación entre los valores proporcionados por ambas técnicas se realiza mediante el test estadístico *t de Student* (Ecuación 3) para decidir si ambos valores difieren entre sí [13].

$$t = \frac{|\overline{x_1} - \overline{x_2}|}{\sqrt{\sigma_1^2 + \sigma_1^2}} \qquad \textbf{[Ec.3]}$$

Para aceptar o rechazar la hipótesis de la igualdad entre los dos valores, que tomamos como medias, necesitamos asumir una probabilidad prefijada correspondiente a un nivel de confianza *t*'. Si $t < t'$ se acepta la hipótesis, si $t > t'$ se rechaza. Si tomamos los valores obtenidos como medias de distribuciones normales, la distribución de media $|x_1-x_2|$ y varianza $\sigma^2 = \sigma_1^2+\sigma_2^2$ también es normal y en este caso t'= k; si k = 1.645, el intervalo x ± kσ contiene al 90% de las medidas; si k = 1.960, contiene al 95% y si k = 2.576, al 99%.

De acuerdo a esto se construye la Tabla 1 para la comparación de dos medias, donde T representa un valor particular del estadístico *t*.

Tabla 1. Tabla para la comparación de dos medias mediante el test t.

T<1.645	El resultado no difiere
1.645<T<1.960	El resultado probablemente no difiere
1.960<T<2.576	No es claro si difiere o no
2.576<T<3.290	Probablemente difiera

Para sintetizar el proceso de toma de decisiones lógicas, en la Figuras 4 se presenta el diagrama de flujo para los casos en los que mediante espectrometría γ se detectan ^{235}U y ^{238}U.

De no detectarse los isótopos ^{238}U y ^{235}U, sería imprescindible el uso de un trazador en espectrometría α y se proporcionarían los datos de actividad que se obtuvieran mediante esta técnica.

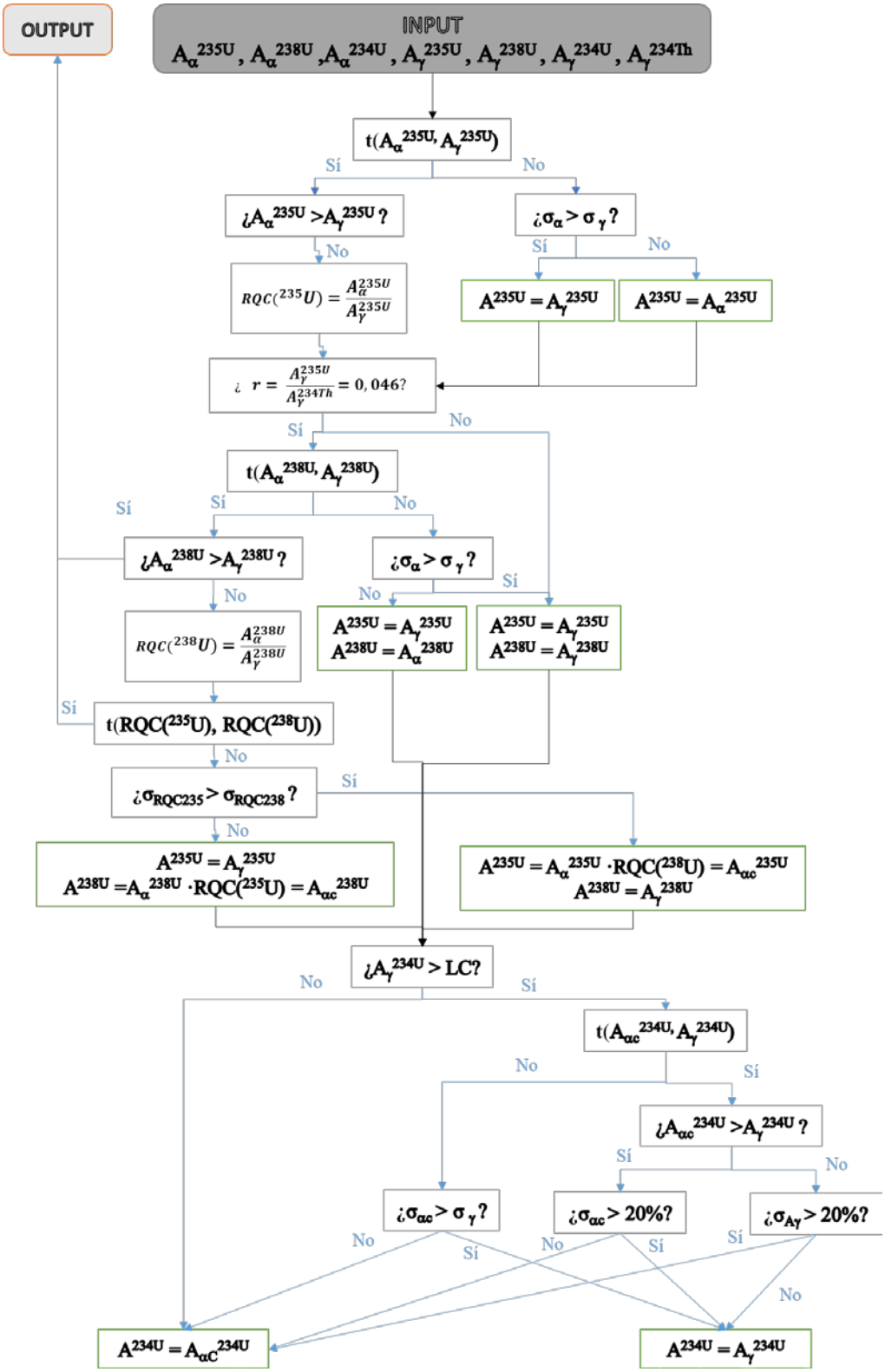


Figura 4. Diagrama de flujo a seguir cuando por espectrometría γ se detectan ^{235}U y ^{238}U.

III. Resultados

Se han procesado dos conjuntos de muestras según lo descrito en el apartado II.2: el primero con trazador para comprobar las actividades obtenidas por espectrometría α y espectrometría γ, evaluar los rendimientos químicos obtenidos con el trazador y compararlos con los del método combinado y de esta forma validarlo. Este grupo consta de 27 muestras, las actividades obtenidas por ambas espectrometrías con sus incertidumbres respectivas se recogen en la Tabla 4 y se establece una comparación entre ellas mediante el test estadístico "t de Student" para detectar los resultados que difieren entre sí. Las actividades obtenidas para el ^{235}U coinciden todas entre sí, sin embargo para el ^{238}U algunas difieren, se citan a continuación: AV-5, AV-7, AV-8, AV-9, SA-7, SA-8, SA-9, SA-10 y SA-11.

Se ha calculado también la $r_{5/8}$ para detectar los casos en los que no se cumple la condición de equilibrio secular ^{234}Th-^{238}U, registrados en la Tabla 2. En los casos en los que no se ha podido detectar ^{235}U, BU-4, PA-6 y SA-8, la $r_{5/8}$ se desconoce.

Tabla 2. Muestras del grupo 1 sin equilibrio ^{234}Th-^{238}U y sus $r_{5/8}$ calculadas.

Muestra	***AV-5***	***AV-7***	***AV-8***	***AV-9***	***SA-7***	***SA-9***	***SA-10***	***SA-11***
$r_{5/8}$ **(x10^2)**	5.43(55)	6.05(25)	5.30(24)	5.6(19)	12.9(66)	7.43(32)	8.19(38)	7.74(58)

Todos los casos en los que difieren las actividades de ^{238}U son aquellos en los que no hay equilibrio secular ^{234}Th-^{238}U o no se conoce si se cumple esta condición, por tanto difieren porque la actividad de ^{238}U obtenida por espectrometría γ está infravalorada.

El segundo grupo compuesto de 31 muestras se ha analizado por espectrometría γ y α sin emplear un trazador para probar el método combinado, las actividades obtenidas por ambas espectrometrías y corregidas por RQC con sus incertidumbres respectivas se recogen en la Tabla 5.

Se ha calculado también la $r_{5/8}$ para detectar los casos en los que no se cumple la condición de equilibrio secular entre ^{238}U y ^{234}Th, que son los recogidos en la Tabla 3, desconociendo si se cumple en los casos SA-1, ZA-4 y ZA-5.

Tabla 3. Muestras del grupo 2 sin equilibrio ^{234}Th-^{238}U y sus $r_{5/8}$ calculadas.

Muestra	***AV-1***	***AV-2***	***PA-2***	***PA-3***	***PA-5***	***SG-2***	***SA-3***	***SA-4***	***VA-1***	***VA-4***
$r_{5/8}$ **(x10^2)**	5.77(59)	5.32(15)	5.2(22)	97(49)	7.0(12)	4.70(29)	5.55(67)	9.3(17)	4.58(76)	4.72(42)

Se ha comprobado que las actividades corregidas no difieren entre sí en las Tablas 6 y 7, tanto si se corrigen por RQC(^{235}U) como por RQC(^{238}U), exceptuando SG-2, SA-4, VA-1 y VA-4 que son muestras en desequilibrio.

Tabla 4. Resultados de actividad de las 27 muestras trazadas obtenidos por espectrometrías α (a_α) y γ (a_γ). Resultados del test estadístico *t de Student.*

	^{238}U			^{235}U			^{234}U	
Muestra	a_α (Bq/m^3)	a_γ (Bq/m^3)	**T**	a_α (Bq/m^3)	a_γ (Bq/m^3)	**T**	a_α (Bq/m^3)	a_γ (Bq/m^3)
AV-3	269(13)	281(64)	0,188	12,42(80)	13,02(27)	0,711	622(29)	684(50)
AV-4	71,2(31)	71,8(22)	0,158	3,37(28)	3,32(31)	0,120	77,6(33)	98(36)
AV-5	122,6(55)	120,0(64)	0,308	5,73(47)	6,52(56)	1,081	296(40)	<LC
AV-6	136,8(59)	142,8(40)	0,842	6,33(48)	6,84(24)	0,950	296(40)	365(37)
AV-7	407(22)	296,8(80)	4,708	18,9(16)	17,96(56)	0,555	774(42)	852(60)
AV-8	356(16)	280,8(72)	4,286	16,4(11)	14,88(56)	1,231	869(39)	688(136)
AV-9	12,27(94)	44,2(65)	3,491	0,97(13)	2,48,80)	1,863	65,9(27)	ND(-)
AV-10	148,5(61)	149,4(35)	0,128	6,2(14)	6,92(30)	0,503	344(14)	385(69)
BU-4	9,37(34)	8,2(11)	1,016	0,43(10)	<LC	-	15,52(91)	<LC
PA-6	0,92(10)	<LC	-	0,04(01)	<LC	-	1,99(16)	<LC
PA-7	2,32(20)	3,52(68)	1,693	0,10(06)	0,16(10)	0,510	6,25(38)	<LC
PA-8	9,61(58)	9,99(68)	0,425	0,44(10)	0,456(09)	0,120	22,9(12)	42(22)
SA-6	54,9(23)	51,7(21)	1,004	2,55(32)	2,42(20)	0,344	279(11)	327(40)
SA-7	9,48(53)	7,44(88)	1,986	0,44(12)	0,96(48)	1,051	60,0(27)	<LC
SA-8	0,9(15)	2,58(06)	10,302	0,02(05)	<LC	-	5,2(11)	<LC
SA-9	525(20)	365(10)	7,107	23,8(14)	27,12(88)	2,008	676(26)	235(10)
SA-10	1468(65)	973(24)	7,144	68,7(34)	79,7(31)	2,391	2029(155)	1880(232)
SA-11	16,84(87)	11,84(87)	4,064	0,77(17)	0,92(02)	0,855	64,5(55)	<LC
SG-5	43,1(20)	43,9(25)	0,250	1,98(27)	2,00(44)	0,039	137,4(60)	182()
SG-6	21,1(10)	19,9(20)	0,530	0,97(16)	0,90(32)	0,186	42,3(19)	<LC
SG-7	14,83(66)	13,48(86)	1,241	0,69(11)	0,61(39)	0,194	29,8(12)	<LC
SG-8	7,67(47)	8,5(62)	1,067	0,35(11)	0,412(10)	0,425	17,63(92)	31(16)
SO-1	22,6(11)	23,4(22)	0,325	1,06(16)	1,08(60)	0,032	66,8(31)	<LC
SO-2	9,62(55)	9,4(25)	0,086	0,43(14)	0,44(30)	0,030	40,3(19)	<LC
VA-5	9,80(49)	12,11(07)	2,703	0,45(09)	0,54(30)	0,290	11,67(57)	72(22)
VA-6	55,6(25)	69,7(16)	4,737	<LC	3,07(13)	-	84,2(36)	150(26)
VA-7	51,9(25)	55,7(18)	1,234	2,39(25)	2,59(35)	0,465	75(35)	112(30)
ZA-7	158,4(77)	144,9(37)	1,580	7,33(57)	6,67(25)	1,060	212(10)	296(37)

Tabla 5. Resultados de actividad de las 31 muestras sin trazar obtenidos por espectrometría α (a_α) y γ (a_γ) corregidos por RQC.

	^{238}U		^{235}U		^{234}U	
Muestra	a_α (Bq/m^3)	a_γ (Bq/m^3)	a_α (Bq/m^3)	a_γ (Bq/m^3)	a_α (Bq/m^3)	a_γ (Bq/m^3)
AV-1	203(24)	166,8(48)	9,3(12)	9,28(92)	350(41)	332(84)
AV-2	218(13)	195,3(04)	10,25(77)	10,25(29)	378(22)	402(46)
BU-1	16,4(12)	16,36(74)	0,75(20)	0,75(14)	21,4(15)	<LC
BU-2	126,6(47)	126,6(29)	5,81(48)	5,38(20)	570,6(98)	<LC
BU-3	146,4(48)	146,4(29)	6,72(38)	6,35(20)	253,9(84)	215(36)
LE-1	4,00(81)	4,00(0,72)	0,21(12)	0,18(07)	6,8(14)	<LC
LE-2	14,3(19)	14,3(17)	0,68(18)	0,66(34)	41,5(54)	<LC
LE-3	7,9(18)	7,9(17)	0,40(18)	0,36(35)	17,7(39)	<LC
PA-1	122,3(31)	122,3(30)	5,69(41)	5,47(31)	118,1(37)	175(33)
PA-2	7,28(89)	7,28(76)	0,35(10)	0,34(14)	10,2(12)	<LC
PA-3	6,0(38)	5,77(44)	0,28(21)	0,28(14)	8,5(54)	<LC
PA-4	9,4(21)	9,4(20)	0,46(16)	0,42(38)	13,2(29)	<LC
PA-5	17,5(44)	11,95(75)	0,84(26)	0,84(14)	23,2(58)	<LC
SA-1	1,64(59)	1,68(56)	0,08(10)	<LC	3,1(11)	<LC
SA-2	53,0(28)	53,0(19)	2,58(41)	<LC	145,4(72)	201(28)
SA-3	173(21)	145,6(60)	8,1(10)	8,08(92)	446(83)	509(86)
SA-4	61(13)	30,4(29)	2,84(61)	2,84(44)	128(24)	<LC
SA-5	146,0(58)	146,0(44)	6,89(38)	6,04(44)	188,1(74)	140(52)
SG-1	582(47)	559(17)	27,1(21)	27,1(17)	1136(84)	1100(91)
SG-2	138,4(54)	138,4(40)	6,51(40)	5,32(30)	334(13)	353(37)
SG-3	18,1(26)	18,1(22)	0,85(17)	0,80(48)	46,2(65)	96(55)
SG-4	97,3(83)	97,3(46)	4,56(52)	4,52(72)	195(17)	179(66)
VA-1	74,7(32)	74,7(24)	3,35(25)	2,71(20)	89,6(38)	<LC
VA-2	16,6(26)	16,6(25)	0,81(25)	1,00(56)	19,9(44)	<LC
VA-3	52,1(25)	52,1(20)	2,44(28)	1,98(16)	106,3(51)	138(32)
VA-4	321(12)	321,2(84)	14,8(76)	12,64(48)	569(21)	564(44)
ZA-1	170(11)	170(41)	7,89(66)	7,89(24)	351(23)	430(35)
ZA-2	92,3(98)	97,7(27)	4,26(57)	4,26(27)	245(26)	223(53)
ZA-3	152(18)	152,0(70)	7,00(91)	7,00(73)	320(38)	429(77)
ZA-4	1,87(17)	<LC	<LC	<LC	16,64(56)	<LC
ZA-5	11,8(25)	24(2,4)	0,54(20)	<LC	108(22)	<LC
ZA-6	18,3(96)	12(1,2)	0,84(48)	0,84(40)	202(106)	129(43)

Tabla 6. Valor de T en el grupo 2 para la comparación de los resultados obtenidos por RQC(^{238}U)

Corrección RQC(^{238}U)		
Muestra	**T (^{238}U)**	**T (^{235}U)**
BU-1	0,00	0,011
BU-2	0,00	0,813
BU-3	0,00	0,858
LE-1	0,00	0,188
LE-2	0,00	0,058
LE-3	0,00	0,089
PA-1	0,00	0,420
PA-2	0,00	0,029
PA-4	0,00	0,090
SA-1	0,05	-
SA-2	0,00	0,790
SA-5	0,00	1,470
SG-1	0,48	0,000
SG-2	0,00	2,363
SG-3	0,00	0,107
SG-4	0,00	0,043
VA-1	0,00	2,025
VA-2	0,00	0,315
VA-3	0,00	1,421
VA-4	0,00	2,398
ZA-5	0,00	0,00

Tabla 7. Valor de T en el grupo 2 para la comparación de los valores obtenidos por RQC(^{235}U)

Corrección RQC(^{235}U)		
Muestra	**T (^{238}U)**	**T (^{235}U)**
AV-1	0,00	1,51
AV-2	0,00	1,72
PA-3	0,00	0,07
PA-5	0,00	1,24
SA-3	0,00	1,26
SA-4	0,00	2,32
ZA-1	0,00	0,01
ZA-2	0,00	0,53
ZA-3	0,00	0,01
ZA-4	-	-
ZA-6	0,00	0,07

III.1 Validación del método.

Para la validación del método, se emplea el primer conjunto de muestras que ha sido trazado con ^{232}U. Se compara el rendimiento químico obtenido por espectrometría alfa (RQα) con el rendimiento del método combinado que se hubiera obtenido si no se hubiera trazado (RQC). En la Figura 5 se representan los valores de RQα y RQC(^{235}U) obtenidos con sus incertidumbres respectivas, observándose una coincidencia total para casi todas las muestras, confirmándose la premisa de la que parte el método combinado, es decir, los rendimientos químicos calculados por el método combinado para el ^{235}U son equivalentes a los rendimientos químicos obtenidos en espectrometría α con la referencia del trazador. En algunos casos en los que el ^{235}U determinado por gamma tiene mucha incertidumbre, las incertidumbres de los resultados proporcionados por el método combinado también son muy altas aunque el valor de RQC(^{235}U) sea próximo al RQα.

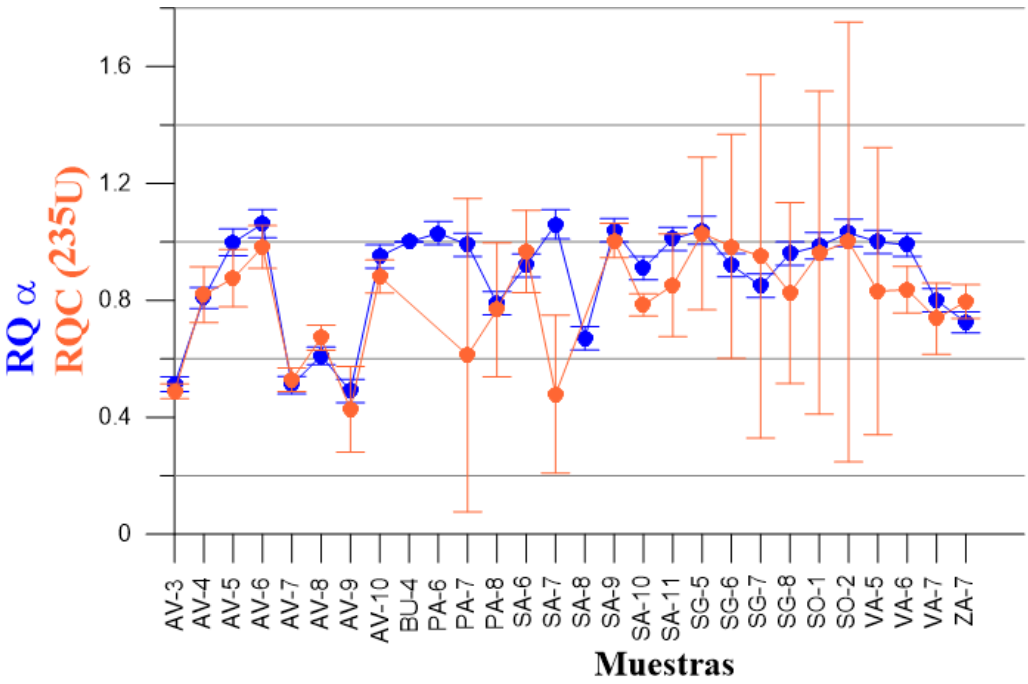


Figura 5. Comparación entre los valores de RQα y RQC para el ^{235}U

En la Figura 6 se ha representado el RQα junto al RQC (^{238}U) para las muestras que cumplen la condición de equilibrio secular, por tanto las muestras que no lo cumplen y las que se desconoce si lo cumplen han sido excluidas.

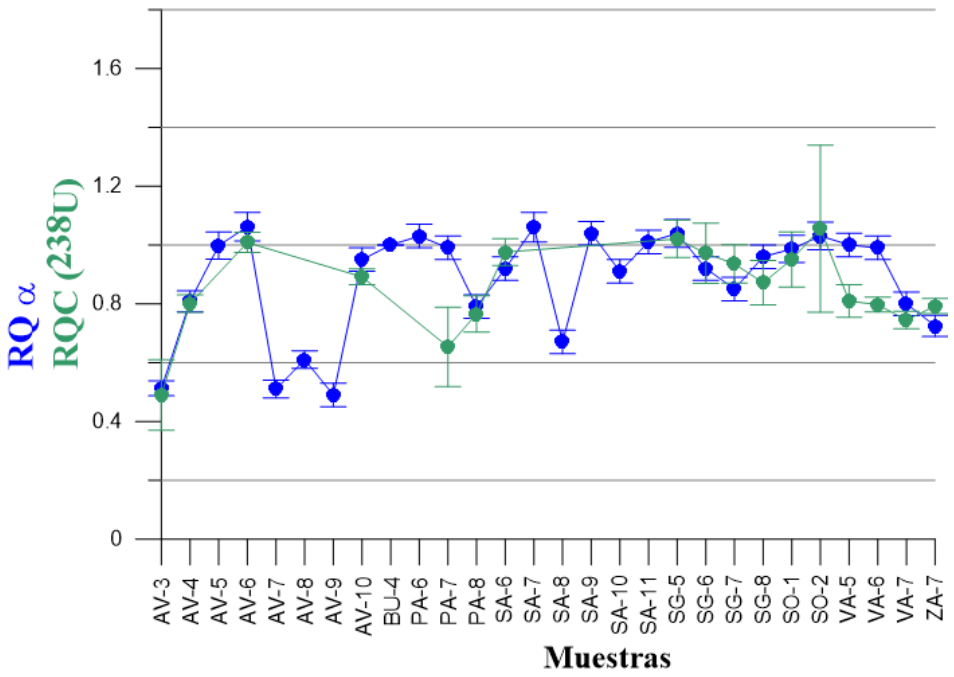


Figura 6. Comparación entre los valores de RQα y RQC para el ^{238}U

Por último, no tiene sentido calcular un RQC para el caso del ^{234}U debido a que se detecta en muy pocos casos en espectrometría gamma, y cuando se da este caso, su actividad se determina con mucha incertidumbre, la cual arrastraría en el cálculo. Si comparamos este RQC con el RQα, no coincidirían debido a estos factores, y de coincidir sería por la gran incertidumbre del RQC(^{234}U), con lo cual este indicador no es fiable.

III.2 Estudio de los resultados.

Con los datos de actividad obtenidos se ha llevado a cabo un estudio para relacionarlos con el tipo de captación y la localización geográfica y geológica, utilizando parámetros como la relación $^{234}U/^{238}U$, denominada $r_{4/8}$. Para ello, se han situado todas las muestras en el mapa de Castilla y León (Imagen 1) y se han calculado y recogido las $r_{4/8}$ calculadas de todas las muestras en la Figura 8.

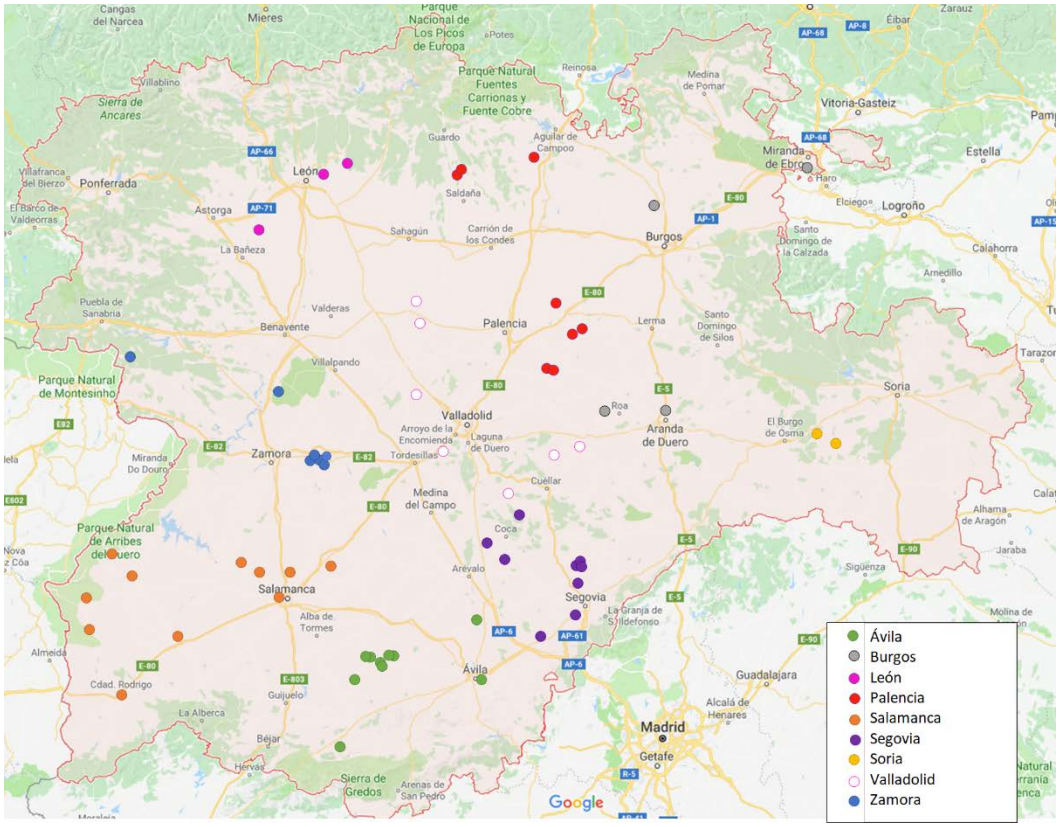


Imagen 1. Mapa de Castilla y León con los puntos de muestreo señalados en diversos colores según leyenda.

La relación $^{234}U/^{238}U$ es igual a la unidad cuando hay equilibrio secular entre ambos radionucleidos. Como ambos tienen vidas medias muy largas, esta condición solo se da en rocas muy antiguas y los isótopos pasan al agua en diferente proporción según los mecanismos explicados en la introducción. La $r_{4/8}$ por tanto también varía según el estado del agua, si es agua corriente o si es agua parada en un depósito subterráneo, este fenómeno se observa de manera muy clara en las 8 muestras de agua procedentes de la provincia de Palencia (Tabla 8).

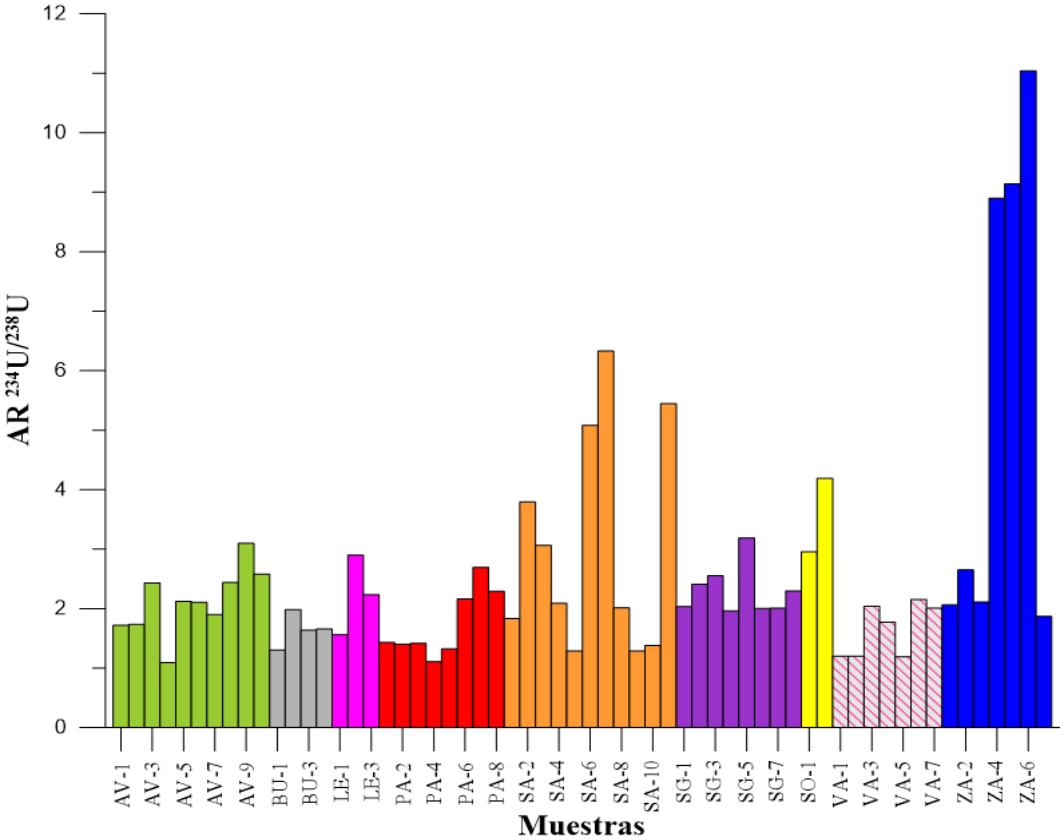


Figura 7. Representación de los valores calculados de la relación $^{234}U/^{238}U$ en todas las muestras de las provincias. Los colores se corresponden cada uno con una provincia, y coinciden con el código de colores empleado en la Imagen 1.

En las muestras procedentes de manantiales, $r_{4/8}$ es más bajo, entre 1.1 y 1.4 debido a que es agua en movimiento ya que aunque el ^{234}U sea más soluble que el ^{238}U, no llega a concentrarse y no se elevan tanto los $r_{4/8}$ como en los casos del pozo entubado. Un pozo entubado es una captación profunda, entre 30 y 300m, por lo que el agua proviene del subsuelo o de acuíferos subterráneos y al no moverse como en el caso de los manantiales, sí permite una mayor concentración de ^{234}U que duplica la de ^{238}U y hace crecer los $r_{4/8}$ hasta 2,7. El caso del pozo excavado es un

Tabla 8. Muestras de Palencia con sus AR respectivos.

Palencia	Muestra	Tipo de captación	AR $^{234}U/^{238}U$
	PA-1	Pozo excavado	1,431
	PA-2	Manantial	1,403
	PA-3	Manantial	1,418
	PA-4	Manantial	1,106
	PA-5	Manantial	1,321
	PA-6	Pozo entubado	2,163
	PA-7	Pozo entubado	2,694
	PA-8	Pozo entubado	2,289

caso intermedio, ya que es un tipo de captación menos profunda que el pozo entubado (5-20m), el agua recogida en su mayoría es agua de lluvia filtrada y el período de tiempo en contacto con la roca no es tan largo como en el caso del pozo entubado, pero sigue sin ser agua en movimiento.

Otro factor que influye en el $r_{4/8}$ es la actividad humana en el entorno, un ejemplo de ello son las muestras procedentes de la provincia de Zamora con $r_{4/8}$ superiores a 8: ZA-4 con AR=8.89, ZA-5 con AR=9.14 y ZA-6 con AR=11.04. Estos valores de $r_{4/8}$ tan altos vienen ocasionados porque las captaciones de estas muestras están próximas a minas de pizarra (ZA-4) y de grava (ZA-5 y ZA-6), siendo la $r_{4/8}$ de ZA-6 el mayor valor porque la mina próxima estaba activa en el momento del muestreo. Siendo la grava y la pizarra minerales ricos en uranio, al realizar tareas de minería que incluyen fracturas, presumiblemente el agua de lluvia arrastrará el ^{234}U presente en la superficie de los fragmentos de mineral en mayor cantidad que el ^{238}U, llegando luego esta agua de lluvia por filtración al subsuelo y a las captaciones cercanas.

Atendiendo a la localización geográfica, la fluctuación en los valores de uranio es principalmente debida a la diferente formación geológica de la cuenca de donde se extrae el agua [1]. En la Imagen 1 se observa la gran diversidad de zonas de muestreo que dan lugar a resultados tan variados.

En el caso de la provincia de Salamanca es reseñable esta evidencia, con dos zonas claramente diferenciadas. Algunas de las muestras localizadas por la zona del Parque Natural de las Arribes del Duero, como SA-9 y SA-10 dan una concentración de uranio mucho más elevada que las localizadas al norte de la ciudad de Salamanca, debido a que las Arribes del Duero es una zona de rocas continentales ígneas, particularmente granitos, ricos en uranio.

Algunas de las captaciones localizadas en el entorno del norte de Salamanca dan valores ligeramente altos, cuando en esta localización no hay ningún tipo de roca silícica en la que se concentre el uranio. El mapa del proyecto MARNA elaborado por el CSN tampoco denota radiactividad alta en esta zona. La explicación podría ser de nuevo la actividad humana en el entorno, el área del norte de Salamanca también se conoce como La Armuña, siendo una zona de agricultura muy activa, el uso de fertilizantes podría ser la explicación ya que los basados en fosfatos contienen radionucleidos naturales, entre ellos uranio[1, 14].

IV. Conclusiones

El método combinado se ideó como alternativa al método convencional que implica el uso de un trazador en espectrometría alfa en aquellas muestras que también debían de ser analizadas mediante espectrometría gamma, la premisa en la que se basa y que se ha validado, es que el rendimiento químico combinado (RQC) obtenido gracias a cálculos que implican las actividades obtenidas por ambas espectrometrías es equivalente al rendimiento químico empleado en espectrometría alfa con un trazador como referencia (RQα).

$$RQ\alpha \sim RQC$$

Los resultados de actividades obtenidas mediante el método combinado no difieren entre sí, excepto en casos que se corresponden con casos de desequilibrio ^{234}Th-^{238}U.

Las ventajas de usar el método combinado son que evita el gasto económico de un trazador, y si se usa con trazador, mejora los resultados ya que se proporcionan actividades con menor incertidumbre.

El estudio de los resultados muestra la gran diversidad de actividades de uranio presentes en muestras de agua destinadas a consumo humano de Castilla y León, y revela desequilibrios entre el ^{234}U y el ^{238}U disueltos en las muestras. El amplio rango de actividades y ARs responde a varios factores como la formación geológica de la cuenca de la que se extrae el agua, el tipo de captación (debido al tiempo de contacto del agua con la roca), actividades mineras y técnicas de agricultura.

V. Referencias

[1] D.C. Xarchoulakos, K.Kehagia, K. Kallithrakas-Kontos, C. Potiriadis. Disequilibrium of disolved $^{234}U/^{238}U$ and $^{210}Po/^{210}Pb$ in Greek rivers. Journal of Radioanalytical Nuclear Chemistry, 2017; 312: 285-292.

[2] 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. Journal of Radioanalytical Nuclear Chemistry, 2015; 303: 357-362.

[3] J.K. Osmond, J.B. Cowart, M. Ivanovich. Uranium isotopic disequilibrium in ground water as an indicator of anomalies. The International Journal of Applied Radiation and Isotopes, 1983; 34: 283-308.

[4] Nuclèide-Lara, library for gamma and alpha emissions. Disponible en www.nucleide.org/Laraweb/index.php

[5] Fleischer RL, Raabe OG. Recoiling alpha-emitting nuclei. Mechanisms for uranium series disequilibrium. Geochimica Cosmochimica Acta, 1978; 42: 973-978.

[6] J.P. Adloff, K. Rossler. Recoil and transmutation effects in the migration behaviour of actinides. Radiochimica Acta, 1991; 52/53: 269-274.

[7] F. H. Ammar, N. Chkir, K. Zouari, Z. Azzouz-Berriche. Uranium isotopes in groundwater from the “Jeffara coastal aquifer” (southeastern Tunisia). Journal os Environmental Radioactivity, 2010; 101: 681-691.

[8] Kolodny Y., Kaplan I.R. Uranium isotopes in sea floor phosphorites. Geochimica Cosmochimica Acta, 1970; 34: 3-24.

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

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

[11] Quintana, B., Fernández, F. Continuous component determination in γ-ray spectra. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research 1998; 411: 475-493.

[12] Quintana, B., Pedrosa, M.C., Vázquez-Canelas, L., Santamaría, R., Sanjuán, M.A., Puertas, F. A method for the complete anaylisis of NORM building materials by gamma- ray spectrometry using HPGe detectors. Applied Radiation Isotopes 2018; 134: 470–476.

[13] Quintana, B. Contribuciones a la técnica de la espectrometría gamma para la medida de bajas actividades. [Tesis doctoral]. Salamanca: Departamento de Física, Ingeniería y Radiología Médica, Universidad de Salamanca; 1996.

[14] Bolívar, J.P., Garcia-Tenorio, R., Garcia-León. Fluxes and distribution of natural radionuclides in the production and use of fertilizers. Applied Radiation Isotopes 1995; 46: 717–718.

Evaluación de la resina AC en combinación con centelleo líquido para la determinación del índice de actividad alfa total en aguas de elevada salinidad

Tatiana Baciu, Alejandra Peñalver, Carme Aguilar, Francesc Borrull

Departament de Química Analítica y Química Orgànica,
Universitat Rovira i Virgili, Unitat de Radioquímica Ambiental i Sanitària (URAIS)

Palabras clave: Resina AC, índice de actividad de alfa total, centelleo líquido, agua salina

I. Introducción

La calidad del agua superficial es uno de los objetivos prioritarios de los estudios medioambientales, principalmente, porque en muchas ocasiones el agua es utilizada para consumo humano y representa una fuente importante de transporte de contaminantes. Uno de los aspectos a considerar para evaluar la calidad del agua es la posible presencia de radionúclidos. Desde el punto de vista legislativo, la calidad radiológica del agua se puede estimar a partir de la determinación de los índices de actividad alfa y beta total/resto, así como de la concentración de tritio [1].

En el presente trabajo nos hemos centrado en la determinación del índice de actividad alfa total en aguas, concretamente en aguas que presentan una elevada salinidad. Debido a este factor, estas muestras presentan una complejidad adicional, ya que no se puede utilizar el método de evaporación tradicional cuando las actividades a determinar son bajas por lo que, normalmente, se utiliza el método de coprecipitación con posterior medida en detectores de centelleo de sulfuro de zinc o contador proporcional [2]. Sin embargo, a pesar de ser este último un procedimiento que se usa habitualmente en los laboratorios que controlan la radiactividad ambiental en este tipo de muestras, presenta algunas desventajas, como por ejemplo un tiempo total de proceso muy largo. En este marco, surge la necesidad de disponer de metodologías igual de eficaces pero que permitan la determinación de este parámetro más rápidamente. En respuesta a esta problemática, se ha desarrollado un método que combina un proceso de extracción utilizando una resina especifica [*Actinide (AC) Resin* de *Eichrom*] con posterior medida con detector de centelleo líquido [3−6].

En la bibliografía existe hasta el momento un solo trabajo enfocado a evaluar la aplicabilidad de la resina AC en combinación con una posterior medida mediante centelleo líquido para determinar el índice de actividad alfa total en aguas con elevada salinidad. Los autores obtuvieron una actividad mínima detectable (AMD) de 0,04 Bq L^{-1} para un volumen de muestra de 300 mL y un tiempo de recuento de 90 minutos [5]. Según un estudio previo realizado en nuestro laboratorio, las aguas de mar tienen un índice de actividad alfa total que oscila entre 0,03 y 0,19 Bq L^{-1} [7]. Por tanto, sería interesante disponer de un método que permita bajar el valor de AMD aún más que el establecido en el trabajo indicado más arriba. Teniendo esto

en cuenta, el propósito de este estudio es evaluar la aplicabilidad de este tipo de resina para la determinación del índice de actividad alfa total cuando el método de evaporación no puede ser utilizado y como alternativa al método de coprecipitación, y que permita alcanzar una AMD apropiada para cuantificar los niveles de actividad habituales.

II. Método experimental

II.1. Muestras

Para optimizar y validar el método desarrollado en este trabajo, se ha preparado una muestra de agua de mar artificial que contiene 24,5 g L^{-1} de NaCl, 5,2 g L^{-1} de $MgCl_2 \cdot 6H_2O$, 4,1 g L^{-1} de Na_2SO_4, 1,2 g L^{-1} de $CaCl_2$, 0,7 g L^{-1} de KCl, 0,2 g L^{-1} de $NaHCO_3$, 0,1 g L^{-1} de KBr, 0,03 g L^{-1} de H_3BO_3, 0,003 g L^{-1} de $SrCl_2$ y 0,003 g L^{-1} de NaF, siguiendo el protocolo publicado por Lyman and Fleming [8]. Alícuotas de 250 mL de esta agua de mar sintética se han fortificado con una solución estándar de ^{241}Am de 106,4 ± 3,4 Bq L^{-1}. La solución estándar se preparó a partir de una solución comercial de ^{241}Am (274 ± 2 Bq g^{-1}) suministrada por CIEMAT.

El método se ha evaluado mediante el análisis de tres tipos de muestras: (i) agua de mar, (ii) agua residual con una elevada presencia de sales y (iii) agua desionizada fortificada con diferentes radionúclidos mediante la adición de una muestra procedente de un ejercicio de intercomparación.

II.2. Sistema de medida

Las medidas experimentales se realizaron utilizando un espectrómetro de centelleo líquido de fondo ultra bajo (Quantulus™ 1220 de PerkinElmer). La separación alfa/beta en este instrumento es posible utilizando un analizador de forma de pulso (PSA), que permite la discriminación entre pulsos alfa y beta y separa los pulsos en diferentes canales múltiples [9]. El valor de PSA usado en este trabajo fue de 95. Esta elección se hizo en base a un estudio previo de nuestro grupo de investigación, en el que se habían evaluado diferentes parámetros que afectan las medidas del índice de actividad de alfa total y beta total en muestras de agua mediante centelleo líquido, utilizando ^{241}Am y ^{40}K para la calibración de las ventanas alfa y beta [10].

Las muestras se midieron durante 60 minutos. Los espectros fueron analizados con el programa Easy View y la ventana de trabajo se estableció entre los canales 500 y 800.

La calibración del detector se llevó a cabo midiendo un patrón de ^{241}Am preparado en las mismas condiciones que las muestras. La eficiencia obtenida fue de 106% ± 8%. El tiempo de medida para los blancos del procedimiento fue de 3 ciclos de 500 minutos. El cóctel de centelleo líquido usado fue Optiphase Hisafe 3.

II.3. Procedimiento analítico

El procedimiento analítico propuesto en este trabajo para determinar el índice de actividad de alfa total en aguas con elevada salinidad (Figura 1) consiste en primer lugar en acidificar 250 ml de muestra con ácido nítrico del 65% en peso hasta pH 2. A continuación, se añaden 75 mg de resina AC a la muestra y se agita la mezcla con la ayuda de un agitador magnético a una velocidad de 300 rpm durante 2 horas. Tras agitar, la resina se retira de la muestra mediante filtración al vacío utilizando filtros de membrana con tamaño de poro de 0,45 µm. El filtro que contiene la resina se transfiere a una plancheta de acero inoxidable de 5 cm de diámetro y seguidamente se coloca encima de una placa calefactora a 45ºC durante unos 15 minutos para permitir el secado de la resina. Finalmente, el filtro con la resina seca se introduce en un vial de centelleo líquido que contiene 18 mL de cóctel y se agita el vial en el Vortex durante 1 minuto. Antes de iniciar la medida, es necesario esperar unos 30 minutos para permitir que la resina se deposite en el fondo del vial y asegurar una buena mezcla con el líquido de centelleo.

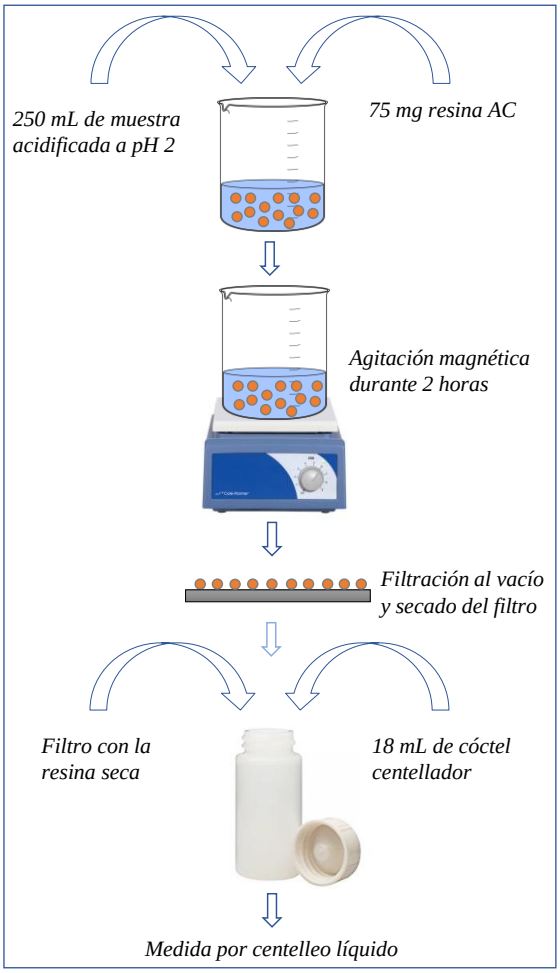


Figura 1: Diagrama del procedimiento experimental.

III. Resultados y discusión

III.1. Condiciones de extracción

Como se ha indicado anteriormente, el propósito de nuestro estudio es de establecer un método basado en el uso de la resina AC y el centelleo líquido mejorado respecto al existente en la bibliografía, en cuanto a la AMD se refiere, para determinar el índice de actividad alfa total en aguas con elevada salinidad. Para ello es necesario establecer, en primer lugar, las condiciones óptimas en las que se ha de llevar a cabo la etapa de extracción con la resina.

Según la bibliografía, para cualquier tipo de agua, ya sea desionizada fortificada, potable, mineral, residual o de mar, lo habitual es utilizar 500 mg de resina AC con alícuotas de muestra desde 100 mL hasta 500 mL [4−6]. En el presente trabajo se

partió de una cantidad de resina de 75 mg y un volumen de 250 mL de muestra que en principio se creen suficientes para el propósito deseado. Esta elección se hizo en base a un estudio en el que se ha demostrado que para matrices acuosas (agua desionizada fortificada con diferentes radionúclidos) la extracción es cuantitativa utilizando una proporción de 250 mg de resina/L de muestra [3].

Otro parámetro que puede afectar la extracción es el pH de la muestra. Diferentes estudios han demostrado satisfactoriamente que los actínidos, tales como Am, Pu, Th, Np y U, son fuertemente retenidos por la resina AC a un pH=2, mientras que a pHs por encima de este valor, la retención disminuye [3−6]. Por tanto, se ha seleccionado un valor de pH=2 como óptimo.

La siguiente variable a tener en cuenta es el tiempo durante el cual la muestra está en contacto con la resina AC. En la literatura se proponen distintos valores para esta variable [3−6]. En este marco, se han realizado diferentes pruebas con tiempos de extracción de 1, 2 y 4 horas para examinar como este parámetro puede afectar a la extracción en las condiciones experimentales descritas hasta el momento. Estas pruebas se han llevado a cabo utilizando una matriz preparada en el laboratorio, tal y como se indica en el apartado II.1, para simular agua de mar, y fortificada con ^{241}Am. La Tabla 1 muestra los resultados obtenidos.

Tabla 1: Los resultados obtenidos para ^{241}Am en el estudio del tiempo de contacto.

Tiempo de agitación	*Actividad fortificada (Bq L^{-1})*	*Actividad calculada ± U$^{a)}$ (Bq L^{-1})*	*Recuperación (%)*
1 h	1,90	1,18 ± 0,12	62,1
		1,13 ± 0,12	59,5
2 h	1,90	1,78 ± 0,12	93,7
		1,72 ± 0,12	90,5
4 h	1,90	1,54 ± 0,12	81,1
		1,60 ± 0,12	84,2

[a)]Las incertidumbres reportadas en la tabla (U) se expresan como la incertidumbre expandida (*K*=2).

A partir de los resultados que se muestran en la tabla se puede observar que la recuperación del ^{241}Am aumenta hasta las 2 horas de agitación a partir de las cuáles se nota una ligera disminución de ésta. Esto indica que 2 horas es un tiempo de contacto entre la resina y la muestra suficiente para el propósito deseado. Por tanto, se ha seleccionado un tiempo de contacto de 2 horas como óptimo.

III.2. Validación del método

III.2.1. Actividad mínima detectable

Considerando un fondo de 0,94 cpm y una eficiencia de 106% ± 8%, el método que aquí se ha desarrollado permite alcanzar una AMD de 0,026 Bq L^{-1} en un tiempo de recuento de tan sólo 60 minutos. Por tanto, el método que se propone ha

demostrado ser una herramienta útil para cuantificar de manera satisfactoria el índice de actividad alfa total entorno a los valores de actividad habituales.

III.2.2. Precisión

La precisión del método establecido, expresado como desviación estándar relativa (RSD), se ha obtenido mediante el análisis de tres alícuotas diferentes de agua de mar sintética fortificada con ^{241}Am en un mismo día y tres alícuotas diferentes de agua de mar sintética fortificada con ^{241}Am en tres días consecutivos. Las Tablas 2.1 y 2.2 recogen los resultados obtenidos para una muestra fortificada con un valor de actividad de 0,53 Bq L^{-1}. Tal y como se puede ver, éstos son muy satisfactorios ya que la repetibilidad es inferior al 3% y la reproducibilidad es inferior al 6%.

Los futuros estudios se centrarán en verificar que los resultados obtenidos se mantienen a diferentes rangos de actividad para dar por validado el método.

Tabla 2.1: Evaluación de la repetibilidad del método propuesto (*n*=3).

Réplicas	*Actividad fortificada (Bq L^{-1})*	*Actividad calculada ± U[a)] (Bq L^{-1})*	*RSD (%)*
1	0,53	0,59 ± 0,06	2,65
2		0,56 ± 0,06	
3		0,58 ± 0,06	

Tabla 2.2: Evaluación de la reproducibilidad del método propuesto (*n*=3).

Día	*Actividad fortificada (Bq L^{-1})*	*Actividad calculada ± U[a)] (Bq L^{-1})*	*RSD (%)*
1	0,53	0,55 ± 0,06	5,45
2		0,58 ± 0,06	
3		0,52 ± 0,06	

[a)]Las incertidumbres reportadas en la tabla (U) se expresan como la incertidumbre expandida (*K*=2).

III.3. Aplicación a muestras de agua

El método propuesto en este trabajo se ha evaluado mediante el análisis de tres tipos de muestras: (i) agua de mar procedente de la costa de Tarragona (L'Ampolla), (ii) agua residual con una elevada presencia de sales y (iii) agua desionizada fortificada con diferentes radionúclidos mediante la adición de una muestra proveniente de un ejercicio de intercomparación (IAEA-TEL-2016). Los resultados del índice de actividad alfa total obtenidos para cada muestra de agua se presentan en las Tablas 3.1 y 3.2.

Con el fin de estudiar si los resultados obtenidos mediante el método descrito aquí son equivalentes con los obtenidos mediante los procedimientos establecidos para determinar el índice de actividad alfa total por el CSN [2], en las mismas tablas

también se indican los índices de actividad alfa total obtenidos mediante el método de coprecipitación, para el agua de mar y el agua residual, y mediante el método de evaporación, para la muestra de intercomparación.

Como se puede ver en la Tablas 3.1 y 3.2, los resultados obtenidos utilizando los tres métodos son muy similares. Asimismo, para la muestra de intercomparación se ha obtenido una puntuación Z-score satisfactoria para los dos métodos utilizados. Por tanto, el procedimiento que se ha puesto a punto es apropiado para determinar el índice de actividad alfa total tanto en muestras de alto contenido salino como también en muestras de bajo contenido salino.

Tabla 3.1: Índice de actividad alfa total en agua de mar y agua residual.

Tipo de muestra	*Actividad determinada ± U[a)] por el método de coprecipitación (Bq L^{-1})*	*Actividad determinada ± U[a)] con resina AC (Bq L^{-1})*
Agua de mar	0,09 ± 0,03	0,11 ± 0,03
		0,12 ± 0,03
		0,11 ± 0,03
Agua residual	0,09 ± 0,03	0,08 ± 0,03
		0,10 ± 0,03
		0,11 ± 0,03

Tabla 3.2: Índice de actividad alfa total en una muestra procedente de un ejercicio de intercomparación.

Actividad de referencia ± U (Bq L^{-1})	*Actividad determinada ± U[a)] por el método de evaporación (Bq L^{-1})*	*Z-score*	*Actividad determinada ± U[a)] con resina AC (Bq L^{-1})*	*Z-score*
58 ± 15	63 ± 4	0,3	54 ± 4	-0,3
			54 ± 4	-0,3
			52 ± 4	-0,4

[a)]Las incertidumbres reportadas en la tabla (U) se expresan como la incertidumbre expandida (*K*=2).

IV. Conclusiones

A partir de los resultados obtenidos en los diferentes ensayos realizados en este trabajo, se puede concluir finalmente, que se ha cumplido con el objetivo fijado inicialmente: se ha desarrollado un método basado en el uso de la resina AC y el centelleo líquido para determinar el índice de actividad alfa total en aguas con elevada salinidad a los niveles de actividad habituales.

V. Agradecimientos

Los autores agradecen a TrisKem International y al Consorci d'Aigües de Tarragona por su colaboración para la realización de este estudio.

VI. Referencias

[1] Boletín Oficial del Estado, 2016, Real Decreto 314/2016, de 29 de julio, 53106−53126.

[2] Consejo de seguridad Nuclear. Procedimiento 1.9−2006: Procedimientos para la determinación del índice de actividad alfa total en muestras de agua. Métodos de coprecipitación y evaporación. Colección de Informes Técnicos 11, Serie Vigilancia Radiológica Ambiental.

[3] E.P. Horwitz, R. Chiarizia, M.L. Dietz. DIPEX: A new extraction chromatographic material for the separation and preconcentration of actinides from aqueous samples. Reactive & Functional Polymers 1997; 33(1): 25−36.

[4] S. Happel, P. Letessier, W. Ensinger, J.H. Eikenberg, A.H. Thakkar, E.P. Horwitz. Gross alpha determination in drinking water using a highly specific resin and LSC. Applied Radiation and Isotopes 2004; 61(2−3): 339−344.

[5] S. Happel, M. Beyermann, P. Letessier, A. Bombard, A.H. Thakkar, E.P. Horwitz. Gross alpha determination in salt rich water samples using an extraction chromatographic resin and LSC. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry 2008; 277(1): 241−247.

[6] Analytical Procedures – ACW11, Gross Alpha Radioactivity in Water, Eichrom Technologies, Inc., 2014.

[7] A. Peñalver, C. Aguilar, F. Borrull. Niveles de radiactividad en muestras de agua de la costa de Tarragona. Técnicas de Laboratorio 2004; 292: 408−414.

[8] J. Lyman, R.H. Fleming. Composition of seawater. Journal of Marine Research 1940; 3: 134−146.

[9] J.A. Sánchez-Cabeza, L. Pujol. A rapid method for the simultaneous determination of gross alpha and beta activities in water samples using a low background liquid scintillation counter. Health Physics 1995; 68(5): 674−682.

[10] M. Palomo, M. Villa, N. Casacuberta, A. Peñalver, F. Borrull, C. Aguilar. Evaluation of different parameters affecting the liquid scintillation spectrometry measurements of gross alpha and gross beta index in water samples. Applied Radiation and Isotopes 2011; 69(9): 1274−1281.

Determinación de la concentración de ^{129}I por AMS en algas

Victoria Lérida Toro

Centro Nacional de Aceleradores (Universidad de Sevilla – CSIC – JA)

Palabras clave: ^{129}I, AMS, algas marinas.

I. Introducción

El yodo es el elemento químico de número atómico 53 situado en el grupo de los halógenos de la tabla periódica. Hay 37 isótopos conocidos del yodo y, de todos ellos, un único isótopo es estable, el ^{127}I, aunque de forma natural también se encuentran en los diversos compartimentos ambientales de la naturaleza (algas, suelos, vegetación…) cantidades trazas de un isótopo radiactivo, el ^{129}I, al poseer un periodo de semidesintegración de 15,7 millones de años.

Ahora bien, la cantidad de ^{129}I producida naturalmente es insignificante en comparación con su producción antropogénica. Tres son las fuentes más importantes de yodo antropogénico desde mediados del siglo XX: las pruebas nucleares de los años 50 y 60 del pasado siglo, los vertidos líquidos y gaseosos de las plantas de reprocesamiento de combustible nuclear (en Europa, las plantas de La Hague, Francia y Sellafield, Inglaterra), y los accidentes nucleares [1]. Este ^{129}I liberado recientemente ha alterado el cociente isotópico natural ^{129}I/^{127}I, que ha aumentado de manera considerable y se prevé que aumentará aún más en el futuro.

El yodo se encuentra en el suelo, el aire y el agua, siendo los mares y océanos las principales fuentes del mismo. En el medio marino se puede encontrar disuelto en diferentes formas químicas: yoduro (I^-), que es la forma más abundante; yodato (IO_3^-); y pequeñas cantidades en forma orgánica (I_2). El yoduro y el yodato entran en el ciclo metabólico de la flora y fauna marinas.

Las algas marinas y, especialmente, las algas pardas, acumulan niveles elevados de yodo [2]. Por esta razón, estos organismos, recogidos en momentos y lugares concretos, se pueden utilizar para controlar el nivel de actividad de ^{129}I en el medio marino [3].

II. Objetivo del estudio

El objetivo de este estudio es determinar la concentración de ^{129}I en algas marinas de diferente procedencia para ver la distribución oceánica de este radionúclido.

Las zonas de origen de las algas objeto de estudio, como puede observarse en la Figura 1, se distribuyen desde el hemisferio norte al hemisferio sur de la siguiente forma:

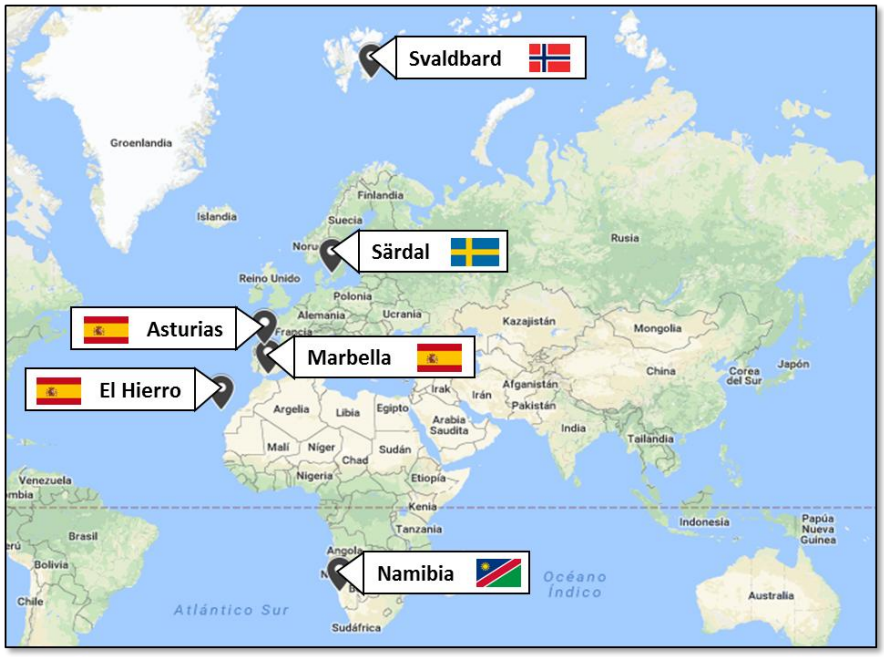


Figura 1: Origen de las muestras analizadas.

- Archipiélago de Svaldbard, situado en el Océano Ártico, al norte del continente europeo.

- Särdal, en la costa del estrecho de Kattegat, que enlaza el mar Báltico con el mar del Norte, en la zona occidental de Suecia.

- Asturias, situada al noroeste de la Península Ibérica, limitando con el mar Cantábrico.

- Marbella, en el sur de la Península Ibérica, localizada en el Mar Mediterráneo.

- La isla de El Hierro, que es la más occidental y meridional de las Islas Canarias (España), situada en el océano Atlántico Norte.

- Namibia al suroeste africano en el Océano Atlántico Sur. Este muestreo es el primero que se realiza en el Océano Atlántico Sur para el estudio de la distribución del ^{129}I.

III. Metodología empleada

III.1. Técnica de medida

La técnica de medida empleada para la determinación de ^{129}I ha sido la Espectrometría de Masas con Aceleradores (AMS).

Se trata de una técnica que presenta un límite de detección inferior a otras técnicas radiométricas convencionales, permitiendo la detección de radionúclidos de vida larga presentes en la naturaleza en muy bajas concentraciones (con relaciones isotópicas desde 10^{-12} hasta 10^{-15} at/kg), y además utiliza cantidades de muestra muy pequeñas. Estas ventajas hacen que se trate de la técnica ideal para la determinación de ^{129}I en muestras ambientales, en las que este radionúclido se encuentra en concentraciones traza. En líneas generales, los iones procedentes de la muestra son extraídos de la misma e inyectados en un acelerador tipo tándem. A la salida del mismo, son analizados mediante campos eléctricos y magnéticos de forma que es posible discriminarlos en función de su masa. Finalmente, los isótopos de interés son detectados en una cámara de ionización. El uso de altas energías permite aprovechar propiedades nucleares que aumentan enormemente la sensibilidad de la técnica. Más detalles sobre la misma pueden encontrarse en [4].

Las medidas han sido realizadas con el sistema de AMS del Centro Nacional de Aceleradores, denominado SARA.

III.2. Procedimiento radioquímico

La aplicación de AMS para la medida de ^{129}I requiere como paso previo la aplicación de técnicas radioquímicas específicas para el aislamiento del yodo de la matriz ambiental analizada y la adaptación del yodo aislado a las condiciones de medida.

El método radioquímico utilizado para preparar las muestras de este estudio consiste fundamentalmente en una extracción del yodo mediante un ataque químico alcalino con calor y una posterior purificación del mismo realizando una extracción líquido-líquido con un disolvente para, finalmente, precipitar el yodo extraído en forma de AgI. Este procedimiento se trata de una modificación del método detallado en la tesis doctoral del Dr. Gómez-Guzmán [5].

III.3. Validación del método

Este método ha sido validado mediante la medida de muestras de referencia de la IAEA y de muestras correspondientes a diversos ejercicios de intercomparación.

Además, en cada tanda de muestras preparadas se incluyen patrones de referencia de la IAEA así como blancos de procedimiento, y a la hora de la medida, se lleva a cabo una calibración del equipo utilizando blancos de ^{127}I y estándares de cociente isotópico conocido.

IV. Resultados obtenidos

De acuerdo con los resultados mostrados en la Figura 2, se observa una distribución muy heterogénea del contenido de ^{129}I en las algas analizadas.

Namibia ha sido la zona muestreada con menor actividad (13,3 mBq/kg de media) y el Mar del Norte la de mayor actividad (1,24 Bq/kg de media), una diferencia de hasta cuatro órdenes de magnitud.

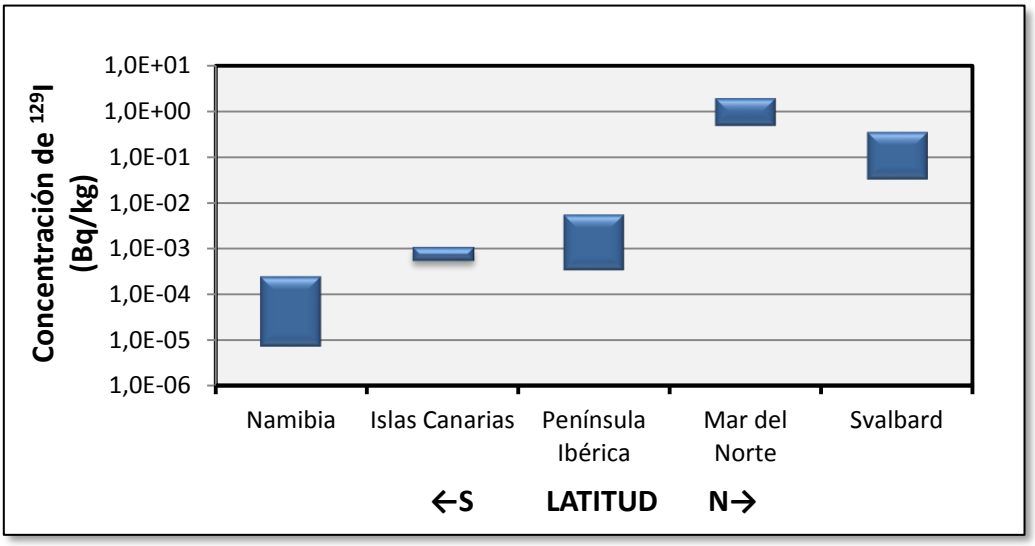


Figura 2: Intervalo de valores de concentración de ^{129}I obtenidos para cada zona muestreada.

Los niveles de radiactividad aumentan conforme nos desplazamos desde el ecuador hacia al norte siguiendo, hasta llegar a valores máximos en el Mar del Norte para luego decaer en el Océano Ártico. Ello se debe a la presencia en las cercanías del Mar del Norte de las centrales de reprocesamiento de material nuclear de Sellafield y la Hague que han emitido y emiten cantidades apreciables de este radionúclido al medio marino.

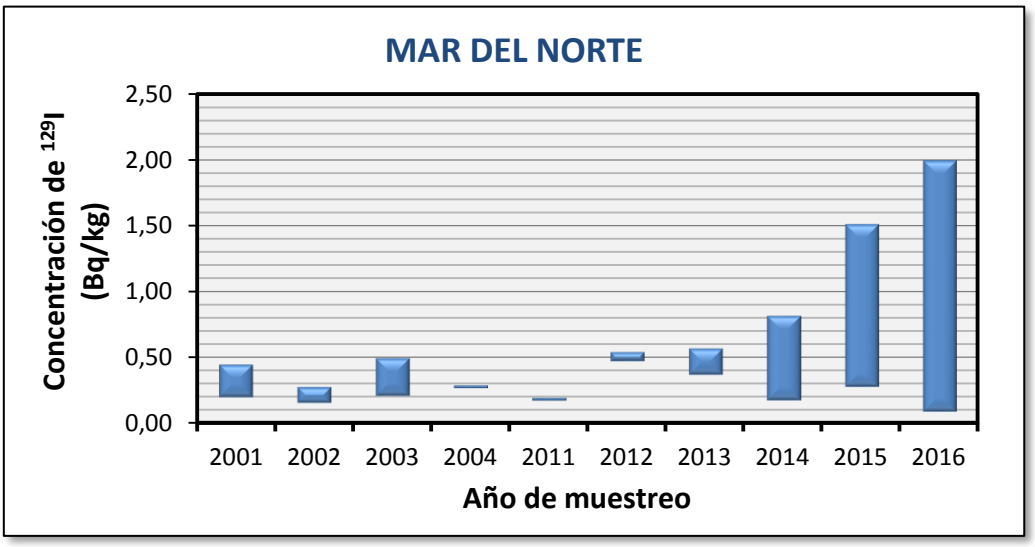


Figura 3: Evolución del intervalo de concentración de ^{129}I a lo largo de los años en el Mar del Norte.

Al analizar en detalle los resultados obtenidos en las muestras procedentes del Mar del Norte (Figura 3) se observa que los niveles de radiactividad en el periodo comprendido desde 2001 a 2004 se mantienen más o menos estables, llegando incluso a decrecer un poco en el año 2004. Sin embargo, a partir de 2011 se observa una tendencia al crecimiento progresivo año a año en los niveles de ^{129}I. Esta evolución temporal de los niveles encontrados en las algas coincide con la evolución en magnitud de las descargas de las centrales de reprocesamiento de la Hague y Sellafield como puede observarse en la gráfica incluida en la Figura 4, lo que significa que dichas centrales constituyen la principal fuente de este radinúclido en el medio marino analizado.

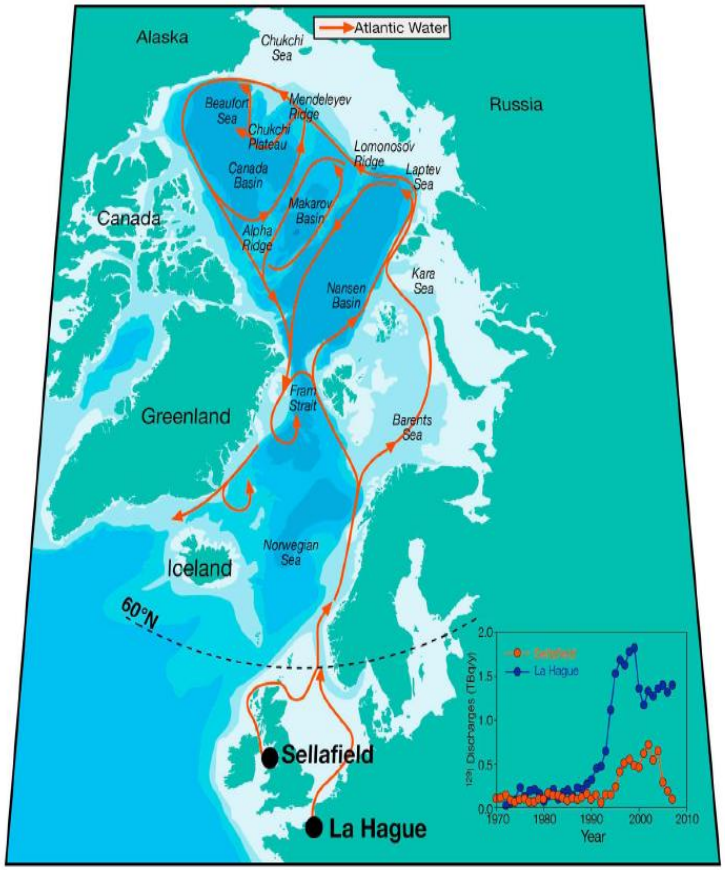


Figura 4. Flujo esquemático desde las fuentes de ^{129}I hacia el Océano Atlántico y su continuación a media profundidad a lo largo del margen continental y flujo de retorno hacia el Estrecho de Fram a lo largo de las dorsales de Lomonosov y Mendeleyev. El recuadro muestra el historial de descargas de SF (línea roja) y LH (línea azul). ***[6]***

Los radionúclidos solubles descargados por las centrales de procesamiento de combustible nuclear de Sellafield y La Hague son transportados hacia el norte a través del estrecho de Fram y el mar de Barents en dirección al Océano Ártico, donde circulan a diferentes niveles de profundidad, marcando agua de origen atlántico, como muestran los estudios de Karcher (Figura 4) [6]. Esto explica que los niveles de radiactividad sean bastante elevados en el Mar del Norte e incluso

en el Océano Ártico, pues los vertidos de las plantas nucleares de Sellafield y la Hague cruzan el Atlántico Norte hasta los mares de Noruega y Dinamarca y en este recorrido va diluyéndose gradualmente la concentración de ^{129}I.

Figura 5. Niveles de concentración de ^{129}I obtenidos.

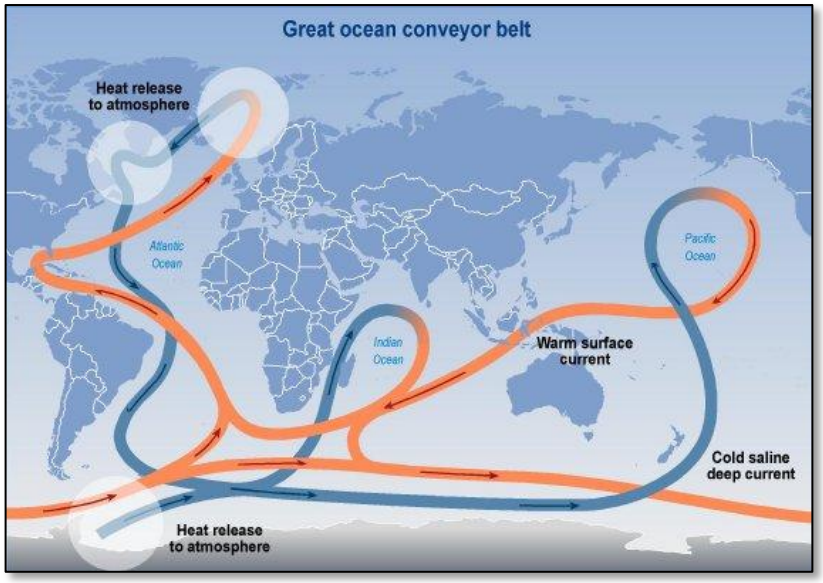


Figura 6. Esquema simplificado de la distribución global de las corrientes, según el último informe del IPCC.

En la Figura 5 se indican los niveles de concentración obtenidos en este estudio Estos resultados ponen de manifiesto la clara diferencia en la distribución de ^{129}I entre el hemisferio norte y sur, siendo los niveles en estos último significativamente más bajos. Además, la distribución de la concentración de ^{129}I observada se corresponde con las corrientes oceánicas (Figura 6), lo que significa que este radionúclido es un buen trazador oceanográfico.

V. Conclusiones

Se han conseguido determinar valores de ^{129}I del orden de μBq, lo que permite tratar cantidades inferiores a 1 gramo de alga, poniendo de manifiesto la mayor sensibilidad de la técnica de AMS con respecto a otras técnicas radiométricas.

La distribución de la radiactividad observada es muy heterogénea, siendo Namibia la zona muestreada con menor actividad y el Mar del Norte la de mayor, con una diferencia de hasta cuatro órdenes de magnitud, mostrando una marcada diferencia en la distribución de ^{129}I entre el hemisferio norte y sur. Estos resultados constituyen los primeros datos existentes de la concentración de ^{129}I en el Atlántico Sur.

Se ha comprobado que las plantas de reprocesamiento nuclear de Sellafield y La Hague constituyen la principal fuente de este radionucleido en el Atlántico Norte y en el Ártico.

De acuerdo a los datos obtenidos en este estudio, las algas son buenos bioindicadores de ^{129}I. Al ser conservativo en agua (tiene una permanencia en los océanos de unos 30.000 años) y liberarse continuamente desde las plantas de reprocesamiento nuclear, este radionúclido resulta ser un trazador muy útil en oceanografía permitiendo estudiar las corrientes marinas.

VI. Bibliografía

[1] Raisbeck, G. M., & Yiou, F. ^{129}I in the oceans: origins and applications. *Science of The Total Environment* 1999; 237–238, 31–41.

[2] Hou, X., & Yan, X. Study on the concentration and seasonal variation of inorganic elements in 35 species of marine algae. *Science of The Total Environment* 1998; 222(3), 141–156.

[3] Cooper, L. W., Beasley, T. M., Zhao, X.-L., Soto, C., Vinogradova, K. L., & Dunton, K. H. Iodine-129 and plutonium isotopes in Arctic kelp as historical indicators of transport of nuclear fuel-reprocessing wastes from mid-to-high latitudes in the Atlantic Ocean. *Marine Biology* 1998; 131(3), 391–399.

[4] García-León, M. Accelerator Mass Spectrometry (AMS) in Radioecology. *Journal of Environmental Radioactivity* 2018, *186*, 116–123

[5] Gómez Guzmán, J. M. Medida de ^{129}I en el sistema de Espectrometría de Masas de 1MV del Centro Nacional de Aceleradores. Aplicación a problemas ambientales. *Tesis 2010*. Universidad de Sevilla.

[6] Michael, K., N., S. J., Frank, K., Rüdiger, G., & M., S. W. Recent changes in Arctic Ocean circulation revealed by iodine-129 observations and modeling. *Journal of Geophysical Research: Oceans* 2012, *117*(C8).

Este trabajo ha sido realizado en el Centro Nacional de Aceleradores bajo la supervisión de los Drs. José María López-Gutiérrez y Rafael García-Tenorio.

Listado de participantes

Abelairas Arce	Angel	U. PAIS VASCO (UPV/EHU)
Aguirre Moragues	Josu	U. PAIS VASCO (UPV/EHU)
Albisu	Francisco	U. PAIS VASCO (UPV/EHU)
Alegría Gutiérrez	Natalia	U. PAIS VASCO (UPV/EHU)
Álvarez Vázquez	Sonsoles	U. OVIEDO (UO)
Aranda Ramos	Catalina	SUMINISTROS GARRIDO S.L.
Arriola Velásquez	Ana del Carmen	U. LAS PALMAS DE GRAN CANARIA (ULPGC)
Baciu	Tatiana	U. ROVIRA I VIRGILI (URV)
Baeza Espasa	Antonio	U. EXTREMADURA (UNEX)
Baeza Miralles	Juan Antonio	U. EXTREMADURA (UNEX)
Balas Sánchez	Sandra	U. EXTREMADURA (UNEX)
Barros Dios	Juan Miguel	U. SANTIAGO DE COMPOSTELA (USC)
Blázquez Pérez	Sonia	U. P. CATALUÑA (UPC)
Blázquez Pérez	David	ENUSA INDUSTRIAS AVANZADAS S.A., S.M.E (ENUSA)

Blazquez Salvador	Nuria	CALIDAD RADIOLÓGICA
Bolívar Raya	Juan Pedro	U. HUELVA (UHU)
Bombard	Aude	TRISKEM INTERNATIONAL
Borràs López	Antoni	U. ILLES BALEARS (UIB)
Borrego Alonso	David	U. SALAMANCA (USAL)
Buergo Mateo	María Antonia	U. OVIEDO (UO)
Busto García	Verónica	MEDIDAS AMBIENTALES S.L.
Camacho García	Antonia	U. P. CATALUÑA (UPC)
Cámara García	María Teresa	U. VALÈNCIA (UV)
Cañete Hidalgo	Sergio	U. MÁLAGA (UMA)
Casanova Hormaechea	Ignasi	U. P. CATALUÑA (UPC)
Cebrián Guajardo	Susana	U. ZARAGOZA (UNIZAR)
Crespo Crespo	David	CENTRO NCNAL DE TECNOLOGÍA Y SEGURIDAD ALIMENTARIA (CNTA)
Cros Torrents	Maria	U. ROVIRA I VIRGILI (URV)
Del Canto Mata	Victoriana	U. LEON (ULE)
Delgado Belmar	Vanesa	U. VALÈNCIA (UV)
Díaz Ruiz	José	U. SEVILLA (US)
Dueñas Buey	Concepcion	U. MÁLAGA (UMA)
Edler	Ronald	PERKIN ELMER INC.
Elejalde	Concepción	U. PAIS VASCO (UPV/EHU)
Expósito Suárez	Víctor Manuel	U. GRANADA (UGR)
Fabra Utray	Jorge	CONSEJO DE SEGURIDAD NUCLEAR (CSN)
Fernandez Jimenez	Maria del Carmen	U. MÁLAGA (UMA)
Ferrer Trovato	Laura	U. ILLES BALEARS (UIB)
Ferro García	Mª Ángeles	U. GRANADA (UGR)
Fons Castells	Jordi	U. BARCELONA (UB)
Galván Moreno	José Antonio	U. SEVILLA (US)
García Aparicio	Jose Armando	EMPRESA NACIONAL DE RESIDUOS RADIACTIVOS S.A. (ENRESA)
García Diaz	Almudena	CONSEJO DE SEGURIDAD NUCLEAR (CSN)

García-Talavera	Marta	CONSEJO DE SEGURIDAD NUCLEAR (CSN)
García-Tenorio García-Balmaseda	Rafael	U. SEVILLA (US)
Garrido Naharro	Pascual	SUMINISTROS GARRIDO S.L.
Gómez Arozamena	José	U. CANTABRIA (UC)
González Núñez	Raquel	U. BARCELONA (UB)
Grossi	Claudia	U. P. CATALUÑA (INTE.UPC)
Guerrero Márquez	José Luis	U. HUELVA (UHU)
Guillén Gerada	Francisco Javier	U. EXTREMADURA (UNEX)
Gutiérrez Álvarez	Isidoro	U. HUELVA (UHU)
Hernández García	María	PERKIN ELMER INC.
Hernández Revilla	Marta	U. VALLADOLID (UVA)
Herranz Soler	Margarita	U. PAIS VASCO (UPV/EHU)
Hierro Gutiérrez	Almudena	U. P. CATALUÑA (UPC)
Idoeta Hernandorena	Raquel	U. PAIS VASCO (UPV/EHU)
Legarda Ibáñez	Fernando	U. PAIS VASCO (UPV/EHU)
Lérida Toro	Victoria	U. SEVILLA (US)
Llauradó Tarragó	Montserrat	U. BARCELONA (UB)
López Marin	Margarita	U. P. VALÈNCIA (UPV)
López Pérez	María	U. LA LAGUNA (ULL)
López Ramiro	Crystal	MEDIDAS AMBIENTALES S.L.
Luque Heredia	Sofía	CONSEJO DE SEGURIDAD NUCLEAR (CSN)
Mani Días	David	U. P. CATALUÑA (UPC)
Manjón Collado	Guillermo	U. SEVILLA (US)
Mantero Cabrera	Juan	U. SEVILLA (US)
Martel Escobar	Pablo	U. LAS PALMAS DE GRAN CANARIA (ULPGC)
Martín García	Eduardo	NUCLIBER S.A.
Martín Sanchez	Patricia	U. SALAMANCA (USAL)
Martínez Campos	Beatriz	INSTITUTO NACIONAL DE TÉCNICA AEROESPACIAL (INTA)
Martínez Ratia	Joana	U. ROVIRA I VIRGILI (URV)
Martínez Vivas	Pablo	CONSEJO DE SEGURIDAD NUCLEAR (CSN)

Milena Pérez	Abel	U. GRANADA (UGR)
Miralles Barranquero	Yolanda	U. EXTREMADURA (UNEX)
Mosqueda Peña	Fernando	U. HUELVA (UHU)
Mulas Capuz	Daniel	U. P. CATALUÑA (UPC)
Muñoz González	María Jesús	CONSEJO DE SEGURIDAD NUCLEAR (CSN)
Navarro de la Cruz	Alicia	CIA. INT. DE PROTECCIÓN, TECNOLOGÍA E INGENIERÍA S.A.U. (PROINSA)
Navarro Navalón	Eva María	GEOTECNIA Y CIMIENTOS S.A. (GEOCISA)
Núñez-Lagos Roglá	Rafael	U. ZARAGOZA (UNIZAR)
Oliva Manzanero	Beatriz	U. P. MADRID (UPM)
Oliva Oliva	Marcos	U. P. MADRID (UPM)
Olondo Castro	Concepción	U. PAIS VASCO (UPV/EHU)
Orta Navarro	María de la Concepción	EMPRESA NACIONAL DE RESIDUOS RADIACTIVOS S.A. (ENRESA)
Ortiz Gomez	Adriana	CONSEJO DE SEGURIDAD NUCLEAR (CSN)
Ortiz Moragon	Josefina	U. P. VALÈNCIA (UPV)
Ortiz Ramis	Maria Teresa	EMPRESA NACIONAL DE RESIDUOS RADIACTIVOS S.A. (ENRESA)
Párraga Floro	Aarón	U. PAIS VASCO (UPV/EHU)
Peñalver Hernando	Alejandra	U. ROVIRA I VIRGILI (URV)
Peón González	Joaquín Anselmo	U. SANTIAGO DE COMPOSTELA (USC)
Pérez Marín	Carmen	U. ZARAGOZA (UNIZAR)
Perez Martinez	Manuel	U. MÁLAGA (UMA)
Prieto Butillé	Elena	U. ROVIRA I VIRGILI (URV)
Puimedón Santolaria	Jorge	U. ZARAGOZA (UNIZAR)
Pujol Teres	Luis	CENTRO DE ESTUDIOS Y EXPERIMENTACIÓN DE OBRAS PÚBLICAS (CEDEX)
Quintana	Begoña	U. SALAMANCA (USAL)
Rábago Gómez	Daniel	U. CANTABRIA (UC)
Ramos	Lucila	COMISIÓN DE SEGUIMIENTO
Redoli Morchón	David	CONSEJO DE SEGURIDAD NUCLEAR (CSN)
Rey del Castillo	Carmen	CONSEJO DE SEGURIDAD NUCLEAR (CSN)
Rigol Parera	Anna	U. BARCELONA (UB)

Rodríguez Borrego	Eva	AGQ LABS
Rodríguez González	Maite	U. PAIS VASCO (UPV/EHU)
Roldán García	Clodoaldo	U. VALÈNCIA (UV)
Romero del Hombrebueno Pozuelo	Beatriz	CENTRO DE INVESTIGACIONES ENERGÉTICAS, MEDIOAMBIENTALES Y TECNOLÓGICAS (CIEMAT)
Rozas Guinea	Saroa	U. PAIS VASCO (UPV/EHU)
Rúa Valverde	Rocío	INSTITUTO NACIONAL DE TÉCNICA AEROESPACIAL (INTA)
Sáez Muñoz	Marina	U. P. VALÈNCIA (UPV)
Sainz Fernandez	Carlos	U. CANTABRIA (UC)
Salvadó Artells	Marçal	U. ROVIRA I VIRGILI (URV)
Sánchez Fernández	María Belén	CONSEJO DE SEGURIDAD NUCLEAR (CSN)
Sánchez Malo	Ángel	GEOMNIA NATURAL RESOURCES SLNE
Sánchez Ojanguren	María Fernanda	CONSEJO DE SEGURIDAD NUCLEAR (CSN)
Sarradin	Frederic	ALGADE
Simón Arauzo	María Antonia	CENTRO DE INVESTIGACIONES ENERGÉTICAS, MEDIOAMBIENTALES Y TECNOLÓGICAS (CIEMAT)
Sorribas Brenes	Raquel	AGQ LABS
Sotelo García	Óscar	INGENIERÍA DE SISTEMAS PARA LA DEFENSA DE ESPAÑA S.A., S.M.E., M.P. (ISDEFE)
Suárez Navarro	María José	U. P. MADRID (UPM)
Tejera Cruz	Alicia María	U. LAS PALMAS DE GRAN CANARIA (ULPGC)
Tent Petrus	Joana	U. BARCELONA (UB)
Trinidad Ruiz	José Antonio	CONSEJO DE SEGURIDAD NUCLEAR (CSN)
Valero Castell	María Trinidad	IPROMA LAB. Y CONSULT. (IPROMA)
Vázquez Canelas	Lorena	U. SALAMANCA (USAL)
Veiga Ochoa	María Elena	INSTITUTO DE SALUD CARLOS III (ISCIII)
Villamiel Valdio	Ana Belén	ENTIDAD NACIONAL DE ACREDITACIÓN (ENAC)
Vioque Romero	Ignacio	U. SEVILLA (US)
Vita Barberán	Nerea	CONSEJO DE SEGURIDAD NUCLEAR (CSN)