

TESIS DOCTORAL

**CALIDAD DE LAS AGUAS DE CONSUMO
HUMANO SEGÚN SU CONTENIDO EN
RADIOACTIVIDAD**

ANA BELÉN RUANO SÁNCHEZ

DEPARTAMENTO DE FÍSICA

2015



TESIS DOCTORAL

**CALIDAD DE LAS AGUAS DE CONSUMO HUMANO SEGÚN SU CONTENIDO
EN RADIATIVIDAD**

ANA BELÉN RUANO SÁNCHEZ

DEPARTAMENTO DE FÍSICA

Conformidad del Director:



A handwritten signature in blue ink, consisting of several overlapping loops and lines.

Fdo: Alejandro Martín Sánchez

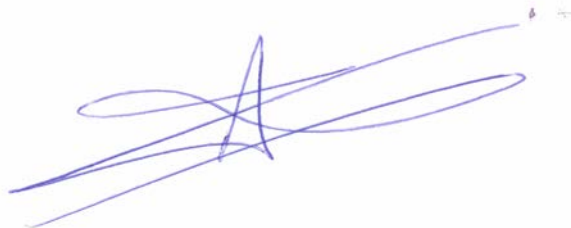
2015

El Dr. D. ALEJANDRO MARTÍN SÁNCHEZ, Catedrático del área de Física Atómica, Molecular y Nuclear, miembro del Departamento de Física de la Universidad de Extremadura

INFORMA

Que la presente memoria titulada “Calidad de las aguas de consumo humano según su contenido en radiactividad”, ha sido realizada por Dña. Ana Belén Ruano Sánchez bajo su dirección en el Departamento de Física de la Universidad de Extremadura.

Y para que conste a efectos oportunos, firma el presente informe en Badajoz, en Julio de 2015.

A handwritten signature in blue ink, consisting of several overlapping loops and lines, positioned centrally on the page.

Fdo.: A. Martín Sánchez

AGRADECIMIENTOS

Las primeras líneas de esta memoria deben estar dedicadas a agradecer el apoyo y la colaboración de todas aquellas personas que han hecho posible la realización y finalización de este trabajo, y su correspondiente defensa.

En primer lugar, quisiera expresar todo mi agradecimiento a mi director, D. Alejandro Martín Sánchez, por todo el tiempo que ha dedicado a mi formación, por transmitirme su pasión por el mundo de la investigación, su constancia en el trabajo y su rigor científico, además de su constante apoyo y sus consejos, así como sus continuos ánimos e insistencia para que finalizara esta memoria.

Agradecer a todos los compañeros y amigos con los que he compartido mi viaje en estos años: Julián, Eva, Fran, Andrea, Adelaida, Magdalena, Lydia, Víctor, Belén y Pablo, por los buenos momentos que hemos vivido en los laboratorios y sus ánimos en los momentos más críticos. También agradecer a todos los profesores/compañeros del departamento de Física, por las horas de discusión científica, las dudas resueltas, y por las horas compartidas. A la profesora Dr. Emilia Botello, y su grupo de investigación del área de genética de Biología, por aportar sus conocimientos y experiencias en la creación del líquido de centelleo.

A todos los nuevos amigos realizados durante la asistencia a los congresos científicos, con los cuales he compartido muy buenos momentos y grandes conversaciones científicas.

Gracias a mi familia, en especial a mis padres, José Luis e Isidra, por vuestro apoyo, esfuerzo y comprensión, sin el cual no hubiera sido posible llegar hasta aquí. Especial mención a la memoria de Toby, que siempre ha estado a mi lado, ofreciendo un amor incondicional y compañía, siendo uno más de la familia.

Agradecer a mi familia política: Inda, Bobi, Ana, María José, Jesús y mis sobrinos, Nazaret y Jesús, por su apoyo incondicional y por todos los buenos momentos vividos, haciéndome sentir en todo momento una más de la familia, y animándome cada día para que finalice mi formación. A todos mis amigos, que en la distancia, siempre han estado a mi lado.

Agradecer también a todos mis amigos y compañeros de trabajo de Cesur Formación en Badajoz, y a la dirección del centro, a los cuales no puedo nombrar uno a uno por ser muchos, pero que todos han aportado algo especial en mi vida que me ha permitido llegar hasta aquí. En estos últimos años hemos formado una gran familia y compartido maravillosos momentos juntos. Gracias por su apoyo y ánimo durante estos años. También agradecer a todos mis alumnos de Cesur de Imagen para el diagnóstico, Radioterapia e Higiene, por permitirme disfrutar cada día de la experiencia de la enseñanza, por sus grandes preguntas, por los buenos momentos, y por su interés en mi trabajo científico.

Y por último, y el más grande de mis agradecimientos, a mi pareja Julián De La Torre, sin el cual nada de esto sería posible. Contigo he compartido los mejores momentos de mi vida, tanto a nivel personal como a nivel laboral. Hemos pasado muchas horas de trabajo juntos e infinitas horas de discusiones científicas, tanto en el laboratorio como en casa, con tus grandes aportaciones a esta tesis, imprescindibles para llegar a esta meta. Gracias por tu infinita paciencia, esfuerzo y ayuda, y por supuesto por el amor y cariño que cada día me das. Gracias por todas las experiencias y momentos que me haces vivir, en especial los vividos en los últimos meses, en los cuales, esperamos la llegada de nuestra hija, Alyson, que con sus pataditas también me anima para finalizar este proyecto.

Al Consejo de Seguridad Nuclear y al Gobierno de Extremadura, por su financiación a través de los diferentes proyectos y convenios, que me han permitido compaginar el trabajo con la investigación.

A Julián De la Torre Pérez

A Toby

“Lo que sabemos es una gota de agua,
lo que ignoramos es el océano”

(Isaak Newton)



Calidad de las aguas de consumo humano según su contenido en radiactividad

ÍNDICE

CAPÍTULO I. PRESENTACIÓN.....	1
CAPÍTULO II. INTRODUCCIÓN GENERAL	
1.1. La radiactividad y el agua.....	3
1.2. Normativas.....	5
1.3. Problemática.....	13
1.4. Técnicas de análisis.....	17
1.5. Equipos de medida.....	20
1.6. Justificación y objetivos.....	24
CAPÍTULO III. COMPARACIÓN DE DIVERSOS PROCEDIMIENTOS	
2.1. Datos de la publicación.....	27
2.2. Informe del director.....	29
2.3. Presentación temática de la publicación.....	31
2.4. Publicación.....	34
CAPÍTULO IV. INDICES ALFA TOTAL Y BETA TOTAL MEDIANTE CONTADOR PROPORCIONAL.	
3.1. Datos de la publicación.....	43
3.2. Informe del director.....	45
3.3. Presentación temática de la publicación.....	47
3.4. Publicación.....	49

CAPÍTULO V. INDICES ALFA TOTAL Y BETA TOTAL MEDIANTE CENTELLEO

LÍQUIDO

4.1.	Datos de la publicación.....	55
4.2.	Informe del director.....	57
4.3.	Presentación temática de la publicación.....	59
4.4.	Publicación	63

CAPÍTULO VI. MEDIDA DE LA CONCENTRACIÓN DE RADÓN EN AGUA

5.1.	Datos de la publicación.....	69
5.2.	Informe del director.....	71
5.3.	Presentación temática de la publicación.....	73
5.4.	Publicación	75

CAPÍTULO VII. DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS Y CONCLUSIONES

CONJUNTAS	87
-----------------	----

REFERENCIAS	91
-------------------	----

ANEXO.....	97
------------	----

CAPÍTULO I. PRESENTACIÓN

Este trabajo es presentado por Dña. Ana Belén Ruano Sánchez para optar al título de Doctora en el programa de Física y Matemáticas de la Universidad de Extremadura, dentro del programa de Doctorado establecido en el R.D. 778/1998. La elaboración de esta memoria se ha realizado siguiendo lo indicado en el Título IV de la Normativa Reguladora de los Estudios de Doctorado en la Universidad de Extremadura (DOE 16/10/2013), en la modalidad de Tesis Doctoral como compendio de publicaciones, que deroga las normativas anteriores. Por tanto, esta memoria es un reagrupamiento de los principales artículos de investigación y otros estudios publicados relacionados con la calidad de las aguas de consumo humano según su contenido en radiactividad.

Todos los trabajos de investigación aquí presentados han sido realizados en el periodo 2008-2013, bajo la tutela del Dr. D. Alejandro Martín Sánchez. Durante este periodo el doctorando ha tenido la oportunidad de trabajar como técnico de apoyo en diferentes proyectos de investigación en los laboratorios de radiactividad ambiental del grupo GERN (Grupo Experimental de Radiaciones Nucleares) de la Universidad de Extremadura en Badajoz. Esta actividad laboral ha permitido desarrollar, en paralelo, las tareas de investigación que han culminado en la publicación y presentación de diversos trabajos científicos, entre los que se encuentran los aquí presentados.

Principalmente se ha trabajado en dos grandes líneas de investigación, relacionadas con el contenido radiactivo en agua y con concentraciones de radón en agua y aire, ambas en el campo de la radiactividad natural. La línea prioritaria y principal para este trabajo, relativa al análisis radiactivo del agua de consumo, comenzó a partir de la contratación laboral del doctorando con cargo al proyecto “Análisis radiactivo en aguas de bebida”, en 2008, y dio origen a su carrera como investigadora y al desarrollo de esta Tesis Doctoral. En esta línea de investigación, además de trabajar en este proyecto, se ha participado en convenios con empresas privadas y con el Consejo de

Seguridad Nuclear. También se ha participado en diversos ejercicios de intercomparación entre laboratorios, lo cual avala la calidad de los resultados reportados en los análisis.

Por otro lado, los resultados obtenidos de estos estudios han permitido desarrollar el trabajo de grado “Medida de la concentración de la actividad alfa total y beta total en agua de consumo humano. Comparación de diferentes procedimientos”, presentado en Junio de 2010, la memoria de los cursos de doctorado y el trabajo de investigación “Comparación de diversos procedimientos para la determinación de los índices de actividad alfa total y beta total en aguas de consumo humano”, presentada para la obtención del Diploma de Estudios Avanzados, en Noviembre de 2010, y la realización de la presente tesis doctoral.

Esta memoria, presentada como un compendio de artículos, se ha dividido en siete capítulos, en los cuales se engloba esta presentación (Capítulo I), una introducción general (Capítulo II), que incluye los objetivos buscados y la justificación a la tesis, junto con la introducción general al tema principal de estudio: “contenido radiactivo en aguas de consumo”. En cada uno de los siguientes capítulos (del III al VI), se ha incluido un resumen y unas conclusiones de cada una de las publicaciones que forman esta memoria, y se ha incorporado una copia de la correspondiente publicación. Varios artículos de estos han sido publicados en revistas indexadas en el ISI-JRC. Por último, se expone un resumen global y una discusión de los resultados junto con las conclusiones finales (Capítulo VII).

CAPÍTULO II. INTRODUCCIÓN GENERAL.**2.1. La radiactividad y el agua**

La radiactividad es una propiedad de determinados núcleos inestables que consiste en emitir radiación o partículas de forma espontánea. Se asume que los primeros núcleos radiactivos aparecieron al mismo tiempo que los estables, en el proceso de formación de La Tierra, hace más de 4500 millones de años. Aquellos radionúclidos con un período de semidesintegración similar a la edad de La Tierra, aún persisten en la superficie terrestre. También, en el espacio extraterrestre, en el ciclo estelar, constantemente se están produciendo nuevos núcleos radiactivos, algunos de los cuales alcanzan nuestro planeta, produciendo un continuo bombardeo de radiación procedente del exterior en forma de rayos cósmicos que, a su vez, producen más núcleos radiactivos, que también se encontrarán presentes en el medio ambiente. A ésta radiación ambiental de origen natural o cosmogénico, hay que añadir la radiación antropogénica, es decir, la generada por el hombre a lo largo de su desarrollo para tratamientos médicos, producción de energía, procesos industriales, armamentos nucleares, etc.

Debido a todos los procesos descritos, podemos afirmar que vivimos rodeados de radiactividad, la cual puede ser medida y analizada. En la Figura 1 se muestran las principales fuentes de radiación ionizante a la que está sometida la población mundial y el porcentaje de cada tipo. Dependiendo de sus características, y no de su origen, la radiactividad puede resultar más o menos dañina en su interacción con los tejidos biológicos.

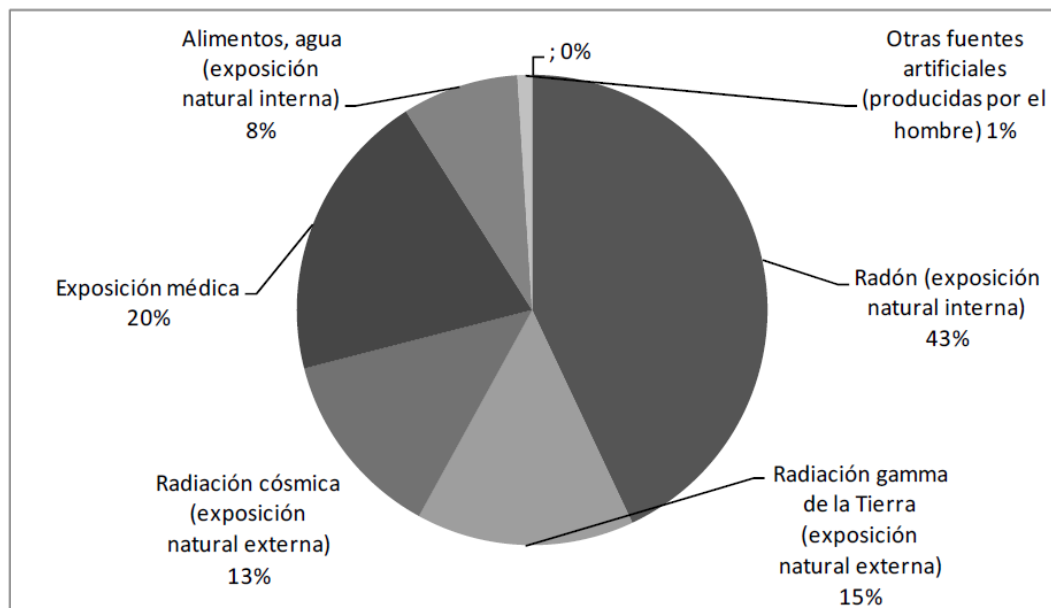


Figura 1. Fuentes de exposición a la radiación de la población mundial y distribución promedio (OMS, 2006).

Uno de los bienes más importantes para la vida de los seres humanos es el agua. En su ciclo hidrológico, el agua arrastra núcleos radiactivos en su paso a través de la atmósfera y del suelo. El contenido de radiactividad de las aguas puede ser de origen natural, principalmente de las series de desintegración del torio y del uranio, (en particular ^{226}Ra y ^{228}Ra), o de origen artificial, principalmente procedente de procesos industriales (OMS, 2006). El consumo de agua es una de las principales forma por la cual los seres vivos pueden asimilar e incorporar los núcleos radiactivos a su organismo.

La Organización Mundial de la Salud, considerando los efectos sobre la salud de la exposición a la radiación por el agua de consumo, indica que la exposición a dosis bajas y moderadas de radiación puede aumentar la incidencia de cáncer a largo plazo, y hay estudios sobre animales que sugieren que la exposición a la radiación puede aumentar la tasa de malformaciones genéticas. Sin embargo, no se prevén efectos radiológicos perjudiciales para la salud debidos a consumo de agua si ésta contiene niveles de radiactividad inferiores a unos niveles de referencia (equivalentes a una dosis indicativa total, DIT, menor de 0.1 mSv/año). Generalmente, las

concentraciones típicas de radionúclidos suelen ser pequeñas, pero debido a que la radiactividad es incolora y sin olor, la única forma de garantizar que esos valores son bajos y que las aguas tienen una calidad óptima, es realizar los análisis correspondientes.

2.2. Normativas

La determinación de la concentración radiactiva en agua potable es obligatoria en los países de la Comunidad Europea. Las normativas existentes tienen por objeto establecer los criterios sanitarios que deben cumplir las aguas de consumo humano, garantizando su salubridad, calidad y limpieza, con el fin de proteger la salud de las personas de los efectos adversos derivados de cualquier tipo de contaminación de las aguas.

A nivel internacional, se dispone de la directiva 98/83/CE del Consejo, de 3 de noviembre de 1998 (EU, 1998) relativo a la calidad de las aguas destinadas al consumo humano. En esta normativa se definen aguas de consumo humano como todas aquellas aguas, independientemente de cual sea su estado original o su estado después de un tratamiento, utilizadas para beber, cocinar, preparar alimentos y otros usos domésticos, sea cual fuere su origen o suministro (a través de una red de distribución, a partir de una cisterna o envasadas en botellas u otros recipientes). También se consideran aguas de consumo a todas las aguas utilizadas en empresas alimentarias para fines de fabricación, tratamiento, conservación o comercialización de productos o sustancias destinados al consumo humano, a menos que a las autoridades nacionales competentes les conste que la calidad de las aguas no puede afectar a la salubridad del producto alimenticio final (EU, 1998). En el Anexo I de esta directiva europea se establecen los valores que debe cumplir el agua para ser potable desde el punto de vista radiológico (Figura 2). Atendiendo a los parámetros establecidos en esta normativa, únicamente es obligatoria la medida de la concentración de tritio, con un valor paramétrico de 100 Bq/L, y la estimación de la DIT, la cual se debe asegurar que está por debajo de 0.1 mSv/año, para determinar su potabilidad desde el punto de vista radiológico.

RADIATIVIDAD			
Parámetro	Valor paramétrico	Unidad	Notas
Tritio	100	Bq/l	Notas 8 y 10
Dosis indicativa total	0,10	mSv/año	Notas 9 y 10

La nota 8 hace referencia a la periodicidad de los análisis, la nota 9 indica que en la medida se excluyen el tritio, el potasio 40, el radón y los productos de desintegración del radón. Y la nota 10 hace referencia a al muestreo y la periodicidad de los análisis, y a consideraciones para la estimación de la dosis indicativa total.

Figura 2. Tabla de parámetros radiactivos indicada en la directiva europea 98/83/CE (EU, 1998).

Para facilitar la aplicación de esta directiva, la Organización Mundial de la Salud editó la ya comentada “Guía para la calidad del agua potable”, (OMS, 2006). En esta guía se destina un capítulo a los aspectos radiológicos del agua, con el objetivo de establecer los criterios para evaluar la seguridad del agua de consumo en lo concerniente a su contenido de radionúclidos. Existen diferentes ediciones de esta guía. Los niveles de referencia de radiactividad en agua recomendados en la primera edición se basaron en los riesgos de exposición a fuentes de radiación y en sus consecuencias para la salud. En la segunda edición se incluyeron las recomendaciones formuladas por la Comisión Internacional de Protección Radiológica en 1990 (ICRP, 1991). Y en la tercera edición, se añade información más reciente, ya incluida en las publicaciones de la ICRP sobre exposiciones prolongadas y sobre coeficientes de dosis. En la Guía no se hace distinción entre los radionúclidos de origen natural y los artificiales o producidos por el hombre. Para determinar el contenido radiológico de una muestra de agua, es necesario estimar la DIT, considerando todos los radionúclidos presentes en ella y la concentración de tritio.

Los análisis para la determinación de la DIT son, en general, caros y complejos, y normalmente no están justificados, ya que, en gran parte de los casos, el contenido de elementos radiactivos en las muestras de agua es bajo. Los índices de actividad alfa total y beta total pueden ser utilizados para estimar si la dosis indicativa es inferior a 0.1 mSv/año en una muestra. Es decir, estos índices pueden ser utilizados como un primer control, para ver si un agua es potable desde el punto de vista radiológico o si es necesaria la realización de otros análisis mucho más tediosos y costosos. La Organización Mundial de la Salud, en el documento referenciado (OMS, 2006), estableció que si el valor de radiactividad alfa total es menor de 0.5 Bq/L y el beta total menor de 1 Bq/L, no es preciso realizar análisis adicionales. Si se supera alguno de los dos umbrales, deberá determinarse qué radionúclidos específicos generan esta radiactividad, y medirse sus concentraciones de actividad. A partir de los resultados, se debe estimar la dosis efectiva comprometida correspondiente a cada radionúclido y sumar todas ellas para la determinación de la DIT.

Por tanto, para estudiar la calidad de las aguas desde el punto de vista radiológico, los análisis iniciales que deben realizarse son los correspondientes a los índices de actividad alfa y beta total, y la concentración de tritio. Y sólo si se supera alguno de los valores paramétricos serían necesarios análisis adicionales para la determinación de la DIT. En la figura 3 se muestra un esquema de los valores de radiactividad en aguas definidos por la OMS en su guía.

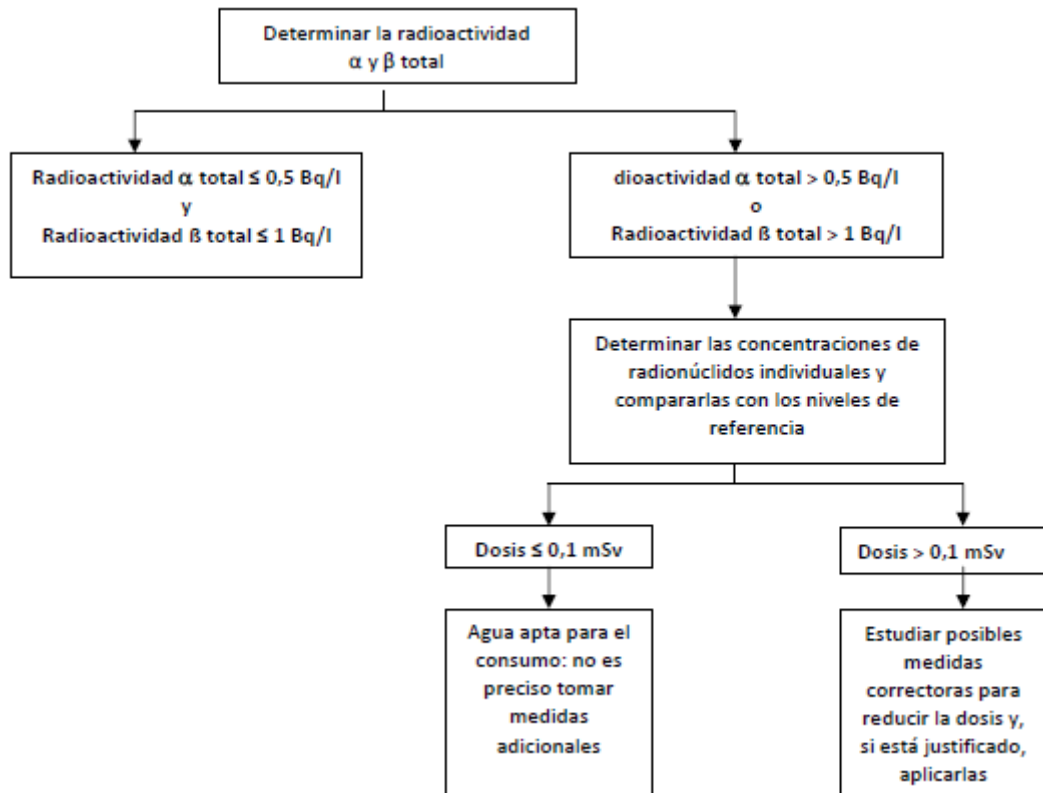


Figura 3. Aplicación de los umbrales y niveles de referencia de radionúclidos para determinar la calidad del agua de consumo (OMS, 2006)

Los valores establecidos en la citada directiva 98/93/CE son de obligado cumplimiento en todos los países que forman parte de la Comunidad Europea, mientras que la guía de la OMS es una recomendación para facilitar el trabajo de los laboratorios que realizan estos análisis. Sin embargo, cada país dispone de su propia legislación en la que se definen sus valores para la calidad de las aguas de consumo humano.

En el caso de España, a nivel nacional, se dispone del Real Decreto 140/2003 publicado en el BOE del 20 de febrero (BOE, 2003), donde se establecen los criterios sobre la base de los cuales un agua puede ser considerada apta para el consumo humano, y en qué tipo de aguas se aplica, incluyendo los valores que hacen referencia a la radiactividad (incluidos en su Anexo I, punto D). En la figura 4 se muestran los valores establecidos en esta normativa.

D. Radiactividad		
Parámetro	Valor paramétrico	Notas
50. Dosis indicativa total	0,10 mSv/año	1
51. Tritio	100 Bq/l	
52. Actividad α total	0,1 Bq/l	
53. Actividad β total	1 Bq/l	2

Notas:

(1) Excluidos el tritio, el potasio⁴⁰, el radón y los productos de desintegración del radón.

(2) Excluidos el potasio⁴⁰ y el tritio.

Figura 4. Tabla de parámetros radiactivos indicado en la Real Decreto 140/2003

En esta legislación española, se indica que, en las aguas potables, los límites de potabilidad se establecen en 0.1 Bq/L para alfa total (con exclusión de ²²²Rn y sus hijos), y 1 Bq/L para la concentración de actividad beta (con exclusión de ⁴⁰K y ³H). En realidad, a este último índice se le conoce como beta resto, ya que el índice de actividad beta total incluye el ⁴⁰K y ³H. Para la medida de la concentración de tritio el valor está establecido en 100 Bq/L y para la DIT en 0.1 mSv/año. A diferencia de la normativa europea, en España es obligatoria también la determinación de los índices de actividad alfa total y beta total. Es decir, la legislación española acepta los valores de la directiva europea y se hace más restrictiva, estableciendo sus propios valores para los índices de actividad alfa total y beta total.

Para facilitar el cumplimiento de la legislación española, el Consejo de Seguridad Nuclear, publicó su Guía de Seguridad nº 7.7, sobre el control radiológico del agua de bebida (CSN, 1994). El objetivo principal de este documento es recomendar las actuaciones que deben seguirse para identificar la calidad radiológica del agua de consumo público, suministradas a través de las redes de almacenamiento y de distribución, no incluyendo las aguas de bebida envasadas, las aguas superficiales o subterráneas previamente a su proceso de potabilización y las aguas contaminadas como consecuencia de un

accidente. En el Apéndice I de esta guía se establecen los diagramas de actuación para emisores alfa, beta y beta-gamma (Figuras 5 y 6). En estos diagramas se muestra que si el valor paramétrico de los índices de actividad es menor que los establecidos en la legislación, el agua está en la fase de no actuación, se puede considerar potable desde el punto de vista radiológico, y no es necesaria ninguna acción posterior. En caso contrario, es necesario realizar análisis específicos de ^{210}Po , ^{226}Ra , ^{230}Th , ^{239}Pu , ^{224}Ra , ^{234}U y ^{238}U . Dependiendo de los valores obtenidos, se distinguen cuatro niveles: la fase de no actuación (el agua se puede considerar apta para el consumo humano desde el punto de vista radiológico), el nivel de investigación (en el cual la ingestión continua de agua puede dar lugar a dosis superiores a 0.05 mSv/año y es necesario investigar el origen de los radioisótopos presentes en el agua), el nivel de notificación (en el cual la dosis por ingestión puede ser igual o superior a 0.5 mSv/año y es necesaria su notificación a las autoridades), y el nivel de actuación (en el cual la dosis puede ser igual o superior a 1 mSv/año, y en ese caso, la autoridad competente debe tomar las medidas oportunas). Actualmente, esta guía ha sido anulada por decisión del CSN, según se indica en su página web.

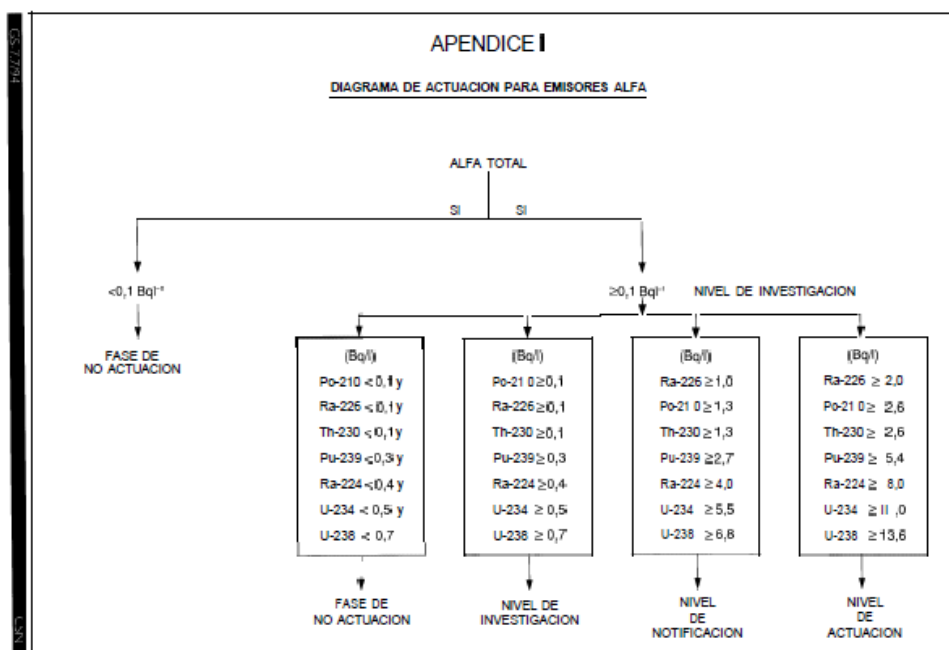


Figura 5. Diagrama de actuación para emisores alfa. Guía nº 7.7 (CSN, 1994).

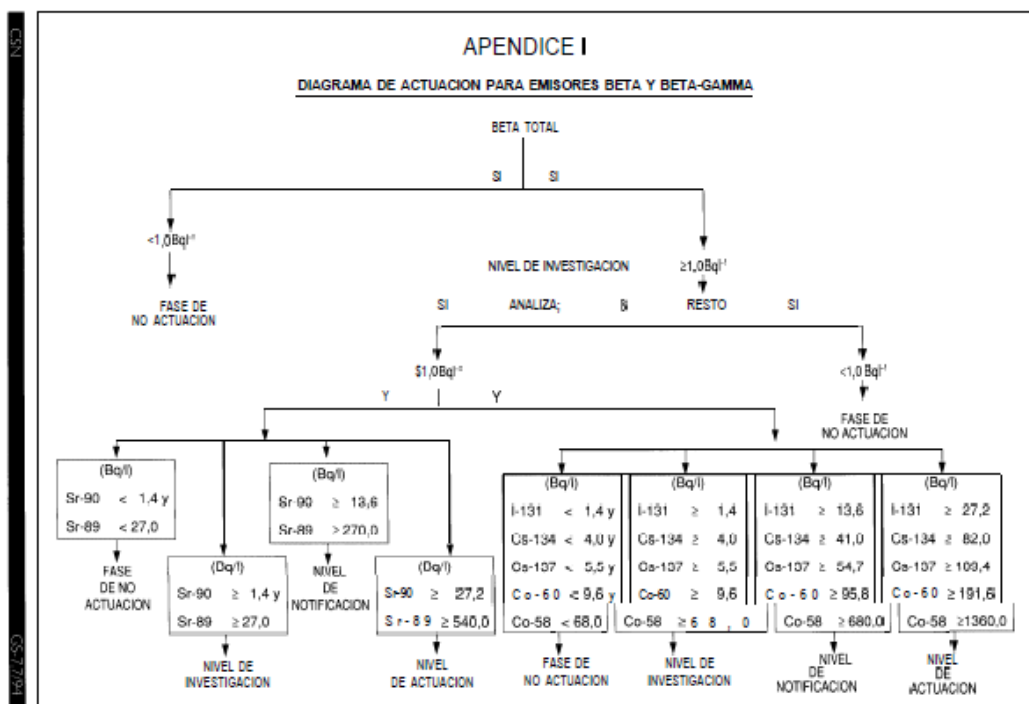


Figura 6. Diagrama de actuación para emisores beta y beta-gamma. Guía nº 7.7 (CSN, 1994).

En cualquier caso, podemos resumir diciendo que, para aplicar la directiva europea o la legislación española, y conocer la calidad de las aguas de consumo humano desde el punto de vista radiológico, será necesario determinar la concentración de tritio y los índices de actividad alfa total y beta total. Y sólo si se supera alguno de los valores establecidos para cualquiera de los dos índices, sería necesario realizar análisis más específicos y costosos, siempre con el objetivo de caracterizar radiológicamente un agua de bebida.

Recientemente, se ha publicado una nueva directiva europea, la directiva 2013/51/EURATOM del Consejo de 22 de octubre (EU, 2013) que deroga a la directiva 98/83/CE, anteriormente mencionada. Se excluyen las aguas minerales naturales y las aguas que son productos medicinales, las cuales se rigen por su propia normativa (la Directiva 2009/54/CE del Parlamento Europeo y del Consejo y la Directiva 2001/83/CE del Parlamento Europeo y

del Consejo). Esta nueva normativa mantiene los parámetros anteriores, añadiendo la determinación de la concentración de radón disuelto en agua (Figura 7). Debido a la gran variabilidad geográfica de la presencia de radón en la naturaleza, la Comisión ha decidido adoptar la recomendación 2001/928/EURATOM (EU, 2001) e incluir este nuevo parámetro.

En esta nueva normativa también se especifica que los valores paramétricos no deben ser considerados como límites, y si alguna muestra supera los valores establecidos, el Estado miembro debe estudiar si dicho incumplimiento supone un riesgo para la salud de las personas, y si es necesario adoptar medidas correctoras. En su Anexo III, la normativa establece las formas de controlar los valores de la DIT, la cual se puede estimar a partir de la detección de determinados radionúclidos definidos por los estados miembros, o a partir de la detección de los índices de actividad alfa total y beta total. En este último caso, se fijan los niveles de cribado en 0.1 Bq/L para alfa total y 1 Bq/L para beta total, permitiendo a los estados miembros modificar esos valores si justifican que la DIT permanece por debajo de 0.1 mSv/año. Referente a los métodos utilizados para analizar las aguas, se permite la utilización de cualquier técnica que permita garantizar que los resultados obtenidos son fiables y comparables. El Capítulo 8 de esta normativa está destinado a la transposición al derecho nacional, indicando que todos los países pertenecientes a la Comunidad Europea tienen de plazo hasta noviembre de 2015 para poner en vigor las correspondientes leyes para el cumplimiento de esta normativa.

VALORES PARAMÉTRICOS PARA EL RADÓN, EL TRITIO Y LA DI DE LAS AGUAS DESTINADAS AL CONSUMO HUMANO			
Parámetro	Valor paramétrico	Unidad	Notas
Radón	100	Bq/l	(Nota 1)
Tritio	100	Bq/l	(Nota 2)
DI	0,10	mSv	

Nota 1:

a) Los Estados miembros podrán establecer para el radón un nivel cuyo rebasamiento se juzgue inadecuado y por debajo del cual se ha de continuar la optimización de la protección, sin perjuicio del suministro de agua a escala nacional o regional. El nivel fijado por los Estados miembros podrá ser superior a 100 Bq/l pero inferior a 1 000 Bq/l. A fin de simplificar la legislación nacional, los Estados miembros podrán optar por adaptar el valor paramétrico a este nivel.

b) Se consideran justificadas las medidas de corrección por motivos de protección radiológica, sin otra consideración, cuando las concentraciones de radón superen los 1 000 Bq/l.

Nota 2: Unos niveles de tritio elevados pueden ser indicio de la presencia de otros radionucleidos artificiales. En caso de que la concentración de tritio sea superior a su valor paramétrico, se requerirá un análisis de la presencia de otros radionucleidos artificiales.

Figura 7. Tabla de parámetros radiactivos indicado en la directiva europea 2013/51/EURATOM (EU, 2013).

2.3. Problemática

El índice de actividad alfa total se define como la actividad contributiva de todos los emisores alfa, una vez se ha eliminado la contribución debida al radón (CSN, 2005). El índice de actividad beta total se define como la actividad contributiva de todos los emisores beta excluyendo el ^3H , ^{14}C y otros emisores beta de baja energía (CSN, 2004). La determinación de los índices de actividad alfa total y beta total en muestras de agua se puede realizar por diferentes técnicas, como son la medida por contador proporcional de flujo de gas, centello sólido y centelleo líquido. Para cada una de estas técnicas existen diferentes protocolos para la preparación de las muestras.

Cada uno de los diferentes procedimientos de preparación y medida de muestras tiene sus ventajas e inconvenientes. En cualquiera de estos procedimientos es necesario un proceso de calibración del método previo a la determinación de los índices, y en función de las características del procedimiento elegido, los resultados reportados para una misma muestra pueden variar. Este hecho plantea una problemática importante, la cual ha sido objeto de muchas discusiones científicas en los últimos años.

Hay que tener en cuenta, que se habla de “índices”, los cuales son una aproximación al contenido total de actividad de una muestra. Para conocer el contenido real de actividad en la muestra sería necesario la realización de muchos análisis tediosos, largos y costosos de cada uno de los posibles emisores presentes en la muestra, y en muchos casos la realización de estos análisis no está justificada, ya que las concentraciones de actividad son pequeñas.

Estos índices en principio deberían ser un primer control sobre el agua, es decir, un valor que determine si es necesario realizar más análisis o no. Sin embargo, la legislación Española les da a estos índices gran peso, ya que los considera como valores determinados, y no como una primera fase de control. En la nueva normativa europea sí se especifica que los valores paramétricos de los índices no deben tomarse como valores límite, sin embargo se indica que se puede utilizar cualquier método de análisis, siempre que los resultados obtenidos sean “fiables” y “comparables”. Por este motivo, es necesario tener métodos rápidos y económicos, pero también que reporten resultados fiables, exactos y precisos.

En la práctica, se encuentra que estos índices no son siempre fiables, no representan la actividad real de la muestra, y que los resultados entre los distintos laboratorios que realizan estos análisis, a veces, no son comparables entre sí. Uno de los objetivos perseguidos con esta tesis es el estudio de este problema. Como antecedente a este hecho, podemos analizar algunos ejemplos de resultados obtenidos en los ejercicios de intercomparación. Estos ejercicios son pruebas voluntarias en las cuales participan los laboratorios interesados, y en ella, un laboratorio de referencia encargado de organizar el ejercicio, reparte a todos los participantes un cierto volumen de una misma muestra, en algunos casos de actividad conocida, y en otros de actividad desconocida. Cada laboratorio participante analiza la muestra con sus técnicas rutinarias y remite sus resultados al laboratorio organizador (u otro que actúe como gestor de la intercomparación), quien analiza los resultados y emite los

informes correspondientes. A nivel internacional, uno de los más importantes ejercicios son los “proficiency tests” organizados por la IAEA (International Atomic Energy Agency), y a nivel nacional, están los organizados por el CSN (Consejo de Seguridad Nuclear) en colaboración con el CIEMAT (Centro de Investigaciones Energéticas, Medioambientales y Tecnológicas).

Analizando, por ejemplo, uno de los ejercicios realizados por la IAEA, en el cual se analizan los índices de actividad alfa total y beta total en muestras de agua, podemos ver la variabilidad existente en estos índices. Zhang et al. (2011) muestran los resultados para estos índices en el ejercicio “IAEA 2008 world-wide open proficiency test on determination of natural radionuclides in spiked water”. En la Figura 8 se muestran un resumen de los resultados obtenidos por los participantes, donde podemos ver como en algunos casos, hasta el 19% de los valores reportados no serían comparables con el valor de actividad de la muestra considerado por la organización.

Summary evaluation of all submitted results of gross α/β by IAEA

Sample	Item	No. of reported results	Acceptable/%	Warning/%	Not Acceptable/%
Sample03	Gross α	124	88	2	10
	Gross β	125	82	6	13
Sample04	Gross α	136	60	21	19
	Gross β	143	75	18	7
Sample05	Gross α	138	67	15	18
	Gross β	142	83	10	7

Figura 8. Resumen de los resultados para α/β total en el ejercicio IAEA 2008 (Zhang et al., 2011)

Si observamos las variaciones obtenidas en los ejercicios realizados a nivel nacional, encontramos algo similar. Como ejemplo se muestran los resultados del ejercicio “Intercomparación analítica entre laboratorios de radiactividad ambiental 2011-2012 (Agua)”, organizado por el CSN. En el trabajo de Gascó Leonarte et al. (2012) podemos ver los resultados reportados por los diferentes participantes, que han sido reproducidos en la Figura 9.

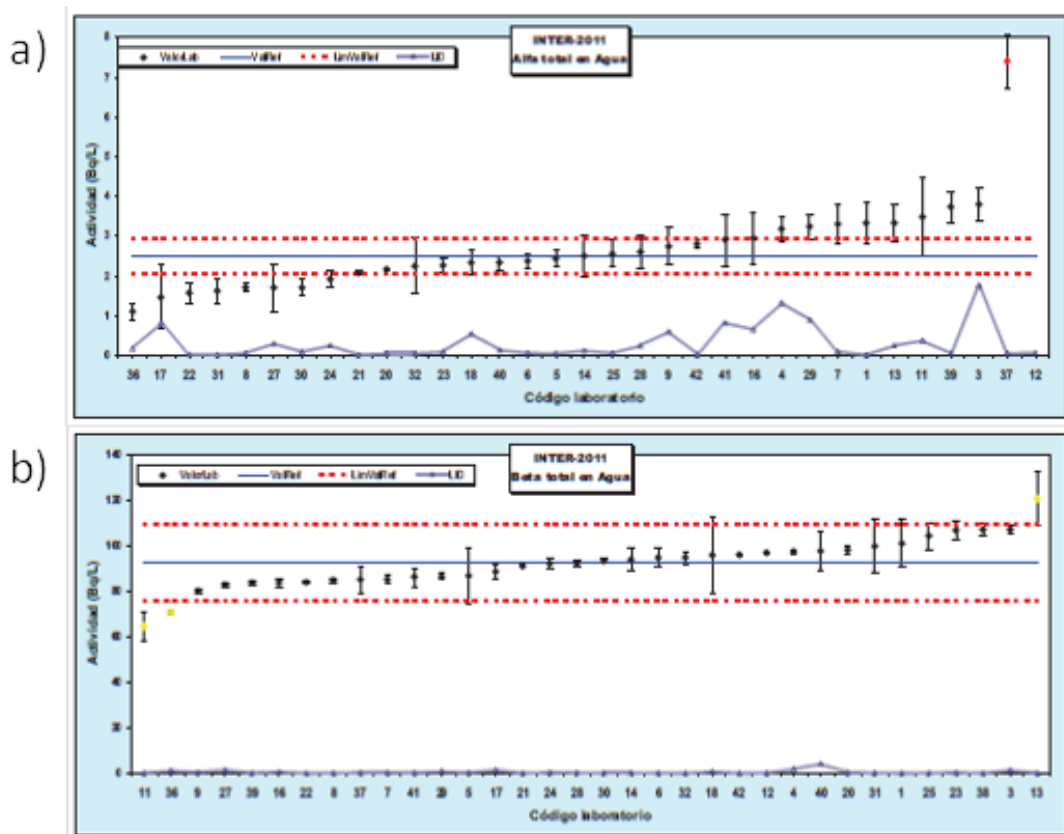


Figura 9. Resultados para el índice de actividad a) α total y b) β total en agua en la intercomparación analítica del CSN, 2011-2012 (Gascó Leonarte et al., 2012)

Con estos ejemplos (existen más aún, claramente) hemos mostrado la problemática real existente en la determinación de los índices de actividad alfa total y beta total. Esto implica que se puede dar el caso de que un agua, dependiendo del procedimiento o protocolo utilizado en su análisis, pueda ser considerada o no, apta para el consumo humano, desde el punto de vista radiológico. Generalmente, el mayor problema se encuentra en la determinación del índice de actividad alfa total, ya que es el que tiene un menor valor paramétrico, que es superado por muchas de las muestras que se analizan normalmente en los laboratorios. Esto puede suponer un gran problema para empresas o particulares que necesitan aplicar la legislación, y requieren valores de los índices de la forma más precisa y exacta.

2.4. Técnicas de análisis

Existen varias técnicas de análisis para la determinación de los índices de actividad alfa total y beta total en agua. Se pueden preparar muestras sólidas, adecuadas para la medida mediante contador proporcional, centelleo sólido u otros equipos, o muestras líquidas para su medida por centelleo. En ambos casos, existen diferentes procedimientos establecidos de preparación de muestras.

En la preparación de muestras sólidas se pueden seguir diferentes procedimientos descritos en normativas nacionales e internacionales. El método de evaporación directa, básicamente consiste en tomar una alícuota de muestra, evaporar hasta sequedad y transferir el residuo a una plancheta que posteriormente es medida en el equipo (generalmente contador proporcional de flujo de gas, que permite la determinación simultánea de los dos índices). Varios documentos técnicos describen este procedimiento, como son el Method 900.0 publicado por la Environmental Protection Agency (EPA, 1980), la norma española UNE 73311-4 (2002), específica para la determinación del índice de actividad beta total en aguas mediante contador proporcional, o la colección de informes técnicos 11.2004 (CSN, 2004) y 11.2005 (CSN, 2005) del Consejo de Seguridad Nuclear. En estos protocolos, la evaporación se produce directamente en una estufa con temperaturas inferiores a los 105 °C y posteriormente es transferido el residuo a una plancheta. Por otro lado, tenemos las normas de calidad internacionales ISO 9696 (2007), para el índice de actividad alfa total, e ISO 9697 (1992), para el índice de actividad beta total. En estas normas se indica que la muestra debe ser evaporada mediante una lámpara de infrarrojos, sometida posteriormente a un proceso de ignición a 350°C en un horno, y transferido el residuo a la plancheta. Uno de los trabajos presentados en esta memoria consiste en la comparación y análisis de estas dos técnicas, junto con estudios específicos de la calibración del método.

El método de coprecipitación, también usado para la preparación de muestras sólidas, consiste en llevar la muestra a ebullición en medio ácido, para eliminar los carbonatos y el radón que pueda haber en la muestra inicial de agua. Posteriormente, se añaden diferentes portadores a la muestra (bario y hierro), de forma que precipitan el sulfato de bario y el hidróxido de hierro junto con los isótopos del radio, el ^{210}Po y los elementos transuránicos (coprecipitación). Finalmente se filtra el precipitado formado, y se mide con un contador proporcional de flujo de gas, o con un equipo de centelleo sólido. Este procedimiento está descrito en el método 7110C (APHA, 1998) y en los trabajos de Suárez-Navarro et al. (2002) y Montaña et al. (2012).

La determinación de los índices de actividad alfa total y beta total en agua mediante la preparación de muestras líquidas, adecuadas para la medida en equipos de centelleo líquido (LSC), se basa en la mezcla de la muestra con una disolución centelleadora o cóctel, compuesto por un disolvente y un centelleador, procediendo a su medida en un espectrómetro de centelleo líquido. Este procedimiento está descrito en la norma española UNE 73350-3 (2003). En esta memoria, se mostrará un estudio comparativo de los procedimientos usados preparando muestras sólidas y con esta última técnica.

Normalmente, las normativas españolas y europeas hacen referencia al índice de actividad beta total, excluyendo el ^3H y el ^{40}K . Generalmente esto es conocido como el índice beta resto. Su determinación consiste en restar al índice de actividad beta total, obtenido por cualquiera de los procedimientos descritos anteriormente, el contenido de ^{40}K a partir de la medida de la concentración de potasio estable en la muestra. Este índice está definido en la norma española UNE 73340-2 (2003). Generalmente, el ^{40}K es determinado con espectrómetros de absorción atómica, espectrometría de masas o fotómetros de llama. Estas técnicas son suficientemente conocidas, sencillas y reportan buenos resultados; su descripción haría demasiado voluminosa esta memoria y, como no es el tema de este trabajo, remitimos al lector a cualquier tratado de Química General básica para su descripción.

La determinación de la concentración de tritio, generalmente, se realiza mediante la técnica de centelleo líquido, existiendo diferentes protocolos para la preparación de las muestras (Chen et al., 2010; ISO 9698, 1989; Madruga et al., 2008; Pujol and Sánchez-Cabeza, 1999). Uno de los objetivos planteados inicialmente en el desarrollo de esta tesis incluía la búsqueda del método más económico, rápido y sencillo para la medida de concentración de tritio en muestras de agua de consumo humano. Teniendo en cuenta la baja toxicidad de este radionúclido y que, generalmente, el contenido de tritio en aguas es relativamente bajo en comparación con los valores establecidos en la legislación, especialmente en muestras superficiales, comprobamos que cualquiera de los métodos existentes cumple los objetivos buscados para realizar estos análisis, reportando rápidos, económicos y buenos resultados. En nuestro caso, el procedimiento utilizado para la determinación de muestras de tritio analizadas en el laboratorio fue el siguiente: en un vial de polietileno de una capacidad nominal de 20 mL, se añaden 10 mL de cóctel de centelleo (Insta-Gel Plus) y 10 mL de la muestra de agua sin acidular. Mezclamos el contenido y, si se mantiene la muestra homogénea, se procede a su determinación en el equipo de centelleo. Previo a las medidas, el método y el equipo fueron calibrados siguiendo el protocolo descrito por Pujol y Sánchez-Cabeza (1999). Ninguna de las muestras de agua analizadas en este trabajo dio valores significativos de tritio, siendo los valores máximos del orden de unos pocos Bq/L. En este sentido, consideramos que no era necesario realizar más estudios sobre este tipo de análisis, y no se han realizado investigaciones para su posterior publicación y por tanto, estos estudios quedaron excluidos de esta memoria.

La otra variable importante que debe determinarse en muestras de agua, con arreglo a las nuevas normativas, es la concentración de radón. Generalmente, su contenido en agua se puede determinar de manera sencilla mediante el método de centelleo líquido, usando un centellador de tipo extractor selectivo (Galán et al., 2004), pero también es posible su determinación por otras técnicas, como por ejemplo, los equipos de

monitorización en continuo, que permiten realizar medidas “in situ” (Schubert, et al., 2006). Uno de los estudios presentados en esta tesis es la creación de un sistema “casero” para la medida de radón con equipos de monitorización en continuo. Hemos realizado también la comparación de los resultados obtenidos usando este equipo con los obtenidos mediante centelleo líquido, analizando los pros y los contras de cada método.

2.4. Equipos de medida

En la determinación de los índices de actividad alfa total y beta total son dos los principales equipos que hemos utilizado en estos estudios, un contador proporcional de flujo de gas y un espectrómetro de centelleo líquido. El último de ellos es el que se ha utilizado también para la medida de la concentración de tritio y la concentración de radón.

2.4.1. Contador proporcional de flujo de gas.

El equipo utilizado ha sido el modelo MPC-9300 de la casa comercial Protean Instrument Corporation (Figura 10). Este contador está constituido por una fuente de alimentación, un sistema de flujo de gas, un sistema de detección, un sistema con electrónica analógica y otro con electrónica digital. Este equipo permite realizar de forma simultánea medidas de actividad alfa y beta. Cuando se producen ionizaciones por el efecto provocado por la interacción de la partícula procedente de la muestra con el gas, se forma el pulso de voltaje que es recogido por el sistema de detección. La altura del pulso depende de la energía y naturaleza de la partícula que lo originó. Los pulsos de voltaje obtenidos pueden clasificarse como radiación alfa o beta según la distribución de la altura del pulso, y para ello, se dispone del discriminador (*Pulse Height Analyzer*) PHA-10. El sistema de detección lleva incorporado una pantalla con una serie de mandos que permiten la programación del equipo a través de la CPU, que posee un amplio programa retenido en una memoria de sólo lectura. Este equipo nos permite hacer un recuento del número de radiaciones emitidas por la fuente, pero no funciona

como un espectrómetro, es decir, no nos permite una clasificación de los pulsos tan fina como para poder identificar qué tipo de radionúclido ha originado la radiación.



Figura 10. Contador proporcional de flujo de gas, modelo MPC-9300, de Protean Instruments Corporation.

Previa a la medida de las muestras es necesaria la correcta puesta a punto del equipo y la obtención de los valores óptimos de las condiciones de medida (eficiencia, interferencia, etc.). Los valores de estas cantidades dependen de muchas variables que hay que controlar, como son la calidad y el flujo del gas, el tiempo de purga, la geometría de la muestra y el voltaje de trabajo. Una correcta calibración es imprescindible para obtener buenos resultados. Todos los parámetros que influyen en la medida han sido correctamente chequeados por diversos estudios. Los resultados detallados fueron presentados en el trabajo de grado previo (Ruano Sánchez, 2010).

Uno de los factores más importantes, de especial interés en esta tesis, y que hay que tener en cuenta para calcular las eficiencias de detección alfa y beta, es el proceso de autoabsorción o frenado que se produce cuando la muestra tiene un cierto espesor. Por ello, es imprescindible realizar un estudio de la dependencia de las eficiencias alfa y beta con el espesor de la muestra. Para ello se preparan diversas muestras estándar de espesor y actividad conocidos, las cuales son medidas en el equipo. Con estos valores, se

calculan la eficiencia y la interferencia para cada espesor. Posteriormente se realiza un ajuste de los datos obtenidos a la función matemática que mejor se adapte. De este modo, se puede determinar la eficiencia de medida para cada espesor de muestra. Las principales investigaciones presentadas en esta memoria se centran en el estudio de estas curvas de calibración y su importancia en los resultados finales.

2.5.2. Espectrómetro de centelleo líquido

El detector utilizado es el modelo Quantulus 1220TM, de la compañía LKB-Wallac (Figura 11). Este sistema de detección está especialmente diseñado para medidas de muestras de baja actividad. El equipo está constituido por fuentes de alimentación, sistemas de detección (compuesto por dos fotomultiplicadores en coincidencia entre los que se sitúa la muestra), sistema con la electrónica analógica-digital, sistema de apantallamiento activo (compuesto por otros dos fotomultiplicadores en coincidencia midiendo un detector de guarda que, a su vez están conectados en anticoincidencia con los del sistema de detección) y un sistema de apantallamiento pasivo (compuesto por un bloque de plomo de bajo fondo que rodea todo el sistema de detección y de apantallamiento activo). Este equipo permite realizar de forma simultánea medidas de actividad alfa y beta. La altura del pulso depende de la energía de la partícula que lo originó. Los pulsos de voltaje obtenidos pueden clasificarse como procedentes de radiación alfa, o de radiación beta, según la distribución de la altura del pulso y su forma. Para ello se dispone del discriminador (*Pulse Shape Analyzer*) PSA, cuyo valor ha de elegirse con cuidado, para una realización correcta de las medidas. El equipo se controla mediante un soporte informático bajo el entorno Windows, con el programa "WinQ". Los resultados de las medidas se analizan a partir de los espectros obtenidos con el programa de análisis llamado "EASY VIEW". Una adecuada calibración, considerando todos los factores que afectan a la medida, fue realizada y presentada en la memoria de cursos de doctorado y trabajo de investigación previo a la realización final de esta memoria.



Figura 11. Equipo de centelleo líquido. Modelo Quantulus 1220™.

Uno de los factores más importantes en la correcta calibración, y objeto de estudio en esta tesis, es la extinción. Se denomina extinción (*quenching*) a un conjunto de fenómenos físicos o químicos que reducen el rendimiento de emisión luminosa de una muestra. En nuestro detector se mide mediante la función (*External Standard Quenching Parameter*) SQP(E). La extinción puede ser debida a diferentes causas que han sido recientemente descritas y clasificadas con las suficientes justificaciones por Galán López (2006). La extinción o *quenching* provoca la pérdida de intensidad del espectro y un desplazamiento de los impulsos eléctricos hacia la zona de bajas energías. Este desplazamiento es más acentuado cuanto más grande sea el *quenching*. Todos estos efectos reducen el rendimiento de contaje debido a la deformación del espectro, por lo cual es necesario aplicar correcciones.

Para corregir el efecto de la extinción, se fabrican una serie de patrones, con la misma actividad, pero con un grado de extinción distinto, y se obtiene la curva de calibración. Para obtener patrones con diferentes grados de extinción, se añade una pequeña cantidad de agente extintor (tetracloruro de carbono, CCl_4) a las muestras estándar de calibración. Algunas de las principales investigaciones presentadas en esta memoria se centran en el

estudio de estas curvas de calibración y su importancia en los resultados finales.

2.6. Justificación y objetivos

Hemos visto como en las diferentes normativas, españolas o internacionales, referentes a la calidad del agua de consumo humano, se establece como obligatoria la determinación del contenido radiactivo del agua. En concreto, con la nueva normativa, es obligatorio determinar el contenido de tritio, la concentración de radón y la dosis indicativa total. Esta última requiere técnicas muy laboriosas y costosas, difíciles de realizar si el número de muestras que han de analizarse es muy elevado. Para solucionar este problema, se utilizan los índices de actividad alfa total y beta total, los cuales, si están por debajo de un determinado valor, nos permiten asegurar que la dosis indicativa es también inferior a lo establecido en la normativa.

Generalmente, todos los laboratorios y empresas que se dedican a realizar este tipo de análisis, utilizan estos índices como una primera fase de control y evitar el complejo cálculo de la dosis indicativa total. Sin embargo, se han encontrado grandes discrepancias en los resultados obtenidos en los índices de actividad alfa total y beta total, dependiendo del procedimiento de preparación de muestras y del equipo de medida empleado, y esto puede llegar a resultar un problema muy importante.

Esto hace necesario un estudio detallado de los métodos utilizados para la determinación de estos índices, encontrando aquéllos que sean más fiables y apropiados. Además, los laboratorios o empresas que realizan estos análisis necesitan el método más rápido, económico y eficaz para la aplicación de la legislación vigente, por lo cual, es necesario hallar el mejor procedimiento para su determinación.

Por tanto, podemos decir que existe una necesidad de establecer mejoras para la determinación de estos índices de actividad. Éste fue uno de los

principales motivos para el comienzo de este trabajo, y ha sido uno de los objetivos perseguidos durante la consecución del mismo.

Como complemento al estudio de los índices de actividad, teniendo en cuenta la reciente incorporación en las normativas europeas en la determinación de la concentración, se presenta un estudio comparativo de técnicas de determinación de la concentración de radón en agua. Algunas de estas técnicas se han desarrollado utilizando instrumentos o protocolos diseñados en nuestro laboratorio.

Para el desarrollo de los objetivos propuestos, el equipo de investigación contaba con una amplia experiencia en cuanto a trabajos en medidas de radiactividad ambiental, desarrollados a lo largo de más de veinte años, con la realización de un gran número de investigaciones, que han dado como resultado publicaciones, documentos científico-técnicos e innumerables presentaciones de resultados en congresos especializados en el tema. Ahora nuestro interés se centraba en aportar estos conocimientos y experiencias en el desarrollo de esta tesis, para la implementación de mejoras en la determinación de los índices de actividad alfa total y beta total.

CAPÍTULO III: COMPARACIÓN DE DIVERSOS PROCEDIMIENTOS

3.1. Datos de la publicación

El trabajo que vamos a describir fue presentado en las VI Jornadas sobre Calidad en el Control de la Radiactividad Ambiental, celebradas en Cáceres, en septiembre de 2010, y publicado posteriormente por el Consejo de Seguridad Nuclear en forma de CD. Resultados previos a este estudio fueron presentados en forma de póster en la XXIII Reunión Bienal de la Real Sociedad Española de Física, celebrada en Ciudad Real, España, en septiembre de 2009 (ver Anexo) y en forma de póster en la *17th International Conference on Radionuclide Metrology and its Applications*, celebradas del 7 al 11 de septiembre de 2009 en Bratislava, República Checa (ver Anexo). Datos de la publicación:

Título: Comparación de diversos procedimientos para la determinación de los índices de actividad alfa total y beta total en aguas de consumo.

Autor/es: Ana Belén Ruano Sánchez. Supervisor: Alejandro Martín Sánchez.

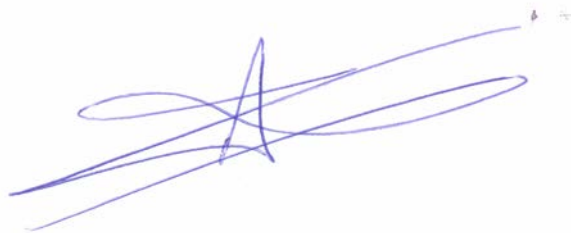
Filiación: Grupo Experimental de Radiaciones Nucleares (GERN). Universidad de Extremadura. Badajoz

Referencia completa de la revista: VI Jornadas sobre Calidad en el Control de la Radiactividad Ambiental. Colección: Coediciones. Referencia: COE-04.05. Edita y distribuye: Consejo de Seguridad Nuclear. Madrid, España. Depósito legal: BI 2536/2011.

Factor de impacto: Publicación no indexada en el ISI-JCR.

3.2. Informe del director

El director de tesis certifica que todos los datos aquí presentados acerca de esta publicación son los correctos, y que este trabajo ha sido realizado íntegramente por el doctorando bajo su supervisión. Realizando el propio doctorando las tareas de preparación de muestras, medida y análisis de los resultados, elaboración de las conclusiones y en la redacción del artículo. El artículo fue presentado como comunicación oral en las VI Jornadas sobre Calidad en el Control de la Radiactividad ambiental por el doctorando.

A handwritten signature in blue ink, consisting of several overlapping loops and lines, positioned centrally on the page.

Fdo. Dr. D. Alejandro Martín Sánchez

3.3. Presentación temática de la publicación

Ya se ha comentado anteriormente la existencia de problemas en la determinación del índice de actividad alfa total, sus posibles repercusiones y la ya mencionada necesidad de realizar estudios específicos para la mejora en la determinación de estos índices. El objetivo de este capítulo era la demostración de esta problemática experimentalmente, mediante la medida de muestras por diferentes técnicas y métodos para determinar los índices, comparando los resultados obtenidos.

El estudio realizado consistió en la determinación de los índices de actividad alfa total y beta total en muestras de actividad conocidas creadas en el laboratorio, utilizando diferentes protocolos de preparación y medida de muestras y comparando los resultados. Dos técnicas de medida de muestras fueron utilizadas, contador proporcional de flujo de gas y espectrómetro de centelleo líquido.

Todas las muestras preparadas para la medida con el contador proporcional fueron medidas en el mismo equipo, descrito en el capítulo anterior. Para la correcta calibración del equipo, se determinaron las variaciones de la eficiencia con el espesor de la muestra, utilizando carbonato sódico como sustrato, ^{241}Am como radionúclido de calibración emisor alfa y ^{90}Sr como emisor beta.

La preparación de las muestras, en este caso, se realizó empleando dos protocolos diferentes, los descritos en las normas internacionales, ISO 9696 (2007) e ISO 9697 (1992), y los descritos en la norma nacional UNE 73311-4 (2002) y en la colección de informes técnicos del Consejo de Seguridad Nuclear (CSN, 2004; CSN, 2005). Se realizó una comparación de los resultados obtenidos por los diferentes procedimientos. En la Figura 12 se presenta un esquema resumen de los pasos seguidos en los diferentes protocolos para la preparación de las muestras. Una comparación de los resultados obtenidos

por los procedimientos UNE e ISO se realizó en este estudio, determinando cual era el mejor método para la preparación de estas muestras.

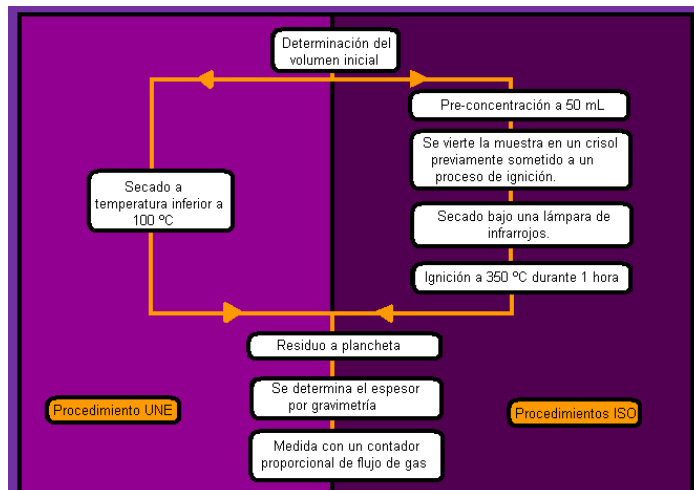


Figura 12. Preparación de muestras por los diferentes protocolos. Segmento del poster presentado en la XXIII Reunión Biental de la Real Sociedad Española de Física, 2009.

Por otro lado, se realizaron medidas con un equipo de centello líquido. Para ello, se utilizaron viales de polietileno con una capacidad de 20 mL. El equipo fue calibrado específicamente para la realización de estas medidas, utilizando el mismo cóctel de centello, *Ultima Gold AB*, y siempre en la misma proporción gel-muestra. Para la calibración se usaron disoluciones patrón de ^{241}Am , como radionúclido emisor alfa, y de ^{90}Sr como emisor beta. Con estos viales se determinó el PSA óptimo y las variaciones de la eficiencia con la extinción de la muestra.

Una de las grandes dudas que surgió al realizar estas muestras, es la necesidad o no de acidular las muestras. Si se añade la muestra de agua directamente sobre el vial, el volumen de muestra es pequeño y la actividad mínima detectable llega a tomar valores altos, superando los valores paramétricos establecidos en las normativas, y haciendo que la técnica no sea válida para este objetivo. Para solucionar este problema, es necesaria una pre-

concentración de la muestra en una estufa o placa calefactora a temperaturas inferiores al punto de ebullición del agua. En general, las muestras suelen ser acidificadas para evitar la absorción de los radionúclidos en las paredes del recipiente, sin embargo, el ácido produce un efecto de extinción en la muestra, llegando incluso a afectar a las propiedades del líquido de centelleo. En este sentido, se prepararon muestras previamente acidificadas y sin acidificar, y se compararon los resultados, para tratar de encontrar las mejores condiciones para la preparación de muestras.

Finalmente, se realizó un estudio comparativo de los mejores resultados obtenidos en muestras sólidas medidas por contador proporcional de flujo de gas y en muestras líquidas medidas mediante centelleo líquido. En ambos casos, se encuentra, tal y como se ha mostrado anteriormente y como se pretendía demostrar con este estudio, que los índices no son representativos de la actividad real de la muestra, y que los resultados pueden variar mucho en función de la técnica utilizada en su determinación.

Por último, se realizó el estudio utilizando muestras reales analizadas rutinariamente en nuestro laboratorio, procedentes del programa PVRAIN de la Haba (Don Benito), con actividad alfa considerable. Estas muestras fueron analizadas por ambas técnicas y los resultados fueron comparados. Posteriormente, se compararon los resultados obtenidos en los análisis, durante los últimos años, del índice de actividad alfa total mediante contador proporcional de flujo de gas, con los obtenidos de la suma de actividades alfa determinadas a partir de tediosos análisis de radioquímica en la determinación de diversos radionúclidos emisores alfa.

El principal objetivo que se buscó con este trabajo fue plantear las dudas científicas sobre el uso de estos índices en base a unos resultados numéricos: ¿Se pueden utilizar estos índices para estimar los valores de una dosis indicativa total? ¿Son las técnicas fiables? ¿Varían los resultados en función del laboratorio de análisis y su técnica utilizada? La principal conclusión obtenida es que hay grandes variabilidades en los índices, de modo que según

el procedimiento utilizado, en una misma muestra se puede decir que no tiene riesgo radiológico, o que sí existe, y entonces son necesarios análisis adicionales. Teniendo en cuenta que los resultados no son representativos de la actividad real, y que tienen grandes variaciones, es de una gran necesidad un estudio detallado sobre los índices que aporte nueva información y mejoras en su determinación.

3.4. Publicación

Comparación de diversos procedimientos para la determinación de los índices de actividad alfa total y beta total en aguas de consumo

Ana Belén Ruano Sánchez

Grupo Experimental de Radiaciones Nucleares (GERN)

Universidad de Extremadura. Badajoz

Resumen:

La determinación de la concentración radiactiva en agua potable es obligatoria en los países de la Comunidad Europea. En los laboratorios donde se llevan a cabo los correspondientes análisis es necesario realizar, generalmente, un gran número de determinaciones, por lo cual, los procedimientos de preparación y medida de las muestras deben ser rápidos y eficaces, además de minimizar el coste económico. El objetivo de este trabajo ha sido realizar un estudio comparativo de los métodos de preparación, medida y análisis de muestras para las determinaciones de los índices de actividad alfa total y beta total mediante un contador proporcional y un equipo de centelleo líquido. En las medidas con contador proporcional se han implementado los procedimientos indicados en la norma española UNE 73311-4, y los descritos en las normas internacionales ISO 9696 e ISO 9697. La conclusión más relevante es que los resultados de la determinación de los índices de actividad alfa total y beta total, y de los valores de la actividad mínima detectable alcanzados por los distintos procedimientos son comparables entre sí, y están dentro de los límites exigidos.

I. Introducción

Las normativas existentes tienen por objeto establecer los criterios sanitarios que deben cumplir las aguas de consumo humano y las instalaciones que permiten su suministro, desde la captación hasta el punto de suministro al consumidor, y el control de éstas, garantizando su salubridad, calidad y limpieza, con el fin de proteger la salud de las personas de los efectos adversos derivados de cualquier tipo de contaminación de las aguas [1, 2]. Las diferentes regulaciones establecen, desde el punto de vista radiológico, la obligación de determinar los índices de actividad alfa total, beta total, la concentración de tritio y la estimación de la dosis indicativa total en los casos que sea necesario. Para la determinación de la concentración de tritio se utilizan los equipos de centelleo líquido, mientras que para la determinación de los índices de actividad alfa y beta totales son varias las técnicas utilizadas, destacando entre ellas el uso de un contador proporcional de flujo de gas (aunque algunos laboratorios también usan el centelleo líquido). Las empresas o laboratorios que realizan los análisis radiactivos se encuentran, en general, con un gran número de muestras de agua para ser analizadas, lo cual hace necesario la búsqueda de procedimientos de preparación y medida de muestras que sean rápidos y eficaces, además de minimizar el coste económico del proceso. El objetivo de este trabajo es fundamentalmente realizar un estudio comparativo de la preparación y medida de muestras para la determinación de los índices de actividad alfa total y beta total utilizando un contador proporcional de flujo de gas y un equipo de centelleo líquido.

II. Métodos

II.1 Contador proporcional de flujo de gas

En las medidas con contador proporcional se han implementado los procedimientos indicados en la norma española UNE 73311-4 [3] y en la colección de informes técnicos del

Consejo de Seguridad Nuclear (CSN) [4, 5], así como en los descritos en las normas internacionales ISO 9696 [6] e ISO 9697 [7]. En general, una cierta cantidad de agua se reduce a un material sólido en varias etapas (siendo el procedimiento más común la evaporación), que es transferido a una plancheta estriada de acero inoxidable para su posterior medida. En nuestro caso hemos utilizado un contador proporcional MPC-9300 de Protean Instrument Corporation. Debido al espesor de la muestra depositada en la plancheta, hay que considerar los efectos de autoabsorción o pérdida de energía que se producen, por lo cual ha sido necesario la construcción de las curvas de variaciones de eficiencia e interferencia frente al espesor de la muestra para la calibración del equipo y determinación de los índices de actividad alfa y beta total. Para ello se han creado patrones de calibración de diferentes espesores, añadiendo sobre una plancheta una cierta cantidad de Na_2CO_3 , agua destilada y una cantidad conocida de trazador alfa, ^{241}Am , o beta, ^{90}Sr . Se han preparado las muestras por dos procedimientos diferentes con el objetivo de realizar una comparación entre ambos.

- *Procedimientos nacionales.*

En estos procedimientos, una muestra de agua acidulada es concentrada por evaporación, sin que llegue a ebullición, hasta un pequeño volumen. El concentrado se lleva a sequedad a una plancheta, y posteriormente se realiza el recuento de emisores alfa y beta en el contador proporcional de flujo de gas.

- *Procedimientos internacionales.*

En estos procedimientos la muestra de agua acidulada es concentrada por evaporación hasta 50 mL, se lleva a sequedad con una lámpara de infrarrojos, y finalmente se realiza una medición de los residuos obtenidos tras un proceso de ignición en un horno a 350 °C.

Se ha realizado una comparación de los residuos obtenidos en las planchetas de muestras preparadas por los diferentes procedimientos y de las actividades obtenidas en cada caso (ver apartado de resultados).

II.1 Centelleo líquido

El equipo utilizado es el modelo Quantulus 1220TM de la casa LKB-Wallac. Para la realización de las medidas se han seguido los procedimientos descritos en la Norma UNE 73350-3 [8]. Se han preparado las muestras para la medida con este equipo realizando una preconcentración hasta 8 mL, que son posteriormente mezclados en un vial de polietileno con 12 mL de cóctel de centelleo Ultima Gold AB. Las muestras han sido preparadas de dos formas diferentes: agua sin acidificar (sometiendo directamente una cierta cantidad de muestra al proceso de preparación de muestras), y agua acidulada (el agua es acidulada con 3 mL de ácido nítrico por litro de muestra y posteriormente es sometida al proceso de preparación de muestras).

En ambos casos se ha realizado la correspondiente elección del discriminador de pulsos PSA [9], y la construcción de las correspondientes curvas de eficiencia e interferencia frente a la extinción de la muestra. Ha sido necesario realizar una calibración para muestras sin ácido y otra para muestras con ácido, ya que se ha comprobado que el ácido afecta a las propiedades del cóctel de centelleo. Para muestras sin ácido, el PSA elegido fue de 95, mientras que para muestras con ácido fue de 85. Posteriormente se construyeron las curvas de extinción. Para ello se prepararon una serie de patrones con similares condiciones a la muestra, se tomaron 8 mL de agua destilada o agua destilada con ácido (según el caso), añadiendo una cantidad conocida de trazador, ^{241}Am o ^{90}Sr . Posteriormente se añadió a cada muestra una cantidad de agente extintor (CCl_4), mezclándolas con 12 mL de cóctel, y procediendo a su medida en el equipo. Se ha realizado una comparación de los índices de actividad obtenidos por centelleo líquido para muestras sin ácido y muestras con ácido. Finalmente se ha realizado una comparación de los índices de actividades alfa y beta totales obtenidos por los diferentes equipos de medida.

III. Resultados

Para la realización de este estudio, se han utilizado muestras de agua tratadas en el laboratorio. Se ha tomado un determinado volumen de muestra de agua normal de consumo, siendo trazada con una cantidad conocida de un emisor alfa (²⁴¹Am) o beta (⁹⁰Sr), o con una mezcla de ambos. Una misma cantidad de muestra ha sido preparada, con las mismas condiciones, por los diferentes procedimientos, para su posterior comparación. Se ha tomado agua del grifo, para simular el agua real que bebe un ser humano, de modo que las muestras presentarán, en su preparación para medidas con contador proporcional, un espesor, y en su preparación para medidas con centelleo líquido, una extinción. Se ha preparado también una muestra de agua del grifo sin trazar.

III.1. Medidas con contador proporcional

Una vez se prepararon las muestras, la primera comparación que se realizó fue de los espesores obtenidos por los diferentes procedimientos. En la norma española UNE 73311-4, se establece la relación existente entre la conductividad de una muestra (Λ), el volumen (V1), y el espesor másico que se debe obtener (EMD)

$$V1 = \frac{EMD \cdot A \cdot 10^3}{\Lambda}$$

siendo A es el área de la plancheta. Se midió la conductividad de las muestras y se eligió un volumen de muestra, y a partir de estos datos, se determinó el espesor que se esperaba encontrar, el cual fue comparado con los obtenidos experimentalmente por los procedimientos UNE e ISO. En la Figura 1 se muestran los resultados obtenidos de esta comparación. Se observa que mediante ambos procedimientos se obtienen pérdidas importantes de residuo (debido al paso de la muestra de un recipiente a otro), que son mayores en el caso de las muestras preparadas por los procedimientos ISO, (ya que el número de procesos y cambios de recipientes que sufre la muestra es mayor).

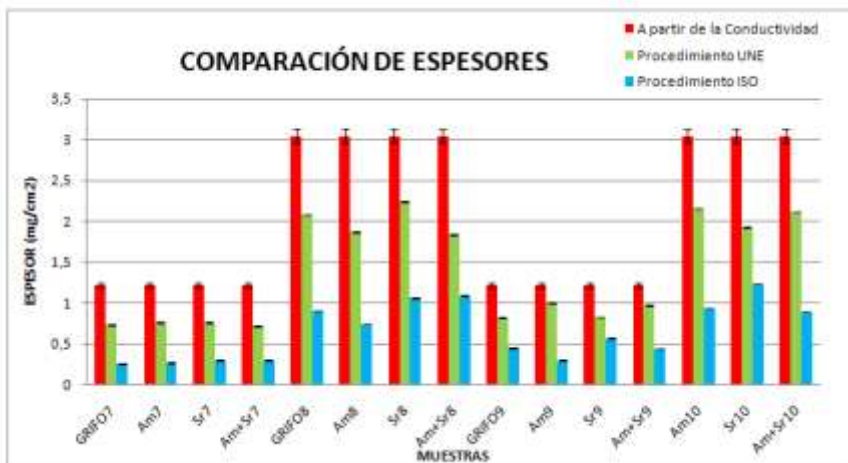


Figura 1. Comparación de espesores en las diferentes muestras.

También se ha realizado una comparación de los índices de actividad alfa total (Fig. 2) y beta total (Fig. 3). Se observa que en ambos procedimientos existen pérdidas de actividad de la muestra, tanto para alfa total, como para beta total, siendo mayor en el caso de los procedimientos ISO. Los resultados obtenidos por ambos métodos varían mucho, dependiendo de las características de las muestras, de las pérdidas de residuo y del rendimiento en el propio procedimiento. En el caso de que las pérdidas obtenidas por un procedimiento sean muy elevadas, los resultados llegan a no ser comparables entre sí.

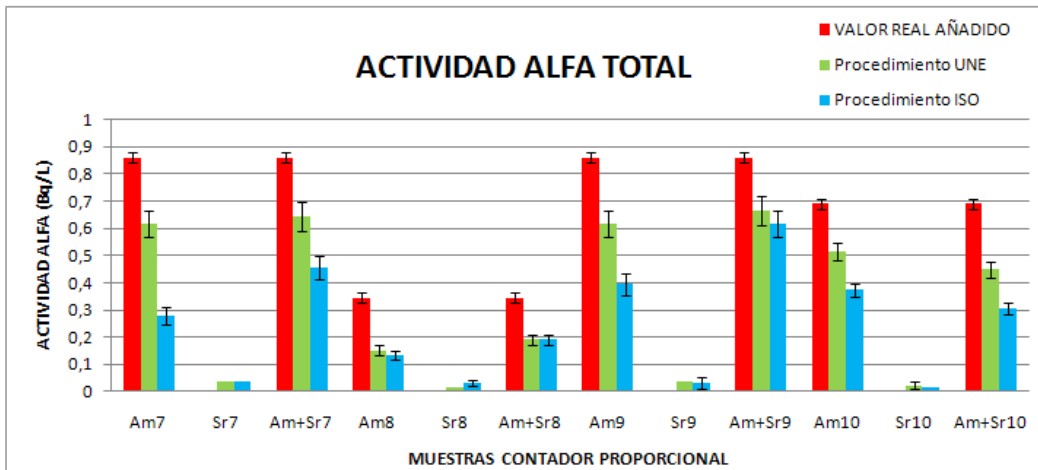


Figura 2. Comparación del índice de actividad alfa total obtenido mediante contador proporcional.

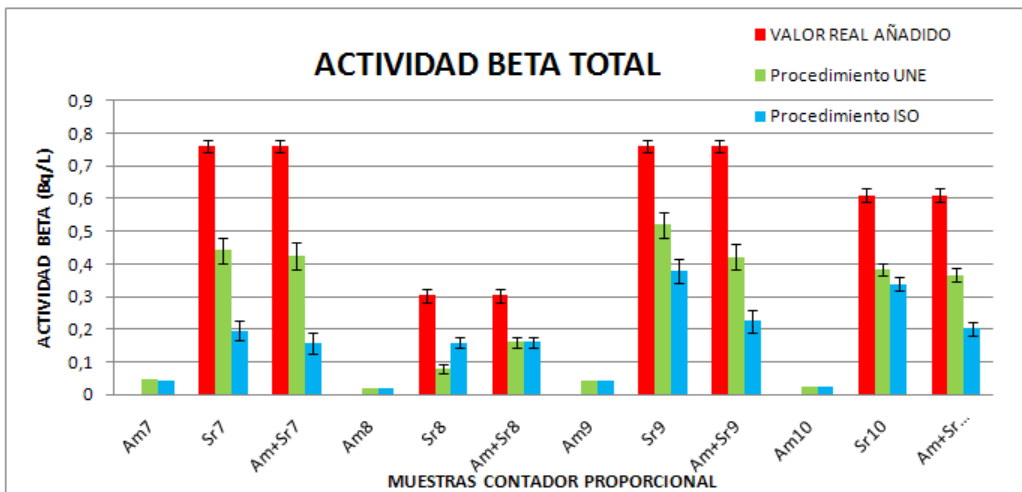


Figura 3. Comparación del índice de actividad beta total obtenido mediante contador proporcional.

III.2 Medidas con centelleo líquido

Se realizó una comparación de los índices de actividad medidos para muestras acidificadas y sin acidificar. En las Figuras 4 y 5 se muestran los resultados obtenidos. Se observa que en general existen pérdidas en el recuento de la actividad añadida a la muestra. En el índice alfa total los resultados para muestras con ácido son mayores, debido a que se producen menos pérdidas por autoabsorción de la muestra en las paredes del recipiente. Sin embargo, en beta total se observa que en las muestras con ácido los resultados obtenidos son incluso superiores a lo añadido, lo cual se debe a un gran problema de interferencia que no se consigue corregir con las curvas de calibración, provocado por efectos de reacción del ácido con la muestra o con el cóctel de centelleo. En las muestras sin ácido se obtienen mejores resultados.

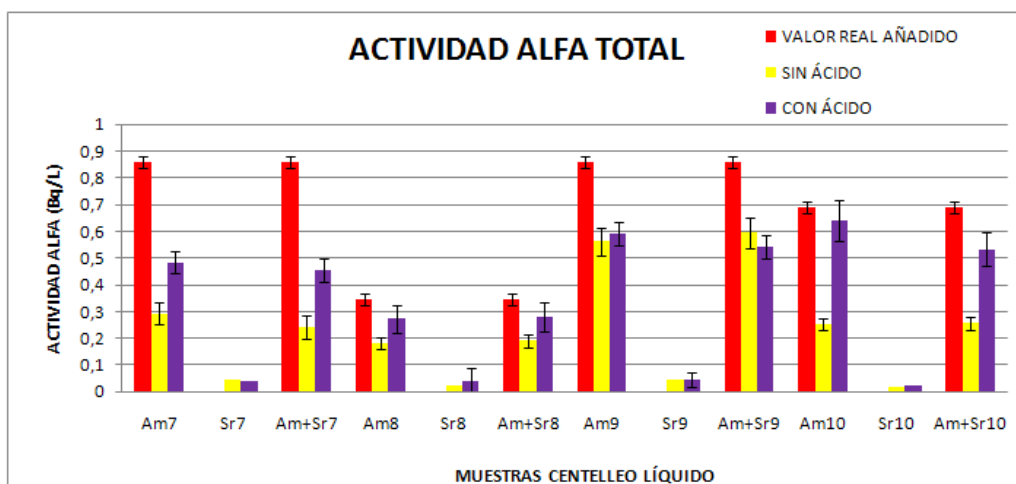


Figura 4. Comparación del índice de actividad alfa total obtenido mediante centelleo líquido.

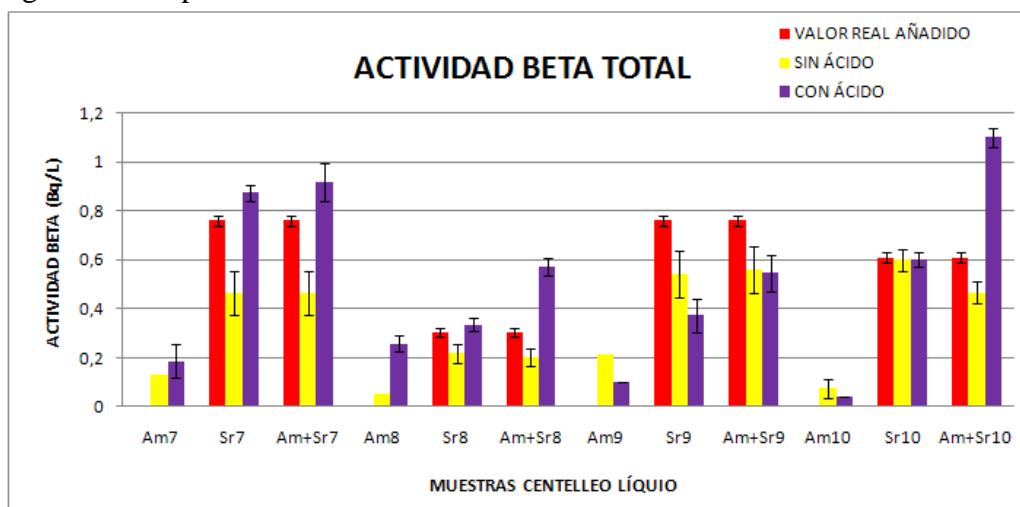


Figura 5. Comparación del índice de actividad beta total obtenido mediante centelleo líquido.

IV. Comparación de los procedimientos

En las Figuras 6 y 7 se muestran los resultados de los índices de actividad alfa total y beta total obtenidos por medidas en los diferentes equipos, considerando los procedimientos UNE en medidas de contador proporcional y muestras sin ácido en centelleo líquido. En general existen pérdidas en el recuento de la actividad añadida a la muestra. Para comprobar que estas pérdidas son genéricas, se ha realizado una comparación del índice de actividad alfa total con resultados obtenidos de actividad alfa tras diferentes procedimientos de separación química de los radionúclidos U, Ra, Th, Po y Pb, realizados en el laboratorio durante varios años en muestras procedentes del programa PVRAIN en la Haba (Don Benito). En la Figura 8 se muestra el resultado de esta comparación, donde se puede observar que en general, la actividad alfa obtenida en los procedimientos de determinación química de los radionúclidos es mayor que los obtenidos en el índice de actividad alfa total medido.

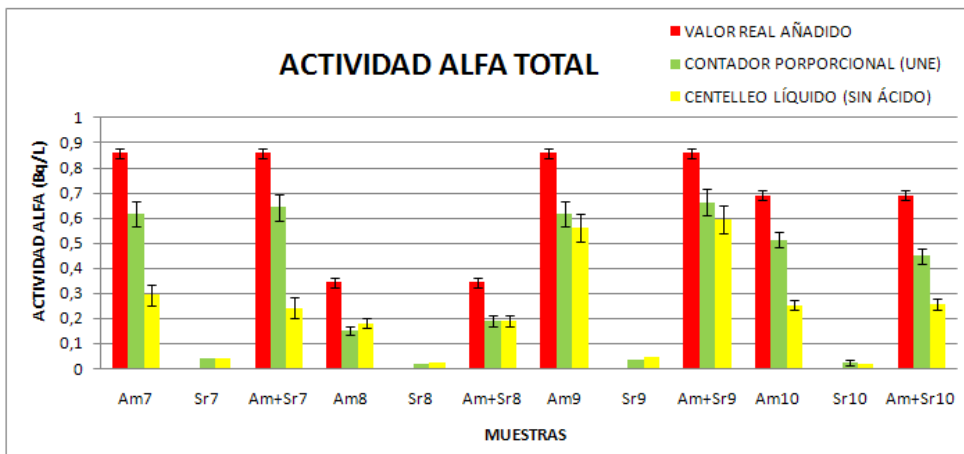


Figura 6. Comparación del índice de actividad alfa total obtenido mediante contador proporcional y mediante centelleo líquido.

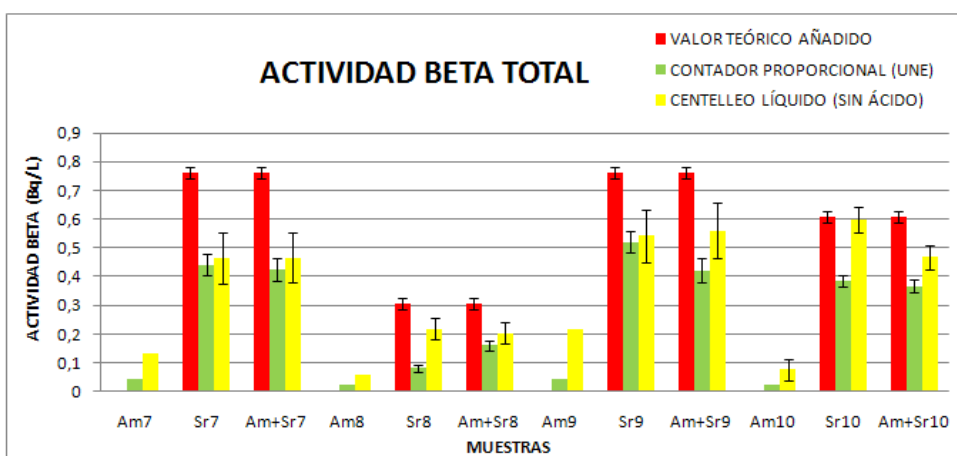


Figura 7. Comparación del índice de actividad beta total obtenido mediante contador proporcional y mediante centelleo líquido.

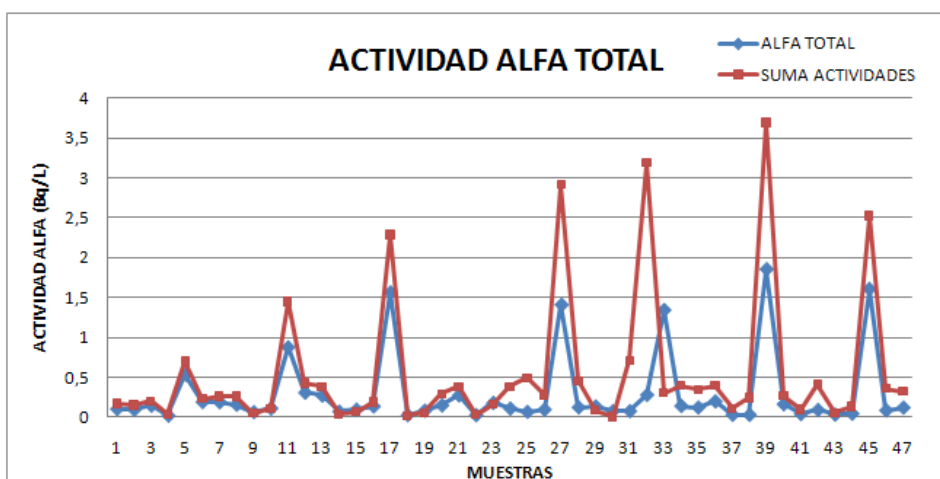


Figura 8. Comparación de las actividades obtenidas usando procesos de radioquímica y medidas mediante contador proporcional (índice de actividad alfa total).

V. Conclusiones

Existen grandes pérdidas en la determinación de la actividad en todos los procedimientos. Es necesario, por tanto, cuantificar y considerar estas pérdidas. En general, se puede considerar que

son debidas a varios factores, como el proceso de secado en la estufa, en el cual parte del trazador (o de la muestra) se puede evaporar, al proceso en sí de la propia preparación de muestra, en los cambios de recipiente que sufre, o al propio proceso experimental de preparación, que puede variar mucho de una muestra a otra, y de las propias características de las muestras. Estas pérdidas muestran la necesidad de cuestionar la determinación de los índices de actividad alfa y beta totales, manifestando la necesidad de seguir realizando estudios más detallados en la determinación de estos índices.

VI. Agradecimientos

Proyecto financiado por la Junta de Extremadura (Ref. PDT08A045).

Este trabajo ha sido realizado bajo la supervisión de Alejandro Martín Sánchez.

VII. Referencias

- [1] EU (1998). Directiva Europea 98/83/CE del Consejo de 3 de noviembre de 1998 relativa a la calidad de las aguas destinadas a consumo humano.
- [2] BOE (2003). Real Decreto 140/2003 de 7 de febrero, por el que se establecen los criterios sanitarios del agua de consumo humano. (BOE 45/2003, de 21 de febrero).
- [3] Norma UNE 73311-4 (2002). Determinación del índice de actividades beta total en aguas mediante contador proporcional. Asociación Española de Normalización y Certificación, Madrid.
- [4] Consejo de Seguridad Nuclear. Colección de informes técnicos 11.2004 (2004). Serie de Vigilancia Radiológica Ambiental. Procedimiento 1.5. Procedimiento para la determinación del índice de actividad beta total y beta resto en aguas mediante un contador proporcional.
- [5] Consejo de Seguridad Nuclear. Colección de informes técnicos 11.2005 (2005). Serie de Vigilancia Radiológica Ambiental. Procedimiento 1.9. Procedimiento para la determinación de los índices de actividad alfa total en muestras de agua. Método de coprecipitación y evaporación.
- [6] Norma ISO 9696 (2007). Water Quality – Measurement of Gross Alpha Activity in Non-Saline Water – tic Source Method. International Organization for Standardization, Genova.
- [7] Norma ISO 9697 (1992). Water Quality – Measurement of Gross Beta Activity in Non-Saline Water. International Organization for Standardization, Genova.
- [8] UNE 73350-3 (2003). Procedimiento para la determinación de la radiactividad ambiental. Asociación Española de Normalización y Certificación. Madrid.
- [9] J. A. Sánchez Cabeza, LLuis Pujol, Joan Merino, Luis León, Jaume Molero, Aleix Vidal-Quadras, W. R. Schell and P. I. Mitchell. (1992). Optimization and calibration of a low-background liquid scintillation counter for the simultaneous determination of alpha and Beta emitters in aqueous sample.

CAPÍTULO IV: INDICES ALFA TOTAL Y BETA TOTAL MEDIANTE CONTADOR PROPORCIONAL

4.1. Datos de la publicación

El artículo aquí indicado fue presentado en la *6th International Conference on Radionuclide Metrology Low-level Radioactivity Measurement Techniques*, celebradas en Jeju (Corea), en septiembre de 2012, y publicado posteriormente en la revista *Applied Radiation and Isotopes*. Datos de la publicación:

Título: Gross alpha and beta indices in water samples revisited.

Autor/es: A. B. Ruano Sánchez, A. Martín Sánchez, J. de la Torre Pérez.

Filiación: Departamento de Física. Universidad de Extremadura. Badajoz.

Referencia completa de la revista: Applied Radiation and Isotopes, 81 (2013), 136-139.

Factor de impacto: 1.172 en el año de publicación, incluida en el segundo cuartil (posición 14 de 35 revistas) dentro de la categoría “Nuclear Science & Technology”.

4.2. Informe del director

El director de tesis certifica que todos los datos aquí presentados acerca de esta publicación son el resultado del trabajo de investigación realizado. El doctorando tuvo una muy elevada participación en este artículo, realizó las tareas propias en el laboratorio de tratamiento y preparación de muestras, medida, obtención y análisis de los resultados, bajo el asesoramiento y la colaboración del resto de los autores. El doctorando también participó en la elaboración de las conclusiones y en la redacción del artículo.



Fdo. Dr. D. Alejandro Martín Sánchez

D. Julián de la Torre Pérez, coautor del artículo referenciado, afirma mediante este escrito que colaboró en el trabajo allí presentado, pero que éste forma parte íntegra de la Tesis Doctoral de D^a Ana Belén Ruano Sánchez, y que no va a ser utilizado como parte de su Tesis Doctoral.



Fdo. D. Julián de la Torre Pérez

4.3. Presentación temática de la publicación

Una vez demostrada la problemática existente en la determinación de los índices de actividad alfa total y beta total, se procedió al estudio detallado de la determinación de estos índices en muestras sólidas medidas mediante contador proporcional de flujo de gas. Uno de los factores más importantes que condicionan los resultados obtenidos era la calibración del método, proceso que consiste en determinar adecuadamente la eficiencia de recuento, teniendo en cuenta los factores que pueden modificarla. Esta eficiencia se define como la fracción de partículas emitidas por la muestra que se detecta por el equipo de medida, y se calcula a partir de la medida de muestras de actividad conocida. Al realizar una medida simultánea de contaje alfa y beta en el equipo, es importante tener en cuenta el efecto de la interferencia (“*Spillover*” o “*crosstalk*”) alfa, producido por la superposición de los impulsos generados por partículas alfa en la ventana beta y viceversa. El objetivo perseguido por una buena calibración, es determinar los valores óptimos de eficiencia e interferencia, considerando factores tales como el espesor de la muestra, o la energía de emisión de partículas del radionúclido utilizado en la construcción de las muestras estándar, pero para emisores alfa y beta separadamente.

Las muestras sólidas tienen un cierto espesor que puede provocar un efecto de autoabsorción. Debido a este efecto, las partículas emitidas por la muestra radiactiva son frenadas dentro de la propia muestra, perdiendo parte o la totalidad de su energía. Este fenómeno afecta tanto a partículas alfa como a partículas beta, siendo más acusado en el primer caso. Muchos autores han estudiado este efecto (Bonotto et. al., 2009; Fernández et al., 2013; Fernández and Jurado, 2014; Pujol y Suárez-Navarro, 2004; Semkow and Parekh, 2001; Semkow et al., 2004). Para corregir adecuadamente, y poder reportar así resultados fiables y exactos, se construyen las curvas de calibración alfa y beta. Para ello, se fabrican en el laboratorio muestras estándar con actividad conocida y con un espesor determinado, se miden en

el equipo, y se determina la variación de la eficiencia de recuento frente al espesor. Dos factores importantes que hay que considerar en la fabricación de las muestras estándar son: el tipo de sales que se ha de utilizar para conseguir los diferentes espesores, y la energía del radionúclido emisor alfa o beta.

En este trabajo, se han comparado los resultados experimentales obtenidos para las curvas de calibración de emisores alfa utilizando tres tipos de sales diferentes (NaNO_3 , Na_2CO_3 y Na_2SO_4), con el fin de estudiar las diferencias entre ellas y su mejor adecuación. Estos resultados mostraron que el nitrato sódico es la sal más recomendable, ya que reporta los valores más altos de eficiencia y además, éste es el medio en que se encuentran, generalmente, las muestras ambientales que desean medirse, porque suelen ser acidificadas con ácido nítrico en el proceso de preconcentración. También se ha podido observar que la fabricación de los patrones de calibración con sulfato sódico no es adecuada, ya que los valores obtenidos para la eficiencia son muy bajos y, en muchos casos, se producen muestras inhomogéneas. Por tanto, para el resto de los estudios realizados, se utilizó únicamente nitrato sódico para fabricar las muestras estándar.

Otro factor importante en la calibración es la elección del radionúclido emisor alfa o beta que se va a utilizar en la fabricación de las muestras estándar. Generalmente, se recomienda utilizar como emisor alfa el ^{241}Am , por tener una energía de emisión con valores intermedios, dentro de los posibles emisores alfa, y ^{90}Sr (en equilibrio con ^{90}Y) como emisor beta. Inicialmente, se consideraron en este trabajo diferentes emisores alfa: ^{226}Ra , ^{241}Am , ^{209}Po , ^{242}Pu y Uranio natural. El ^{226}Ra fue descartado, ya que su descendiente es el ^{222}Rn , que es gaseoso, y hay problemas para determinar la actividad real de la muestra. El Uranio natural también ha sido descartado debido a sus descendientes, algunos de los cuales son emisores beta, y generan un contaje adicional difícilmente cuantificable. Las curvas de ^{242}Pu fueron descartadas, ya que resulto muy difícil fabricar muestras homogéneas debido a la interacción

del trazador con las sales. En la comparación de las curvas de ^{241}Am y ^{209}Po , finalmente optamos por el ^{209}Po como emisor alfa más recomendado para la calibración, debido a que ofrece valores más bajos de interferencia. Como emisor beta, se recomienda mantener el $^{90}\text{S}/^{90}\text{Y}$, que es comúnmente el más usado y que reporta buenos resultados. Finalmente, se han comprobado los resultados propuestos en la determinación de los índices de actividad en muestras desconocidas procedentes de ejercicios de intercomparación entre laboratorios, confirmando que el uso de ^{209}Po reporta mejores resultados.

4.4. Publicación



ELSEVIER

Contents lists available at ScienceDirect

Applied Radiation and Isotopes

journal homepage: www.elsevier.com/locate/apradiso

Gross alpha and beta indices in water samples revisited



A.B. Ruano Sánchez, A. Martín Sánchez*, J. de la Torre Pérez

Department of Physics, University of Extremadura, 06006 Badajoz, Spain

HIGHLIGHTS

- Gross alpha and beta indices are measured with a gas-flow proportional counter.
- Sample thickness is important due to self-absorption or energy loss effects.
- Sodium carbonate, nitrate and sulphate were used for the attenuation curves.
- ^{226}Ra , Natural uranium, ^{241}Am , ^{209}Po , and ^{242}Pu were used for calibration.

ARTICLE INFO

Available online 21 March 2013

Keywords:

Gross alpha and beta indices

Water samples

Gas-flow proportional counter

ABSTRACT

Gross α and β indices for water samples are generally determined simultaneously when a gas-flow proportional counter is used. The thickness of the source and the α -particle energy are factors of great importance due to self-absorption or energy loss effects. Two variables have been studied: the use of different salts to produce standards with several thicknesses and the use of different radionuclides for the calibration process. Samples of known activity were prepared and measured for checking the procedures.

© 2013 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

In the countries of the European Community, following the Council Directive 83/EC (1998), the determination of the concentration of radioactivity in drinking water is compulsory. The parameters to be determined are total indicative dose and tritium concentration. An initial estimation of dose is quickly done from the measurement of the gross α and β indices. In Spain even indices for the maximum gross α and gross β parameters are provided by legislation, being the limits 0.1 Bq/L and 1 Bq/L, respectively. These indices must be thus accurately measured, but some problems have been observed depending on the criteria of calibration (Jobbágy et al., 2010; Jurado Vargas and Fernández Timón, 2005; Martín Sánchez et al., 2009; Montaña et al., 2012; Pujol and Suarez-Navarro, 2003).

Gross α and β indices are determined simultaneously from the same measurement with a gas-flow proportional counter, separating the corresponding pulses by either pulse height, or pulse shape, or both (Semkow and Parekh, 2001; Wink et al., 1993). The thickness of the sample is of great importance because thick samples could present important self-absorption or energy loss effects. Calibration with appropriate standards and corrections

with good attenuation curves are essential (Martín Sánchez et al., 2009; Pujol and Suarez-Navarro, 2003; Semkow and Parekh, 2001; Semkow et al., 2004). In this work, the procedure for calibration has been checked. Standards with known activity were prepared using several reagents and radionuclides.

2. Some considerations about α and β indices

The efficiency of α or β counting is determined by measuring separately standards with only a pure α emitter or with only a pure β emitter. The crossover is defined as the fraction of emissions registered as β particles but really due to α particles, and vice versa. The crossover is determined by measuring a pure α or a pure β radionuclide. Crossover due to β pulses which are counted as α particles is low and then is not considered (EPA, 1980).

Gross α and β indices were determined by

$$C_{\alpha} = \frac{cpm_{\alpha}}{60 V \varepsilon_{\alpha}}, \quad (1)$$

$$C_{\beta} = \frac{cpm_{\beta}}{60 V \varepsilon_{\beta}}, \quad (2)$$

where cpm_{α} and cpm_{β} are the rates for α and β counting (already corrected by background contributions), respectively, V is the volume of the sample, ε_{α} and ε_{β} are the α and β efficiencies, and γ is the crossover (α particles classified as β pulses). Counting

* Corresponding author. Tel.: +34 924 289 526; fax: +34 924 289 651.
E-mail address: ams@unex.es (A. Martín Sánchez).

efficiencies are valid only for a given sample density or mass thickness (expressed as mg/cm²). If these deviate, an additional correction describing the dependency of the efficiency from the sample density must be applied. Self-absorption or attenuation curves showing the behaviour of efficiency versus thickness of sources are necessary to correctly give the real activity of each sample. These dependencies must be experimentally determined and can be approximated by

$$\varepsilon_{\alpha} = \frac{A(1-e^{-Bx})}{Bx}, \quad (3)$$

$$\varepsilon_{\beta} = C + Dx, \quad (4)$$

where A , B , C , and D are constants determined by the fitting process, and x is the mass thickness of the sample in mg/cm² (Martín Sánchez et al., 2009).

The minimum detectable activity (MDA) for the α -particle determinations was calculated following the norm UNE 73311-4 (2002). The lowest the MDA is, more quantity of results can be accurately given through their values and corresponding uncertainties.

3. Materials and methods

The procedures followed to make the sources for measurement in this work are described by the EPA (1980)-approved Method 900.0 of analysis, and by the Spanish quality norm UNE 73311-4 (2002). Using these procedures, the general method for preparing sources for measurement was the following: an aliquot of water sample was evaporated to a small volume and transferred to an 18.6 cm² stainless steel counting disc, which was dried to constant weight (and so the mass thickness was determined). The density of the sample should be reduced as much as possible because the thickness correction becomes worse, the thicker the sample is. The disc was counted for α and β radioactivity in the gas-flow proportional counter MPC-9300 (Protean Instruments Corporation).

To search for the best substrate in the determination of the attenuation curves, three types of salts were used: sodium carbonate (Na₂CO₃), sodium nitrate (NaNO₃) and sodium sulphate (Na₂SO₄). These sources were prepared by adding small amounts of salt and a certain quantity of ²⁴¹Am standard [1.79 (±0.02) Bq or 14.2 (±0.5) Bq] to a few volume of deionized water on a standard disc, stirring to total dissolution. Total evaporation of discs content was performed to room temperature or under an infrared lamp, with frequent stirring homogenization. Sources without salt were also prepared. Sources presenting not homogeneous residue were discarded.

As the emission energy of the α particles influences the attenuation curve (Semkow et al., 2004), several radionuclides were used in the preparation of the standards for calibration. Although ²⁴¹Am is normally used for this purpose in α -particle counting, due to its intermediate energy emission and its long half-life, in this work, this and other radionuclides were used. Only ⁹⁰Sr/⁹⁰Y was used for calibration in β -particle counting (Martín Sánchez et al., 2009). Alpha and beta counting efficiencies and crossovers were calculated using all these samples. Uncertainties were estimated according to Table 1.

Attenuation curves with several salts and radionuclides were made and checked with sources prepared for two inter-laboratory exercises, with gross α activity ranging between 3.93 ± 0.08 and 8.5 ± 0.2 Bq/L, and gross β activity between 11.1 ± 0.03 and 30.7 ± 0.6 Bq/L. Other sources with known activity were also made following the same procedure already described. Standards of ²⁴¹Am, ²⁰⁹Po, ²⁴²Pu, uranium natural or ⁹⁰Sr were added to tap or deionized water to prepare sources with several thicknesses. The activity added ranged between 0.67 (±0.04) and 9.89

Table 1
Standard uncertainty budget for the measurements taken with the proportional counter.

Source	Assessment type	Standard uncertainty (%)	
		Efficiency/crossover	Activity
Counting (Poisson statistics)	A	1–6	1–6
Background	A	1–10	1–10
Activity of standard	B	1–6	–
Efficiency	A	–	5–14
Volume	B	–	5
Weight	B	0.05	0.05
Disc surface	B	0.05	0.05
Homogeneity of samples	B	5	5
Other	B	1	1
Combined uncertainty ($k=1$)		5–14	8–20

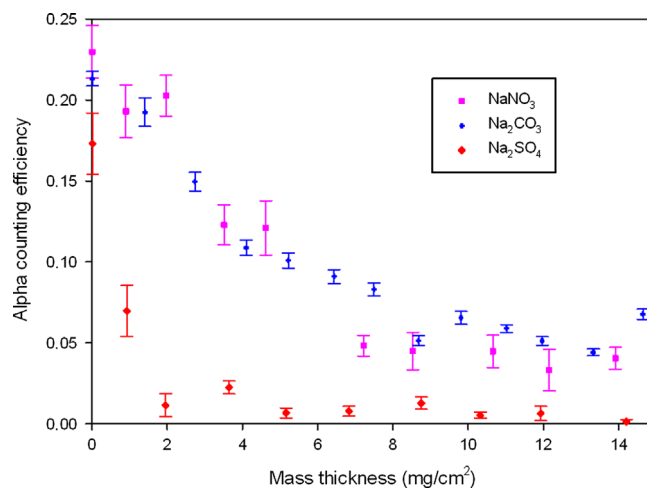


Fig. 1. Variation of α counting efficiency versus mass thickness for standards made with ²⁴¹Am and several salts.

(±0.62) Bq/L for α s and between 0 (no β activity added) and 5.92 (±0.10) Bq/L for β s. The thickness obtained for these samples were between 0.05 and 5.5 mg/cm². All the samples so prepared were measured in the proportional counter, and the activity was calculated (for comparison), taking into consideration the attenuation curves. Uncertainties were estimated following Table 1.

4. Results and discussion

Fig. 1 shows the results with the three salts used in this work. The results of α efficiency obtained with sodium nitrate or carbonate were similar to each other. However, degradation by breaking and losses of material was observed for the sodium carbonate sources sometime after the preparation, showing that this type of sources are unstable and its use must be avoided. Sources made with sodium sulphate gave the worst results. Moreover, this salt reacted with the acid of the solution containing the tracer (HCl or HNO₃) producing clusters in the discs surfaces and therefore non homogeneous deposits. Sources made with sodium sulphate were then discarded. In addition, sodium nitrate is favoured because generally nitric acid is added to the original samples for preservation and then, all the process follows in the same (nitrate) form. The use of sodium nitrate is then recommended and only this salt was considered in rest of the study.

Other factor influencing the calibration is the type of radionuclide used, its energy and main emissions. Although ²²⁶Ra was

initially considered for calibration, it was discarded because its progeny includes prompt β emitters and gaseous ^{222}Rn . This makes difficult the standardization conditions. For these reasons, ^{226}Ra is not recommended for calibration. Table 2 shows the counting efficiencies for the standards prepared without salt. Efficiencies measured gave similar and compatible values, showing that standards made from these radionuclides can be potentially used for the elaboration of attenuation curves.

In spite of the results quoted in Table 2, natural uranium cannot be used because the prompt daughters ^{234}Th and ^{234}Pa quickly ingrow, and this adds some β activity to the standard solution. Radiochemical separation of uranium followed with a quick measurement could be a solution, but this is very hard and time consuming. Then, the great value of the crossover and the practical difficulties indicate that the use of natural uranium for calibration must be avoided. In addition, sources prepared with natural uranium within sodium nitrate presented clustering problems and therefore inhomogeneous sources. Natural uranium was then discarded for calibration.

In the case of ^{242}Pu , effervescence effects were observed in the preparation of the sources, giving also problems of clustering and non-homogenization. Although this problem should be only a chemistry question, ^{242}Pu was not considered for calibration in the α - β determinations of this work.

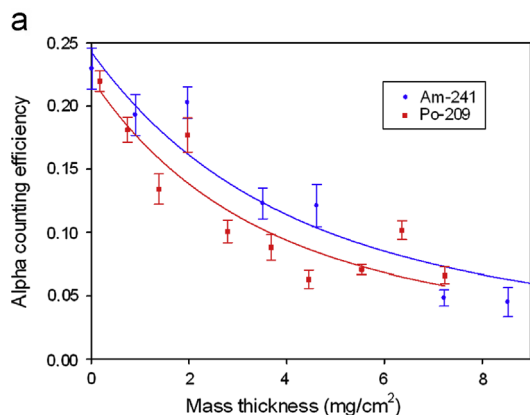
The recommendation of EPA (1980) is the use of ^{241}Am to make the standards for calibration and α attenuation curve because it is a pure α emitter with intermediate energy emissions and a long half-life (432 y). The same behaviour and characteristics are observed for the use of ^{209}Po (half-life 102 y). These two radionuclides, within sodium nitrate, were then used to make the attenuation curves.

Fig. 2 (a) shows the α attenuation curve made with ^{241}Am and ^{209}Po standards. Efficiency obtained with ^{241}Am is slightly higher than that with ^{209}Po . But some considerations must be taken into consideration. Emissions of α particles from ^{241}Am populate excited states of the daughter ^{237}Np , with a great probability of

Table 2

Alpha counting efficiency obtained for sources prepared without salt. Only the most important energy emission has been quoted for each radionuclide. Uncertainties are 1σ .

Radionuclide	Energy (keV)	Alpha counting efficiency
Am-241	5485.56	0.23 ± 0.02
Natural uranium	4198.3	0.17 ± 0.01
Po-209	4883	0.22 ± 0.02
Pu-242	4900.5	0.20 ± 0.02



later decay by internal conversion (Wiley-VCH, 1999). Electrons coming from this process are sometimes emitted in a time lower than the detector resolution time and they are registered as α particles with the energy corresponding to the addition of α -particle plus electron energy (coincidence summing). This effect is negligible for gross α counting because α -particles with whatever energy are registered. However electrons not coincident with α particles are registered as β emissions and then the crossover is enlarged in an inappropriate way. This effect is not present when ^{209}Po is used for the fabrication of standards. Really, the crossover obtained with ^{241}Am was $25 (\pm 1\%)$, whereas with ^{209}Po was $3 (\pm 1\%)$. Fig. 2(b) shows the β attenuation curve obtained with the $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ standard for the sake of completeness. The crossover of $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ on the α -activity determination was only $2.3 (\pm 0.3\%)$ so, no consideration of this value for the determination of the gross α activity is justified.

Finally, some sources were prepared from samples with known activity coming from two inter-laboratory exercises and from other samples made in our laboratory measured with the gas-flow proportional counter. Gross α and β indices were determined using Eqs. (1) and (2). Fig. 3 shows the results. Although both radionuclides gave similar results, when ^{209}Po is used for the attenuation curves the results for the α activity are slightly better. The use of ^{209}Po for calibration can also be perfectly recommended. Finally, to make a complete comparison, the value for MDA was calculated in each case. MDA value is in general lower with ^{209}Po , due to the light differences found in the efficiency values. In the analysed sample, the MDA varied between 0.26 and 0.02 Bq/L when ^{241}Am was used, and between 0.07 and 0.02 Bq/L when ^{209}Po was used.

5. Summary and conclusions

A revision of procedures used for the determination of gross α and β indices has been undertaken. Generally, the gross α and gross β indices are determined simultaneously from the measurement with a gas-flow proportional counter. Two factors were studied affecting the calibration process: the use of different types of salt (sodium carbonate, nitrate or sulphate) to produce standards with several thicknesses, and the use of several radionuclides for the calibrations (with different energies of the emitted α particles).

An important conclusion is the recommendation to perform the attenuation curve using sources made with sodium nitrate because the discs were more stable and homogeneous and in general the final residue was similar to that produced by water

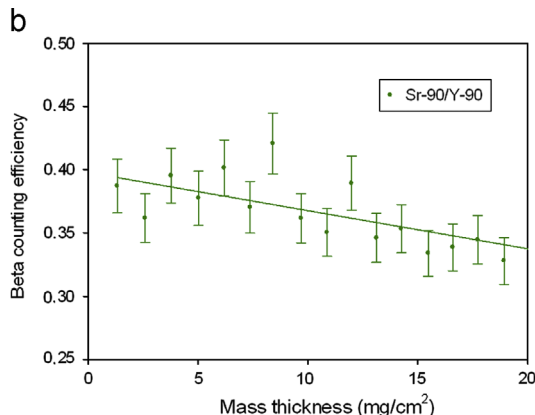


Fig. 2. (a) Alpha attenuation curve with ^{209}Po or ^{241}Am standards; experimental data were fitted with Eq. (3) giving $A=0.22 \pm 0.02$, $B=0.52 \pm 0.01$ for ^{209}Po , and $A=0.24 \pm 0.02$, $B=0.44 \pm 0.07$ for ^{241}Am . (b) Beta attenuation curve made with $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ standard; the best fit using Eq. (4) gave $C=0.40 \pm 0.01$ and $D=-0.0030 \pm 0.0005$.

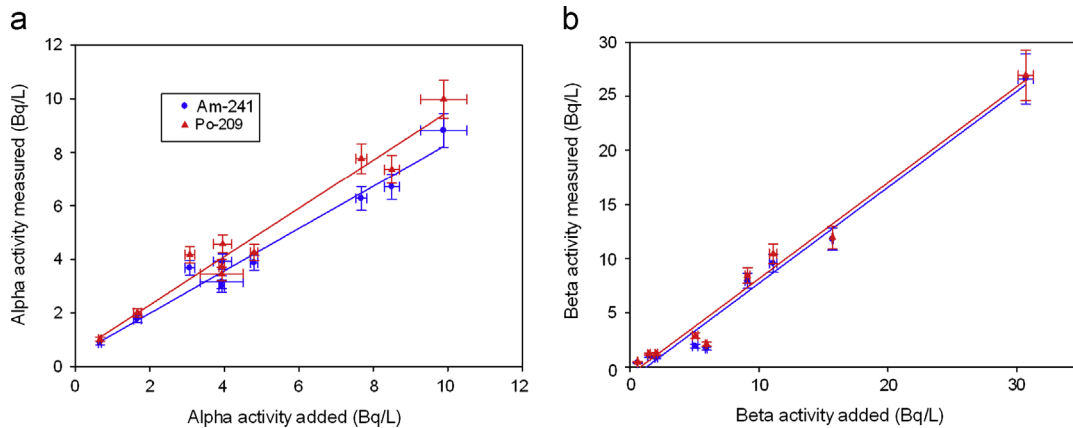


Fig. 3. (a) Gross α indices determined for samples of known activity when ^{209}Po or ^{241}Am were used for the α attenuation curve calculations. (b) Gross β indices determined for the same samples using $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ standards for calibration; crossover corrections were calculated using ^{209}Po (triangles, red line) or ^{241}Am (circles, blue line) standards. (For interpretation of the references to colour in this figure, the reader is referred to the web version of this article.)

samples with unknown activity. Another recommendation is the use of ^{209}Po as a radionuclide to make the standards for calibration, because although efficiency is similar than that for the standards made with ^{241}Am , the crossover is noticeably lower. This induces lower values in the uncertainty propagation. Values for MDA were also more favourable using ^{209}Po instead of ^{241}Am . The results checking with unknown samples were good.

Acknowledgements

Work partially financed by the Government of Extremadura (GR10160).

References

- Council Directive 83/EC, 1998. On the Quality of Water Intended for Human Consumption. O.J.L 300, 32–54.
- EPA, 1980. Method 900.0: Gross α and Gross β radioactivity in Drinking Waters. US Environmental Protection Agency, Washington.
- Jobbágy, V., Wätjen, U., Meresova, J., 2010. Current status of gross α/β activity analysis in water samples: a short overview of methods. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 286, 396–399.

- Jurado Vargas, M., Fernández Timón, A., 2005. Dependence of self-absorption on thickness for thin and thick α -particle sources of UO_2 . *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A* 548, 432–438.
- Martín Sánchez, A., Sáenz García, G., Jurado Vargas, M., 2009. Study of self-absorption for the determination of gross α and β activities in water and soil samples. *Appl. Radiat. Isot.* 67, 817–820.
- Montaña, M., Camacho, A., Vallés, I., Serrano, I., 2012. Experimental analysis of the mass efficiency curve for gross α activity and morphological study of the residue obtained by the co-precipitation method. *Appl. Radiat. Isot.* 70, 1541–1548.
- Pujol, L., Suarez-Navarro, J.A., 2003. Self-absorption correction for β radioactivity measurements in water samples. *Appl. Radiat. Isot.* 60, 693–702.
- Semkow, T.M., Parekh, P.P., 2001. Principles of gross α and β radioactivity detection in water. *Health Phys.* 81, 567–574.
- Semkow, T.M., Bari, A., Parekh, P.P., Haines, D.K., Gao, H., Bolden, A.N., Dahms, K.S., Scarpitta, S.C., Thern, R.E., Velazquez, S., 2004. Experimental investigation of mass efficiency curve for α radioactivity counting using a gas-proportional detector. *Appl. Radiat. Isot.* 60, 879–886.
- UNE 73311-4, 2002. Determinación del índice de actividad β total en aguas mediante un contador proporcional. AENOR, Madrid.
- Wiley-VHC, 1999. LBLN Isotopes Project—LUNDS Universitet. WWW Table of Radioactive Isotopes.
- Wink, R., Anselmann, P., Dörflinger, D., Hampel, W., Heusser, G., Kirsten, T., Mögel, P., Pernicka, E., Plaga, R., Schlosser, C., 1993. The miniaturized proportional counter HD-2(Fe)/(Si) for the GALLEX solar neutrino experiment. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A* 239, 541–550.

CAPÍTULO V: INDICES ALFA TOTAL Y BETA TOTAL MEDIANTE CENTELLEO LÍQUIDO

5.1. Datos de la publicación

El artículo aquí indicado fue presentado en las *6th International Conference on Radionuclide Metrology Low-level Radioactivity Measurement Techniques*, celebradas en Jeju (Corea), en septiembre de 2012 y publicado posteriormente en la revista *Applied Radiation and Isotopes*. Datos concretos de la publicación:

Título: On the use of different scintillation cocktails for determining gross alpha and beta activities in water samples.

Autor/es: A. B. Ruano Sánchez, A. Martín Sánchez, J. de la Torre Pérez.

Filiación: Departamento de Física. Universidad de Extremadura. Badajoz.

Referencia completa de la revista: Applied Radiation and Isotopes, 81 (2013), 175-178.

Factor de impacto: 1.172 en el año de publicación, incluida en el segundo cuartil (posición 14 de 35 revistas) dentro de la categoría “Nuclear Science & Technology”.

5.2. Informe del director

El director de tesis certifica que todos los datos aquí presentados acerca de esta publicación son el resultado del trabajo de investigación realizado. El doctorando tuvo una muy elevada participación en este artículo, realizó las tareas propias en el laboratorio de tratamiento y preparación de muestras, medida, obtención y análisis de los resultados, bajo el asesoramiento y la colaboración del resto de los autores. El doctorando también participó en la elaboración de las conclusiones y en la redacción del artículo.



Fdo. Dr. D. Alejandro Martín Sánchez

D. Julián de la Torre Pérez, coautor del artículo referenciado, afirma mediante este escrito que colaboró en el trabajo allí presentado, pero que éste forma parte íntegra de la Tesis Doctoral de D^a Ana Belén Ruano Sánchez, y que no va a ser utilizado como parte de su Tesis Doctoral.



Fdo. D. Julián de la Torre Pérez

5.3. Presentación temática de la publicación

Una de las técnicas comúnmente utilizada en la determinación de los índices de actividad alfa total y beta total es la de centelleo líquido (aun cuando está menos extendida que la medida mediante contador proporcional). En este trabajo se han estudiado diferentes factores que pueden influir en la determinación de los índices por esta técnica. La preparación de la muestra está descrita en algunas normas tales como la UNE 73350-3 (2003). En un vial de polietileno de 20 mL se añadieron una determinada cantidad de muestra, previamente pre-concentrada para obtener unos límites de detección adecuados, y una cierta cantidad de líquido de centello. La muestra fue mezclada vigorosamente, y si permanecía homogénea, se procedía directamente a su medida en el equipo. Para la correcta determinación de los índices es imprescindible, lógicamente, una adecuada calibración. Varios autores han desarrollado protocolos para este tipo de medidas (Kleinschmidt, 2004; Sánchez-Cabeza et al., 1992; Wong et al., 2005).

El primer dilema surge en la elección del cóctel del líquido de centelleo. En el mercado existe una gran variedad de centelladores disponibles para el usuario (Rodríguez-Barquero and Grau Carles, 1998; Rodríguez-Barquero and Los Arcos, 2010; Verrezen et al., 2008). El cóctel de centelleo es una disolución formada por uno o más solutos centelladores en un disolvente orgánico. Esta disolución debe contener una concentración mínima de moléculas que absorban luz (oxígeno, cloruros, cetonas, etc.) y un contenido alto de sustancias que emitan y transmitan luz, para obtener así una respuesta luminosa óptima. Generalmente están formados por un disolvente, un soluto primario y un soluto secundario (Galán et al., 2004). En ocasiones se añade algún otro componente, tal como detergente, alcohol o dioxano, para que el cóctel pueda aceptar fase acuosa y así formar mezclas homogéneas.

Su componente principal y mayoritario es el disolvente, el cual interacciona de modo directo con la partícula ionizante. Es el encargado de transferir la energía de la radiación ionizante al soluto. El cóctel también lleva un soluto

primario, encargado de emitir los destellos luminosos que serán recogidos por los fotomultiplicadores. Por tanto, la cantidad de luz producida, para una energía determinada, depende del soluto y de su concentración. Existe una cantidad óptima de soluto para cada cóctel, en la que se alcanza la máxima efectividad, y por encima de la cual, se produce un proceso de auto-extinción de la intensidad luminosa. En general, los solutos suelen estar constituidos por compuestos orgánicos fluorescentes. Además, en ocasiones, se añade un segundo soluto para producir la emisión fluorescente en la longitud de onda más eficiente. La transferencia de energía del disolvente al soluto primario es poco probable. Cada cóctel tiene sus propias características, en función de su composición y modo de empleo. En este trabajo hemos comparado tres cócteles comerciales con otro creado directamente en el laboratorio:

- *Ultima Gold AB* de la casa *Packard*, el cual, según indica el fabricante, es el primer cóctel de centelleo en el mundo diseñado para la discriminación α/β en LSC. Este cóctel se basa en una formulación única, con un solvente de alto punto de inflamación, que proporciona las características adecuadas para un pulso lento de decrecimiento y una correcta discriminación de pulsos α/β . Utiliza como solvente principal el DIPN (diisopropil naftaleno). Entre sus principales características destaca que tiene una excelente discriminación de pulsos, está indicado para minerales fuertemente ácidos, tiene una alta resistencia al *quenching* (o extinción) de la muestra, tiene una alta capacidad de muestra y es biodegradable. Este cóctel puede ser diluido con *Ultima Gold F* (UGF) para incrementar la energía de resolución y la eficiencia de contaje, y para reducir las interferencias (Packard, 1996).
- *Optiphase Hisafe 3* de la casa *Wallac*. Es un cóctel de centelleo capaz de manejar una amplia gama de solutos, por lo que es ideal para una amplia variedad de aplicaciones de centelleo. Posee buen rendimiento de combinación, contando con un muy alto nivel de aceptabilidad de las muestras, en particular para los solutos de alta fuerza iónica. El

solvente principal usado en el cóctel también es DIPN (diisopropil naftaleno), (Packard, 1996).

- *Instal-Gel Plus* de *Packard*. Es un cóctel utilizado para una amplia variedad de aplicaciones. Es excelente en la incorporación de agua, en muestras acuosas solubles, y en muestras orgánicas solubles. Simplemente mezclando la muestra con *Insta-Gel Plus* se obtiene una mezcla homogénea lista para el contaje. Utiliza pseudocumeno (1,2,4-trimetilbenzeno) como solvente principal. Entre sus principales características hay que destacar que es un cóctel multiusos, válido para muestras acuosas y no acuosas, capaz de aguantar mezclas con hasta el 50% de agua, capaz de realizar contajes de sales y con sólidos suspendidos, o polvo en la fase gel, todo ello con una alta eficiencia y bajos valores de fondo. Este cóctel puede estar junto con la muestra formando una sola fase, dos fases o en forma de gel. (Packard, 1996).
- Cóctel creado en el laboratorio, con tolueno como solvente principal. Para su fabricación se mezclan 100 mL de tolueno con 0.75 g de PPO, añadiéndolo de forma lenta y en constante movimiento. Del mismo modo, se añaden 15 mg de POPOP. Se deja la muestra agitando en la oscuridad durante al menos dos horas. Posteriormente se añaden 50 mL de Tritón-X-100 y se deja reposar. Se puede preparar diferentes volúmenes de muestra, manteniendo las proporciones de cada componente. Este cóctel presenta la ventaja de ser más económico que el resto, ofrecido por las casas comerciales.

Es conveniente elegir la proporción de cóctel-muestra más adecuada para cada cóctel. Para ello se probaron diferentes proporciones y se eligió la mejor en cada caso, todo ello teniendo en cuenta los valores de fondo, eficiencia, interferencia y factor de mérito.

Previo a la medida de cualquier muestra, es necesario determinar las condiciones óptimas en la que se ha de realizar la determinación. El equipo utilizado permite la medida simultánea de partículas alfa y beta, las cuales son

clasificadas en función de un discriminador, llamado PSA (*Pulse Shape Analyzer*). La elección del valor óptimo de PSA es imprescindible para obtener los mejores resultados. Sus valores deben ser determinados para cada cóctel y para cada proporción diferente de cóctel-muestra que se utilice. Su valor se ha determinado a partir del mínimo de interferencia total, siguiendo lo descrito por Sánchez-Cabeza et al. (1992).

Una vez establecido el protocolo de preparación y medida de muestras con los diferentes cócteles, se procedió al estudio de otros factores que afectan a la medida. Uno de ellos fue la influencia del pH de la muestra. Debido al interés de conseguir valores de actividad mínima detectable (MDA) lo más bajos posibles, es necesaria la pre-concentración de muestras y su previa acidificación. Además, en ocasiones, las muestras son almacenadas antes de su preparación, siendo aciduladas en el momento del muestreo. Este contenido de ácido varía el pH de la muestra inicial, y esto puede afectar al cóctel de centelleo. Se ha realizado un estudio de la variación de la extinción de la muestra, medida a través del valor de SQP(E), en función del pH de la misma, para estudiar si este cambio afecta a los resultados. Algunos cócteles presentaron variaciones significativas, mientras que otros, como los resultados obtenidos con el *Optiphase Hisafe 3* no se vieron afectados por los cambios del pH.

El último factor estudiado, y uno de los más importantes para la calibración, es la elección del radionúclido emisor alfa más adecuado, y las variaciones de la eficiencia, para muestras con diferente grado de extinción (Sánchez-Cabeza et al., 1992; Zapata-García et al., 2012). Para ello, se han probado diferentes radionúclidos: ^{226}Ra , que finalmente fue descartado debido a la dificultad de calibrar con la presencia de su descendiente el ^{222}Rn que es gaseoso, ^{241}Am , ^{209}Po , ^{242}Pu y Uranio natural. Éste último también fue finalmente descartado por tener hijos emisores beta y presentar además valores muy elevados de interferencias. Los diferentes grados de extinción se

consiguieron añadiendo un agente extintor, CCl_4 en pequeñas cantidades a los viales.

El principal logro obtenido en este trabajo fue mostrar la variabilidad de resultados que se pueden obtener en función del radionúclido utilizado para la calibración, el cóctel de centelleo utilizado y la composición química de la muestra desconocida que se trate de analizar. Esto no implica que el método no sea válido, sino que es necesario un conocimiento detallado del procedimiento utilizado en la determinación, ya que los resultados van a variar considerablemente de un caso a otro, produciendo en muchos casos una sobreestimación o subestimación del valor real de actividad de la muestra.

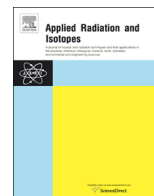
5.4. Publicación



ELSEVIER

Contents lists available at ScienceDirect

Applied Radiation and Isotopes

journal homepage: www.elsevier.com/locate/apradiso

On the use of different scintillation cocktails for determining gross alpha and beta activities in water samples



A.B. Ruano Sánchez, A. Martín Sánchez*, J. de la Torre Pérez

Department of Physics, University of Extremadura, 06006 Badajoz, Spain

HIGHLIGHTS

- Gross alpha and beta indices are jointly measured by liquid scintillation.
- Four different scintillation cocktails were used: UGAB, HS3, IG and LC.
- ^{226}Ra , natural uranium, ^{241}Am , ^{209}Po , and ^{242}Pu were used for calibration.
- Quenching corrections must be considered for each cocktail.
- The choice of the standard and cocktail influences the results.

ARTICLE INFO

Available online 21 March 2013

Keywords:

Gross alpha and beta indices
Water samples
Scintillation cocktails

ABSTRACT

Gross alpha and beta indices for water samples are generally measured in environmental radioactivity laboratories. Liquid scintillation spectrometers can be used to determine these indices but different factors could affect the measurements. Several scintillation cocktails and different radionuclides have been used for calibration. Quenching effects must be considered for each cocktail because the results can be different depending of the calibration and cocktail used.

© 2013 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

In the laboratories measuring environmental radioactivity, analyses of gross alpha and beta activities in drinking water samples are routinely performed. The limits safely acceptable in water for the human consumption are defined in the [European Council Directive 83/CE \(1998\)](#). From the point of view of the radioactive content, determinations of total indicative doses (which can be quickly estimated from the gross alpha and beta indices), and tritium concentration are compulsory for drinking waters. The upper values for these quantities are 0.1 mSv/year for total indicative dose, and 100 Bq/L for tritium concentration. Total indicative dose is lower than the limit value if gross alpha and beta indices are lower than 0.1 Bq/L and 1 Bq/L, respectively ([WHO, 2004](#)). Gross alpha and beta indices are generally measured with gas-flow proportional counters, although some methods using liquid scintillation have been described ([Bakir and Bem, 1996](#); [Kleinschmidt, 2004](#); [Pates et al., 1996](#); [Wong et al., 2005](#)).

Monitoring of a large number of samples must be undertaken in many laboratories. In this way, very quick procedures for source preparation and measurement must be used in order to determine

the radioactive concentration of the samples. Tritium is normally determined by liquid scintillation and then the aim of this work was the use of the same equipment for monitoring a great number of samples, in the lowest time possible, with the minimum number of devices. The goal of this work has been then to perform a study of the liquid scintillation technique applied to the determination of the alpha and beta indices in water samples.

2. Materials and procedures

A wide variety of scintillation cocktails are available for the determination of the alpha and beta indices ([Rodríguez-Barquero and Los Arcos, 2010](#); [Verrenzen et al., 2008](#)) following the indications of their respective manufacturers. In this study, four cocktails were used: Ultima Gold AB (UGAB) from Packard, with DIPN (di-isopropyl-naphthalene) as a primary solvent, was indicated as the first scintillation cocktail designed for discrimination of α/β pulses, Optiphase HiSafe 3 (HS3) from Wallac, also with DIPN as a primary solvent, was designed to work with a wide range of solutes, Insta-Gel Plus (IG), with pseudocumene (1,2,4-trimethylbenzene) as a primary solvent, was made for a wide variety of applications, and finally, an all-purpose homemade “laboratory cocktail” (LC), based on toluene with PPO (2,5-diphenyloxazole),

* Corresponding author. Tel.: +34 924 289 526; fax: +34 924 289 651.
E-mail address: ams@unex.es (A. Martín Sánchez).

dimethyl POPOP (1,4-bis-2(4-methyl-5-phenyloxazole) benzene) and Triton X-100 (octylphenoxy polyethoxy ethanol).

Sources for measurement were prepared by addition of a certain quantity of scintillation cocktail and an aliquot of the sample to 20 mL polyethylene vials. The vials were closed and vigorously shaken. Then the sample was allowed to stabilize. Some samples presented a separation in two phases, and they were discarded. Only homogeneous sources were measured. Standard sources were prepared by adding the scintillation cocktail and deionized water previously spiked with a known activity of a given radionuclide to the vials.

All the vials were measured with the ultra-low level background liquid scintillation spectrometer *Quantulus 1220™*. Several factors influencing the preparation of sources for the measurement have been systematically studied in this work: the best value for the alpha-beta discriminator (called Pulse Shape Analyzer or PSA in the *Quantulus 1220™*), the best cocktail-sample ratio, the influence of pH, the more appropriate radionuclide for the preparation of standards for calibration, counting efficiencies and interferences (alpha counts registered as beta pulses and vice versa) and quenching effects. Quenching of samples was determined with a ^{226}Ra external source (370 kBq) quantifying the External Spectral Quench Parameter SQP(E), which is calculated measuring the Compton attenuation suffered by electrons passing through each sample.

Standard sources were prepared with deionized water spiked with ^{241}Am [(1.79 ± 0.02) Bq] as alpha emitter or $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ (2.98 ± 0.03 Bq) as beta emitter. Both tracers came from standard solutions provided by the Spanish primary laboratory *Centro de Investigaciones Energéticas, MedioAmbientales y Tecnológicas* (CIEMAT). Vials with several cocktail-sample ratios (8–12, 10–0, 12–8, and 14–6 mL) were prepared and measured varying the PSA. The best value for PSA was that obtaining the minimum value for the total interference, following the procedure described by [Sanchez-Cabeza et al. \(1993\)](#). When the optimal PSA was determined, the best cocktail-sample ratio was studied for each cocktail as that giving the maximum value for the factor of merit.

$$FM = (\epsilon_{\alpha}^2/F_{\alpha}) + (\epsilon_{\beta}^2/F_{\beta}),$$

where ϵ is the (alpha or beta) counting efficiency, and F is the counting rate of a blank source (prepared only with cocktail and deionized water in the same ratio).

To study if the pH value of the sources was inducing some quenching effects, vials with known activity were prepared by adding some quantity of ^{241}Am standard solution to deionized water. These sources were carried out to several pH values (1, 3, 5, 7, and 9), by addition of nitric acid or ammonium.

A good calibration method is essential for the simultaneous determination of gross alpha and beta indices. Generally, ^{241}Am is used as an alpha-particle emitter, and $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ as the beta-particle emitter. In this work, taking into consideration that the activity concentration of natural radionuclides will be measured, other alpha particle emitters with different emission energies were studied: ^{226}Ra , natural uranium, ^{209}Po , ^{242}Pu , and also ^{241}Am for checking. Beta efficiency was always determined with $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$, because beta efficiency is practically independent with energy.

Counting efficiency depends on quenching. Corrections by this effect must be then applied. Standard vials were prepared by adding different quantities of CCl_4 to build the quenching correction curves. These corrections were applied for the determination of alpha and beta activities in the samples.

3. Results and discussion

The best value for PSA was found from the minimum value of total interference ([Sanchez-Cabeza et al., 1993](#)) for each cocktail

and each cocktail-sample ratio. Uncertainties were estimated following [Table 1](#), and final results are given in [Table 2](#). When the best PSA was determined, factors of merit were calculated and the maximum value gave the best cocktail-sample ratio. These values have been also included in [Table 2](#). The HS3 or UGAB cocktails presented the highest value for FM, jointly with the

Table 1

Standard uncertainty budget for the efficiency and the interference obtained in the measurements by liquid scintillation.

Source	Assessment type	Standard uncertainty (%)
Counting (Poisson statistics)	A	1–5
Background	A	1–20
Activity of standard	B	1–5
Quenching	A	1
Volume	B	1
Other	B	2
Combined uncertainty ($k=1$)		3–22

Table 2

The best values for the cocktail-sample volume ratio and PSA (alpha-beta discriminator) determined for each scintillation cocktail. Factors of merit (FM) are indicated for these measurement conditions. Beta counting efficiency and interference are not depending on quenching effects and they are given in the last two columns.

Cocktail	Cocktail volume (mL)	Sample volume (mL)	PSA	FM	Beta efficiency	Beta interference
UGAB	10	10	115	6.5	0.99 ± 0.03	< 0.02
HS3	14	6	110	7.6	1.03 ± 0.03	< 0.07
IG	12	8	40	0.8	0.73 ± 0.03	0.33 ± 0.03
LC	14	6	60	1.0	0.83 ± 0.04	0.28 ± 0.06

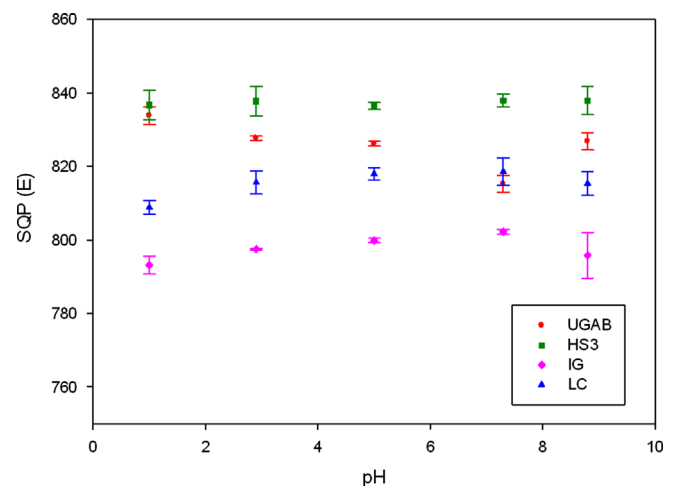


Fig. 1. Quenching versus pH for sources prepared with several scintillation cocktails.

Table 3

The alpha-particle counting efficiency measured for each scintillation cocktail in sources prepared with several standard nuclides. Numbers into parenthesis following the name indicate the value of SQP(E) considered for each cocktail.

Nuclides	UGAB (820)	HS3 (840)	IG (810)	LC (820)
Am-241	0.76 ± 0.04	0.85 ± 0.05	0.91 ± 0.05	0.87 ± 0.05
Natural uranium	0.31 ± 0.02	0.50 ± 0.03	0.92 ± 0.05	0.70 ± 0.04
Po-209	0.37 ± 0.02	0.80 ± 0.04	0.88 ± 0.04	0.73 ± 0.04
Pu-242	0.40 ± 0.02	0.80 ± 0.04	0.89 ± 0.05	0.73 ± 0.04

highest values for PSA. In rest of the study, the sources were prepared with the cocktail-sample ratio, and measured with the PSA values indicated in Table 2 for each cocktail.

The results of the variation of quenching (SQP(E) values) with pH are shown in Fig. 1. The UGAB cocktail presented variable results and even degradation of the source were observed in some

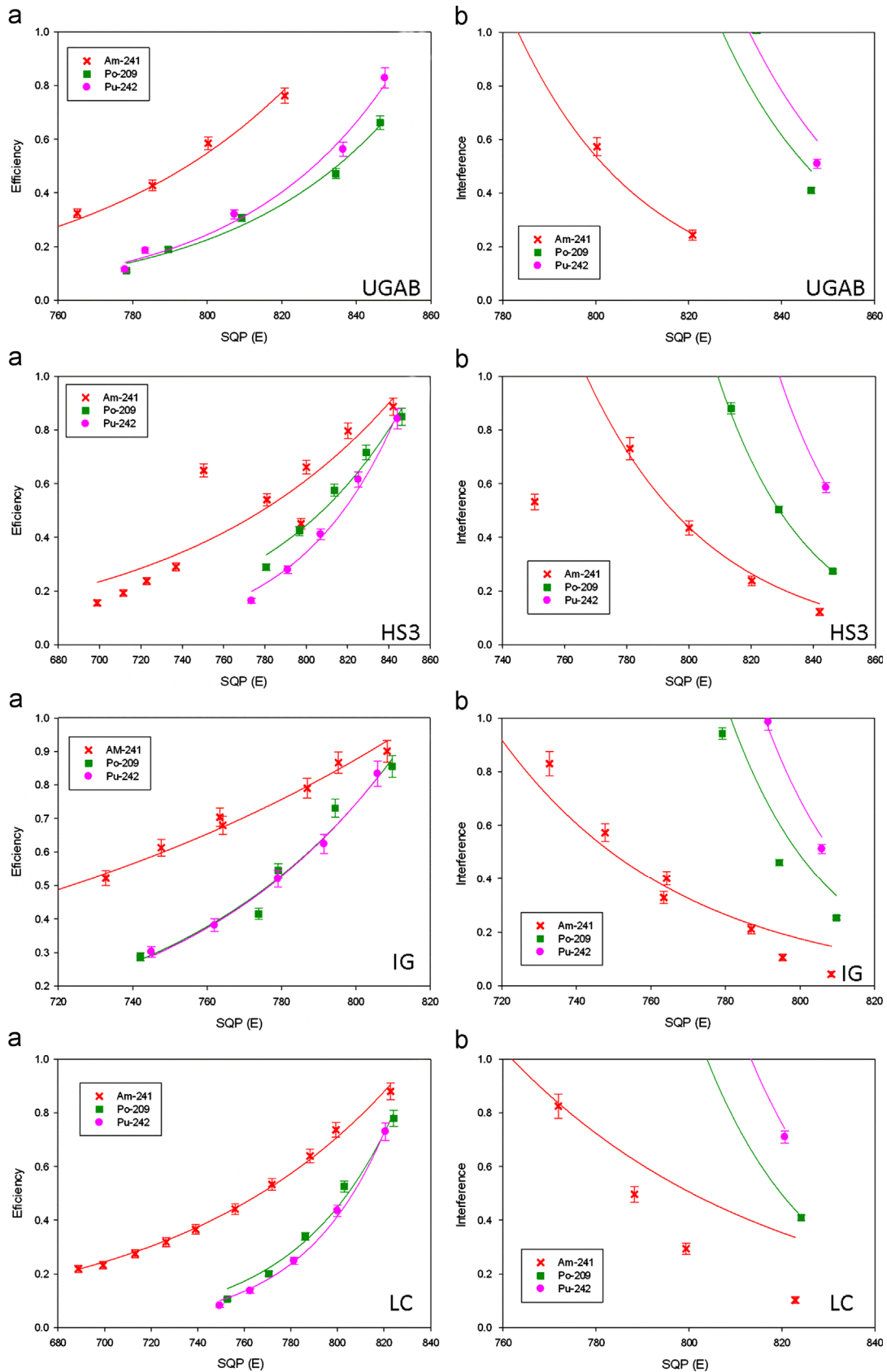


Fig. 2. Curves of variation for the alpha counting efficiency (a) and alpha interferences (b) versus quenching for each scintillation cocktail used.

cases. Interaction with acid (generally used for the preservation of sample) seems to be the cause of this. When IG or LC was used, slight variations of quenching were observed with pH changes. The IG and LC cocktails were the scintillators showing the greatest quenching (the lowest SQP(E) values). The HS3 cocktail did not present changes in quenching with pH variations.

Several alpha-particle emitting radionuclides were used to study possible changes of calibration with emission energies. Although ^{226}Ra was initially considered for calibration, it was discarded because its progeny includes prompt beta emitters and gaseous ^{222}Rn . This makes difficult the standardization conditions. For these reasons, ^{226}Ra is not recommended for calibration.

Sources made with natural uranium presented elevated values of interference. This is due to the ingrowing prompt daughters ^{234}Th and ^{234}Pa in the sample, and this adds some beta activity to the standard solution. This could influence the results because gross alpha and beta must be jointly determined. Then the great value of the interference indicated that the use of natural uranium for calibration must be avoided.

Table 3 shows the results obtained for the alpha-particle detection efficiency versus for the scintillation cocktails when several radionuclides (with different emission energies) were used for the preparation of standards. Here natural uranium has also been included for completeness in spite of this standard was not used, as explained above. All the vials presented the same (and the lowest) value for quenching. In general, counting efficiency depended on the calibration radionuclides or cocktails used. The UGAB cocktail presented the biggest variation for alpha counting efficiency with energy whereas IG remained practically constant and independent of the radionuclide used for calibration.

Fig. 2 shows the curves of variation of alpha counting efficiency and alpha interferences (pulses really due to alpha particles but detected as beta particles) versus quenching. All the curves were different for each scintillation cocktail. In general, radionuclides with higher energy emissions (^{241}Am) presented higher alpha counting efficiency. Attenuation of the efficiency with quenching effects (lower SQP(E) values) was also a common behavior but with different values for each radionuclide. Note that no significant differences for the efficiency between ^{209}Po and ^{242}Pu were obtained which is expected due to similar alpha emission energies. In general, ^{242}Am presented the best value for the alpha counting efficiency and the lowest values for interference.

The beta counting efficiency and beta interference (pulses due to beta particles registered as alpha particles) were determined with standards made with $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$. No variation of these quantities with SQP(E) values were detected showing that quenching effects are not influencing the beta activity measurements. Constant values for beta counting efficiency and interference are given in Table 2 for each cocktail. The HS3 and UGAB scintillation cocktails presented the highest values for beta efficiency with the lowest interferences.

4. Summary and conclusions

The main goal of this study was the determination of gross alpha and gross beta indices using four scintillation cocktails. The

best conditions of preparation and measurement for each cocktail were determined. The influence of pH and the radionuclide used for calibration were studied.

In general, the pH of the sample did not induce quenching effects on the sources. Efficiency and interference were also independent of the pH. However, some cocktails could react with the acid of the sample, producing quenching effects or degradation. This effect has not been observed with HS3.

The radionuclide used for the calibration is very important because counting efficiency has been found very dependent on the alpha-particle emission energy. The results for gross alpha and beta indices depend on the radionuclide chosen for the calibration and the cocktail used. Then the main conclusion reached in this work is that liquid scintillation counting could be a valid technique to determine gross alpha and beta activities in water samples when the samples present negligible quenching effects. In this case efficiency curves gave similar results. In general, gross alpha and beta activities should refer to the alpha energy, with special attention when the samples present quenching effects.

Acknowledgments

Work partially financed by the Government of Extremadura (GR10160).

References

- Bakir, Y.Y., Bem, H., 1996. Application of pulse decay discrimination liquid scintillation counting for routine monitoring of radioactivity in drinking water. In: Cook, G.T., Harkness, D.D., Mackenzie, A.B., Miller, B.F., Scott, E.M. (Eds.), *Liquid Scintillation Spectrometry*. Radiocarbon, pp. 293–299.
- Council Directive 83/EC, 1998. On the quality of water intended for human consumption. O.J. L 300, 32–54.
- Kleinschmidt, R.I., 2004. Gross alpha and beta activity analysis in water—a routine laboratory method using liquid scintillation analysis. *Appl. Radiat. Isot.* 61, 333–338.
- Pates, J.M., Cook, G.T., Mackenzie, A.B., 1996. Alpha/Beta separation liquid scintillation spectrometry: current trends. In: Cook, G.T., Harkness, D.D., Mackenzie, A.B., Miller, B.F., Scott, E.M. (Eds.), *Liquid Scintillation Spectrometry*. Radiocarbon, pp. 267–281.
- Rodríguez-Barquero, L., Los Arcos, J.M., 2010. Experimental determination of elemental composition and densities of several common liquid scintillators. *Appl. Radiat. Isot.* 68, 1546–1549.
- Sanchez-Cabeza, J.A., Pujol, L., Merino, J., León, L., Molero, J., Vidal-Quadras, A., Schell, W.R., Mitchell, P.I., 1993. Optimization and calibration of a low-background liquid scintillation counter for the simultaneous determination of alpha and beta emitters in aqueous samples. In: Noakes, J.E., Schönhofer, F., Polach, H.A. (Eds.), *Liquid Scintillation Spectrometry*. Radiocarbon, pp. 43–50.
- Verrenzen, F., Loots, H., Hurtgen, C., 2008. A performance comparison of nine selected liquid scintillation cocktails. *Appl. Radiat. Isot.* 66, 1038–1042.
- WHO, 2004. *Guidelines for Drinking-Water Quality: Recommendations*, 3rd edition vol. 1. World Health Organization, Geneva.
- Wong, C.T., Soliman, V.M., Perera, S.K., 2005. Gross alpha/beta analyses in water by liquid scintillation counting. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 264, 357–363.

CAPÍTULO VI. MEDIDA DE LA CONCENTRACIÓN DE RADÓN EN AGUA.

6.1. Datos de la publicación

El artículo aquí indicado fue presentado en las VII Jornadas sobre Calidad en el Control de la Radiactividad Ambiental, celebradas en Tarragona en mayo-junio de 2012, y publicado posteriormente por el Consejo de Seguridad Nuclear en forma de CD. Datos concretos de la publicación:

Título: Comparación de diferentes técnicas de medida de la concentración de radón en agua.

Autor/es: Ana Belén Ruano Sánchez y Julián de la Torre Pérez. Supervisor: Alejandro Martín Sánchez.

Filiación: Grupo Experimental de Radiaciones Nucleares (GERN). Universidad de Extremadura. Badajoz.

Referencia completa de la revista: VII Jornadas sobre Calidad en el Control de la Radiactividad Ambiental. Colección: Coediciones. Referencia: COE-04.06. Edita y distribuye: Consejo de Seguridad Nuclear. Madrid, España. Depósito legal: M 23767/2013.

Factor de impacto: publicación no indexada en el ISI-JCR.

6.2. Informe del director

El director de tesis certifica que todos los datos aquí presentados acerca de esta publicación son el resultado del trabajo de investigación realizado. El doctorando tuvo una muy elevada participación en este artículo, realizó las tareas propias en el laboratorio de tratamiento y preparación de muestras, medida con los diferentes equipos (centelleo líquido y monitorización en continuo), obtención y análisis de los resultados, bajo el asesoramiento y la colaboración del resto de los autores. El doctorando también participó en la elaboración de las conclusiones y en la redacción del artículo. El sistema diseñado para la medida de las muestra con equipos de monitorización en continuo ha sido realizado entre los diferentes autores, aportando cada uno de ellos ideas, sugerencias y mejoras que han dado lugar al modelo diseñado. Los datos incluidos en el artículo fueron previamente presentados como comunicación oral en las VII Jornadas sobre Calidad en el Control de la Radiactividad Ambiental por el doctorando.



Fdo. Dr. D. Alejandro Martín Sánchez

D. Julián de la Torre Pérez, coautor del artículo referenciado, afirma mediante este escrito que colaboró en el trabajo allí presentado, pero que éste forma parte íntegra de la Tesis Doctoral de D^a Ana Belén Ruano Sánchez, y que no va a ser utilizado como parte de su Tesis Doctoral.



Fdo. D. Julián de la Torre Pérez

6.3. Presentación temática de la publicación

En la reciente normativa europea (EU, 2013), se ha incluido la determinación de la concentración de ^{222}Rn en agua como obligatoria. Nuevamente, para poder aplicar correctamente la normativa, es necesario disponer de técnicas de análisis que reporten resultados rápidos, fiables, exactos y económicos. El centelleo líquido o los equipos de monitorización en continuo son las principales técnicas utilizadas para la determinación de estos análisis.

Una de las principales dificultades de estas técnicas, debido al carácter gaseoso del radón, es la fabricación de muestras estándar de calibración. Ésta generalmente se consigue a partir de muestras trazadas con ^{226}Ra y almacenarlas durante un periodo de tiempo, hasta que se alcance el equilibrio con su descendiente directo el ^{222}Rn . Pero, ¿cuál es el sistema más adecuado para la preparación de estas muestras? En este estudio se trató de responder a este interrogante. Para ello, se probó con la fabricación de muestras de actividad conocida en dos recipientes de almacenamiento diferentes: botellas de plástico y botellas de vidrio.

Por otro lado, se realizó un estudio de las dos principales técnicas de medida, analizando los factores que pueden influir en ellas (Belloni et al., 1995; Freyer et al., 1997; Galán et al., 2004; Lee and Kim, 2006; Salonen, 2010). La técnica de centelleo líquido es similar a la descrita anteriormente, con la diferencia del líquido de centelleo utilizado. En este caso, se utiliza un centellador tipo extractor. En un vial de polietileno mezclamos 10 mL de muestra con 10 mL de cóctel y agitamos vigorosamente. Se espera un tiempo para que la muestra se estabilice y ahora debe aparecer una separación de fases, por ser los líquidos utilizados inmiscibles. Posteriormente se realiza la medida en el equipo de centelleo. El líquido de centelleo utilizado (RADONEX) fue fabricado directamente en nuestro laboratorio (Galán López et al., 2004), con tolueno como soluto principal. Nuevamente fue necesaria la correcta calibración, determinando los valores óptimos de PSA y las correspondientes

curvas de extinción. Uno de los principales inconvenientes de este método es la necesidad de enviar las muestras al laboratorio para poder realizar la medida, lo cual debe hacerse lo más rápido posible, ya que el ^{222}Rn tiene un periodo de vida corto (3.8 días). Esto implica que en campañas de muestreos lejos del laboratorio, se necesita una persona en el lugar de muestreo y otra en el laboratorio para recepcionar las muestras y medirlas.

Otro de los equipos utilizados para las medidas de la concentración de ^{222}Rn son los de monitorización en continuo, que están especialmente diseñados para la medida de radón en aire, pero que disponen de accesorios, en venta por las casas comerciales, para la medida de radón en agua. Estos equipos presentan la ventaja de permitir realizar medidas *in situ*. En este trabajo se diseñó un circuito similar a los facilitados por las casas comerciales, pero de bajo coste, para la realización de las medidas. La temperatura es el principal factor que puede afectar a los resultados, y en este estudio se chequearon los resultados de muestras a diferentes temperaturas y se compararon con los obtenidos por otros métodos.

Como complemento, se realizó un estudio de los análogos naturales de escape de radón en agua. Las muestras subterráneas son las más propensas a presentar elevadas concentraciones de radón en agua, debido a su almacenamiento en lugares con poco movimiento. Sin embargo, en cuanto estas aguas son extraídas para su consumo, debido a su carácter gaseoso, rápidamente el radón contenido en el agua escapa a la atmósfera. Este efecto se trató de estudiar experimentalmente, observando la disminución de la concentración de radón en una muestra de agua, una vez que se abre el recipiente que la contiene, en reposo o en movimiento. Posteriormente, se midió el aumento de la concentración de radón en aire debido a su escape del agua. Esto último se consiguió fabricando un pequeño sistema cerrado donde poder observar el aumento de concentración en aire. Con este estudio se pretendió demostrar que manteniendo el agua en un recipiente abierto o agitando vigorosamente antes de su consumo, se puede reducir la cantidad de

radón disuelto, lo cual es importante de cara a la protección radiológica en la ingestión de aguas potables de consumo con alto contenido en ^{222}Rn .

6.4. Publicación

Comparación de diferentes técnicas de medida de la concentración de radón en agua.

Ana Belén Ruano Sánchez ⁽¹⁾ y Julián de la Torre Pérez ⁽¹⁾

Supervisor: Alejandro Martín Sánchez ⁽¹⁾

(1) Grupo Experimental de Radiaciones Nucleares (GERN).

Universidad de Extremadura. 06006 Badajoz

Resumen

El radón es un gas radiactivo que puede encontrarse libre en la naturaleza, mezclado con el aire que respiramos o disuelto en agua. La inhalación de este gas o su ingestión a través del agua, pueden ser dañinas para la salud. Las medidas de radón en agua pueden ser realizadas a partir de diversas técnicas de medida, entre las que se encuentran la monitorización en continuo y el centelleo líquido. En este estudio se han comparado estas dos técnicas de medida, analizando las ventajas e inconvenientes que presenta cada método en cuanto al coste económico, al tiempo de medida, a los volúmenes de muestra, etc.

Palabras clave: radón en agua, monitorización en continuo, centelleo líquido.

I. Introducción

El radón (^{222}Rn) es la principal fuente de radiación natural a la que estamos sometidos los seres vivos [1]. Generalmente se encuentra mezclado con el aire que respiramos, pero también se puede encontrar disuelto en el agua y, debido a su naturaleza radiactiva, este gas puede resultar perjudicial para la salud humana. Existen diferentes normativas que regulan los valores de radón en el agua potable, siendo los límites establecidos por EURATOM, de 100 Bq/L [2], y por la EPA, de 148 Bq/L [3]. Por tanto, las medidas de radón en agua deberían formar parte de la rutina normal en los laboratorios de radiactividad ambiental. En este sentido, se necesita un método rápido, económico y preciso para su determinación. En general, las medidas se realizan con equipos de centelleo líquido [4], equipos de monitorización en continuo [5], o por espectrometría gamma y otras técnicas [6].

En este trabajo se presenta un estudio comparativo de las medidas realizadas mediante centelleo líquido y monitorización en continuo. Ambas técnicas de medida han sido chequeadas en un reciente ejercicio de intercomparación [7].

Adicionalmente, se ha realizado un estudio del comportamiento del ^{222}Rn disuelto en agua relacionado con su escape a la atmósfera. Para ello, se prepararon muestras de concentración de ^{222}Rn conocida (fabricadas a partir de la adición de cantidades conocidas de una disolución patrón de ^{226}Ra a agua desionizada, y esperando posteriormente a alcanzar el equilibrio), y se realizaron varias pruebas.

II. Procedimiento experimental

Este estudio se ha llevado a cabo utilizando muestras de agua de actividad conocida fabricadas en el laboratorio. Para ello, con agua desionizada y una cantidad conocida de solución patrón de ^{226}Ra se llenaron varias botellas de 0,75 o 1 L hasta el tope, evitando que quedaran burbujas de aire. A continuación, se almacenaron durante un tiempo mínimo de 21 días (para alcanzar el equilibrio secular entre el ^{226}Ra y el ^{222}Rn). El primer estudio se realizó usando botellas de vidrio o de polietileno, con objeto de determinar cuál de los dos tipos presenta el mínimo escape de radón.

Con el fin de realizar una comparación, las muestras fueron analizadas mediante las dos técnicas, tomando sendas alícuotas de la misma botella. Como ya se ha indicado, en centelleo líquido, el principal factor que afecta a la medida es la extinción de la muestra, mientras que en medidas en continuo, es la temperatura. Para estudiar estos efectos, algunas muestras fueron fabricadas con ciertas cantidades de CCl_4 (agente extintor), y otras, fueron tratadas a distintas temperaturas, (almacenadas en frío o a temperatura ambiente).

Adicionalmente se ha realizado un estudio del comportamiento del radón disuelto en el agua, con el objetivo de observar su escape y el consiguiente aumento de la concentración de radón en aire. Para ello, se tomaron varias de las muestras de actividad conocida y se las sometió a diferentes experiencias: vertiendo la muestra en un vaso de precipitados y dejado en reposo a temperatura ambiente, igual pero con agitación, y en reposo, pero con calentamiento de la muestra sobre una placa calefactora a una temperatura de 60 °C. Cada hora aproximadamente se fueron realizando medidas de la concentración de radón en el agua.

Para este estudio del aumento de la concentración de radón en el aire debido al escape de este gas disuelto en el agua, en un vaso de precipitados se añadió una muestra de actividad conocida y se colocó en el interior de una caja cerrada (55x36x34 cm³) y sellada herméticamente. En el interior de la caja se colocó también el equipo de monitorización en continuo para estudiar las variaciones de la concentración de radón en aire. La concentración de radón en agua fue medida antes de introducir el vaso en la caja, y también cuando ésta fue abierta. El estudio se realizó durante varios días. Posteriormente, se repitió el experimento utilizando una muestra recién trazada con ^{226}Ra , en la que no se espera que haya equilibrio inicial entre radio y radón. Todas las medidas de radón en agua fueron realizadas mediante centelleo líquido, debido a la utilización de una menor cantidad de muestra.

III. Equipos de medida

III.1. Centelleo líquido

La preparación de muestras se realiza de forma rápida y sencilla con este método. En un vial de polietileno con una capacidad nominal de 20 mL, se añaden 10 mL de líquido de centelleo y 10 mL de muestra. A continuación, se agita vigorosamente la mezcla, y se deja reposar hasta la separación de las fases. Las medidas se han realizado con el espectrómetro de centelleo Quantulus 1200TM (LKB-Wallac). El líquido de centelleo utilizado ha sido RADONEX, basado en tolueno, con PPO y dimethyl-POPOP [8].

Para la calibración, se prepararon viales con una actividad conocida de ²²⁶Ra, esperando 21 días antes de su medida, con objeto de alcanzar el equilibrio secular entre ²²⁶Ra y ²²²Rn. También se fabricó una muestra blanco usando agua desionizada. En el equipo utilizado, la extinción se mide mediante el uso de una fuente externa de ²²⁶Ra de 370 kBq de actividad, y se cuantifica con el parámetro SQP(E). Para la calibración de eficiencia frente a extinción se fabricaron varios viales con distintas cantidades añadidas de CCl₄. Para muestras con poca extinción, (SQP(E) > 900), la eficiencia se puede considerar constante, con un valor del 92%. Para la separación entre pulsos procedentes de emisores alfa y beta, las medidas se realizaron con un valor de discriminador de pulsos (PSA) de 85. Las muestras, los blancos y los trazadores fueron medidos durante 200 min. Los espectros fueron analizados con el programa Easy View, y la ventana de trabajo seleccionada fue la comprendida entre los canales 700 y 950, donde quedan incluidos los 3 picos correspondientes a las emisiones de ²²²Rn, ²¹⁸Po y ²¹⁴Po.

III.2. Equipo de monitorización en continuo

El equipo empleado en nuestro caso fue el Alphaguard PQ2000PRO, para el cual fue diseñado en nuestro laboratorio un circuito cerrado similar al descrito en la Ref. [5]. La Figura 1 muestra un esquema y una foto del circuito empleado, donde la muestra se añade al vaso porta-muestra (1), y el aire se mueve por el circuito empleando una bomba (5). El recipiente (2) sirve de trampa para evitar que pueda llegar agua al resto del equipo. El aire del circuito se purifica entre cada medida haciéndolo pasar por un filtro de carbón activo (3), mediante el uso de dos llaves (6). El equipo de medida (4) nos marca la concentración de radón en aire (Bq/m³) de la cual, posteriormente, se determinará la concentración de radón en el agua de la muestra. El tiempo de medida es generalmente distinto para cada muestra, y puede variar entre 15 y 30 min, en condiciones normales (hasta alcanzar un valor constante en la concentración del aire circulando en el circuito cerrado).

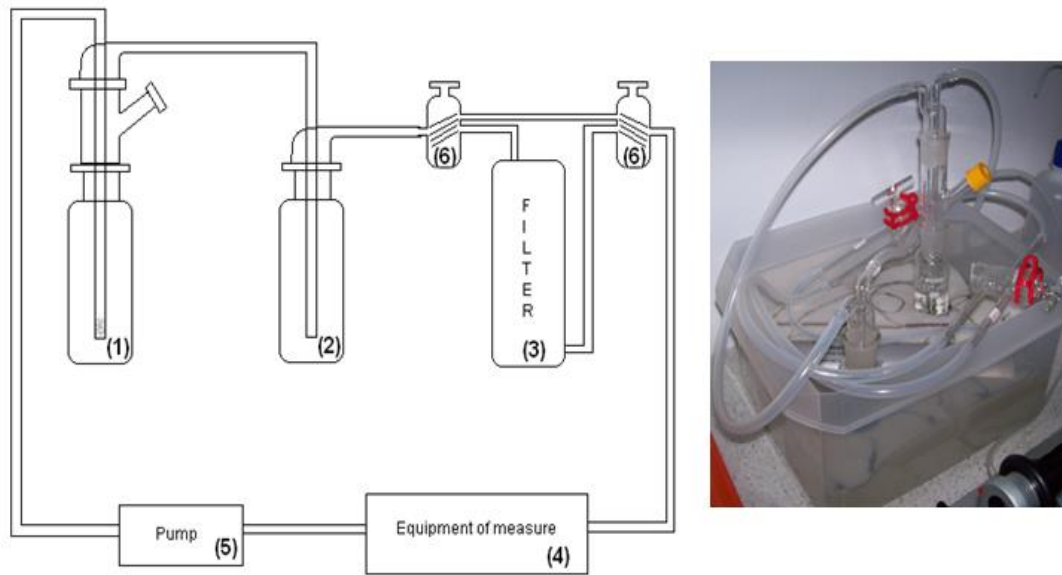


Figura 1. Esquema y fotografía del equipo diseñado para la medida de radón en agua con equipo de monitorización en continuo.

El volumen total interno del sistema creado es de 1262 mL. El volumen de muestra utilizado es normalmente de 100 mL. La actividad de la muestra se determina a partir de

$$CA \left(\frac{\text{Bq}}{\text{L}} \right) = \frac{C_{\text{air}} \times \left(\frac{V_{\text{sys}} - V_s}{V_s} + K \right) - C_0}{1000}$$

donde CA es la concentración de radón en agua (Bq/L), Cair es la concentración de radón en aire medida con el equipo (Bq/m³), Vsys es el volumen del sistema (L), Vs es el volumen de muestra (L), K es el coeficiente de distribución del radón, que depende de la temperatura, y su valor está tabulado (en general, para muestras a temperatura ambiente K = 0.26) [9] y, finalmente, Co es la concentración de radón en el circuito cuando no hay muestra (Bq/m³).

IV. Resultados experimentales y discusión

El primer estudio realizado fue sobre el tipo de recipiente. En la Figura 2 se muestran los resultados obtenidos para cada recipiente, comparados con la actividad añadida a la muestra. Los valores están representados con una desviación estándar. La línea central representa la bisectriz. Los resultados obtenidos mediante ambos métodos son buenos y compatibles con el valor de actividad real añadida. No se aprecian grandes diferencias entre el uso de recipientes de vidrio o de polietileno como material para almacenar la muestra, aunque existe una ligera tendencia del vidrio a tener menos escapes, ambos resultados son compatibles con el valor real de la actividad. En general, se

observa que los resultados obtenidos mediante centelleo líquido son sistemáticamente superiores a los obtenidos mediante monitorización en continuo, siendo no obstante ambos comparables entre sí.

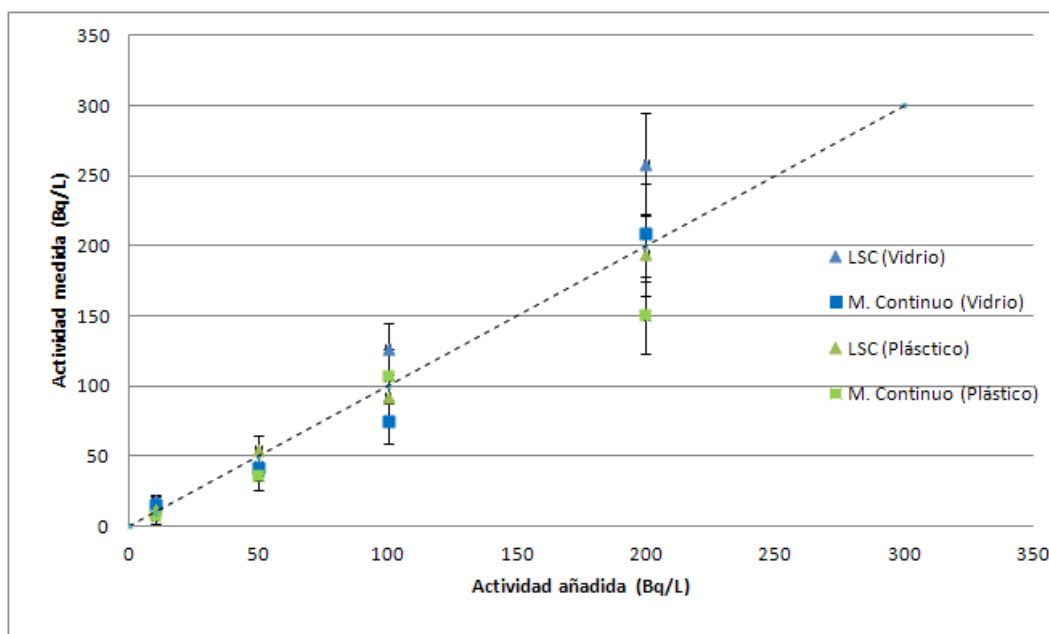


Figura 2. Resultados obtenidos para muestras con concentraciones de radón conocidas, almacenadas en vidrio o polietileno, medidas por dos procedimientos distintos: centelleo líquido y monitorización en continuo.

En cuanto a la extinción presente en el centelleo, la Figura 3 muestra la comparación de los resultados obtenidos al medir con las dos técnicas en muestras con y sin extinción. En general, los resultados obtenidos por ambas técnicas para muestras con extinción son menores a los obtenidos en muestras sin extinción, aunque los resultados son comparables con dos desviaciones estándar. La línea central representa la bisectriz. Los valores de SQP(E) en muestras sin extinción variaron entre 951 y 953, y para las muestras con agente extintor variaron entre 927 y 939.

En el estudio realizado de la posible influencia de la temperatura en las medidas, se ha hecho una comparación entre los resultados obtenidos para muestras almacenadas en frío (15°C) frente a muestras almacenadas a temperatura ambiente. La Figura 4 muestra la comparación entre los resultados obtenidos, no pareciendo encontrar diferencias significativas.

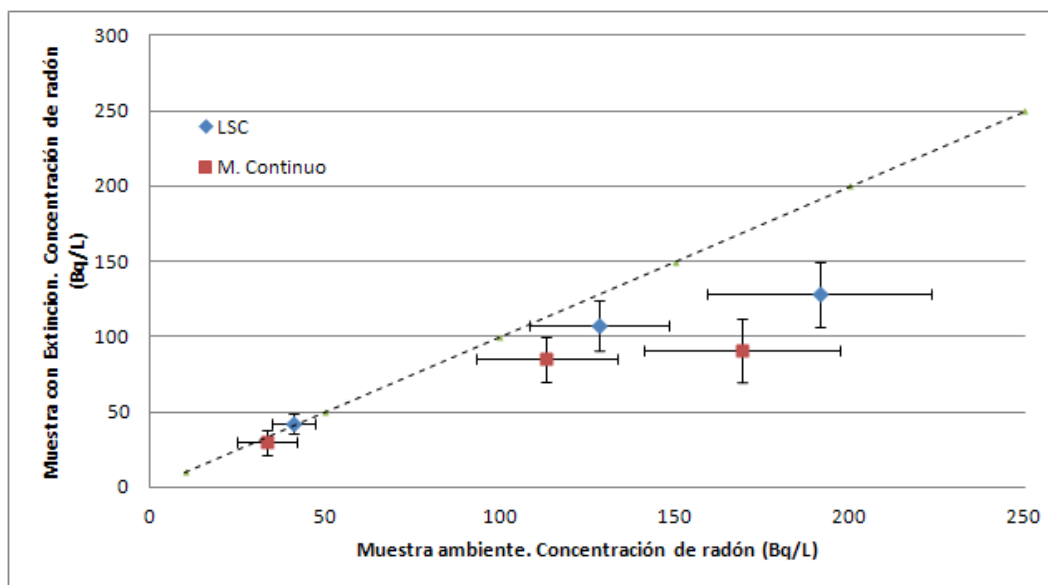


Figura 3. Influencia de la extinción de la muestra en los resultados obtenidos por las dos técnicas de medida estudiadas.

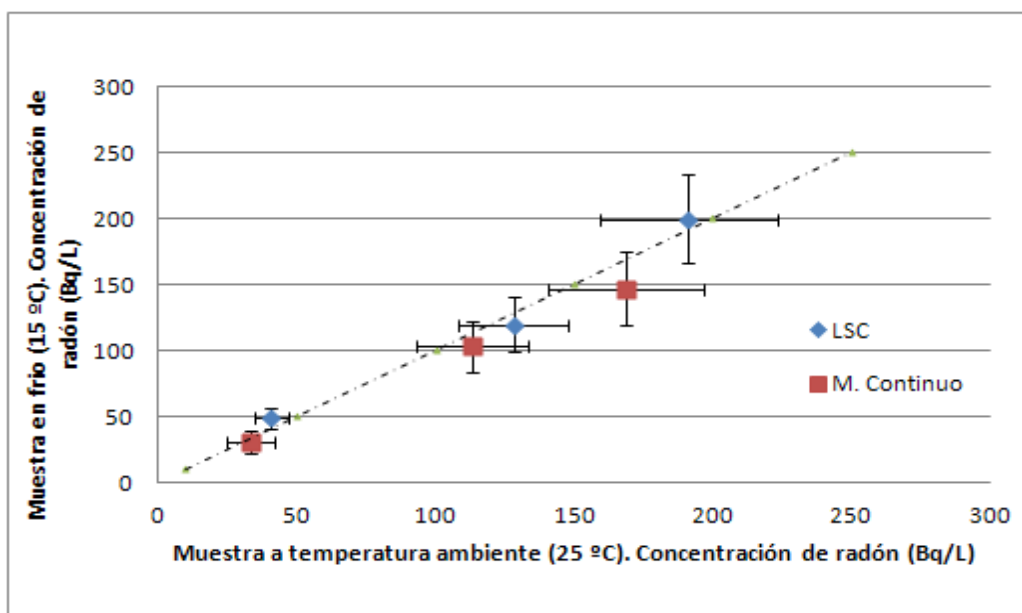


Figura 4. Influencia de la temperatura de la muestra en los resultados obtenidos al utilizar las dos técnicas de medida estudiadas.

Para chequear las dos métodos de medida, se ha participado en el ejercicio de intercomparación [7]. Se han realizado varias medidas de una única muestra con contenido conocido de radón en agua, siendo el resultado final el valor medio de las distintas medidas. El valor de referencia dado por la organización fue de 338 ± 37 Bq/L, los resultados reportados por nuestro laboratorio fueron 329 ± 50 y 310 ± 40 Bq/L, para medidas por centelleo líquido y monitorización en continuo,

respectivamente, lo cual muestra la compatibilidad de todos los resultados con una desviación estándar.

Con el objetivo de caracterizar mejor las dos técnicas de medida empleadas se realizó también un estudio de la actividad mínima detectable (AMD) en las condiciones anteriormente descritas. En general, para las medidas con centelleo líquido, se obtuvo un valor de AMD que varía entre 0.23 y 0.35 Bq/L, mientras que para las medidas con equipo en continuo varió entre 0.1 y 1 Bq/L, siendo muy importante una adecuada limpieza del aire del circuito antes de una medida.

Como se ha indicado, con objeto de estudiar el escape de radón desde el agua hacia el aire, se midieron varias muestras sometidas a diferentes condiciones. La Figura 5 muestra los resultados obtenidos. Puede apreciarse que en todos los casos el radón escapa rápidamente del agua, de modo que en menos de 24 horas la mayor parte del radón inicial disuelto en el agua prácticamente desaparece. Cuando la muestra se encuentra en movimiento o es calentada, el escape se produce en un periodo mucho menor de tiempo que cuando permanece en reposo a temperatura ambiente.

El estudio del aumento de radón en la atmósfera debido al contenido del radio en el agua ha sido realizado con una muestra que contenía una cantidad inicial de radón (después de alcanzar el equilibrio con el radio), y con una muestra trazada directamente con radio. La Figura 6 a) muestra los resultados obtenidos para la muestra en equilibrio. Los primeros valores que se observan en esta gráfica se corresponden con los niveles de fondo del interior de la caja antes de introducir la muestra. Cuando la muestra es introducida en el interior de la caja, se produce un aumento de la concentración de radón hasta un valor máximo, y posteriormente la concentración empieza a decaer, debido a la propia desintegración del radón. En la Figura 6 b) se muestran los resultados para una muestra de agua destilada trazada con ^{226}Ra y medida inmediatamente. Cuando la muestra es introducida en el interior de la caja, y ésta es sellada para evitar escapes, se produce un aumento rápido de la concentración de radón en el aire en el interior de la caja hasta alcanzar un valor máximo que varía en función de la concentración inicial. A partir de este valor máximo, la concentración permanece constante, en equilibrio entre el radón emanado del agua y el que se va desintegrando.

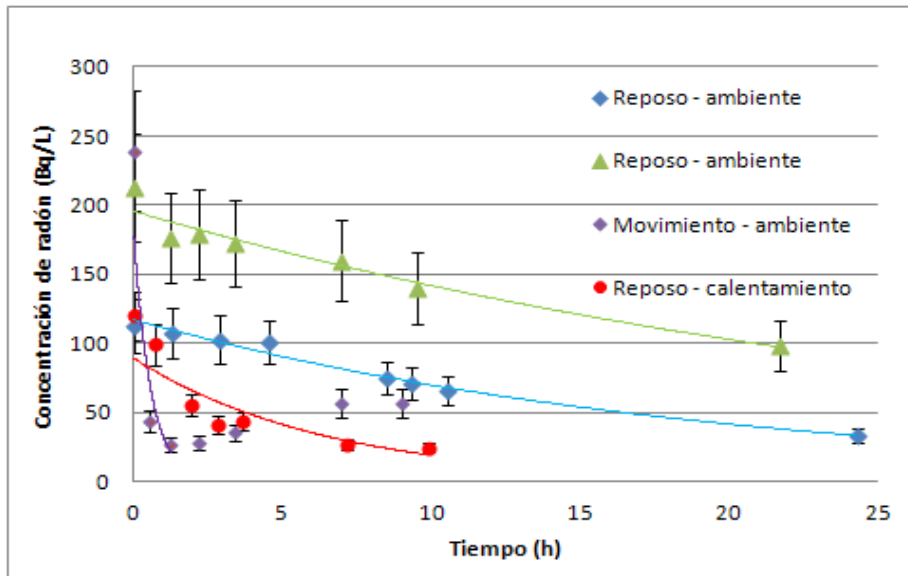


Figura 5. Escapes de radón disuelto en agua bajo diversas situaciones.

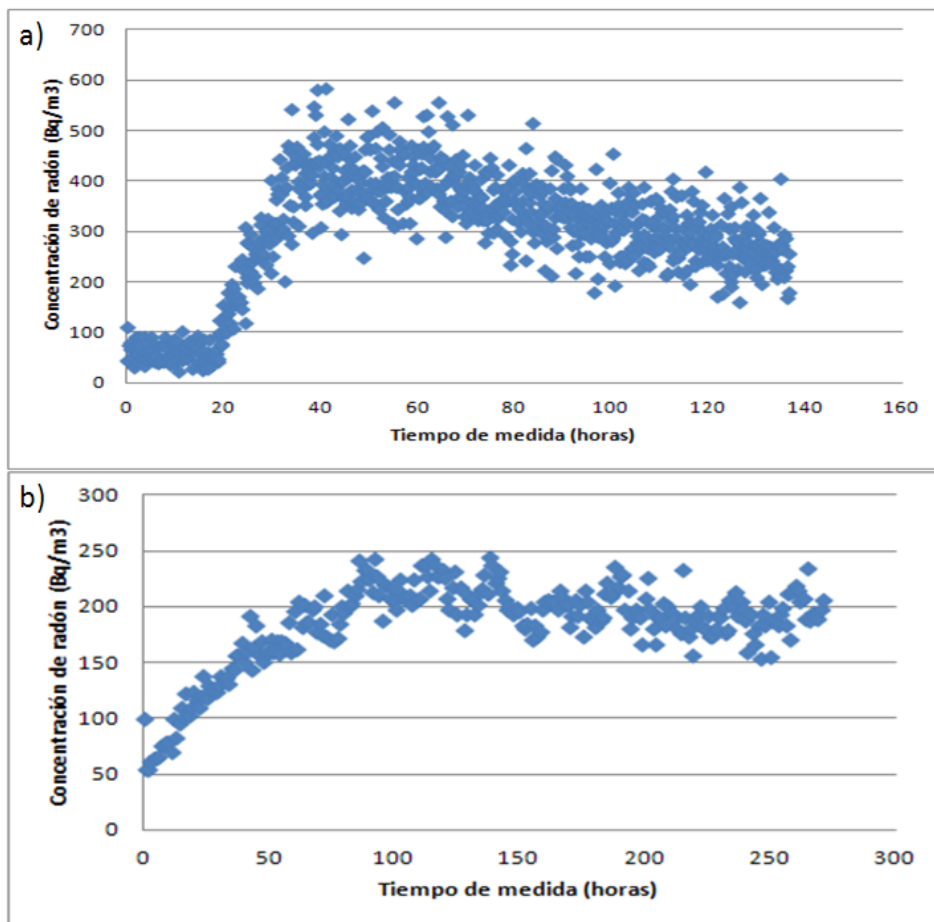


Figura 6. Aumento de la concentración en aire debido al escape del radón disuelto en el agua.

V. Conclusiones

En este trabajo se ha realizado un estudio comparativo entre dos técnicas de medida para la determinación de la concentración de radón en agua: medidas mediante centelleo líquido y medidas con un equipo de monitorización en continuo. Para la fabricación de muestras de actividad conocida se estudió el uso de dos recipientes distintos, vidrio y polietileno, comprobando que aunque ambos son válidos, el vidrio es ligeramente el que presenta menos escapes. Se ha realizado una comparación de los distintos resultados obtenidos, considerando la influencia de las variaciones de la extinción de la muestra y de la temperatura en los resultados, y obteniendo resultados aceptables con ambos métodos, y comparables entre sí en las distintas situaciones estudiadas. Ambas técnicas fueron chequeadas en un ejercicio de intercomparación. En general, los resultados obtenidos por ambas técnicas son válidos para la determinación de la concentración de radón en agua. La principal ventaja de la técnica de centelleo líquido es el poco volumen de muestra necesario para la medida, mientras que las ventajas ofrecidas por el equipo de monitorización en continuo se centran en la posibilidad de hacer medidas “in situ”, ya que es un sistema portátil. El monitor en continuo también presenta la ventaja de su coste económico, ya que no necesita ningún mantenimiento especial, y no consume viales ni líquido de centelleo siendo, por tanto, más ecológico. Los tiempos de medida son menores para el equipo en continuo, sin embargo, entre una medida y otra, es necesario limpiar el circuito con el filtro de carbón muy cuidadosamente, y esto puede llevar bastante tiempo, dependiendo de la concentración de radón de la muestra medida inicialmente.

Adicionalmente, también se realizó un estudio del escape del radón del agua a la atmósfera comprobando que esta transición se realiza rápidamente a la atmósfera, siendo favorecida por la agitación y por el aumento de temperatura.

VI. Agradecimientos

Agradecemos al Gobierno de Extremadura la Ayuda GR10160, parcialmente financiada por el Fondo Europeo de Desarrollo Regional (FEDER).

Una parte del material de este trabajo ha sido sufragado con cargo al Proyecto de I+D subvencionado por el Consejo de Seguridad Nuclear “Medidas de concentraciones de radón en lugares de trabajo con especial exposición”.

VII. Referencias

[1] L.S. Quindós Poncela. Radón, un gas radiactivo de origen natural en su casa. Consejo de Seguridad Nuclear (Madrid), Servicio de Publicaciones. Universidad de Cantabria (Santander), 1995.

- [2] Recomendación 2001/928/EURATOM. Recomendación de la Comisión de 20 de diciembre de 2001 relativa a la protección de la población contra la exposición al radón en agua potable. DOCE L 344/85 de 28/12/01.
- [3] Environmental Protection Agency (EPA). "Proposed radon in drinking water rule". Office of water. (EPA 815-F-99-006 Publication, Washington D.C., 1999).
- [4] K. Freyer, H.C. Treutler, J. Dehnert, W. Nestler. Sampling and measurement of radon-222 in water. *J. Environ. Radioactivity* 1997; 37 (3), 327-337.
- [5] M. Schubert, W. Buerkin, P. Peña, A.E. López, M. Balcázar, On-site determination of the radon concentration in water samples: methodical background and results from laboratory studies and a field-scale test. *Radiation Measurements* 2005; 41 (2006) 492-497.
- [6] P. Belloni, M. Cavaioli, G. Ingraio, C. Mancini, M. Notaro, P. Santaroni, G. Torri, R. Vasselli. Optimization and comparison of three different methods of the determination of Ra-222 in water. *Sci. Total Environ.* 1995; 173-174, 61-67.
- [7] LARUC. International intercomparison exercise on natural radiation measurements under field conditions. University of Cantabria (to be published).
- [8] M. Galán López, A. Martín Sánchez, Z. Tosheva, A. Kies. Comparison of LSC and alpha spectrometry methods applied to environmental samples. In: S. Chalupnik, F. Schönhofer, J. Noakes (eds), *Proceeding of the LSC 2005 Conference*, pp. 165-170. Radiocarbon special issue.
- [9] H.L. Clever. *Solubility Data Series, Vol. 2, Krypton, Xenon, Radon, Gas Solubilities*, p. 463-468. Pergamon Press, Oxford, 1985.

CAPÍTULO VII. DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS Y CONCLUSIONES CONJUNTAS

En esta memoria se han presentado cuatro artículos de investigación sobre las técnicas de medida de diferentes variables para la determinación de la radiactividad en las aguas de consumo humano. En la unión europea es obligatorio determinar este contenido de radiactividad en aguas, siendo necesario también medir la concentración de tritio en agua, la dosis indicativa total (que se determina a partir de los índices de actividad alfa total y beta total), y la concentración de radón en agua.

En la determinación de los índices de actividad alfa total y beta total se pueden obtener resultados muy variables, dependiendo del laboratorio que realice los análisis y de los procedimientos seguidos. En el primer artículo presentado, titulado “Comparación de diversos procedimientos para la determinación de los índices de actividad alfa total y beta total en aguas de consumo” tiene como objetivo resaltar este hecho. Para este fin, se analizaron aguas conteniendo actividades conocidas de diversos radionúclidos, fabricadas en el laboratorio, por los diferentes métodos.

Dos técnicas y diferentes procedimientos, descritos en normativas y métodos nacionales e internacionales, fueron utilizados para la realización de medidas mediante contador proporcional de flujo de gas. También se han llevado a cabo los protocolos descritos en la normativa para la realización de medidas por centelleo líquido. Se ha realizado, así mismo, una comparación de los resultados obtenidos con la utilización de tediosos procedimientos de radioquímica en la determinación de diferentes radionúclidos, con aquellos resultados obtenidos para los índices de actividad alfa total y beta total para las mismas aguas. Estos resultados mostraron que se producen grandes pérdidas en el proceso de determinación de la actividad en cualquiera de los procedimientos. En general, estas pérdidas pueden ser debidas a muchos factores, como es el proceso de preparación de la muestra, el proceso de pre-concentración de muestra (necesario para alcanzar valores adecuados de

actividad mínima detectable), las características de la propia muestra objeto de análisis, o el proceso de calibración. En cualquier caso, este estudio pretendió resaltar la necesidad de cuestionar la determinación de los índices de actividad alfa total y beta total, manifestando la necesidad de realizar estudios más detallados para proponer mejoras en los procedimientos. Los resultados de ejercicios de intercomparación entre laboratorios han corroborado las conclusiones de este trabajo, dejando en evidencia la problemática existente en la determinación de estos análisis.

Uno de los factores más determinantes en la obtención de los resultados, es el proceso previo de calibración del método. En el segundo trabajo presentado "*Gross alpha and beta indices in water samples revisited*" se presentó un estudio detallado de los principales factores que afectan a la calibración para la medida de muestras sólidas en contador proporcional de flujo de gas. En concreto, se estudió el uso de diferentes sustratos (NaNO_3 , Na_2CO_3 y Na_2SO_4) para la preparación de las muestras estándar de calibración, obteniendo que es más adecuado el uso de nitrato sólido, en lugar del carbonato sódico, que es el comúnmente utilizado. Aunque no hay grandes diferencias en los resultados, para grandes espesores, se obtienen mejores resultados con nitrato que, además, suele ser el medio en que generalmente se encuentran las muestras. Esta conclusión está en concordancia con la mostrada por otros autores.

El radionúclido utilizado en el proceso de calibración es determinante en los resultados, especialmente en el índice de actividad alfa total, ya que es más probable encontrar emisores alfa en las muestras, y su valor paramétrico en la legislación, es menor. En este trabajo se han probado diferentes radionúclidos emisores alfa: ^{226}Ra , ^{241}Am , ^{209}Po , ^{242}Pu y Uranio natural. En este trabajo se muestran las diferentes eficiencias que se obtienen utilizando cada radionúclido, y se recomienda la utilización de ^{209}Po para la calibración. La influencia de la energía en la calibración ha sido también muy estudiada usando simulaciones con ordenador.

En el tercer artículo presentado, titulado “On the use of different scintillation cocktails for determining gross alpha and beta activities in water samples”, se realizó un estudio detallado de la técnica de preparación de muestras para la medida de centelleo líquido. Se estudió la influencia de la elección del líquido de centelleo en los resultados, utilizando diferentes cócteles disponibles en el mercado y uno creado en el laboratorio, mostrando las grandes discrepancias en los resultados. Estudios análogos han sido realizados por otros autores, obteniendo resultados similares. De forma análoga a los estudios realizados con el contador proporcional, se investigó la influencia del radionúclido utilizado para la calibración. Se probaron varios radionúclidos: ^{226}Ra , ^{241}Am , ^{209}Po , ^{242}Pu y Uranio natural, obteniendo nuevamente que hay una gran influencia en los resultados.

La principal conclusión global obtenida de estos trabajos se centra en mostrar la problemática existente con los índices y las grandes variaciones que pueden obtenerse en los resultados, dependiendo del procedimiento utilizado para la calibración. Consideramos que sería necesario especificar junto con los resultados de actividad, el proceso de calibración y el radionúclido utilizado, ya que dependiendo de las características de la muestra, se puede sobreestimar o subestimar el valor de actividad.

Recientemente, en la nueva normativa, se ha incluido la concentración de radón en agua como otra variable para su determinación. En el último artículo presentado, “Comparación de diferentes técnicas de medida de la concentración de radón en agua”, se hace un estudio comparativo entre la técnica de centelleo líquido y los equipos de monitorización en continuo para determinar estos análisis. En ambos casos, se han probado técnicas generales utilizando un líquido de centelleo de fabricación en el laboratorio, y un sistema diseñado para la medida en continuo, y estudiando las diferentes variables que pueden afectar a las medidas (extinción y temperatura). En general, los resultados obtenidos con ambas técnicas son buenos, siendo el poco volumen de muestra la principal ventaja del centello líquido, junto con la

posibilidad de realización de medidas “*in situ*”, no generando prácticamente residuos. Adicionalmente, también se realizó un estudio del escape del radón del agua a la atmósfera, comprobando que esta transición se realiza rápidamente, siendo favorecida por la agitación y por el aumento de temperatura. Esto implica, que con un tiempo de espera o un proceso de agitación antes del consumo, se puede reducir la concentración de radón para aguas de consumo.

REFERENCIAS

APHA, 1998. American Public Health Association. Standard methods for the examination of water and wastewater, 20th ed., pp. 7-15-7-20.

BOE, 2003. Real Decreto 140/2003 de 7 de febrero, por el que se establecen los criterios sanitarios del agua de consumo humano (BOE 45/2003 de 21 de febrero).

Belloni, P., Cavaioli, M., Ingrao, G., Mancini, C., Notaro, M., Santaroni, P., Torri, G., Vasselli, R., 1995. Optimization and comparison of three different methods for the determination of ^{222}Rn in water. *The Science of the Total Environment* 173/174, 61-67.

Bonotto, D. M., Bueno, T. O., Tessari, B. W., Silva, A., 2009. The natural radioactivity in water by gross alpha and beta measurements. *Radiation Measurements* 44, 92-101.

Chen, Z., Xing, S., Wang, H., Chang, R., Wu, G., Zhou, Y., 2010. The effect of vial type and cocktail quantity on tritium measurement in LSC. *Applied Radiation and Isotopes* 68, 1855-1858.

CSN, 1994. Guía de Seguridad nº 7.7. Control radiológico del agua de bebida. Publicaciones del Consejo de Seguridad Nuclear, Madrid.

CSN, 2004. Colección de Informes Técnicos 11.2004. Serie de Vigilancia Radiológica ambiental. Procedimiento 1.5. Procedimientos de determinación de los índices de actividad beta total y beta resto en aguas mediante contador proporcional. Publicaciones del Consejo de Seguridad Nuclear, Madrid.

CSN, 2005. Colección de Informes Técnicos 11.2005. Serie de Vigilancia Radiológica ambiental. Procedimiento 1.9. Procedimiento para la determinación de los índices de actividad alfa total en muestras de agua. Métodos de coprecipitación y evaporación. Publicaciones del Consejo de Seguridad Nuclear, Madrid.

EPA, 1980. EPA Method 900.0: Gross alpha and gross beta radioactivity in drinking waters. US Environmental Protection Agency, Washington.

EU, 1998. Directiva Europea 98/83/CE del Consejo de 3 de noviembre de 1998 relativa a la calidad de las aguas destinadas al consumo humano. DOCE L 330/32 de 05/12/98.

EU, 2001. Recomendación de la Comisión de 20 de diciembre de 2001 relativa a la protección de la población contra la exposición al radón en el agua potable (modificada con el número C (2001) 4580). DOCE L 344/85 de 28/12/01.

EU, 2013. Directiva Europea 2013/51/EURATOM del Consejo de 22 de octubre de 2013 por la que se establecen requisitos para la protección sanitaria de la población con respecto a las sustancias radiactivas en las aguas destinadas al consumo humano. DOCE L 296/312 de 07/11/13.

Fernández Timón, A., Jurado Vargas, M., Ruano Sánchez, A. B., de la Torre Pérez, J., Martín Sánchez, A., 2013. Influence of source composition and particle energy on the determination of gross alpha activity. *Applied Radiation and Isotopes* 82, 376-381.

Fernández Timón, A., Jurado Vargas, M., 2014. Application of alpha particle transport to the modelization of efficiency curves in proportional counters. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 302, 297-302.

Freyer, K., Treutler, H. C., Dehnert, J., Nestler, W., 1997. Sampling and Measurement of Radon-222 in Water. *Journal of Environmental Radioactivity* 37, 327-337.

Galán López, M., 2006. Determinación y análisis del contenido de radón en aguas. Aplicación a las medidas en manantiales de Extremadura. Tesis Doctoral. Universidad de Extremadura.

Galán López, M., Martín Sánchez, A., Gómez Escobar, V., 2004. Application of ultra-low level liquid scintillation to the determination of ^{222}Rn in groundwater. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 261, 631-6.

Gascó Leonarte, C, Trinidad Ruiz, J.A., Llauradó, M., 2012. Evaluación de la intercomparación analítica de radionúclidos en muestras ambientales. Campaña 2011-2012 (Agua). Consejo de Seguridad Nuclear. Octubre 2012.

ICRP, 1991. Recomendaciones de la ICRP. *Annals of ICRP*, 21 (1.3). Oxford (Reino Unido). Publicación nº 60 de la Comisión Internacional de Protección Radiológica.

ISO 9696, 2007. Water quality – Measurement of gross alpha activity in non-saline water – Source Method. International Organization for Standardization, Ginebra.

ISO 9697, 1992. Water quality – Measurement of gross beta activity in non-saline water. International Organization for Standardization, Ginebra.

ISO 9698, 1989. Water Quality – Determination of tritium activity concentration – Liquid scintillation counting method. International Organization for Standardization, Ginebra.

Kleinschmidt, R. I., 2004. Gross alpha and beta activity analysis in water – a routine laboratory method using liquid scintillation analysis. *Applied Radiation and Isotopes* 61, 333-338.

Lee, J., Kim, G., 2006. A simple and rapid method for analyzing radon in coastal and ground waters using a radon-in-air monitor. *Journal of Environmental Radioactivity* 89, 219-228.

Madruga, M.J., Sequeira, M. M., Gomes, A. R., 2008. Determination of tritium in water by liquid scintillation counting. *LSC 2008, Advances in Liquid Scintillation Spectrometry*. Edited by J Eikenberg, M Jäggi, H Beer, H Baehrle, p 353–359.

Montaña M., Camacho, A., Vallés, I., Serrano, I., 2012. Experimental analysis of the mass efficiency curve for gross alpha activity and morphological study of the residue obtained by the co-precipitation method. *Applied Radiation and Isotopes* 70, 1541 – 1548.

OMS, 2006. Guías para la calidad del agua potable. Recomendaciones. Tercera edición. Organización Mundial de la Salud. ISBN 92 4 154696 4.

Packard, 1996. A catalog of chemicias & Supplies for Life Science Research. Packard Instrument B.V. Groningen.

Pujol, Ll., Sánchez-Cabeza, J.A., 1999. Optimisation of liquid scintillation counting conditions for rapid tritium determination in aqueous samples. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 242, 391-398.

Pujol, Ll, Suárez-Navarro, J., 2004. Self-absorption correction for beta radioactivity measurements in water samples. *Applied Radiation and Isotopes* 60, 693-702.

Rodríguez-Barquero, L., Grau Carles, A., 1998. The influence of the primary solute on alpha/beta discrimination. *Applied Radiation and Isotopes* 49, 1065-1068.

Rodríguez-Barquero, L., Los Arcos, J. M., 2010. Experimental determination of elemental compositions and densities of several common liquid scintillators. *Applied Radiation and Isotopes*. 68, 1546-1549.

Ruano Sánchez, A. B., 2010. Medida de la concentración de actividades alfa total y beta total en agua de consumo humano. Comparación de diferentes procedimientos. Trabajo de Grado de Licenciatura. Facultad de Ciencias. Universidad de Extremadura.

Salonen, L., 2010. Comparison of two direct LS methods for measuring ²²²Rn in drinking water using α/β liquid scintillation spectrometry. *Applied Radiation and Isotopes* 68, 1970-1979.

Sánchez-Cabeza, J. A., Pujol, Ll., Merino, J., León, L., Molero, J., Vidal-Quadras, A., Schell, W. R., Mitchell, P. I., 1992. Optimization and calibration of a low-background liquid scintillation counter for the simultaneous determination of alpha and beta emitters in aqueous samples. *Liquid Scintillation Spectrometry* 1992, edited by J. E. Noakes, F. Schonhofer and H. A. Polach *RADIOCARBON* 1993, pp. 43-50.

Schubert, M., Buerkin, W., Peña, P., López, A. E., Balcázar, M., 2006. On-site determination of the radon concentration in water samples: Methodical background and results from laboratory studies and a field-scale test. *Radiation Measurements* 41, 492-497.

Semkow, T. M., Parekh, P. P., 2001. Principles of gross alpha and beta radioactivity detection in water. *Health Physics* 81, 567-574.

Semkow, T. M., Bari, A., Parekh, P. P., Haines, D. K., Gao, H., Bolden, A. N., Dahms, K. S., Scarpitta, S. C., Thern, R. E., Velazquez, S., 2004. Experimental investigation of mass efficiency curve for alpha radioactivity counting using a gas-proportional detector. *Applied Radiation and Isotopes* 60, 879-886.

Suárez-Navarro, J.A., Pujol, Ll., de Pablo, M.A., 2002. Rapid determination of gross alpha-activity in sea water by coprecipitation. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 253, 47-52.

UNE 73311-4, 2002. Determinación del índice de actividad beta total en aguas mediante contador proporcional. Asociación Española de Normalización y Certificación, Madrid.

UNE 73340-2, 2003. Procedimiento para la determinación de la radiactividad ambiental. Métodos analíticos. Parte 2; Índice de actividad beta resto en aguas mediante contador proporcional. Asociación Española de Normalización y Certificación, Madrid.

UNE 73350-3, 2003. Procedimiento para la determinación de la radiactividad ambiental. Equipos de medida. Parte 3: Centelleo líquido. Asociación Española de Normalización y Certificación, Madrid.

Verrezen, F., Loots, H., Hurtgen, C., 2008. A performance comparison of nine selected liquid scintillation cocktails. *Applied Radiation and Isotopes* 66, 1038-1042.

Wong, C. T., Soliman, V. M., Perera, K., 2005. Gross alpha/beta analyses in water by liquid scintillation counting. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 264, 357-363.

Zapata-García, D., Llauradó, M., Rauret., G., 2012. The implications of particle energy and acidic media on gross alpha and gross beta determination using liquid scintillation. *Applied Radiation and Isotopes* 70, 705-711.

Zhang Y, Zhao F, Wu M, Du J, Zhang J., 2001. Gross α/β analysis of IAEA 2008 World-Wide Open Proficiency Test on Determination of Natural Radionuclides in spiked water. *Journal of Nuclear and Radiochemistry* 33, 42-47.

Anexo



PROGRAMME and ABSTRACTS

**17th International Conference
on Radionuclide Metrology
and its Applications**

ICRM 2009

September 7 – 11, 2009

Bratislava

Slovak Republic

International Committee for Radionuclide Metrology (ICRM)
and
Slovak Institute of Metrology (SMU)
established by
Office for Standardisation, Metrology and Testing of the Slovak Republic



OPTIMIZATION IN THE DETERMINATION OF THE GROSS ALPHA AND BETA ACTIVITY INDICES IN DRINKING WATER

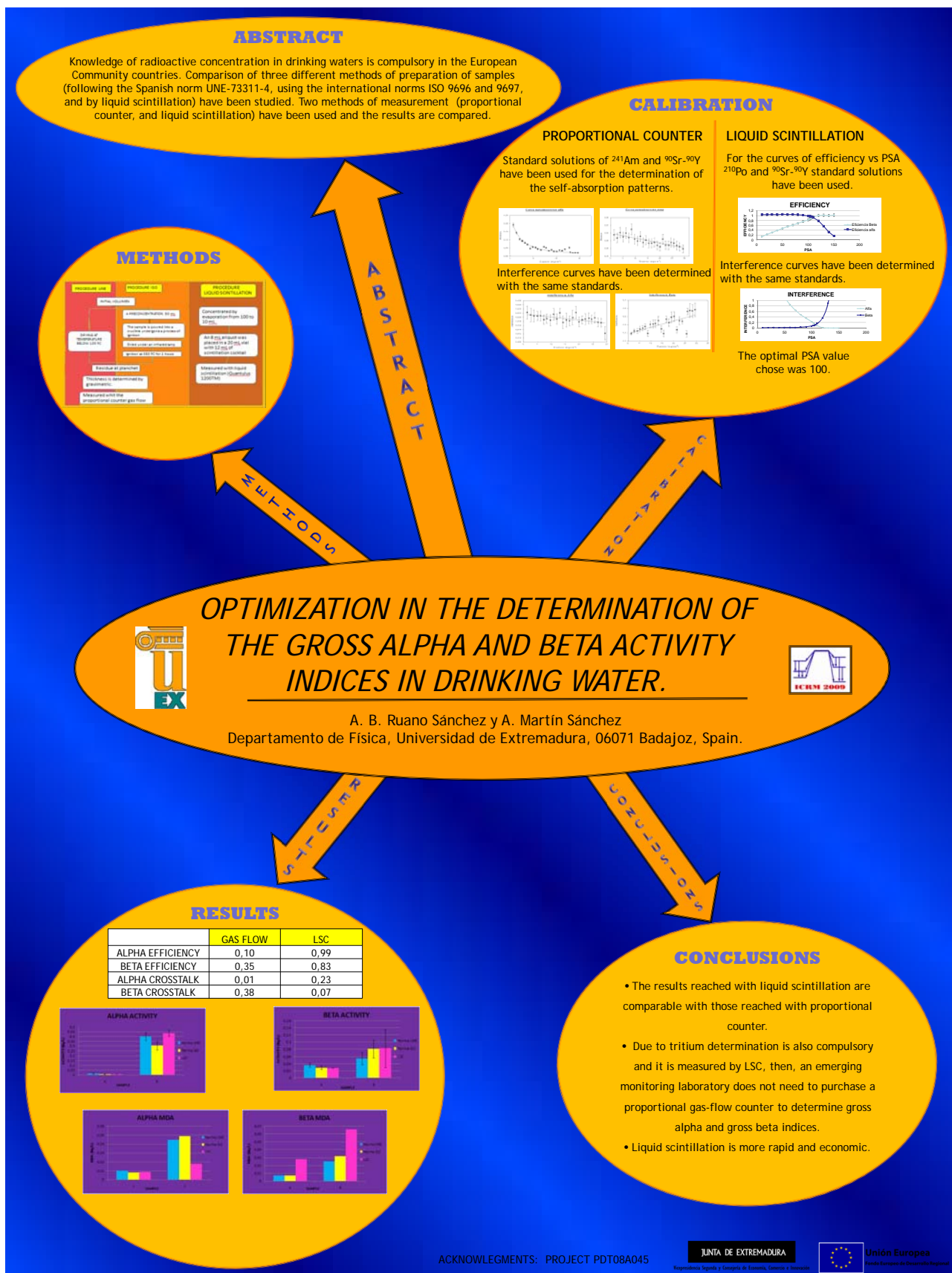
A. Martín Sánchez, A. B. Ruano Sánchez

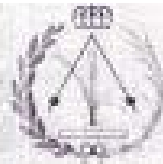
Department of Physics, University of Extremadura, E-06071 Badajoz, Spain

ABSTRACT

Knowledge of radioactive concentration in drinking waters is compulsory in the European Community countries. Monitoring of a large number of samples must be undertaken in many laboratories. In this way, very rapid procedures for source preparation and measurement must be used in order to determine the radioactive concentration of the samples. Multiplication of equipment should be avoided in monitoring laboratories, and single multi-operation systems should be used. A procedure commonly used in many laboratories for monitoring the environmental radioactivity in water samples first measures the gross alpha and beta activities, and only if the results are greater than certain prefixed limits are other specific determinations performed. Generally, gross alpha and beta activity indices are determined with gas proportional counters, although some methods using liquid scintillation have been described elsewhere. Tritium content must also be determined in the samples, which is generally performed with liquid scintillation. In this work, two different studies have been made: search for rapid single methods for preparing sources for measurement, and the possibility of using only liquid scintillation counting for all the determinations. Spanish regulation indicates that, in drinking waters, the "no action limit" is 0.1 Bq/L for gross alpha (excluding ^{222}Rn and its daughters), and 1 Bq/L for the gross beta activity concentration (excluding ^{40}K and ^3H). Three different methods of preparation of samples, and two methods of measurement were studied, taking into account that all them should give a value for the minimum detectable activity lower than the quoted limits. The first method involves evaporation of water and the measurement is performed using a proportional gas counter (based on the Spanish norm UNE 73311-4). The second follows the international method defined by the European quality norms ISO 9696 and ISO 9697, measuring the residue formed in a furnace at 350 °C also in a proportional counter. The third method deals with the direct measurement with liquid scintillation of a pre-concentrated water (and so using the same device as for tritium determinations, avoiding the proportional counter). In this work, results reached with the different methods are given and compared. Costs involved for each sample, time consumed for the preparation, and minimum detectable activity are the quantities compared for each method. An important conclusion is that the results reached with liquid scintillation are comparable with those reached with a proportional counter. As liquid scintillation is the method used to measure tritium content, an emerging monitoring laboratory does not need to purchase a proportional gas-flow counter to determine all the necessary quantities characterizing a drinking water radiologically.

Corresponding author's email address: ams@unex.es

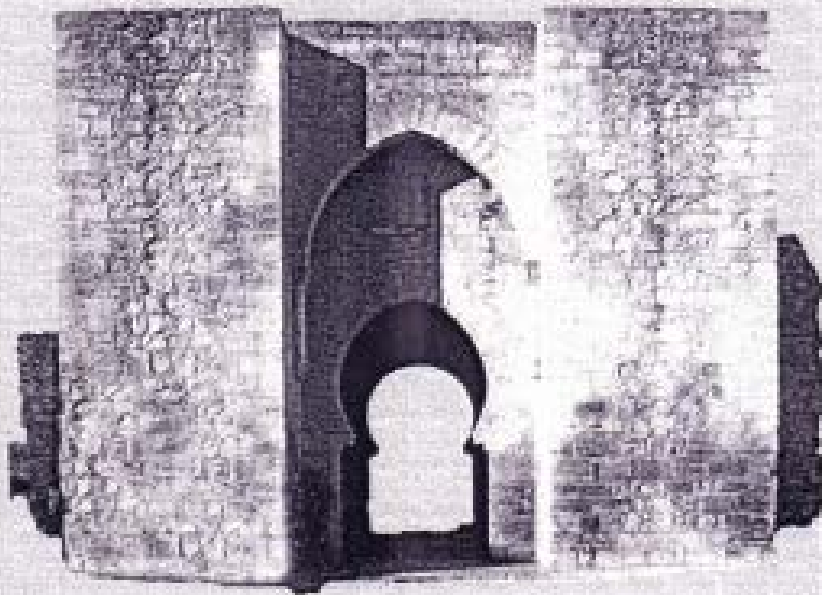




Real
Sociedad
Española de
Física

XXXII

**Bienal de la Real Sociedad Española de
19º Encuentro Ibérico de Enseñanza de la**



**F
I
S
I
C
A**

Editores:

M. A. López de la Torre
I. A. de Toro
I. A. González

**COMUNICACIONES
CIENTÍFICAS**

Ciudad Real, 7 al 11 de Septiembre de 2009

UCLM
UNIVERSIDAD DE CASTILLA-LA MANCHA



Medida de la concentración de actividades alfa total y beta total en aguas de consumo humano. Comparación de diferentes procedimientos

A. B. Ruano Sánchez, A. Martín Sánchez y J. de la Torre Pérez

Departamento de Física, Universidad de Extremadura, 06071 Badajoz, abruano@unex.es

La determinación de la concentración radiactiva en agua potable es obligatoria en los países de la Comunidad Europea. La legislación española indica que, para considerar un agua potable, desde el punto de vista radiológico, el límite es 0,1 Bq/L para el índice de actividad alfa total (con exclusión de ^{222}Rn y sus hijos), 1 Bq/L para el índice de actividad beta total (con exclusión de ^3K y ^3H), 100 Bq/L para la concentración de ^3H , y 0,1 mSv/año para la dosis indicativa total (DIT). La directiva europea establece como obligatorias las determinaciones de la concentración de tritio y la DIT, estimando los mismos valores que en la normativa española. La Organización Mundial de la Salud, en su guía para la calidad del agua de bebida, considera la medida de los índices de actividad alfa total y beta total como una primera fase de control, de forma que si los resultados obtenidos son inferiores a los valores establecidos, no es necesario realizar más determinaciones. Esta última consideración queda establecida al considerar que puede asegurarse que la DIT está por debajo de 0,1 mSv/año siempre que los valores de los índices de actividad alfa total y beta total estén, a su vez, por debajo de los valores expresados, en las condiciones descritas, en la legislación española.

En los laboratorios donde se llevan a cabo los correspondientes análisis es necesario realizar un gran número de determinaciones, generalmente, por lo cual, los procedimientos de preparación y medida de las muestras deben ser rápidos y eficaces, además de maximizar el coste económico de las preparaciones. Para la determinación de la concentración de tritio se utilizan los equipos de contillo líquido, mientras que para la determinación de los índices de actividad alfa total y beta total pueden ser varias las técnicas utilizadas, siendo la más habitual la medida de muestras en contadores proporcional de flujo de gas.

El objetivo de este trabajo ha sido realizar un estudio comparativo de los métodos de preparación, medida y análisis de muestras para las determinaciones de los índices de actividad alfa total y beta total mediante un contador proporcional de flujo de gas. En este sentido, se han implementado los procedimientos indicados en la norma española UNE 73311-4, y los descritos en las normas internacionales ISO 9696 e ISO 9697. Como la normativa española sólo hace referencia a determinaciones del índice de actividad beta total, para la comparación de medidas del índice de actividad alfa total se ha seguido el informe técnico del Consejo de Seguridad Nuclear "Procedimientos para la determinación del índice de actividad alfa total en muestras de agua. Métodos de coprecipitación y evaporación".

Para llevar a cabo la citada comparación, se ha utilizado un contador proporcional de flujo de gas, modelo MPC-9300, de la casa Protostar Instrument Corporation. Se han preparado muestras de aguas para el consumo humano procedentes del suministro de red, de aguas subterráneas y de aguas embotelladas. El método descrito en las normas españolas está basado en la medición de los residuos obtenidos después de la evaporación directa del agua sobre una plancheta en una estufa, a temperaturas inferiores a 80 °C. El método descrito en las normas europeas está basado en la medición de los residuos obtenidos tras un proceso de agitación en un horno a 250 °C, que son posteriormente depositados en una plancheta. En ambos casos ha sido necesaria la realización de una calibración y puesta a punto del equipo de medida, fabricando los patrones necesarios con las mismas características que las muestras de agua. Los re-

resultados de la comparación de los diferentes métodos se han obtenido teniendo en cuenta los costes económicos involucrados para cada muestra, el tiempo consumido para la preparación, los resultados obtenidos en la determinación de los índices de actividad alfa total y beta total, y los valores de la actividad mínima detectable (AMD) para cada tipo de determinación.

La conclusión más importante de esta comparación es que los resultados de la determinación de los índices de actividad alfa total y beta total, y de los valores de la AMD alcanzados por los distintos procedimientos son comparables entre sí. Los procedimientos españoles son realizados, en general, con un menor coste económico, ya que el número de utensilios utilizados en el laboratorio es menor. Otra ventaja de los procedimientos españoles radica en la relativa sencillez de la preparación de las muestras, minimizando pérdidas en la obtención del residuo. Sin embargo, la preparación y medida de las muestras por este procedimiento implica un mayor tiempo de operación, debido a su lentitud, y a que es necesario esperar al menos cuarenta y ocho horas desde la terminación de la preparación de la muestra hasta su medida, lo cual puede ser un gran inconveniente cuando se tiene la necesidad de obtener los resultados con la mayor celeridad posible. Un inconveniente importante de los procedimientos indicados en las normas ISO es la necesidad de travesar la muestra utilizando varios recipientes para su preparación. Esto implica necesariamente pérdidas de parte de la muestra en el transcurso.

ABRS y AMS agradecen a la Junta de Extremadura (Proyecto PDT08/0445) la ayuda económica prestada.

Referencias

- [1] UNE 73011-4, 2003. Determinación del índice de actividad beta total en aguas mediante contador proporcional. Asociación Española de Normalización y Certificación, Madrid.
- [2] ISO 4696, 2007. Water quality - Measurement of Gross Alpha Activity in Non-Saline Water- Thin Source Method. International Organization for Standardization, Geneva.
- [3] ISO 4697, 2007. Water quality - Measurement of Gross Beta Activity in Non-Saline Water. International Organization for Standardization, Geneva.



Medida de la concentración de actividades alfa total y beta total en aguas de consumo humano. Comparación de diferentes procedimientos

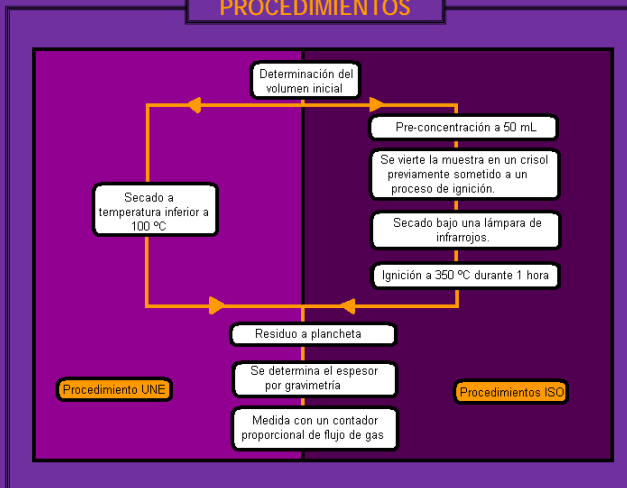


A. B. Ruano Sánchez, A. Martín Sánchez y J. de la Torre Pérez
Departamento de Física, Universidad de Extremadura, 06071 Badajoz

RESUMEN

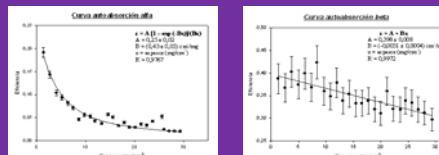
La determinación de la concentración radiactiva en agua potable es obligatoria en los países de la Comunidad Europea. En los laboratorios donde se llevan a cabo los correspondientes análisis es necesario realizar un gran número de determinaciones, generalmente, por lo cual, los procedimientos de preparación y medida de las muestras deben ser rápidos y eficaces, además de minimizar el coste económico de las preparaciones. El objetivo de este trabajo ha sido realizar un estudio comparativo de los métodos de preparación, medida y análisis de muestras para las determinaciones de los índices de actividad alfa total y beta total mediante un contador proporcional de flujo de gas. En este sentido, se han implementado los procedimientos indicados en la norma española UNE 73311-4, en las normas internacionales ISO 9696 e ISO 9697, y en el informe técnico del Consejo de Seguridad Nuclear "Procedimientos para la determinación del índice de actividad alfa total en muestras de agua. Métodos de coprecipitación y evaporación".

PROCEDIMIENTOS

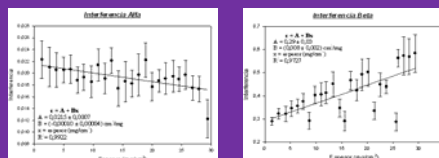


CALIBRACIÓN DEL EQUIPO

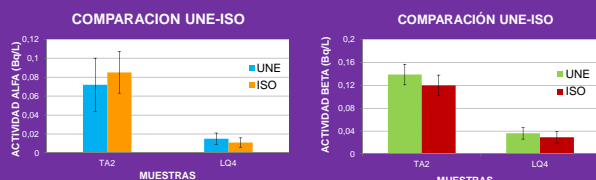
Para la construcción de las curvas de auto-absorción se han utilizado patrones con actividades conocidas de Am-241 y Sr-90/Y-90.



Las curvas de interferencias alfa y beta se han determinado con los mismos patrones.



RESULTADOS



Indice de concentración de actividad alfa



CONCLUSIONES

- Los resultados alcanzados por los distintos procedimientos son compatibles.
- Los procedimientos españoles son más económicos.
- Los procedimientos españoles son relativamente más sencillos.
- Los procedimientos españoles tienen menos pérdidas al obtener el residuo.
- Los procedimientos internacionales son más rápidos.

DETERMINACIÓN VOLUMEN INICIAL

El volumen inicial de muestra se determina a partir de la medida de la conductividad de la muestra.

EMD; espesor máscico deseado (mg/cm²)

A; área de la plancheta (cm²)

Λ; conductividad (μS/cm²)

V1; volumen inicial (ml)

$$V1 = \frac{EMD \cdot A \cdot 10^3}{\Lambda}$$

COMPARACION RESIDUOS



Comparación de los residuos teóricos esperados (calculados a partir de la ecuación descrita anteriormente), los residuos experimentales obtenidos usando la norma UNE y residuos experimentales obtenidos usando la norma ISO.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a la Junta de Extremadura (Proyecto PDT08A045) la ayuda económica prestada.

