



Universidad de Valladolid

Facultad de Ciencias

TRABAJO DE FIN DE GRADO
LABORATORIO DE TÉCNICAS INSTRUMENTALES:
RADIACIONES IONIZANTES

GRADO EN QUÍMICA

DETERMINACIÓN DE LOS RADIOISÓTOPOS
DE POLONIO-210 Y RADIO-226 EN AGUAS
DE CONSUMO Y CONTINENTALES

Presentado y realizado por:

Iván Cívicos de Francisco

Alumno de Grado en Química de la Universidad de Valladolid

Dirigido por:

Marta Hernández Revilla

Como tutora empresarial
del Laboratorio de T. Instrumentales

Rafael Pardo Almudí

Como tutor universitario
de la Universidad de Valladolid



Universidad de Valladolid

Departamento de
Química Analítica

UVa

Rafael Pardo Almudí, Catedrático del Departamento de Química Analítica de la Universidad de Valladolid, en relación con la SOLICITUD DE DEFENSA Y EVALUACIÓN DEL TRABAJO FIN DE GRADO según el Reglamento sobre la Elaboración y Evaluación del Trabajo Fin de Grado aprobado en Consejo de Gobierno de 18 de enero de 2012 (BOCyL 15 de febrero de 2012), COMO TUTOR del trabajo “Determinación de los radioisótopos de Polonio-210 y Radio-226 en aguas de consumo y continentales” realizado por D. IVÁN CÍVICOS DE FRANCISCO,

INFORMO QUE:

Dicho trabajo ha sido realizado en el Laboratorio de Técnicas Instrumentales (LTI), Servicio Central de la Universidad de Valladolid y el Departamento de Química Analítica de la Universidad de Valladolid y ha sido supervisado por D^a Marta Hernández Revilla (LTI) y por mí. El trabajo tiene como fin la puesta a punto, validación y aplicación de los métodos o procedimientos necesarios para la determinación de Po-210 y Ra-226 en muestras de agua de consumo y continentales. Para ello y una vez puestos a punto los equipos instrumentales utilizados (ubicados en el LTI), se ha procedido al desarrollo de los correspondientes procedimientos normalizados de trabajo, PNT, para la determinación por espectrometría alfa de Po-210 tras auto-deposición y de Ra-226 tras auto-adsorción. Una vez desarrollados y validados, los métodos se han aplicado a muestras de agua, procedentes de pozos de captación profunda (de 100 a 300 m) tomadas en Ávila, Salamanca, Valladolid y Segovia, y proporcionadas por la Junta de Castilla y León.

El alumno D. IVÁN CÍVICOS DE FRANCISCO ha realizado el trabajo satisfactoriamente y con dedicación, demostrando poseer una gran cualificación y capacidad de trabajo y de análisis. Considero que tanto el tema del trabajo como los aspectos científicos desarrollados en el mismo resultan de gran interés para el LTI y la Junta de Castilla y León y reúnen las condiciones para ser defendidos, ante la correspondiente Comisión Evaluadora, como Trabajo Fin de Grado, por lo que AUTORIZO al alumno a proceder a su defensa.

Valladolid 15 de junio de 2017

Fdo. Rafael Pardo Almudí

UVa

Universidad de Valladolid. Campus Miguel Delibes. Facultad de Ciencias. Departamento de Química Analítica.
47011 Valladolid, Spain. Tel.: +34 983 42 3531; Fax: +34 983 42 3013. E-mail: rpardo@qa.uva.es

A todos los que me apoyáis y queréis. Gracias.

Agradecimientos:

Quiero comenzar esta sección agradeciendo enormemente a mi tutora empresarial Marta Hernández Revilla, por toda la ayuda y dedicación recibida por su parte para la realización de este Trabajo de Fin de Grado. Gracias a ti, he podido probar un campo tan interesante en la química como es la radioquímica, habiéndome sido dada la posibilidad de trabajar primero en prácticas de empresa externas y posteriormente queriendo elaborar un trabajo de fin de grado conmigo.

En segundo lugar, agradecer a Rafael Pardo Almudí, mi tutor dentro de la Universidad de Valladolid. Siempre que he necesitado su ayuda o consejo, también ha estado dispuesto a recibirme amablemente y resolver todas mis dudas a lo largo del trabajo de fin de grado.

También, agradecer al personal del Laboratorio de Técnicas Instrumentales de Valladolid por permitirme utilizar sus instalaciones y equipos, comenzando con la sección de radiaciones ionizantes, lugar en el que he trabajado principalmente y se encuentra Marta, en todo momento he tenido disponible el equipo de medida pese haber más solicitudes de uso. En las otras secciones del edificio, agradecer en especial a Javier, que trabajó conmigo unos meses y me prestó su ayuda y consejo siempre que lo necesitaba. También agradecer a Begoña, Marta Ozores, Salva y Nora por su paciencia habiéndome permitido usar su instrumentación. Y, a pesar de no ser personal del LTI, no me olvido de Edmundo, siempre te has ofrecido a darme tu consejo y queriéndome enseñar mucho más de la radioquímica.

Por último, quiero agradecer a mis padres, a mi pareja y a mis amigos, la paciencia que han tenido conmigo en mis momentos de frustración y todo su apoyo aportado a lo largo del transcurso del trabajo de fin de grado. Gracias, de corazón. Todos formáis parte de ello, y todos habéis aportado vuestro granito de arena a este trabajo y gracias a ello que pueda seguir superándome día a día e imponiéndome objetivos mucho más altos. Ya soy Graduado en Química.

Resumen:

La radiactividad fue descubierta por Henri Becquerel en 1896 mientras estudiaba las propiedades de fluorescencia y fosforescencia de la pechblenda. No fue hasta 1898, que Marie y Pierre Curie comenzaron a estudiar el fenómeno y concluyeron que era característico de los núcleos de algunos átomos. Ese mismo año, el matrimonio Curie, descubrió dos nuevos elementos en la pechblenda, el Polonio y el Radio (objeto de este estudio), mucho más activos que el Uranio descubierto previamente.

En la naturaleza, los elementos radiactivos provienen de minerales y rocas subterráneas, que están en contacto con los acuíferos. El agua, erosiona la roca y puede disolver ciertos elementos, entre los cuales se pueden encontrar los de carácter radiactivo, cuyo contenido debe ser controlado y determinado con vistas a la potabilidad del agua.

En este trabajo, se han analizado los elementos Polonio (Po-210), autodepositado en discos de Níquel, y Radio (Ra-226), autoadsorbido en discos de MnO₂, en diferentes muestras de aguas de captación profunda. Los elementos se determinaron por espectrometría alfa, característica de los mismos. Las muestras analizadas se recogieron en 4 provincias de Castilla y León: Salamanca, Ávila, Valladolid y Segovia, a diferentes profundidades, y nos fueron suministradas por la Junta de Castilla y León.

Previo al análisis, ha sido necesaria la puesta a punto y el calibrado del equipo de medida, a través de un procedimiento normalizado de equipo (PNE). A continuación se desarrollaron y validaron los correspondientes Procedimientos Normalizados de Trabajo (PNT). Primero, uno en el que se desarrolló el tratamiento de disoluciones radiactivas y, posteriormente, aquellos que fueron aplicados a muestras de agua de captación profunda, obteniendo unos valores (en unidades de actividad específica mBq/Kg), que han oscilado entre 7,51 – 421,16 mBq/Kg para el Po-210, mientras que para el Ra-226 lo han hecho entre 4,75 – 584,77 mBq/Kg, y que fueron reportados a las autoridades sanitarias de la Junta de Castilla y León.

Abstract:

Radioactivity was discovered by Henri Becquerel in 1896 while he was studying the properties of fluorescence and phosphorescence in the pechblende mineral. No conclusion was reached about the term until 1898, when Marie and Pierre Curie began to study the event. Thus, it was determined that radioactivity was a phenomenon characteristic of the nuclei of some atoms. That same year, the Curie marriage, discovered two elements in the same mineral with which Becquerel worked, Polonium and Radium (objectives in this study), much more active than Uranium, an element that had already been discovered previously.

In nature, the production of radioactive elements mainly comes from minerals and underground rocks. Under ground, there are different types of depositions and water clusters, such as aquifers, springs or wells, which are in constant contact with these minerals. Water erodes the rock and can drag certain elements from the rock, among which you can find some radioactive. The content of these can be controlled and monitored for the purity or potability of the water.

In this work, the elements Polonium (Po-210), autodeposited in Nickel discs, and Radium (Ra-226), autoadsorbed in MnO₂ discs, were analyzed in different samples of deep water. The samples analyzed were collected in 4 provinces of Castilla y León: Salamanca, Ávila, Valladolid and Segovia, at different depths. All samples were characterized by alpha spectrometry, as these radioisotopes emit alpha-type radiation.

Prior to the analysis, a set-up and calibration of the measuring equipment has been developed through a standard equipment procedure. Subsequently, the working methods have been validated, applying their respective standard work procedures. These procedures have been validated, having taken into account some tests and previous operations.

Once the validation was carried out, the results of the samples of deep water of Castilla y León, have been given in units of specific activity (mBq/Kg), whose contents have varied from 7.51 - 421.16 mBq / Kg for Po-210 while for Ra-226 they were 4.75 - 584.77 mBq / kg. This is intended to report on the activities of these radioisotopes to the Junta de Castilla y León.

Índice:

1	Introducción teórica	3
1.1	<i>Clasificación de la radiación</i>	4
1.2	<i>Radiación en la naturaleza</i>	5
1.3	<i>Radioquímica y radionucleidos</i>	6
1.4	<i>Técnicas analíticas</i>	11
2	Objetivos	13
3	Materiales y métodos	17
3.1	<i>Zona y procedimiento de las muestras</i>	19
3.2	<i>Instrumentación y reactivos</i>	19
3.3	<i>Metodología de trabajo</i>	21
3.4	<i>Validación de los métodos de ensayo</i>	28
3.5	<i>Software y herramientas utilizadas</i>	31
4	Resultados y discusión	33
4.1	<i>Calibrado del equipo</i>	35
4.2	<i>Ensayos y operaciones previas</i>	35
4.3	<i>Parámetros de validación</i>	40
4.4	<i>Aplicación a la determinación de Po-210 y Ra-216 en muestras de agua</i>	48
5	Conclusiones	53
6	Bibliografía	57
7	Anexos	63
7.1	<i>Anexo I: Símbolos, definiciones y unidades</i>	65
7.2	<i>Anexo II: Energías de emisión alfa</i>	66
7.3	<i>Anexo III: Cadena de desintegración</i>	67

Capítulo 1:

Introducción teórica

1 Introducción teórica

Toda la materia está formada por átomos. Cada átomo tiene un núcleo, compuesto de protones y neutrones, alrededor del cual se encuentran electrones girando en determinadas órbitas. Todas las especies de un mismo elemento químico tienen el mismo número de protones. No obstante, puede existir una variación en el número de neutrones, cambiando así algunas de sus características y su comportamiento. A estas especies se las llama **isótopos**. El ejemplo más sencillo, es el del átomo de hidrógeno, del cual existen tres: el hidrógeno común (o protio) ^1H , el deuterio, ^2D y el tritio ^3T .

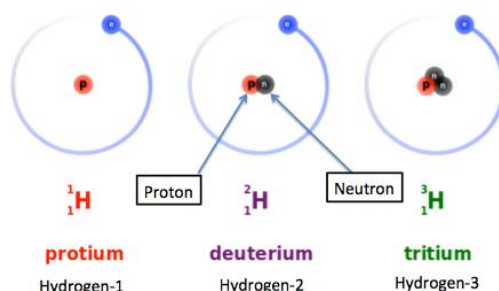


Fig.: 1.1 Ilustración acerca de los núcleos de los isótopos del hidrógeno

En la Fig.: 1.1, se expone un ejemplo para cada una de las especies del hidrogeno, mientras que en la Tabla: 1.1, se recogen las distintas características y abundancias de estos isótopos.

Tabla: 1.1 Características generales de los isótopos del hidrógeno

Isót.	Nº Protones	Nº Neutrones	Masa isotópica (u)	Espín nuclear	T _{1/2}	Abundancia relativa
^1H	1	0	1,007825	1/2	Estable	99,98 %
^2D	1	1	2,014102	1	Estable	0,015 %
^3T	1	2	3,016049	1/2	12,32 años	10 ⁻¹⁷ %

De todos estos parámetros destaca la vida media. Mientras que los isótopos de ^1H y ^2D son estables, el ^3T , con un periodo de semidesintegración (T_{1/2}) de 12,32 años, no lo es, siendo ese el promedio de tiempo en el que dicho átomo sufrirá una transformación en otro átomo más estable, denominándose a este proceso desintegración y caracterizándose por la emisión de partículas o energía, algo que globalmente recibe el nombre de radiactividad, concepto protagonista de este trabajo.

Estos procesos de desintegración se pueden describir a través de las ecuaciones nucleares de decaimiento: (Ec. 1.1),

$${}^A_Z X \rightarrow {}^{A-\alpha}_{Z-\beta} Y + {}^\alpha_\beta \text{radiación} \tag{Ec. 1.1}$$

Dónde, X es el átomo emisor de la radiación e Y el átomo resultante post-transformación. El superíndice A y el subíndice Z indican respectivamente el número másico y atómico, mientras que los índices con caracteres griegos α y β denotan también el número másico y atómico pero para la radiación emitida.

1.1 Clasificación de la radiación

Los tipos de emisión energética que se producen cuando un núcleo decae a causa de fenómenos de radiactividad, son:

La primera es la **radiación alfa**. Se produce al desprenderse del átomo emisor dos protones y dos neutrones, por lo tanto se trata de una emisión de partículas cargadas positivamente, idénticas a núcleos de helio. De forma general, una desintegración alfa tiene la siguiente expresión (Ec. 1.2) de decaimiento:



Las partículas alfa son bastante pesadas en relación a los otros tipos de partículas, por lo que su capacidad de penetración en la materia es muy baja, apenas de unos pocos centímetros, presentando una elevada pérdida energética por unidad de longitud recorrida.

El siguiente tipo es la **radiación beta**. En este caso las partículas emitidas son electrones (y antineutrinos) procedentes de la transformación de un neutrón en un protón dentro del núcleo (radiación β^-). Estos serán expulsados con una energía variable, siendo el resultado un átomo de número atómico Z+1, cuya ecuación Ec. 1.3, es:



La producción de radiación beta es posible a través de la emisión de otras partículas, por ejemplo positrones (radiación β^+). En cualquiera de los casos, las características de esta radiación son, una mayor capacidad de penetración y longitud recorrida, puesto que los electrones son mucho menos pesados que un átomo de helio.

Por último, se tiene la **radiación gamma**. Consiste en radiación electromagnética proveniente del núcleo, en función de las diferencias de energía entre los estados nucleares excitados y el estado fundamental. Esta radiación está relacionada con las anteriores, ya que es habitual que cuando un núcleo emite una partícula alfa o beta, el producto (o hijo) permanezca en un estado excitado y origine este tipo de radiación. La

radiación gamma no posee una expresión de decaimiento concreta, sin embargo, se podría expresar de la siguiente manera (Ec. 1.4):



Las características de esta radiación son un gran poder de penetración, además de poder recorrer amplias longitudes. Por lo tanto se trata de un tipo de radiación con la cual se debe de tener ciertas precauciones.

Por último, se menciona la **radiación cósmica**, descrita como el conjunto de partículas cargadas y/o núcleos estables con tiempos de vida de millones de años originados en el espacio exterior, y que impactan en la parte superior de la atmósfera terrestre desde todas las direcciones. Se encuentra compuesta, entre otras cosas, de protones, neutrones, electrones, algunos de los núcleos de carácter interestelar. Es importante mencionarla puesto que es una de las fuentes naturales que más radiación aporta a los seres vivos. Además, es la principal causante de algunos procesos interesantes (Ec. 1.5), como la producción de átomos de C-14, isótopo radiactivo con un tiempo de vida de 5730 años:



En este caso, los neutrones de la radiación cósmica interactúan con el nitrógeno de la atmósfera para dar lugar a la reacción descrita produciéndose el isótopo de C-14, siendo este muy importante de cara a la datación de huesos en estudios arqueológicos.

1.2 Radiación en la naturaleza

La radiación en la naturaleza, suele venir originada a consecuencia de la presencia de materiales radiactivos existentes en la corteza terrestre, en el suelo, en el agua o incluso en nuestro propio cuerpo (CSN, 2010). Las fuentes de radiactividad natural son:

Rayos cósmicos: Descritos en el apartado anterior. La dosis debida a los rayos cósmicos dependerá de la latitud y de la altitud donde la persona resida. Aunque los edificios atenúan este tipo de radiación, los rayos cósmicos atraviesan con facilidad los materiales de construcción.

Minerales y rocas: Dependiendo de las características geológicas y composición de las rocas o minerales del entorno, la existencia de algunos elementos, como el Uranio, aportará dosis de radiación al entorno (tanto radiaciones alfa, beta o gamma).

Radón: El gas radón procede del Uranio que se encuentra de forma natural en la tierra. Es una de las fuentes más importantes de radiación natural y se recibe principalmente en la parte subterránea de los edificios. Las concentraciones o actividades de Radón dependerán de las características geológicas del suelo y del tipo de vivienda.

Alimentos y bebidas: Como ya se ha comentado, existen elementos radiactivos en nuestro propio cuerpo y en los alimentos. Un ejemplo es el isótopo de K-40, la fuente más importante de irradiación interna, que se encuentra presente en alimentos como los plátanos y en el agua.

Lluvia radiactiva: La lluvia radiactiva se genera a raíz de accidentes nucleares como el ocurrido en Chernóbil (Ucrania) en 1986. Los átomos radiactivos, liberados en la atmósfera, precipitan junto al agua de lluvia, llevando a un incremento de las dosis de radiación recibidas por la población.

1.3 Radioquímica y radionucleidos

1.3.1 Ley de desintegración radiactiva

A priori, resulta imposible predecir cuándo un átomo individual se desintegrará, Solo se puede estimar la probabilidad de que esto ocurra en un determinado intervalo de tiempo, la cual determinará el ritmo o la rapidez con que el radionucleido se desintegrará. Esta probabilidad es característica de cada radionucleido, y se expresa mediante la constante de desintegración λ . A partir de resultados experimentales con una sustancia radiactiva pura se obtiene la Ley de Desintegración Radiactiva de la Ec. 1.6:

$$N(t) = N_0 e^{-\lambda t} \quad \text{Ec. 1.6}$$

Siendo N el número de radionucleidos en un instante temporal, N_0 el número de átomos en el instante inicial, λ la constante de desintegración característica de cada radionucleido y t el tiempo transcurrido entre el instante inicial y el instante considerado. Paralelamente, se define el periodo de semidesintegración $T_{1/2}$ de un elemento como el tiempo necesario para que el número de átomos original se reduzca a la mitad (no confundir con tiempo de vida media). Su valor se deduce en la Ec. 1.7:

$$T_{1/2} = \frac{\ln 2}{\lambda} \quad \text{Ec. 1.7}$$

El tiempo de vida media τ se calcula a partir del número de átomos desintegrados en un intervalo de tiempo comprendido entre t y t+dt, cuya expresión integrada es la Ec. 1.8:

$$\tau = \frac{1}{\lambda} \quad \text{Ec. 1.8}$$

En términos de actividad (A), la expresión para un estado particular de energía es $A = \lambda \cdot N$. Si se sustituye en la expresión de la Ley de Desintegración Radiactiva, se tiene la expresión final Ec. 1.9:

$$A(t) = A_0 e^{-\lambda t} \quad \text{Ec. 1.9}$$

Que al igual que en la Ec. 1.6, A se define como la actividad para un radionucleido en un instante de tiempo concreto y A_0 es la actividad en el instante inicial para ese mismo radionucleido. La unidad de actividad en el Sistema Internacional es el Becquerel (Bq), que implica una desintegración atómica por segundo (dps), aunque en algunas disciplinas es posible el uso de otras unidades como el curio (Ci). Es bastante común expresar la actividad como actividad específica, en Bq Kg⁻¹ o Bq L⁻¹.

1.3.2 Dosimetría

Una de las características esenciales de las radiaciones, es su capacidad de interactuar con la materia, cediendo parte o la totalidad de su energía (ICRP, 1991; ICRU, 1993). En la Ec. 1.10, se define la dosis de radiación, como la cantidad de energía depositada en una masa dada a causa de una radiación ionizante:

$$D = \frac{d\epsilon}{dm} \quad \text{Ec. 1.10}$$

La dosis absorbida, D , se mide en Grays (Gy), unidad correspondiente en el Sistema Internacional. Además de este concepto, se tiene otro más utilizado, conocido como dosis equivalente, H (Ec. 1.11), que concreta el tipo de radiación producida en la desintegración:

$$H = D \cdot w_R \quad \text{Ec. 1.11}$$

La dosis equivalente se mide en Sieverts (Sv), D es la dosis absorbida y w_R el factor proporcional de ponderación de la radiación. Además de H , existe un término de dosis aún más concreto, denominado dosis efectiva, E (Ec. 1.12):

$$E = \sum T,R \cdot w_T \cdot w_R \cdot D \quad \text{Ec. 1.12}$$

La dosis efectiva es medida también en Sieverts y se encuentra corregida por un factor adicional w_T , el cual expresa la diferente sensibilidad de los distintos órganos y tejidos del cuerpo humano.

Es importante mencionar que se debe controlar la dosis de radiación que un trabajador recibe en un laboratorio de radiaciones ionizantes. La ICPR o Comisión Internacional de Protección Radiológica, establece unos niveles de dosis equivalente límites atendiendo a qué tipo de persona se está haciendo referencia. En España, las recomendaciones se encuentran contenidas en el Reglamento de Protección Sanitaria contra Radiaciones Ionizantes (Real Decreto 783/2001, 2001) extraídas en la Tabla: 1.2:

Tabla: 1.2 Límites establecidos en mSv.

	Límite establecido (mSv)
Ciudadano	1 por año*
Trabajador	50 por año*

* No se tienen en cuenta aportes de radiación externos.

A pesar de estas indicaciones, la UNSCEAR (CSN, 2012) ha realizado estudios que dictaminan que la dosis media recibida por un habitante cualquiera es de aproximadamente 3 mSv al año, mientras que un trabajador en un entorno con radiaciones ionizantes recibe 3,8 mSv.

La medición de la dosis equivalente en el lugar de trabajo implica el uso de un dosímetro. No obstante, en nuestro caso, se ha realizado un cálculo simple (Rad Pro Calculator) a través de una expresión que relaciona las unidades de actividad y las de dosis conocidos los parámetros necesarios. Se concluye que para las actividades de trabajo (del orden de mBq), las dosis equivalentes de radiación recibida por el personal del Laboratorio de Técnicas Instrumentales en Radiaciones Ionizantes son del orden de aproximadamente 10^{-12} Sv/h. Supuesto el caso de 5 horas de trabajo al día, la dosis de radiación total recibida durante el tiempo en el que se ha desarrollado este Trabajo de Fin de Grado, ha sido de 10^{-9} Sv.

1.3.3 Radionucleidos estudiados

En este trabajo, se han estudiado son objetivo de estudio los radionucleidos Radio-226 y Polonio-210, cuyas características y rasgos más significativos, se presentan a continuación.

1.3.3.1 Radio

El Ra es un elemento radiactivo de la familia de los alcalino-térreos y se encuentra ampliamente diseminado en toda la corteza terrestre. Todo el radio natural procede de las cadenas de decaimiento de otros elementos radiactivos, como el Th o el U, por lo que aparece en minerales de U o Th como pechblenda (UO_2), torianita (ThO_2) o torita ($ThSiO_4$) (Wickleder, 2010). No obstante, su producción en grandes cantidades puede

llevarse a cabo a partir de desechos o subproductos de la industria del fosfato o bien, del procesamiento de otros minerales (Guogang et al., 2007). Posee, cuatro radioisótopos naturales, cuyas características se presentan en la Tabla: 1.3:

Tabla: 1.3 Principales isótopos del radio.

	Vida media	Núcleo padre	Núcleo Hijo	Tipo de decaimiento
Ra-223	11 días	Th-227	Rn-219	Alfa
Ra-224	3,7 días	Th-228	Rn-220	Alfa
Ra-226	1,6 años	Th-230	Rn-222	Alfa
Ra-228	5,7 años	Th-232	Ac-228	Beta/Gamma

La Fig.: 1.2 muestra su cadena de desintegración o familia de radioisótopos así como su localización en la misma. En una cadena de desintegración, aparecen todos los familiares de un radioisótopo. El Ra-226, con un tiempo de vida media de 1,6 años, es descendiente de la desintegración de U-238, concretamente del Th-230, por decaimiento alfa y decae a Rn-222, también por decaimiento alfa.

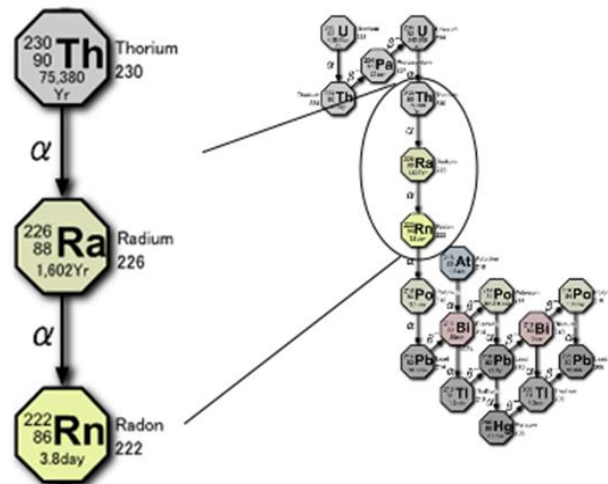


Fig.: 1.2 Cadena de desintegración del U-238. Se muestra la localización del Ra-226.

Al ser un alcalino-térreo, el Ra se encontrará en disolución como Ra^{2+} de forma general e independientemente del radioisótopo. Debido a su largo tiempo de vida y por la precaución que se debe tener con estos radioisótopos, de cara a la salud es objeto de estudio y determinación en procesos relacionados con el tratamiento de aguas (European Communities, 1998). Ello es debido a que el Ra^{2+} , conteniendo Ra-226 y Ra-228, puede sustituir hasta un 70-80 % de los cationes Ca^{2+} en los huesos (Vasile et al., 2010) y en los tejidos de los músculos, envenenando a la persona afectando y provocando la aparición de tumores malignos (Guogang et al., 2007; Hetman et al., 1998).

1.3.3.2 Polonio

El Po es un elemento radiactivo de la familia de los anfígenos. Todos sus isótopos son radiactivos, siendo el más abundante el Po-210, que pertenece a la serie de decaimiento del U-238 (la misma del Ra-226) y por consiguiente se encuentran trazas del elemento en minerales de U y Th. En la Tabla: 1.4 se muestran los radioisótopos más comunes de Polonio y el tipo de radiación emitida:

Tabla: 1.4 Principales isótopos del polonio.

	Vida media	Núcleo padre	Núcleo Hijo	Tipo de decaimiento
Po-208	2,9 años	At-208	Pb-204	Alfa
			Bi-208	Beta
Po-209	102 años	At-209	Pb-205	Alfa
	124 años		Bi-209	Beta
Po-210	138 días	Bi-214	Pb-206	Alfa

En la Fig.: 1.3, se muestra su cadena de desintegración. El Po-210 es uno de los últimos miembros de la misma, con un tiempo de vida media de 138 días. Proviene del Bi-210 por decaimiento beta y decae a su vez a Pb-206 por decaimiento alfa, siendo este último isótopo de carácter estable y el final de la serie de desintegración del U-238.

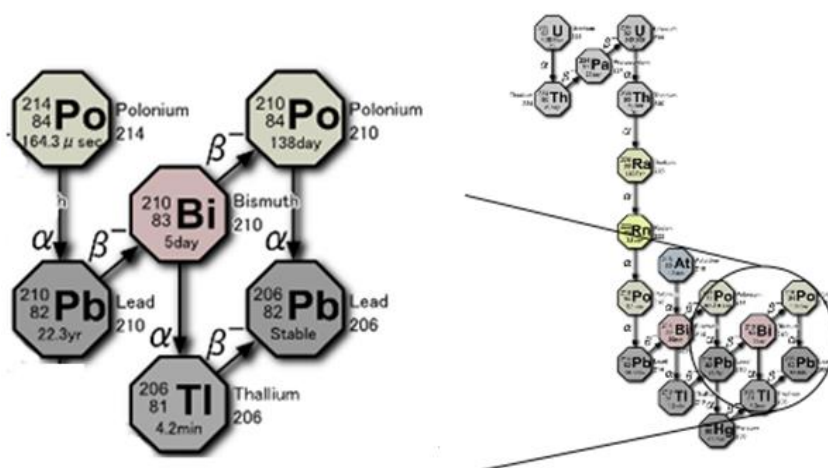


Fig.: 1.3 Cadena de desintegración del U-238. Se muestra la localización del Po-210

Todos los radioisótopos de Po son muy tóxicos, lo cual acentúa su peligrosidad. La principal causa de su toxicidad, viene dada por la emisión al desintegrarse, de partículas alfa altamente energéticas, lo cual hace difícil su manipulación sin riesgos. Además, algunos de los compuestos que forma, son bastante volátiles y por lo tanto más propensos a penetrar en el organismo y por ende, quedar en los distintos tejidos del cuerpo humano, generando distintos tipos de tumores y cánceres. Los estados de

oxidación más habituales para cualquier radioisótopo de polonio son +2 y +4. (Bagnall, 1962)

1.4 Técnicas analíticas

Existen multitud de técnicas analíticas para la medida de actividades de los radionucleidos, atendiendo a su forma de emisión de energía. En nuestro caso, que estudia Po-210 y Ra-226, resulta de particular interés la medida de la radiación alfa. Entre las técnicas utilizadas están, el uso de contadores proporcionales, el centelleo líquido y el uso de espectrómetros alfa, que es el empleado en este trabajo.

1.4.1 Espectrómetro Alfa

Un espectrómetro alfa se basa en la determinación de las partículas alfa que llegan a un detector (UNE-EN ISO 73350-2, 2003; Clesclerl et al., 1998) situado en una cámara sometida a vacío (presiones inferiores a 1 torr). Cuando las partículas alfa llegan al detector (ver Fig.: 1.4), se produce una señal que es captada por un analizador multicanal, que genera un espectro en el que se muestran las partículas detectadas en función de su energía.

Normalmente, los radionucleidos objeto de estudio se depositan previamente sobre un disco mediante un procedimiento específico (normalmente electroquímico). Estos discos constituirán la fuente de partículas alfa dentro de la cámara (ver Fig.: 1.4). Al cabo de un tiempo determinado, el espectro se registra y representa con el software adecuado.

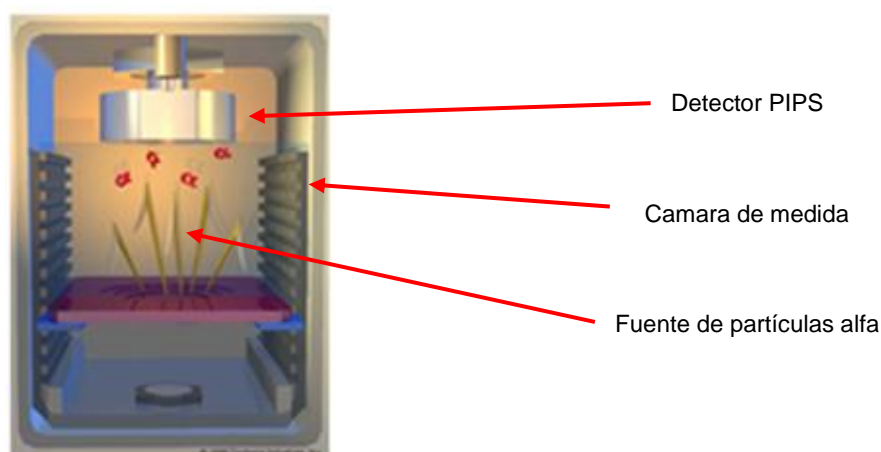


Fig.: 1.4 Fundamento de la medida en un equipo de espectrometría alfa. Partículas alfa proceden de una fuente hacia el detector.

En un espectro alfa (Fig.: 1.5) se representa la energía de medida en el eje de abscisas, habitualmente en keV o MeV, mientras que en el eje de ordenadas se muestra el número de cuentas o desintegraciones por segundo que sufre el radionucleido. Cada radionucleido emite radiación a una energía determinada,

denominándose región de interés o ROI (*Region Of Interest*), la región del espectro de energías que nos interesa cuantificar para un radioisótopo determinado.

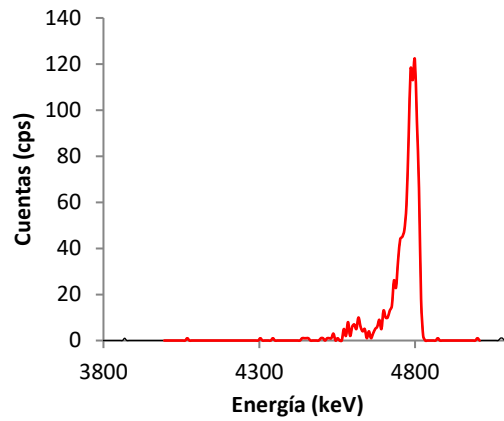


Fig.: 1.5 Ejemplo de un espectro proporcionado por un espectrometro alfa. Está marcada en rojo la región de interés o ROI.

Capítulo 2:

Objetivos

2 Objetivos

El objetivo principal de este Trabajo de Fin de Grado es la puesta a punto de los métodos o procedimientos necesarios para la determinación de Po-210 y Ra-226 en muestras de agua de consumo y continentales. El RD 314/2016 que modifica al RD 140/2003, el cual establece los criterios sanitarios de la calidad del agua de consumo humano, ha implementado que las actividades límite en aguas potables para los radioisótopos de trabajo son de 0,1 Bq/L para el Po y 0,5 Bq/L para el Ra.

Para ello, previamente se pondrá a punto el equipo de medida, elaborando un procedimiento normalizado de equipo, PNE, en el que se ha incluido su utilización, verificación y calibración.

Una vez puesto a punto el equipo, se procederá al desarrollo de los procedimientos normalizados de trabajo, PNT, para la determinación de Po-210 mediante autodeposición y Ra-226 mediante autoadsorción y para posterior medida en espectrometría alfa.

Inicialmente, se realizarán unos ensayos y operaciones previas para establecer las condiciones técnicas del método, no especificados en los procedimientos iniciales, como por ejemplo el rendimiento del proceso, un control de blancos, características de conservación de la muestra, el tiempo de medida en el espectrómetro alfa...

Tras estas operaciones previas, se procederá a la validación de los métodos, fijando como objetivo los parámetros típicos para una validación: sensibilidad, linealidad, veracidad, precisión, límite de detección, rango de medida e incertidumbre.

Por último, se analizarán muestras de agua de pozos de captación profunda (de 100 a 300 m de profundidad) de 4 provincias de Castilla y León: Ávila, Salamanca, Valladolid y Segovia, proporcionadas por la Junta de Castilla y León. Los valores de las actividades de Po-210 y Ra-226, junto con su incertidumbre, se informarán a las autoridades sanitarias de nuestra Comunidad.

Capítulo 3:

Materiales y métodos

3 Materiales y métodos

3.1 Zona y procedimiento de las muestras

Las muestras utilizadas en este estudio proceden de diferentes pozos o aguas de captación profunda de Castilla y León (España). Las muestras fueron proporcionadas por la Junta de Castilla y León y almacenadas en envases de polietileno (PE) y tereftalato de polietileno (PET) de 5 litros. Se recibieron 29 muestras de 4 provincias: Ávila, Salamanca, Valladolid y Segovia. En la Fig.: 3.1 (GoogleMaps) se pueden observar las geolocalizaciones de cada muestra.



Fig.: 3.1 Zona de procedencia de las muestras.

Se espera que las actividades registradas de Ra-226 y Po-210 varíen atendiendo a la provincia, al tipo de pozo y a las condiciones geológicas donde se haya tomado la muestra de agua.

Las muestras deberán ser analizadas lo antes posible para dar la actividad de la concentración a la fecha de muestreo. En caso contrario, serán sometidas a refrigeración en un almacén frío para la conservación de sus propiedades radiactivas (ver más información sobre conservación de muestra en 4.2.1) y la actividad deberá ser recalculada a través de la Ec. 1.9, de acuerdo con el tiempo transcurrido desde el muestreo hasta la fecha actual.

3.2 Instrumentación y reactivos

Instrumentación de laboratorio:

La instrumentación utilizada está compuesta de: Espectrómetro alfa (Alpha Analyst Canberra), un granatario (Explorer Ohaus), una balanza analítica (Shimadzu AVX220), un generador de agua ultrapura (Millipore Agua MilliQ Gradient A10), un pH-metro/conductivímetro (pH INOLAB/WTW), varios agitadores magnéticos (VELP

Scientífica ARE Heating Magnetic Stirrer), una centrifugadora (Jouan), una micropipeta de 5000 μL (Eppendorf Research) y una micropipeta de 20 μL (Eppendorf Research).

Además, se dispone de diferentes celdas dependiendo del radioisótopo de estudio. En el caso del Po-210, la celda de autodeposición (Tracerlab), consiste en un vaso de 250 ml en el cual se introduce un montaje de teflón, que mantiene sujeto un disco de Níquel, con un contenido en Ni de 99,54% y de 25,4 mm de diámetro y proporcionados por Triskem. Este vaso, se encontrará sumergido en un vaso externo más grande, al baño María, con control de la temperatura por medio de un termopar, ver Fig.: 3.2 a.

En el caso del Radio, se empleará un montaje de autoadsorción, ver Fig.: 3.2 b, constituido por un vaso de teflón de 150 ml en el cual se introduce una pinza que sujeta un disco de poliamida, proporcionados por Triskem, de 24,5 mm de diámetro, recubierto de una fina capa de MnO_2 .

Como material adicional, son necesarias pinzas, un secador de aire frío y papel suave de limpieza.

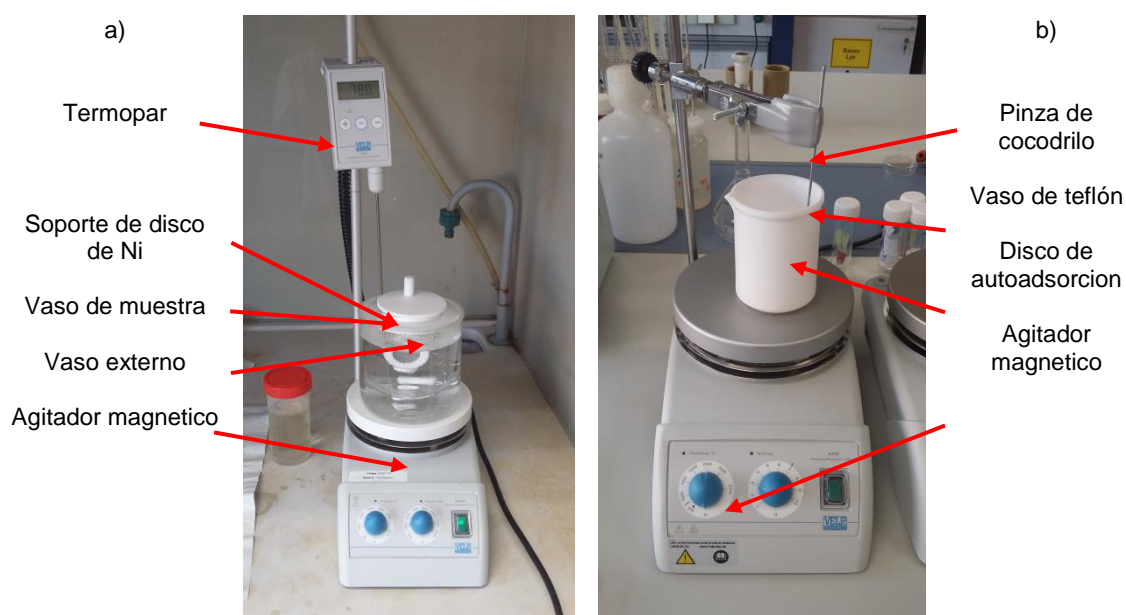


Fig.: 3.2 a) Montaje de autodeposición del Po-210. b) Montaje de autoadsorción del Ra-226.

Reactivos:

Los reactivos utilizados fueron de calidad analítica: ácido nítrico, ácido clorhídrico, ácido ascórbico, hidróxido de sodio, Na_2AEDT , etanol, acetona y agua de grado 3 según la Norma ISO 3696.

También se han empleado dos disoluciones patrón o trazadores, adquiridos en el Centro de Investigaciones Energéticas, Medioambientales y Tecnológicas (CIEMAT). La de Radio 226, con una actividad certificada $A_0 = 34,68 \pm 0,69 \text{ Bq/g}$ a fecha del

6/10/2015 y la de Plomo 210, con una actividad certificada $A_0 = 1636,353 \pm 0,5$ Bq/g a fecha de 11/9/2015 (especie en equilibrio con Bi-210 y Po-210). Para la calibración del equipo, se utilizó una placa patrón triple electrodepositada con U-233, Pu-239, Am-241, con una actividad total certificada de $78,3 \pm 1,6$ Bq a fecha de 27/07/2015 y también proporcionada por el CIEMAT. Durante el manejo de estos trazadores, se deben extremar las precauciones, siendo imprescindible el uso de guantes y la realización de los ensayos en campana extractora.

3.3 Metodología de trabajo

3.3.1 Equipo: Alpha Analyst

Espectrómetro Alpha Analyst, de la marca Canberra. Está compuesto de 3 módulos (en total, 6 cámaras de medida) de las cuales únicamente se hará uso de 4.



Fig.: 3.3 Equipo de espectrometría alfa con el cual se ha operado en la realización de este estudio.

Inicialmente, se elaboró el procedimiento de equipo (PNE), en el cual se describe como se usa, así como los datos necesarios para su calibración, verificación y mantenimiento. En la Tabla: 3.1, se recogen los parámetros de trabajo del equipo indicados por el fabricante para este espectrómetro alfa (Canberra Industries, 2004; Canberra Industries, 2000).

Tabla: 3.1 Parámetros de trabajo para las cámaras de medida 1A, 1B, 2A y 2B

ADC:	Amp:	HVPS:	Vac:
Range: 1024 Conv. gain: 1024 Offset: -250	Fine gain: 1.000x S-fine gain: 0.00000x Amp gain: 1 Pulser: off Pulser energy: 7.000 MeV Pulser gain: 1 Pulser offset: 0	Voltage: 40V	Pressure ≈0,5 torr

3.3.1.1 Calibración del espectrómetro alfa

Inicialmente, se calibraron las 4 cámaras de trabajo tanto en energías como en eficiencia.

El fundamento de la calibración en energías se basa en que la respuesta del detector se puede considerar lineal (UNE-EN ISO 73350-2, 2003), es decir que los máximos de los picos del espectro deben estar distribuidos de acuerdo con su energía según una relación lineal, donde la relación entre la energía E de un pico y el canal X , vendrá dado por la Ec. 3.1:

$$E = X \cdot a + b \quad \text{Ec. 3.1}$$

La calibración en energías se realizó midiendo durante 200 segundos la placa patrón triple en cada una de las cámaras empleadas. Los datos de las energías en keV, extraídos de referencias bibliográficas, (con su probabilidad) de los radioisótopos electrodepositados en la placa son los siguientes: Para el U-233, dos picos, 4783,5 (13,20 %) y 4824,2 (84,30 %); para el Pu-239, 3 picos, 5105,5 (11,94 %), 5144,3 (17,11 %) y 5156,6 (70,77 %); finalmente, para el Am-241, dos picos, 5442,8 (13,10 %) y 5485,6 (84,80 %). En función de las energías, se identificaron os ROI's de cada elemento.

El fundamento de la calibración en eficiencia de recuento, se basa en la relación de la actividad alfa de una fuente y la tasa de partículas detectadas por el sistema empleado. El procedimiento para obtener la eficiencia de recuento del espectrómetro alfa consiste en la medida de la fuente patrón triple de actividad alfa certificada durante 200 segundos y la posterior sustracción de un blanco de calibración realizado durante 300.000 segundos. La eficiencia de recuento se obtendrá a través de la Ec. 3.2:

$$\varepsilon = \frac{\frac{R_{pt}}{t_{pt}} - \frac{R_B}{t_B}}{A_{pt}} \quad \text{Ec. 3.2}$$

La incertidumbre asociada a esta eficiencia se calcula en la Ec. 3.3, siguiendo el modelo establecido en la ISO/IEC Guide 98-3 y desarrollado en la norma UNE-EN ISO 73350-2, 2003:

$$u_{\varepsilon}^2 = \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial r_{pt}} \right)^2 \cdot u_{r_{pt}}^2 + \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial A_{pt}} \right)^2 \cdot u_{A_{pt}}^2 = \frac{\frac{R_{pt}}{t_{pt}} + \frac{R_B}{t_B}}{(R_{pt} - R_B)^2} + u_{rel}^2(A_{pt}) \quad \text{Ec. 3.3}$$

3.3.1.2 Verificación del equipo

De cara a la verificación, cada seis meses se realizará una medida de la placa patrón triple para comprobar que tanto la calibración en energías como en eficiencias siguen mostrando los mismos resultados, o que al menos la variación producida sea inferior a $\pm 5\%$.

Adicionalmente, cada seis meses deberá medirse un disco de acero similar al de la placa patrón triple para comprobar la contaminación interna de las cámaras. En caso de existencia de la misma, la cámara será descontaminada, limpiándola con isopropanol siguiendo las instrucciones del fabricante.

3.3.2 Determinación de Po-210 en aguas de consumo y continentales

Una de las características del Po es la facilidad con la que se deposita sobre algunos metales, ya sea por deposición espontánea o electrodeposición (UNE-EN ISO 13161, 2016; Jiménez Barredo, 2010). En este trabajo, la determinación de Po-210 se basará en la auto-deposición del elemento a través de su reducción sobre discos de Níquel. Se han escogido discos de este metal frente a otros (como por ejemplo el Cu o Ag). Los discos de cobre u otros metales, presentan el inconveniente de que la eficiencia de deposición disminuye un 20% respecto a los de Níquel. (Rieth et al., 2003). Esto último se justifica teniendo en cuenta los potenciales normales del sistema Po^{2+}/Po ($E^\circ = 0,65 \text{ V}$) con los de Cu^{+2}/Cu ($E^\circ = 0,34 \text{ V}$) y Ni^{2+}/Ni ($E^\circ = -0,23 \text{ V}$). Finalmente, el disco con el Po-210 autodepositado será medido en las cámaras de espectrometría alfa.

Procedimiento

Para este procedimiento (UNE-EN ISO 13161, 2016) se toman 150 ml de muestra, o bien volúmenes superiores (en nuestro caso, hasta 1000 ml) preconcentrados hasta 150 ml.

Para la preconcentración, se toma una alícuota de un volumen V_i de muestra, se ajusta el pH con ácido clorhídrico hasta un valor de 1,5 o inferior, se procede a evaporar el agua de forma lenta a una temperatura inferior a $80 \text{ }^\circ\text{C}$ para evitar pérdidas de Polonio y se lleva hasta sequedad. Finalizada la evaporación, se añaden 20-25 ml de ácido clorhídrico para disolver el residuo (que contiene el Po) resultante de la concentración. Por último, se enrasa con agua ultrapura hasta 150 ml, quedando la alícuota tomada preparada para llevar a cabo el procedimiento como se describe a continuación.

Se pesa la alícuota preconcentrada, P_M (o 150 g de agua ultrapura en el caso del análisis de un blanco) en el vaso de 250 ml de la celda de Po. Si la muestra contuviera mucho sólido, para evitar dañar el disco, se puede filtrar a $0,45 \mu\text{m}$.

Se añaden 6,25 mL de ácido clorhídrico concentrado para ajustar el pH entre un rango de 0,5-1,5 y 0,1761 g de ácido ascórbico, para favorecer la reducción del Po-210, que se encuentra disuelto en la muestra como Po^{4+} o Po^{2+} .

Se toma un disco (o plancheta) de Níquel con unas pinzas metálicas y se somete a 3 lavados sucesivos con agua ultrapura, etanol y acetona. Si el disco contuviera depósitos de óxidos en la superficie, se puede realizar un cuarto lavado con ácido clorhídrico diluido. Por último, se deja secar la plancheta tras los lavados.

Se introduce el disco en el montaje de autodeposición y posteriormente el soporte del disco en el vaso de muestra. Este último se coloca dentro del vaso del I baño de agua a 80°C para favorecer la autodeposición. Se mantienen ambos vasos en agitación a 200 rpm durante un tiempo de 3 horas.

Una vez finalizado el proceso, se deja enfriar a temperatura ambiente, se desmonta el disco de la celda de autodeposición y se lava con agua ultrapura. El disco es almacenado en una placa Petri hasta su medida por espectrometría alfa. Para evitar contaminaciones indeseadas (efecto memoria), el material que ha contenido la muestra, debe lavarse exhaustivamente y dejarse en reposo horas con 150 ml de agua acidulada con ácido nítrico.

Previamente al análisis de muestras, se deberá calcular el rendimiento, R , del proceso. Para ello se llevará a cabo la medida de blancos-trazados (fortalecidos o dopados), T , con una actividad conocida, A_T . Para ello, se toman 150 g de agua ultrapura y se añade una cantidad conocida, P_T , del patrón de Po-210 con actividad A_0 y se sigue el mismo procedimiento descrito anteriormente. El rendimiento se calcula comparando la actividad adicionada conocida con la determinada experimentalmente (Ver 3.3.4).

Determinación de los discos

La determinación de los discos se realiza en el espectrómetro alfa, colocándolos a una distancia de 0,5 cm del detector y durante 300000 segundos (Ver 4.2.2). Una vez obtenido el espectro, se integra el área del pico de emisión del Po-210 en el ROI correspondiente, anotando los tiempos de medida (en segundos), t_B , t_M y t_T y las áreas de los picos (cuentas), R_B , R_M y R_T para blancos, muestras y blancos-trazados respectivamente.

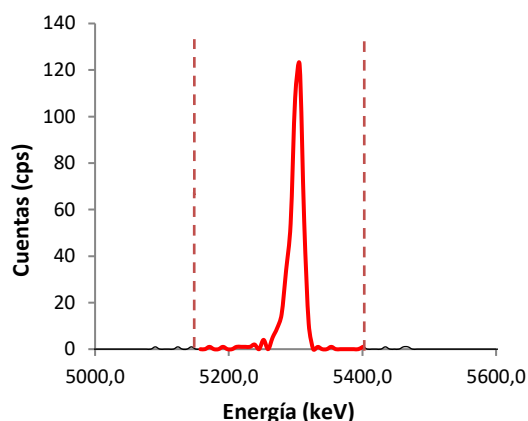


Fig.: 3.4 Ejemplo de espectro de Po-210. Se etiqueta la zona comprendida entre las líneas punteadas como la zona de integración en el ROI del Po-210.

Se medirán por cada lote de muestras, un blanco de cara al control de la contaminación (ver 4.2.4) y un control de calidad interno, CCI, (blanco-trazado) de cara a controlar el rendimiento químico (ver 4.2.3).

3.3.3 Determinación de Ra-226 en aguas de consumo y continentales

Los isótopos de Ra, entre los cuales se encuentra el Ra-226, son susceptibles a la adsorción sobre MnO_2 (Eikenberg et al., 2000), compuesto que posee un tamaño de poro adecuado para la adsorción de cationes alcalinotérreos en muestras acuosas. En el mercado, existen soportes de distinto material sobre los cuales se puede depositar el MnO_2 o, como columnas, discos o resinas. En el caso de este trabajo, se emplearon discos de poliamida recubiertos de MnO_2 .

Procedimiento

Para este procedimiento elaborado a través de la referencia Eikenberg et al., 2000, se pesan 100 g de muestra, P_M , (o 100 g de agua ultrapura para el análisis de un blanco) en un vaso de teflón de 200 ml. En caso de que la muestra contuviera mucho sólido, se puede llevar a cabo su filtración por $0,45 \mu\text{m}$, puesto que los sólidos podrían disminuir la capacidad de adsorción.

A continuación, se comprueba que la muestra se encuentre a un pH entre 6 y 8. En caso contrario, deberá ajustarse con una disolución de NaOH o HCl. La conductividad debe estar comprendida entre 50 y $1250 \mu\text{S/cm}$. Si la conductividad es inferior se añade 100 mg/l de NaHCO_3 y si es mayor, 200 mg/l de un complejante como AEDT (Ver más detalles en 4.3.1).

Los discos de autoadsorción están protegidos con láminas adhesivas y pueden ser usados por las dos caras. La cara destapada, se lava con agua ultrapura y se seca con un papel suave tipo *Kleenex*. El disco se sujeta con una pinza de cocodrilo y se

coloca de forma perpendicular y cercana a la pared del vaso (Ver Fig.: 3.5), de manera que esté completamente sumergido en la muestra.

Se añade una barrita agitadora y se mantiene en agitación a 200 rpm durante un tiempo de 24 horas. Finalizada la autoadsorción, se toma el disco, se seca y se almacena en una placa Petri hasta su medida por espectrometría alfa. Para evitar la contaminación (efecto memoria), el material que ha contenido la muestra se lava exhaustivamente y se deja en reposo durante 24 horas con 100 ml de agua acidulada con ácido nítrico.

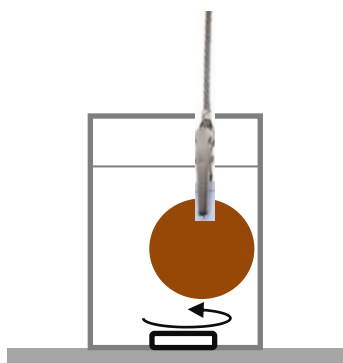


Fig.: 3.5 Colocación del disco de poliamida dentro del vaso de teflón.

Al igual que en el caso del Po-210, previamente al análisis de muestras se deberá calcular el rendimiento, R , del proceso. Para ello se llevará a cabo la medida de blancos-trazados, T , con una actividad conocida, A_T , conseguidos con 100 g de agua ultrapura a los que se añade una cantidad conocida, P_T , del patrón de Ra-226 con actividad A_0 y se sigue el mismo procedimiento descrito anteriormente. El rendimiento se calcula comparando la actividad adicionada conocida con la determinada experimentalmente.

Determinación de los discos

La determinación de la actividad de los discos se realiza en el espectrómetro alfa, situándolos a 0,5 cm de distancia del detector y durante 300000 segundos (Ver 4.2.2). Una vez obtenido el espectro, se integran los áreas de los picos de emisión del Ra-226 en el ROI correspondiente, anotando los tiempos de medida (en segundos), t_B , t_M y t_T y las áreas de los picos (cuentas), R_B , R_M y R_T para blancos, muestras y blancos-trazados respectivamente.

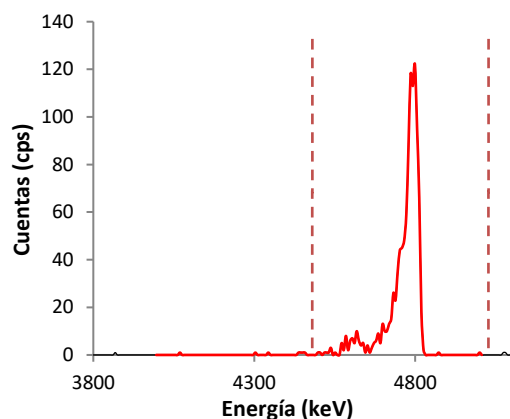


Fig.: 3.6 Ejemplo de espectro de Ra-226. Se etiqueta la zona comprendida entre las líneas punteadas como la zona de integración en el ROI del Ra-226.

Se medirán por cada lote de muestras y al menos una vez por paquete de discos (20 unidades por paquete), un blanco, de cara al control de la contaminación (ver 4.2.4) y un control de calidad interno, CCI, (blanco-trazado) de cara a controlar el rendimiento químico (ver 4.2.3).

3.3.4 Expresión de los resultados

Rendimiento total y rendimiento químico

En primer lugar, se calculó el rendimiento total, R , como producto del rendimiento químico, R_c , y la eficiencia de conteo, ε , en la cámara de medida, según se indica en la Ec. 3.4 (Eikenberg et al., 2000; UNE-EN ISO 13161, 2016):

$$R = \frac{\frac{R_T}{t_T} - \frac{R_B}{t_B}}{A_T} \quad \text{Ec. 3.4}$$

La actividad del blanco trazado, A_T a fecha de medida, se calcula con la Ec. 3.5:

$$A_T = A_0 \cdot e^{-\left(\frac{\ln 2(f_{act} - f_{cer})}{T_{1/2}}\right)} \cdot P_T \quad \text{Ec. 3.5}$$

El rendimiento químico del proceso R_c se calcula de acuerdo a la Ec. 3.6. Su valor se emplea para controles de calidad del proceso de autodeposición y autoadsorción:

$$R_c = \frac{R}{\varepsilon} \quad \text{Ec. 3.6}$$

Los resultados para el rendimiento y el rendimiento químico de ambos radionucleidos se exponen en el epígrafe 4.2.3.

Actividad de las muestras

Para una muestra, la actividad, A_i (Bq/Kg o Bq/L) del radioisótopo Ra-226 o Po-210 medida en espectrometría alfa, se expresa en la Ec. 3.7 (LTI, 2016):

$$A_i = \frac{\left(\frac{R_M}{t_M} - \frac{R_B}{t_B}\right)}{P_M R} = \left(\frac{R_M}{t_M} - \frac{R_B}{t_B}\right) \cdot w \quad \text{Ec. 3.7}$$

3.4 Validación de los métodos de ensayo

De acuerdo a la norma UNE-EN ISO 17025, validación es la *confirmación mediante examen y la aportación de evidencias objetivas de que se han cumplido los requisitos particulares para la utilización específica prevista*. Si esta definición la llevamos al campo de los laboratorios de análisis químicos, validar un método de ensayo consiste en demostrar, mediante una serie de experimentos, que el método es idóneo para el uso que se pretende hacer del mismo, manteniendo su eficacia a lo largo del tiempo y cumpliendo unos requisitos de calidad previamente establecidos. Estos requisitos de validación son los que definen los criterios de calidad o características técnicas del método de análisis: veracidad, precisión, incertidumbre...

Antes de comenzar la validación de cualquier método de análisis, es necesario establecer algunas condiciones experimentales del método de ensayo a validar, a veces no suficientemente detalladas en el método analítico de partida, lo que requiere en la mayoría de los casos la realización de una serie de ensayos y operaciones previas a la validación.

La Tabla: 3.2, resume los ensayos previos llevados a cabo para cada uno de los métodos posteriormente validados, junto con las metodologías utilizadas para su evaluación y algunas consideraciones tenidas en cuenta. Una vez establecidas todas las características o parámetros técnicos del método se procederá a su validación. Los parámetros técnicos de validación a determinar y los objetivos de calidad perseguidos para cada método de análisis, se encuentran registrados en la Tabla: 3.3

Tabla: 3.2 Ensayos y consideraciones previas a la valoración

		Ensayo y operaciones previas	Metodología de evaluación
Polonio-210	Conservación de la muestra		Referencias bibliográficas (UNE-EN ISO 5667-3, 2004; USEPA Method 912.0, 1983; Standard Methods 7010B, 1999; CSN, 2009)
	Tiempo de medida		Análisis y representación tiempo señal
	Cálculo del rendimiento		Comparación entre la actividad añadida conocida y la obtenida en espectrometría alfa a varios niveles (UNE-EN ISO 13161, 2016)
	Control de blancos		Confirmación de valores mínimos de blancos de ensayo. Gráficos de control: medias y rangos móviles.
	Deposición en la segunda cara del disco		Análisis e información aportada por el fabricante. Ensayos experimentales.
	Preconcentración de muestra		Confirmación de validez de tratamiento químico según el punto 7.2 (UNE-EN ISO 13161, 2016)
Radio-226	Conservación de la muestra		Referencias bibliográficas (UNE-EN ISO 5667-3, 2004; USEPA Method 903.1, 1980; USEPA Method 900.0, 1980; Standard Methods 7010B, 1999; CSN, 2009)
	Tiempo de medida		Análisis y representación tiempo señal.
	Cálculo del rendimiento		Comparación entre la actividad añadida conocida y la obtenida en espectrometría alfa a varios niveles (UNE-EN ISO 13161, 2016)
	Control de blancos		Confirmación de valores límite de blancos de ensayo. Gráficos de control: medias y rangos móviles.
	Deposición en la segunda cara del disco		Análisis e Información aportada por el fabricante. Ensayos experimentales.

Tabla: 3.3 Características técnicas, objetivos de calidad perseguidos y su estimación durante la validación de la determinación de Po-210 y Ra-226

Parámetro de validación	Método de análisis		Estimación
	Po-210	Ra-226	
Selectividad	Selectivo		Revisión bibliográfica de normas y documentos de prestigio
Linealidad/ sensibilidad	$R^2 > 0,95$ $0 \notin b \pm t \cdot s_b$		Sensibilidad = $S = b$ $b = \bar{b} \pm t \cdot s_b$
Veracidad	%Er \leq 35%		$\%Er = \frac{A_{\text{medido}} - A_{\text{conocido}}}{A_{\text{conocido}}} \cdot 100$
Precisión	%DER \leq 35%		$\%DER = \frac{S_{\text{reprod}}}{\bar{x}} \cdot 100$
Límite de decisión (Ldd)	> 2,5 mBq/Kg		De acuerdo a la norma, UNE-EN ISO 13161, 2016 y registrado en la Norma ISO 11929. $L_D = k_{1-\alpha} w \sqrt{\frac{R_B}{t_M} + \frac{R_B}{t_B}}$
Límite de detección (LoD)	> 7,5 mBq/Kg		De acuerdo a la norma, UNE-EN ISO 13161, 2016 y registrado en la Norma ISO 11929. $L_{OD} = \frac{2 L_D + \frac{k^2 w}{t_M}}{1 - k^2 u_{\text{rel}}^2(w)}$
Rango de medida	7,5 – 560 mBq/Kg	7,5 - 3450 mBq/Kg	Se deben de cumplir las condiciones de precisión, veracidad e incertidumbre impuestas como objetivos.
Incertidumbre	$I \leq 45\%$		De acuerdo a la norma UNE-EN ISO 13161 y registrado en la guía ISO/IEC 98-3. $u(A_i) = \sqrt{\sum_i \left(\frac{\partial y}{\partial x_i}\right)^2 \cdot u_x^2}$

3.5 Software y herramientas utilizadas

En el desarrollo de este trabajo, han sido utilizadas herramientas de cálculo y de almacenamiento de datos. Las más importantes se encuentran recogidas en la Tabla: 3.4:

Tabla: 3.4 Software utilizado a lo largo del trabajo.

Medida	Redacción	Análisis estadístico		
 Genie 2000 – Alpha Acquisition	 Microsoft Word 2010	 Microsoft Excel 2010	 Statgraphics Centurion XVII	 Minitab 16
Edición gráfica		Bases de datos		
 Photoshop CS6	 Google Maps – Map Editor	 Nuclide Library Editor	 RadDecay4	 National Nuclear Data Center

El software Genie 2000 permitió la adquisición de datos y espectros provenientes de las cámaras de espectrometría alfa, mientras que Excel, Statgraphics o Minitab facilitaron los análisis estadísticos. Otras herramientas fueron Photoshop y el creador de mapas de Google Maps. También se hizo uso de algunas bases de datos, como RadDecay, Nuclide Library Editor o la del National Nuclear Data Center, utilizadas para obtener información acerca de las energías y actividades de los radioisótopos.

Capítulo 4:

Resultados y discusión

4 Resultados y discusión

4.1 Calibrado del equipo

Los resultados de la calibración en energías del espectrómetro alfa se recogen en la Tabla: 4.1. Mientras que la Fig.: 4.1 presenta un espectro de calibración típico.

Tabla: 4.1 Rectas de calibración para las 4 cámaras.

Cámara 1A	Cámara 2A
$E = 0,0067x + 1,7708$ $R^2 = 1$	$E = 0,0067x + 1,7233$ $R^2 = 0,9998$
Cámara 1B	Cámara 2B
$E = 0,0066x + 1,7363$ $R^2 = 1$	$E = 0,0067x + 1,7241$ $R^2 = 1$

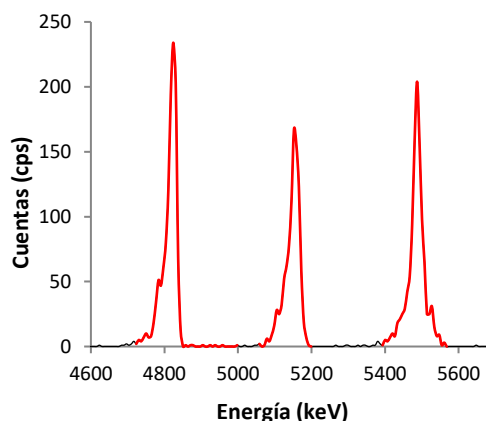


Fig.: 4.1 Espectro de emisión registrado en la calibración de la placa patrón triple. Se han etiquetado los ROI's en rojo.

La relación entre la energía y los canales del analizador multicanal es lineal en las 4 cámaras de trabajo. Respecto a la calibración en eficiencia, la Tabla: 4.2 muestra los resultados obtenidos después de medir el blanco y la placa patrón triple en cada una de las cámaras:

Tabla: 4.2 Eficiencias y su incertidumbre expandida en porcentaje (%).

Cámara	$\epsilon \pm U(\epsilon)$
1A	20,61±0,085
1B	21,09±0,085
2A	20,55±0,085
2B	21,06±0,085

La eficiencia en todos los casos está en torno al 20%, con una variación inter-cámaras del 1%, valor adecuado para este tipo de equipos, según lo indicado por el fabricante en las condiciones de trabajo (Canberra Industries, 2000).

4.2 Ensayos y operaciones previas

4.2.1 Conservación de las muestras

Los criterios de conservación de muestra, se escogieron de acuerdo con la bibliografía: UNE-EN ISO 5667-3, 2013; Clesclerl et al., 1998; CSN, 2009; USEPA Method 900.0, 1980. En la Tabla: 4.3 se muestran las principales características de conservación de las muestras, para cada una de las normas:

Tabla: 4.3 Condiciones para la conservación de muestras en la determinación de radioisótopos

Normativa	Envase	Condiciones	Tiempo máximo de almacenamiento	Especificaciones
UNE-EN ISO 5667-3	Plásticos o vidrio	Con HNO ₃ pH < 2	Ra-226: 2 meses Po-210: Ver 7.3 de UNE-EN ISO 5667-3	Preservar en la oscuridad, a 3 ± 2 °C.
USEPA 900.0	Plásticos	HNO ₃ 1N pH <2	No especifica.	Refrigerar y analizar después de 16 horas tras la acidificación.
Standard Methods 7010B	Plásticos (PE o derivados) 0,5 - 18 L	Con HNO ₃ o HCl pH < 2	No especifica.	Refrigerar y analizar después de 16 horas tras la acidificación.
CSN	Sigue las indicaciones de la norma UNE-EN ISO 5667-3			

Las normas específicas para el Po-210: UNE-EN ISO 13161, 2016; USEPA Method 912.0, 1983, hacen referencia a criterios de conservación idénticos a los mencionados en la tabla anterior, al igual que ocurre en el caso del Ra-226 en las normas: ISO 13165-1, 2013; ISO 13165-2, 2014; ISO 13165-3, 2016; USEPA Method 903.1, 1980.

Las condiciones finalmente elegidas fueron: acidificación de muestras o patrones con ácido nítrico hasta pH < 2, almacenamiento en envase plástico de PE o PET, refrigeración a temperatura inferior a 20°C y al abrigo de la luz solar. El tiempo transcurrido entre el muestreo y la medida, deberá ser acorde con la vida media del radionucleido de interés. Por ello, se establecieron periodos máximos de conservación, de 12 días para el Po-210, y de 30 días para el radioisótopo de Ra-226. Para estos periodos máximos de conservación, aplicando la Ec. 1.9 para recalcular la actividad de ambos, se obtiene una variación en los resultados del 7,1% para el Po-210 y del 0,0038% para el Ra-226.

4.2.2 Tiempo de medida

El tiempo o duración de la determinación dependerá del número de cuentas del radionucleido, los objetivos de calidad, la incertidumbre y el límite de detección a alcanzar (UNE-EN ISO 13161, 2016). Aunque se estableció como tiempo estándar 300000 segundos, se comprobó experimentalmente que, para muestras con altas actividades, es posible emplear tiempos de conteo inferiores sin perder calidad en los datos. Para ello, se midió una de las primeras muestras con mayor actividad, determinando la tasa de conteo a distintos tiempos. Los resultados se pueden encontrar en la Fig.: 4.2:

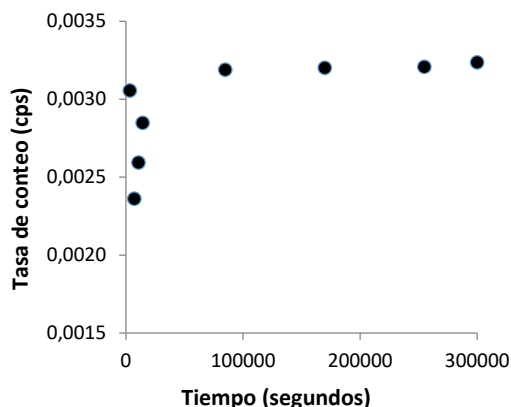


Fig.: 4.2 Representación tiempo/tasa de conteo para la muestra AV-018

Se observa que para tiempos muy cortos de medida, de hasta 4 horas, a tasa de conteo registrada no aporta resultados reproducibles. A partir de 85000 segundos, los resultados, 200 mBq/Kg, son equivalentes a los encontrados a tiempo de medida estándar de 300000 segundos. Por tanto, para muestras con bajas actividades se recomienda el tiempo de medida estándar de 300000 segundos. Para muestras que superen las 200 cuentas en un tiempo de 85000 segundos, se pueden dar por concluida su determinación en cualquier momento a partir de ese.

4.2.3 Cálculo del rendimiento

El cálculo del rendimiento para ambos radioisótopos, se obtuvo a partir de la medida de distintos blancos-trazados a diferentes niveles de actividad (UNE-EN ISO 13161, 2016). En la Tabla: 4.4, se muestran los rendimientos obtenidos junto a la actividad teórica añadida en cada uno de los blancos-trazados:

Tabla: 4.4 Rendimiento para cada una de las pruebas realizadas.

Polonio-210			Radio-226		
Etiqueta	A _T (mBq)	R±U(R)	Etiqueta	A _T (mBq)	R±U(R)
T1	84,89	0,080±0,0024	T1	345	0,1169±0,0053
T2	84,66	0,084±0,0016	T2	177	0,1560±0,0093
T3	42,33	0,071±0,0018	T3	177	0,1596±0,0095
T4	17,16	0,072±0,0045	T4	87,9	0,152±0,0113
T5	7,80	0,073±0,0051	T5	42,3	0,155±0,0104
T6	7,60	0,064±0,0045	T6	17,6	0,186±0,0156
			T7	1,82	0,164±0,0610
			T8	1,77	0,126±0,0570

La media del rendimiento total en el caso del Po-210 es de **7,4±0,70%**. Teniendo en cuenta que la eficiencia del equipo es de aproximadamente 20%, el rendimiento químico del proceso es del **37%**, valor coherente con el 40% mencionado en la

bibliografía consultada (Johansson, 2008) . En el caso del Ra-226, la media es de **15,19±2,18%**, con un rendimiento químico del **76%**, comparable con el 75-80% que se encuentra en la bibliografía (Maxwell et al., 2016; Triskem, 2008).

Las características del procedimiento, tiempos de medida extensos, existencia de varios detectores, coste de los discos..., hacen inviable el llevar a cabo Controles de calidad Internos, CCI en cortos periodos de tiempo. Por tanto, se comprobó la estabilidad de los valores de los rendimientos químicos en cada lote discos (20 discos por las dos caras), rotándolos por los diferentes detectores. Con esto se comprueba que no se cometen sesgos y se podrían detectar anomalías en el proceso si las hubiera. Se realizaron dos CCI para la determinación de Ra obteniéndose rendimientos de 16,46% y 15,20% valores incluidos en el intervalo de rendimiento indicado en el párrafo anterior.

4.2.4 Control de los Blancos

Ante la importancia de los blancos en el posterior cálculo de los límites de detección (ver 4.3.6) se comprobó su estabilidad por medio de un gráfico de control. Dadas las condiciones de trabajo (ensayos de deposición/adsorción largos y determinaciones radiométricas de cerca de 3 días y medio) se eligió un gráfico de control de valores individuales y rangos móviles, construido a partir de los resultados obtenidos de la medida de varios blancos (Apuntes de Control y gestión de calidad, 2016).

Los blancos se midieron de forma periódica entre los lotes de muestras en las distintas cámaras, durante un tiempo de conteo de 300000 segundos. Los parámetros estadísticos para construir los gráficos de control están recogidos en la Tabla: 4.5. La Tabla: 4.6 se observa que el valor de un blanco en el caso del Po-210 no deberá exceder los 30 cuentas, mientras que para el Ra-226 el valor máximo será de 34. Las diferencias entre los valores de blancos consecutivos no podrán exceder las 15-20 cuentas para ninguno de los dos radioisótopos.

Como en caso anterior, se preparará un blanco por cada lote de discos, rotando su medida en cada uno de los detectores. Con esto se desea comprobar la ausencia de contaminación en el material de laboratorio y cámaras se muestran los valores de las líneas de los gráficos de control para cada uno de los detectores o cámaras.

Tabla: 4.5 Parámetros empleados para construir los gráficos de control.

D₂	D₄	D₃	n
1,128	3,267	0	1

Tabla: 4.6 Resultados del análisis de la gráfica de medias y rangos móviles. Los datos son expresados en cuentas totales en los ROI's de Po-210 y Ra-226 respectivamente.

Polonio-210	Cámara 1A			Cámara 1B			Cámara 2B		
	Línea	X	RM	Línea	X	RM	Línea	X	RM
	LC	17,88	5,143	LC	13,67	6,000	LC	18,00	4,286
	LCS	31,55	16,80	LCS	29,62	19,60	LCS	29,40	14,00
	LCI	4,20	0,000	LCI	-2,29	0,000	LCI	6,60	0,000
Radio-226	Cámara 1A			Cámara 1B			Cámara 2A		
	Línea	X	RM	Línea	X	RM	Línea	X	RM
	LC	15,00	5,857	LC	17,00	4,429	LC	21,33	4,714
	LCS	30,58	19,14	LCS	28,78	14,47	LCS	33,87	15,40
	LCI	-0,58	0,000	LCI	5,22	0,000	LCI	8,80	0,000

4.2.5 Deposición en la segunda cara del disco

Para ambos radioisótopos, las dos caras del disco son utilizables. En el caso del Po-210, una vez realizada la primera autodeposición en una de las caras y se deseara utilizar la segunda cara, se recubrirá la ya utilizada con pintura esmaltada. Con ello se evitará la contaminación de la celda de autodeposición y de la cámara del espectrómetro. Además se comprobó experimentalmente que al voltear el disco y medirlo en el equipo, el espectro generado era el mismo que el de un blanco. Esto se debe a que las radiaciones alfa no son capaces de atravesar una hoja de papel y se frenan a unos pocos centímetros de aire, por lo que menos aún serían capaces de atravesar el grosor del disco.

Para el Ra-226, también es posible la utilización de ambas caras del disco, ya que se suministran con ambas caras recubiertas por un adhesivo vinílico, que puede ser removido cuando se desea utilizar la segunda cara. Se comprobó experimentalmente que una vez realizada la autoadsorción en una de las caras y siendo recubierta después con el mismo adhesivo vinílico, el espectro generado era el mismo que el de un blanco.

4.2.6 Preconcentración de muestras (Po-210)

Dado que el rendimiento químico del proceso de autodeposición del Po-210 es menor que en el caso del Ra-226 y por tanto, cabe esperar límites de detección más altos (Ver 4.3.6) se estudió la viabilidad de preconcentrar las muestras. Para ello se analizaron muestras sintéticas de la misma actividad (trazadas previamente) sin preconcentrar y preconcentradas, y se comprobó la existencia de diferencias significativas entre ambos resultados aplicando una prueba paramétrica. Por un lado se determinaron cuatro alícuotas sin preconcentrar de una muestra sintética, y por otro

tres alícuotas de volumen superior, preconcentradas a 150 ml, (procedimiento descrito en 3.3.2). El proceso se llevó a cabo a dos niveles de actividad y en la Tabla: 4.7 se recogen las actividades medidas en cada caso y los parámetros de la prueba de significación llevada a cabo:

Tabla: 4.7 Resultados obtenidos para cada una de las alícuotas de las dos muestras analizadas.

Muestra 1				Muestra 2			
Volumen (ml)	Actividad (mBq/Kg)	Volumen (ml)	Actividad (mBq/Kg)	Volumen (ml)	Actividad (mBq/Kg)	Volumen (ml)	Actividad (mBq/Kg)
150 ml	9,41	500 ml	17,48	150 ml	96,83	500 ml	139,29
150 ml	10,12	750 ml	16,09	150 ml	99,41	750 ml	112,49
150 ml	16,60	1000 ml	9,56	150 ml	128,86	1000 ml	93,75
150 ml	22,84			150 ml	129,49		
Resultados de la prueba paramétrica							
$\bar{X}_{1,muestra\ 1} = 14,74$		$\bar{X}_{2,muestra\ 1} = 14,37$		$\bar{X}_{1,muestra\ 2} = 113,6$		$\bar{X}_{2,muestra\ 2} = 115,2$	
$s_1 = 6,29$		$s_2 = 4,23$		$s_1 = 18,0$		$s_2 = 22,9$	
$n_1 = 4$		$n_2 = 3$		$n_1 = 4$		$n_2 = 3$	
$t_{calculado} = 0,09$		$t_{critico} = 2,57$		$t_{calculado} = 0,10$		$t_{critico} = 2,57$	

Primero se comprobó la homogeneidad de las varianzas s con una prueba F de Fisher, y a continuación se comprobó la igualdad de las medias con una prueba t de Student. A la vista de los resultados obtenido se mantiene la hipótesis nula de que no hay diferencias significativas entre las medias de los dos métodos. Por tanto, la preconcentración de las muestras no introduce sesgo alguno y puede ser utilizada sin problemas.

4.3 Parámetros de validación

4.3.1 Selectividad

Se realizó una revisión bibliográfica de todas las normas y publicaciones disponibles para justificar la selectividad para cada radioisótopo y eliminar posibles interferencias en los métodos desarrollados.

Para el Po-210, la única interferencia en la etapa de autodeposición es la posible presencia de sales de Fe^{3+} (UNE-EN ISO 13161, 2016), Te^{2+} o Hg^{2+} (Jiménez Barredo, 2010) en las muestras, compitiendo en la reducción sobre el disco, debido a que sus parejas red-ox poseen un potencial mayor o similar al del sistema Po^{2+}/Po . La interferencia se elimina mediante la adición de ácido ascórbico.

En el caso de las interferencias energéticas, se buscaron en las bibliotecas disponibles (National Nuclear Data Center, 2016) y en los programas informáticos

Nuclide Library Editor y Radiation Decay V4, aquellos radioisótopos que podrían interferir en la misma zona de energía de emisión del Po-210, encontrando que Th-228 y el U-232 podrían interferir a estas energías. El Th-228 proviene de la cadena de desintegración del Th-232 y ninguno de ellos se depositaría o adsorbería sobre el disco. Por su parte, el U-232 es de origen artificial y se utiliza como trazador (dopante). Por consiguiente la presencia de estos posibles interferentes energéticos solo podría deberse a la contaminación de la cámara de medida, algo que puede evitarse con las adecuadas precauciones.,

En el caso del Ra-226, uno de los parámetros más críticos en el proceso es el pH de la muestra (Eikenberg et al., 2000). Es recomendable fijar el rango de pH (Ver Fig.: 4.3) entre 6 y 8 por dos razones. A $\text{pH} \leq 4$, la capa activa de MnO_2 que poseen los discos comienza a disolverse, mientras que a $\text{pH} > 8$, se puede producir la adsorción de iones carbonato o hidróxido sobre el disco, disminuyendo el número de puntos activos y la capacidad de adsorción. Se comprobó experimentalmente que el rendimiento de adsorción de los discos a $\text{pH} < 3$ es ínfimo.

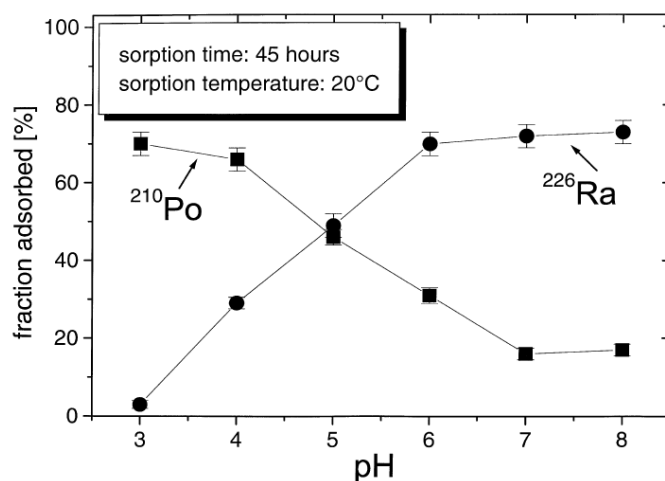


Fig.: 4.3 Representación del pH frente a la fracción adsorbida de Ra-226 en los discos de poliamida. Eikenberg et al. 2000

Por otro lado, la presencia en las muestras de agua de concentraciones elevadas de cationes alcalinotérreos, Ca^{2+} , Sr^{2+} y Ba^{2+} , disminuye la tasa de adsorción del Ra^{2+} (Ver Fig.: 4.4), debido a procesos de adsorción competitiva,. En general,, es necesario asegurarse de que la concentración de Ba^{2+} en la solución final sea $< 0,5\text{mg/l}$.

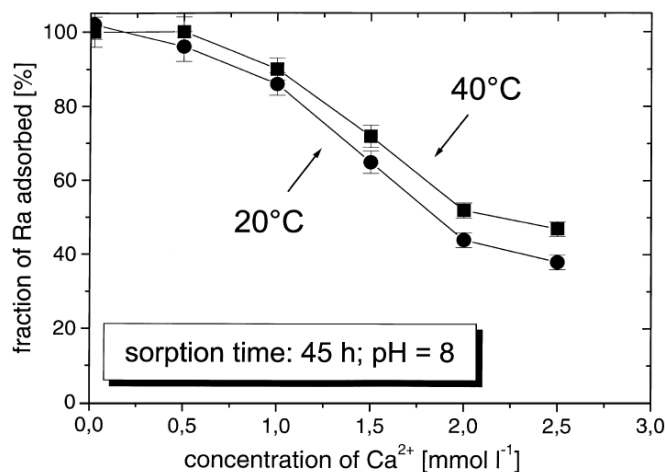


Fig.: 4.4 Representación de la fracción adsorbida de Ra-226 según aumenta la concentración de Ca^{2+} Eikenberg et al. 2000

También es importante el control de la conductividad. Para muestras de agua altamente mineralizadas, con altas concentraciones disueltas de CO_2 o HCO_3^- , se recomienda la adición de 200 mg/l de Na_2AEDT para evitar la formación de precipitados de sales cálcicas que puedan adsorberse sobre el disco. De igual modo, para aguas de mineralización débil (conductividad $< 50 \mu\text{S/cm}$) se deberá añadir un mínimo de 100 mg/l de NaHCO_3 para que se formen complejos con los posibles iones uranilo que pudieran estar presentes en la muestra.

Las interferencias energéticas para el Ra-226 se buscaron como en el caso del Po-210. Los más importantes encontrados para esta energía son el U-233 y el U-234. El U-233 es artificial y proviene de la producción de U-232, y su presencia solo podría deberse a la contaminación de la cámara de medida. El U-234 procede de la cadena de desintegración del U-238 y podría estar presente en la muestra de agua, pero la adición NaHCO_3 (indicada más arriba) complejaría los iones uranilo manteniéndolos en disolución e impidiendo su adsorción sobre el disco.

4.3.2 Linealidad/Sensibilidad

Haciendo un estudio de la linealidad del método, se comprobó que el rendimiento se mantiene constante con la actividad. Se representaron los resultados de las pruebas de los blancos-trazados, a actividades conocidas crecientes, tanto de Po-210 como de Ra-226 y se determinó el rendimiento a partir de las pendientes. En la Tabla: 4.8 y Tabla: 4.9 se tienen los valores calculados teóricamente y experimentales para el Po-210 y Ra-226 respectivamente. En las Fig.: 4.5 y Fig.: 4.6 se hallan dichas representaciones:

Tabla: 4.8 Valores teóricos de la actividad de Po-210 y la medida en el equipo de espectrometría.

Po-210	A _T (mBq)	A _{Exp} (mBq)
T1	84,89	6,83
T2	84,66	7,08
T3	42,33	3,01
T4	17,16	1,23
T5	7,80	0,57
T6	7,60	0,49

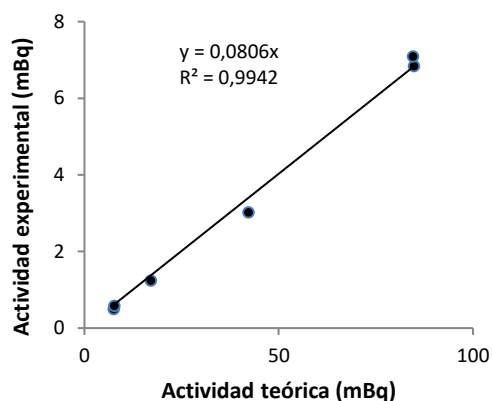


Fig.: 4.5 Representación gráfica de la actividad teórica del Po-210 frente a la experimental.

Tabla: 4.9 Valores teóricos y de la actividad de Ra-226 medida en el equipo de espectrometría.

Ra-226	A _T (mBq)	A _{Exp} (mBq)
T1	345	40,3
T2	177	27,5
T3	177	28,3
T4	87,9	13,4
T5	42,3	6,55
T6	17,6	3,28
T7	1,82	0,299
T8	1,77	0,223

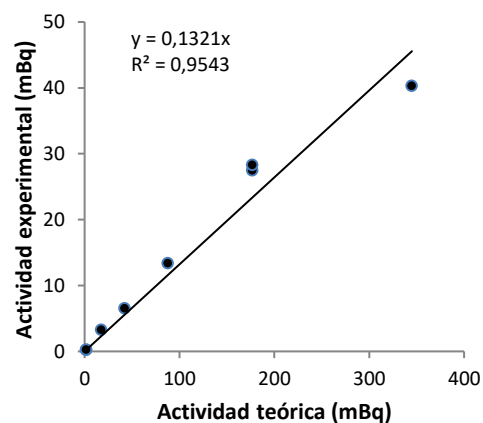


Fig.: 4.6 Representación gráfica de la actividad teórica del Ra-226 frente a la experimental.

Realizada la representación, se observa que los puntos se distribuyen de manera lineal. En el caso del Po-210, se puede extraer de la línea de tendencia, que la pendiente tiene un valor de 0,0806, mientras que en el caso del Ra-226, la pendiente tiene un valor de 0,1321. En ambas representaciones, se forzó a la línea a pasar por el origen. Los resultados obtenidos son similares y entran dentro del rango de valores registrados para los rendimientos calculados de forma individual en el epígrafe 4.2.3. Además a la vista de los resultados se observa que el método del Radio es más sensible que el del Polonio.

4.3.3 Veracidad

La veracidad se evaluó por medio del error relativo cometido al determinar la actividad de dos muestras patrón a diferentes niveles de concentración.

En la Tabla: 4.10, se encuentran recogidos los valores de la veracidad, expresados como error relativo (%Er), para cada nivel de concentración y para ambos

radioisótopos. Los resultados se han corregido por el factor de decaimiento de la Ec. 1.6, ya que la actividad de un radioisótopo disminuirá de acuerdo a su tiempo de semidesintegración:

Tabla: 4.10 Evaluación de la veracidad de la determinación de Po y Ra.

	Po-210		Ra-226	
	Muestra 1	Muestra 2	Muestra 1	Muestra 2
A_{conocido} (mBq/Kg)	20,78	63,50	53,00	139,8
A_{medido} (mBq/Kg)	14,59	103,2	56,75	131,3
%Er	-29,81	62,52	7,07	-6,11

En el caso del Ra-226 se obtienen valores coherentes con el objetivo propuesto en el epígrafe 3.4. Sin embargo, los errores encontrados para el Po-210 superan los límites previstos. Esto puede deberse a la caducidad de los patrones, ya que el Po-210 posee un tiempo de vida media muy corto y el patrón disponible es bastante antiguo y no se conservó en las condiciones adecuadas. Se trató de buscar la adquisición de un patrón nuevo de Po-210 pero el elevado coste ha hecho que el LTI haya postpuesto su adquisición para meses próximos.

4.3.4 Precisión

La precisión se evaluó por medio la desviación estándar relativa del análisis de varias alícuotas de dos muestras a dos niveles de actividad o concentración (Ver 4.2.6) y empleando distintos volúmenes de muestra.

En la Tabla: 4.11, se encuentran recogidos los valores de la precisión para cada nivel de concentración y para ambos radioisótopos, expresados como porcentaje de desviación estándar relativa, %DER. Los resultados se han corregido por el factor de decaimiento de la Ec. 1.6:

Tabla: 4.11 Evaluación de la precisión de la determinación de Po y Ra.

	Po-210		Ra-226	
	Muestra 1	Muestra 2	Muestra 1	Muestra 2
A_{medido} (mBq/Kg)	14,59	103,65	56,75	131,3
s (mBq/Kg)	5,079	32,39	2,80	34,13
%DER	34,82	31,38	4,94	26,00

Los resultados obtenidos para ambos radioisótopos están por debajo del objetivo del 35%. Mientras que para el Po-210, la DER calculada se encuentra en torno a los valores objetivos, para el Ra-226, se ha cumplido este objetivo con bastante diferencia, aunque en una de las muestras trazadas la DER ha aumentado, lo cual

puede ser achacado a variabilidades en el control del pH de la disolución durante el proceso de adsorción del Ra-226. En el caso del Po-210, el elevado valor obtenido poder achacado a las misma causa que en 4.3.3.

4.3.5 Límite de decisión

El umbral de decisión o límite de decisión se define como actividad mínima significativa en términos radiológicos (SNE, 2010). Se elige atendiendo a la probabilidad máxima de cometer un error alfa o beta, cuya expresión en cuentas se muestra en la Ec. 4.1: (Currie, 1968)

$$L_{od} = 1,64 \sqrt{\mu_B} \quad \text{Ec. 4.1}$$

Tanto la IUPAC como la ISO, prefieren hoy en día un asignar al cálculo del límite de decisión L_{od} un valor para el error alfa del 5% recomendando la expresión Ec. 4.2, empleada en este trabajo de fin de grado (UNE-EN ISO 13161, 2016):

$$L_{od} = k_{1-\alpha} w \sqrt{\frac{R_B}{t_M} + \frac{R_B}{t_B}} \quad \text{Ec. 4.2}$$

Donde $k_{1-\alpha}$ toma el valor de 1,65. El valor del umbral de decisión en esta expresión se encuentra expresado en becquerels por litro.

El objetivo del límite de decisión se fijó en 2,5 mBq/Kg y fue calculado independientemente para todas las muestras (ver tabla 4.14 más adelante). En el caso de muestras con actividades próximas al límite de detección se encontraron L_{od} de 3,0 - 3,5 mBq/Kg para el isótopo de Po-210 y de 2,0 - 2,3 mBq/Kg para el Ra-226. Para muestras con actividades más altas (como la muestra AV-020), se obtuvieron valores de L_{od} superiores a los valores objetivo debido a que se acortaron los tiempos de conteo.

Podemos afirmar que se ha alcanzado el límite de decisión propuesto para el Ra-226, estando muy próximos en el caso de Po-210, aunque la preconcentración permitiría alcanzar el objetivo.

4.3.6 Límite de detección

Según el VIM, se define límite de detección como el valor medido, obtenido mediante un procedimiento de medida dado, con una probabilidad beta de declarar erróneamente la ausencia de un constituyente en un material, dada una probabilidad alfa de declarar erróneamente su presencia (CEM, 2012). La IUPAC, al igual que en el caso del umbral de decisión, recomienda un error alfa del 5%, pero además, un error

beta del 5%. En términos radioquímicos, al límite de detección se le puede denominar actividad mínima detectable (AMD) y se define como la actividad que en presencia de una muestra radiactiva, puede detectar una técnica de medida para un determinado nivel de confianza y un tiempo de medida dado. Su expresión, en cuentas, es la Ec. 4.3 (Currie, 1968):

$$AMD = 2,71 + 3,29 \sqrt{\mu_B} \quad \text{Ec. 4.3}$$

La expresión utilizada en este trabajo, es la Ec. 4.4, de nuevo definida tanto en la normativa UNE-EN ISO 13161, 2016 y de forma genérica en la ISO 11929, 2010:

$$L_{OD} = \frac{2 L_D + \frac{k^2 W}{t_M}}{1 - k^2 u_{rel}^2(W)} \quad \text{Ec. 4.4}$$

Dónde k toma el valor de 1,65, el mismo que el realizado en el cálculo del umbral de decisión.

El límite de detección objetivo fue fijado en 7,5 mBq/Kg, y fue calculado individualmente para todas las muestras (ver tabla 4.14). Sus valores de encuentran en torno a 7,5 mBq/Kg para el Po-210 y a 5,0 mBq/Kg para el Ra-226. En el caso de que la actividad de una muestra esté por debajo del límite o actividad mínima detectable, se indicará como menor que el límite de detección o igual a la AMD calculada.

Se ha logrado cumplir satisfactoriamente, e incluso se ha mejorado, el objetivo fijado para el límite de detección del Ra-226. Respecto al Po-210, la mayoría de las actividades de las muestras se encuentran en torno a dicho límite, por lo que no hay certeza de que se haya cumplido el objetivo. Para muestras con actividades más altas (muestra AV-020), se obtuvieron valores de L_{OD} superiores a los objetivos, debido a que se acortaron los tiempos de conteo.

4.3.7 Rango de medida

Se conoce como rango de medida al conjunto de los valores de magnitudes de una misma naturaleza que un instrumento o sistema de medida dado puede medir con una incertidumbre instrumental especificada y en unas condiciones determinadas (CEM, 2012).

Para este rango se fijará como límite inferior, el límite de detección objetivo, 7,5 mBq/kg en ambos casos. El límite superior, se basa en los ensayos de rendimiento que se realizaron durante los ensayos previos. Para el Po-210, el rango es 7,5 – 560

mBq/Kg, mientras que para el Ra-226, el intervalo de medida es 7,5 – 3450 mBq/Kg. En ambos casos se ha cumplido el objetivo establecido (Ver epígrafe 3.4).

En ambos casos, los rangos de medida incluyen los valores objetivos para la actividad máxima de estos radioisótopos en aguas continentales y de consumo según el RD 314/2016, que establece como actividad máxima permitida para el Po-210, 100 mBq/Kg con un L_{OD} de 10mBq/Kg y para el Ra-226 que se establece de 500 mBq/Kg con un L_{OD} de 40mBq/Kg.

4.3.8 Incertidumbre

Se define como incertidumbre a un parámetro no negativo que caracteriza la dispersión de los valores atribuidos a una magnitud medida, resultante de la información utilizada (CEM, 2012). Para las medidas radioquímicas, el modelo de estimación de la incertidumbre es el indicado en la GUM, “Guide to the expression of Uncertainty in Measurement”, (ISO 11929, 2010) la cual indica las directrices a seguir para la estimación de la incertidumbre de medida. La metodología a seguir según esta guía consiste en la identificación y cuantificación de las fuentes que contribuyen a la incertidumbre final, llamadas incertidumbres típicas.

La expresión utilizada en este trabajo para la estimación de la incertidumbre es la propuesta en la guía ISO/IEC 98-3, tanto para el Po-210 como para el Ra-226, y se muestra en la Ec. 4.5:

$$\begin{aligned} u(A_i) &= \sqrt{w^2 \left[u^2 \left(\frac{R_M}{t_M} \right) + u^2 \left(\frac{R_B}{t_B} \right) \right] + A_i^2 u_{rel}^2(w)} \\ &= \sqrt{(w^2) \left(\frac{R_M}{t_M} + \frac{R_B}{t_B} \right) + A_i^2 u_{rel}^2(w)} \end{aligned} \quad \text{Ec. 4.5}$$

Siendo calculadas la incertidumbre relativa del coeficiente w y del rendimiento, R , según las Ec. 4.6 y Ec. 4.7:

$$u_{rel}^2(w) = u_{rel}^2(R) + u_{rel}^2(P_M) \quad \text{Ec. 4.6}$$

$$u_{rel}^2(R) = \frac{\left(\frac{R_T/t_T}{t_T} + \frac{B/t_B}{t_B} \right)}{(R_T - B)^2} + u_{rel}^2(A_T) + u_{rel}^2(P_T) \quad \text{Ec. 4.7}$$

Las incertidumbres debidas al peso de muestra, P_M , actividad del trazador, A_T , se estiman en las ecuaciones Ec. 4.8 y Ec. 4.9, igualmente aplicando el método del *Guide to the expression of Uncertainty in Measurement*.

$$u(P_M) = u(P_T) = u_{bal} = \frac{U_{bal}}{2} \quad \text{Ec. 4.8}$$

$$u(A_T) = A_T \sqrt{\left(\frac{u(A_o)}{A_o}\right)^2 + \frac{u(P_T)^2}{P_T^2}} \quad \text{Ec. 4.9}$$

Estas fórmulas se utilizaron para estimar la incertidumbre de cada una de las muestras. Las contribuciones de cada uno de los miembros que la componen, se ha determinado con vistas a la disminución de su valor. La mayor aportación es la tasa de conteo, primer término de la Ec. 4.5, con un 98,5% de contribución, seguida por la asociada al rendimiento total, $u^2(R)$, con ~1,5% (aparecen en las Ec. 4.5 y Ec. 4.6). Por el contrario, la de menor peso es la asociada a la masa de la muestra, $u^2(P_M)$, con apenas el 0,001% de contribución (Ec. 4.6). Analizando más detenidamente la incertidumbre de la tasa de conteo, se observa que lo que cuanto mayor número de cuentas, mayor es la contribución a la incertidumbre.

Los valores obtenidos para el Ra-226 son menores que el objetivo de >45% (en torno al 35% como máximo) indicado. Sin embargo para el caso del Po-210 los valores de la incertidumbre (de hasta un 60%) estimados son mayores que el objetivo a actividades próximas al L_{OD} . Esto es debido a que la mayoría de los valores presentados para las actividades de Po-210, rondan el límite de detección, creando una gran imprecisión en la medida. Por lo tanto, se ha cumplido el objetivo establecido para el Ra-226, mientras que para el Po-210 no se ha conseguido.

4.4 Aplicación a la determinación de Po-210 y Ra-226 en muestras de agua

La Tabla: 4.12 muestra las actividades en mBq/L de ambos radioisótopos, calculados a través de la Ec. 3.7, junto con sus incertidumbres, límites de decisión y detección, para cada una de las 29 muestras de agua suministradas por la Junta de Castilla y León

A la vista de los valores, se puede observar que las actividades de Po-210 tiene un rango de 7,51 – 421,16 mBq/Kg, y se encuentran en su mayoría en valores cercanos pero inferiores al límite de detección. Respecto a las actividades de Ra-226, su intervalo es de 4,75 – 584,77 mBq/Kg con todas las muestras originando las actividades por encima del límite de detección.

Tabla: 4.12 Actividades calculadas, junto a sus límites de decisión y detección para el Polonio-210 y para el Radio-226 en las 29 muestras proporcionadas por la Junta de Castilla y León.

	Polonio-210	Radio-226
--	-------------	-----------

Muestra	Latitud y longitud	Fecha de muestreo	$C_A \pm U(C_A)$	L_{od}	L_{oD}	$C_A \pm U(C_A)$	L_{od}	L_{oD}
AV-016	40,52° N -5,35° W	13/07/16	7,5±5,1	3,4	7,5	16,4±4,6	2,1	4,9
AV-017	41,06° N -4,73° W	29/07/16	< 7,3	--	7,3	11,8±4,1	2,1	4,9
AV-018	40,66° N -5,36° W	29/07/16	30,4±7,3	3,2	7,2	199,3±18,3	2,2	5,0
SA-021	40,63° N -6,70° W	01/08/16	9,1±5,1	3,3	7,3	106,6±12,1	2,3	5,1
SA-022	41,13° N -6,55° W	01/08/16	< 7,2	--	7,2	584,8±39,1	1,7	3,4
SA-023	40,66° N -6,39° W	01/08/16	< 7,3	--	7,3	7,5±3,8	2,3	5,2
SA-024	40,85° N -6,25° W	01/08/16	20,7±6,9	3,5	7,9	36,5±6,7	2,2	5,1
AV-020	40,68° N -5,29° W	01/08/16	421,2±47,5	4,3	11,0	36,8±6,9	2,2	5,1
AV-022	40,65° N -5,28° W	01/09/16	8,3±5,3	3,3	7,6	7,5±3,3	1,8	4,2
AV-023	40,67° N -5,30° W	01/09/16	16,6±5,9	3,2	7,2	40,0±6,9	2,0	4,6
AV-024	40,70° N -5,32° W	01/09/16	< 7,7	--	7,7	7,5±3,6	2,0	4,6
SA-025	40,77° N -6,29° W	01/09/16	<7,1	--	7,1	62,1±8,7	2,0	4,6
SA-026	41,06° N -6,45° W	01/09/16	<7,8	--	7,8	7,6±3,8	2,3	5,1
SA-027	41,02° N -6,50° W	01/09/16	10,5±5,3	3,2	7,2	7,6±3,5	2,0	4,5
SA-028	41,07° N -5,61° W	01/09/16	< 8,4	--	8,4	16,6±4,9	2,1	4,9
SA-029	41,05° N -5,69° W	01/09/16	< 7,4	--	7,4	22,5±5,5	2,2	5,1
AV-019	40,48° N -5,43° W	01/08/16	< 8,3	--	8,3	7,5±3,7	2,0	4,7
AV-021	40,89° N -4,72° W	01/08/16	< 7,3	--	7,3	15,3±4,5	2,1	4,9
AV-025	41,07° N -4,93° W	01/09/16	< 7,9	--	7,9	7,5±3,9	2,3	5,3
AV-026	40,53° N -5,41° W	01/09/16	< 7,1	--	7,1	7,5±3,8	2,2	5,1

Tabla: 4.12 (cont.) Actividades calculadas, junto a sus límites de decisión y detección para el Polonio-210 y para el Radio-226 en las 29 muestras proporcionadas por la Junta de Castilla y León.

	Polonio-210	Radio-226
--	-------------	-----------

Muestra	Latitud y longitud	Fecha de muestreo	$C_A \pm U(C_A)$	L_{od}	L_{oD}	$C_A \pm U(C_A)$	L_{od}	L_{oD}
AV-027	41,07° N -4,97° W	01/09/16	< 7,1	--	7,1	15,7±4,7	2,2	5,1
VA-012	41,31° N -5,02° W	01/10/16	8,4±4,7	2,7	6,3	15,9±4,6	2,2	4,9
VA-013	41,52° N -4,87° W	01/10/16	< 6,0	--	6,0	7,5±3,7	2,2	5,3
VA-014	41,53° N -4,75° W	01/10/16	< 7,9	--	7,9	29,7±6,2	2,4	5,5
VA-015	41,30° N -4,91° W	01/10/16	< 6,0	--	6,0	8,7±3,9	2,2	5,0
SG-006	41,15° N -4,57° W	01/10/16	< 6,1	--	6,1	7,5±3,6	2,0	4,6
SG-007	40,80° N -4,37° W	01/10/16	< 7,5	--	7,5	13,8±4,7	2,5	5,6
SG-008	40,86° N -4,56° W	01/10/16	< 6,0	--	6,0	4,8±2,2	1,3	2,7
SG-009	40,86° N -4,54° W	01/10/16	< 6,0	--	6,0	15,4±4,5	2,0	4,5

Para evaluar la calidad sanitaria de las muestras analizadas como agua de consumo, basta con comparar los valores obtenidos con los límites establecidos por el Real Decreto 314/2016, que legisla los criterios sanitarios de la calidad del agua de consumo humano para las actividades y dosis de radionucleidos.

Dichos límites son de 100 mBq/L para el Po-210 y 500 mBq/L para el Ra-226. Las muestras que superan esta actividad son AV-020 para el Po-210 (421,16±47,5 mBq/L) y SA-022 para el Ra-226 (584,77±39,06 mBq/L). Por lo tanto, deberían tomarse precauciones con las aguas procedentes de esos términos municipales, las cuales no deberían ser destinadas a consumo humano o a actividades cotidianas. El resto de las muestras originan actividades pequeñas o no detectables, como era de esperar.

Capítulo 5:

Conclusiones

5 Conclusiones

Este Trabajo de Fin de Grado se ha basado en el desarrollo y validación de los procedimientos de medida para el radioisótopo de Po-210 y de Ra-226, incluyendo un análisis de dichos elementos en aguas de diferentes pozos recogidas durante el periodo de 2016 en diferentes provincias de Castilla y León: Ávila, Salamanca, Segovia y Valladolid. Los principales resultados y conclusiones extraídas son las siguientes:

Se ha desarrollado el procedimiento normalizado de equipo, PNE, para el espectrómetro alfa Alpha Analyst, Canberra en el que se describe su utilización, calibración y verificación. Este PNE se ha aplicado durante todo el Trabajo de Fin de Grado.

Se han elaborado y validado los procedimientos normalizados de ensayo, PNT's, para cada uno de los radioisótopos objetivo, para ser aplicados de forma inequívoca y reproducible por personal de laboratorio entrenado.

Previamente, se realizaron ensayos preliminares para establecer determinadas condiciones experimentales, como el tiempo de medida, el rendimiento, los tiempos máximos de conservación de muestras y patrones, el control de blancos, etc. A continuación, se seleccionaron los parámetros técnicos de validación y se establecieron sus valores objetivos para cada radionucleido, en base a la información bibliográfica disponible (normas, manuales de equipos y documentos científicos). Los parámetros escogidos y sus valores han sido los siguientes:

1. La selectividad del proceso fue descrita a partir de diferentes referencias bibliográficas. En dicho apartado, se mencionaron, se tuvieron en cuenta y se indicaron como eliminar las interferencias químicas y energéticas encontradas para cada uno de los dos radioisótopos de modo que los métodos fueran selectivos.
2. La linealidad se evaluó a partir de los ensayos realizados con los blancos-trazados, a actividades conocidas crecientes, para la estimación del rendimiento. Se obtuvieron en ambos casos rendimientos constantes en los rangos ensayados y concordantes con los objetivos. En cuanto a la sensibilidad a partir de las pendientes se observó que el método del radio era más sensible que el del Po.
3. La veracidad se estimó a partir de muestras trazadas para ambos radioisótopos, para el Po-210 se obtuvo un sesgo en porcentaje $> 45\%$, no superando el

objetivo establecido, mientras que para el Ra-226 el sesgo fue $< 10\%$. Los resultados obtenidos para el Po-210 se justifican en la caducidad del patrón del cual se disponía.

4. Se ha calculado la reproducibilidad o precisión como %DER de los valores a través de ensayos con muestras trazadas, cumpliéndose los objetivos. Para el Po-210 es $\leq 35\%$ y para el Ra-226 $< 26\%$.
5. Se han estimado los límites de decisión y detección a partir de las expresiones de la normativa. Los valores obtenidos han sido inferiores a los objetivos en el caso del Ra-226. Para el Po-210, los valores se encuentran en torno a los límites, aunque no se puede certificar que se haya cumplido el objetivo en el caso del límite de detección. La preconcentración de las muestras soluciona este problema, pues no produce resultados significativamente diferentes.
6. El rango de medida se fijó teniendo en cuenta que incluyera los límites impuestos para aguas de consumo mencionados en el RD 314/2016 y los valores esperados en las muestras. El límite inferior del rango de medida obtenido a partir de las ecuaciones indicadas en las normas fue el límite de detección objetivo para ambos casos, valor menor al límite incluido en el RD 314/2016. El límite superior, fue la actividad máxima empleada en el trabajo en las pruebas previas de rendimiento.
7. El modelo propuesto para la estimación de la incertidumbre fue el modelo "bottom-up", indicado en la norma ISO 11929, 2010, ampliamente aplicado a medidas físicas, tomándose como objetivo el 45%.
8. Los PNT's se aplicaron a una serie de muestras de aguas de captación profunda proporcionadas por la Junta de Castilla y León y provenientes de distintas provincias. Los resultados en actividades variaron desde 7,5 - 421,2 mBq/Kg para el radioisótopo de Po-210, y entre 4,8 – 584,8 mBq/Kg para el Ra-226.
9. Las incertidumbres de las muestras analizadas se encuentran en su mayor parte dentro de los objetivos propuestos para el Ra-226 ($< 35\%$). En el caso del Po-210, esto no ha sido así y algunas superan el 45% indicado en los objetivos, debido a que la mayor parte de las muestras tienen actividades de Po-210 en torno al límite detección.
10. La mayoría de las muestras analizadas no superan los límites establecidos por el R.D 314/2016, que regula los criterios de calidad del agua de consumo humano respecto de los radionucleidos (100 mBq/L para el Po-210 y 500 mBq/L para el Ra-226). Solo hay dos muestras que superan estos límites: AV-020 para el Po-

210 ($421,2 \pm 47,5$ mBq/L) y SA-022 para el Ra-226 ($584,8 \pm 39,1$ mBq/L). Este hecho ha sido puesto en conocimiento de las autoridades sanitarias.

Capítulo 6:

Bibliografía

6 Bibliografía

- Bagnall, K. (1962). *The Chemistry of Polonium: Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry*. New York Academic Press.
- Canberra Industries. (2000). *Alpha Analyst; integrated Alpha spectrometer*.
- Canberra Industries. (2004). *Genie2000 V3.0 Operations Manual*.
- Carrillo, F. (2007). Fecha de acceso 12/06/2017. *Hidrógeno: Un elemento químico singular*. Obtenido de <https://previa.uclm.es/profesorado/afantinolo/curso%20de%20catalisis/Puertollano%202007/Tercera%20ponencia.pdf>
- CICA. (s.f.). Fecha de acceso 12/06/2017. *La radiactividad*. Obtenido de <https://thales.cica.es/rd/Recursos/rd99/ed99-0504-01/radiactividad.html>
- Clesclerl, L., Greenberg, A., & Eaton, A. (1998). *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (20th ed.). American Public Health Association, American Water Works Association and the Water Environment Federation.
- Consejo de Seguridad Nuclear. (2009). *Procedimiento para el muestreo, recepción y conservación de muestras de agua para la determinación de la radiactividad ambiental*.
- Consejo de Seguridad Nuclear. (2010). *Dosis de radiación*.
- Consejo de Seguridad Nuclear. (2012). *Protección radiológica*.
- Consejo de Seguridad Nuclear. (2013). *El mapa predictivo de exposición al radón en España*.
- Currie, L. (1968). Limits for Qualitative Detection and Quantitative Determination. *Analytical Chemistry Division, National Bureau of Standards*.
- Eikenberg, J., Tricca, A., Vezzu, G., Bajo, S., Ruethi, M., & Surbeck, H. (2000). Determination of ^{228}Ra , ^{226}Ra and ^{224}Ra in natural water via adsorption on MnO₂-coated discs. *Pual Scherrer Institute CH-5232 Villigen*, 110 - 128.
- European Communities. (1998). *Council Directive on the quality of water intended for human consumption*. Official Journal L330 32.
- Figgins, P. (1961). *The Radiochemistry of Polonium*. Washington, USA: Nuclear Science Series.
- GoogleMaps. (s.f.). Fecha de acceso 12/06/2017. *Pozos*. Obtenido de https://drive.google.com/open?id=1UJZZ2WuecN8WMt8fUeR_T5gh-o0&usp=sharing
- Grupo de física nuclear - UCM. (s.f.). Fecha de acceso 12/06/2017. *Visualización de las trayectorias de las distintas partículas*. Obtenido de <http://nuclear.fis.ucm.es/webgrupo/labo/archivos/camarianiebla/practica/particulas.htm>
- Guogang, J., & Torri, G. (2007). Estimation of radiation doses to members of the public in Italy from intakes of some important naturally occurring radionuclides in drinking water (^{238}U , ^{234}U , ^{235}U , ^{226}Ra , ^{228}Ra , ^{224}Ra and ^{210}Po). 849-857.

- Health Physics Society. (2016). Fecha de acceso 12/06/2017. *Relationship Between Radionuclide Gamma Emission and Exposure Rate*. Obtenido de <https://hps.org/publicinformation/ate/faqs/gammaandexposure.html>
- Hernández Garza, M. (2008). *Optimización y Estadística (SOE SC): Gráficos de Control de Datos Individuales y Rangos Móviles (X-Rm)*.
- Hernández Revilla, M. (2013). *Validación de métodos de ensayo y estimación de la incertidumbre de medida conforme a la norma ISO/IEC 17025*. Tesis doctoral. Universidad de Valladolid.
- Hetman, A., Dorda, J., & Zipper, W. (1998). Determination of radium isotopes concentrations in mineral waters by liquid scintillation method. 481-488.
- ICRP. (1991). *Recommendations of the International Commission on Radiological Protection*. Oxford: Pergamon Press.
- ICRU. (1993). *Quantities and Units in Radiation Protection Dosimetry, ICRU Report 51, International Commission on Radiation Units and Measurements*. Bethesda, Maryland.
- ISO 13164-4. (2015). *Water quality. Radon-222: part 4. Test method using two-phase liquid scintillation counting*.
- ISO 13165-1. (2013). *Water quality. Radium-226: Part 1. Test method using liquid scintillation counting*.
- ISO 13165-2. (2014). *Water quality. Radium-226: part 2. Test method using emanometry*.
- ISO 13165-3. (2016). *Water quality. Radium-226: part 3. Test method using coprecipitation and gamma spectrometry*.
- ISO 3696. (1987). *Water for analytical laboratory use -- Specification and test methods*.
- Jiménez Barredo, F. (2010). *Determinación y seguimiento de I-131, Po-210 y otros radionucleidos en diferentes entornos laborales*. Tesis doctoral. Universidad de Valladolid.
- Johansson, L. (2008). *Determination of Pb-210 and Po-210 in aqueous environmental samples*. Faculty of Natural Sciences. Hannover-Leibniz University.
- L'Annunziata, M. (2012). *Handbook of Radioactivity Analysis*. USA: Academic Press.
- Lehritani Hamine, M. (2012). *Determinación de isótopos de uranio y torio en muestras ambientales por espectrometría alfa: solución de problemas metodológicos y aplicaciones medioambientales*. Tesis Doctoral. Universidad de Sevilla.
- LTI. (2016). *Procedimiento normalizado de trabajo: Determinación de Po-210*.
- LTI. (2016). *Procedimiento normalizado de trabajo: Determinación de Radio-226 y Radio-224*.
- Maxwell, S. L., Culligan, B. K., Warren, R. A., & McAlister, D. R. (2016). Rapid method for the determination of ²²⁶Ra in hydraulic fracturing wastewater samples. *J Radioanal Nucl Chem*, 1333-1340.

- Mirion Technologies. (2010). *Considerations for Choosing an Alpha Spectroscopy PIPS Detector*.
- National Nuclear Data Center. (2016). *Chart of Nuclides*. Fecha de acceso 12/06/2017. Obtenido de <http://www.nndc.bnl.gov/chart/>
- Rad Pro Calculator. (s.f.). *Gamma Emitter Point Source Dose-Rate to Activity and Shielding Calculations in Air*.
- Real Decreto 314/2016. (2016). *Criterios sanitarios de la calidad del agua de consumo humano*.
- Real Decreto 783/2001. (2001). *Reglamento de protección sanitaria contra radiaciones*.
- Rieth, U., Hummrich, H., & Kratz, J. (2003). Electrodeposition of Po-210 on Various Electrode Materials. 183.
- SIEMCALSA. (2017). *Servidor de mapas geológicos y mineros de Castilla y León*.
- SNE. (2010). *Diccionario nuclear: definición de umbral de decisión*.
- Triskem. (2008). *How to use Ra-NucfilmDiscs*.
- UNE-EN ISO 13161. (2016). *Calidad del agua: Medición de la actividad volumétrica del polonio 210 en agua por espectrometría alfa*.
- UNE-EN ISO 5667-3. (2013). *Calidad del Agua. Muestreo: Parte 3. Conservación y manipulación de las muestras de agua*.
- UNE-EN ISO 73350-2. (2003). *Procedimiento para la determinación de radiactividad ambiental. Equipos de medida: Parte 2. Espectrometría alfa con detector*.
- USEPA Method 900.0. (1980). *Gross Alpha and Gross Beta Radioactivity in Drinking Water*.
- USEPA Method 903.1. (1980). *Radium-226 in Drinking Water Radon Emanation Technique*.
- USEPA Method 912.0. (1983). *Determination of Polonium-210 in Drinking Water by Alpha Particle Counting*.
- UV. (s.f.). *Carbono y sus isótopos*. Obtenido de <http://www.uv.es/gidprl/c14/index.html>
- UVa. (2014-2015). *Apuntes de Quimiometría y Control de Calidad Medioambiental. Parte de Métodos Multivariantes*. Área de Química Analítica.
- UVa. (2015-2016). *Apuntes de Control y gestión de calidad. Parte de gráficos de control*.
- Vasile, M., Benedik, L., Altizoglou, T., Spasova, Y., Wätjen, U., de Orduña, R., . . . Mihalcea, I. (2010). 226Ra and 228Ra determination in mineral waters--comparison of methods. 1236-1239.
- Wickleder, M., Fourest, B., & Dorhout, P. (2010). *The Chemistry of the Actinide and Transactinide Elements* (4th ed.).

Capítulo 7:

Anexos

7 Anexos

7.1 Anexo I: Símbolos, definiciones y unidades

ε	Eficiencia de conteo	1
A_{pt}	Actividad de la placa patrón triple	Bq
R_{pt}	Cuentas de la placa patrón triple en el ROI	Cuentas
t_{pt}	Tiempo de conteo de la placa patrón triple	s
r_{pt}	Ratio de conteo para la placa patrón triple	Cps
R_B	Cuentas para el blanco en el ROI	Cuentas
t_B	Tiempo de conteo para el blanco	s
P_M	Peso de muestra	Kg
A_0	Actividad inicial para el patrón utilizado	Bq
R_M	Cuentas de la muestra en el ROI	Cuentas
t_M	Tiempo de conteo para la muestra	s
R_T	Cuentas para el blanco-trazado en el ROI	Cuentas
t_T	Tiempo de conteo para el blanco-trazado	s
R	Rendimiento total	1
R_c	Rendimiento químico del proceso	1
A_T	Actividad del blanco-trazado a una fecha concreta	Bq
$T_{1/2}$	Tiempo de vida media	Días
f_{act}	Fecha actual	Días
f_{cer}	Fecha de adquisición del patrón	Días
P_T	Peso de trazador	g
A_i	Actividad de Ra-226 o Po-210 de una muestra	Bq/Kg

7.2 Anexo II: Energías de emisión alfa

Polonio-210:

Author: F.G. Kondev Citation: Nuclear Data Sheets 109, 1527 (2008)

Parent Nucleus	Parent E(level)	Parent J π	Parent T _{1/2}	Decay Mode	GS-GS Q-value (keV)	Daughter Nucleus
²¹⁰ ₈₄ Po	0.0	0+	138.376 d 2	α : 100 %	5407.45 7	²⁰⁶ ₈₂ Pb

Alphas:

Energy (keV)	Intensity (%)	Dose (MeV/Bq-s)
4516.58 10	0.00104 % 6	4.7E-5 3
5304.33 7	100 %	5.30433

Radio-226:

Authors: Sukhjeet Singh, A. K. Jain, Jagdish K. Tuli Citation: Nuclear Data Sheets 112,2851 (2011)

Parent Nucleus	Parent E(level)	Parent J π	Parent T _{1/2}	Decay Mode	GS-GS Q-value (keV)	Daughter Nucleus
²²⁶ ₈₈ Ra	0.0	0+	1600 y 7	α : 100 %	4870.62 25	²²² ₈₆ Rn

Alphas:

Energy (keV)	Intensity (%)	Dose (MeV/Bq-s)
4160 2	2.7E-4 % 5	1.12E-5 21
4191 2	1.00E-3 % 10	4.2E-5 4
4340 1	0.0065 % 3	2.82E-4 13
4601 1	6.16 % 3	0.2834 14
4784.34 25	93.84 % 11	4.490 5

7.3 Anexo III: Cadena de desintegración

