



Universidad de Valladolid

Facultad de Ciencias

TRABAJO FIN DE GRADO

LABORATORIO DE TÉCNICAS INSTRUMENTALES (LTI)

SERVICIO DE RADIACIONES IONIZANTES

Grado en Química

DETERMINACIÓN DE RA-228

SOPORTADO EN AGAR-AGAR

MEDIANTE ESPECTROMETRÍA GAMMA

Autor: Manuel Lechuga López

Tutor: Rafael Pardo Almudí

Tutora del LTI: Marta Hernández Revilla

Agradecimientos:

Comienzo agradeciendo a mi tutora empresarial Marta Hernández Revilla, por su gran ayuda y dedicación durante la realización de este Trabajo de Fin de Grado y por permitirme conocer mucho mejor el campo de la radioquímica.

En segundo lugar, agradecer a mi tutor de la Universidad de Valladolid, Rafael Pardo Almudí. El cual siempre ha estado si he necesitado su ayuda o consejo y que siempre ha estado dispuesto a recibirme y resolver mis dudas.

Por último, 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.

RESUMEN:

En 1896 Henri Becquerel, mientras realizaba investigaciones sobre la fluorescencia del sulfato doble de uranio y potasio, descubrió la radiactividad. Sin embargo, hasta 1898, cuando el matrimonio Curie empezó a estudiarla, no se llegó a la conclusión de que este fenómeno solo era característico de los núcleos de algunos átomos inestables, los cuales se desintegran emitiendo energía.

Este tipo de átomos está presente en la naturaleza formando parte de minerales y rocas subterráneas que, al estar en contacto con los acuíferos, pueden ser erosionadas por el agua de éstos disolviendo así, elementos entre los que pueden estar los de carácter radiactivo. Por esta razón, para evitar que sus efectos perjudiciales afecten a la salud de las personas, su contenido en las aguas de consumo debe ser controlado.

En este trabajo se ha desarrollado un método para determinar la concentración de Ra-228 en agua mediante espectrometría gamma. Para ello, se han preparado muestras de control de actividad conocida con contenido de este radionucleido y se ha medido su concentración de actividad con un espectrómetro gamma con un detector de germanio hiperpuro (HPGe). Se ha utilizado un cóctel de varios radionucleidos emisores gamma como patrón de calibración del detector y un patrón de Ba-133 como trazador en las muestras de agua para estudiar el rendimiento del proceso. La preparación de las muestras se ha realizado con un método novedoso consistente en mezclar la muestra de agua con una disolución de agar-agar para conseguir mayor homogeneidad y mejor reproducibilidad de estas, lo cual es fundamental para las medidas en espectrometría gamma

Este trabajo se ha realizado en el Laboratorio de Técnicas Instrumentales (LTI) de la Universidad de Valladolid.

ABSTRACT:

Henri Becquerel discovered radioactivity in 1896, while researching on phosphorescence in potassium uranyl sulfate. However, it was not until 1898, when Pierre and Marie Curie started studying radioactivity, when the conclusion was reached that this phenomenon was a feature only of the nuclei of certain unstable atoms –which released energy in splitting.

This kind of atoms can be found in nature, in subterranean rocks and minerals in contact with aquifers whose groundwater can erode them, thus dissolving its elements some of which can be radioactive. To avoid detrimental effects on human health, its content in water for human consumption must be monitored.

A method to determine the concentration of Ra-228 in water by gamma spectrometry has been developed in this work. For this purpose, samples of known activity with this radionuclide content have been prepared and their activity concentration has been measured in a gamma spectrometer with a hyperpure germanium detector (HPGe). A cocktail of several gamma emitting radionuclides has been used as calibration pattern for the detector and a Ba-133 pattern as a tracer in the water samples to study the efficiency of the process. The sample preparation has been carried out with a newfangled method consisting of mixing the water sample with an agar-agar dissolution to achieve higher homogeneity and better reproducibility of the sample, which is fundamental to be able to perform an appropriate measures gamma spectrometry.

This work has been accomplished in the Instrumental Techniques Laboratory (LTI) of the University of Valladolid.

ÍNDICE

1	INTRODUCCIÓN TEÓRICA	3
1.1	TIPOS DE RADIACIÓN	3
1.2	RADIOQUÍMICA Y RADIONUCLEIDOS.....	5
1.2.1	<i>Ley de desintegración radiactiva</i>	<i>5</i>
1.3	EL RADIO	6
1.3.1	<i>Principales fuentes de radio en la naturaleza</i>	<i>7</i>
1.3.2	<i>Efectos producidos en la salud.....</i>	<i>8</i>
1.4	TÉCNICAS ANALÍTICAS.....	8
2	OBJETIVO DEL ESTUDIO	13
3	MATERIALES Y MÉTODOS.....	17
3.1	INSTRUMENTACIÓN DE LABORATORIO Y REACTIVOS	17
3.2	METODOLOGÍA DE TRABAJO	18
3.2.1	<i>Equipo de trabajo.....</i>	<i>18</i>
3.2.2	<i>Determinación de Ra-228.....</i>	<i>22</i>
3.2.3	<i>Expresión de los resultados</i>	<i>24</i>
3.3	VALIDACIÓN DEL MÉTODO DE ENSAYO	28
3.4	SOFTWARE Y HERRAMIENTAS UTILIZADAS.....	29
4	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	33
4.1	ENSAYOS Y OPERACIONES PREVIAS	33
4.1.1	<i>Recalibración de emisores gamma</i>	<i>33</i>
4.1.2	<i>Calibración del equipo</i>	<i>38</i>
4.1.3	<i>Conservación de las muestras</i>	<i>40</i>
4.1.4	<i>Ajuste de pH e indicador</i>	<i>42</i>
4.1.5	<i>Trazador</i>	<i>43</i>
4.1.6	<i>Control de blancos.....</i>	<i>44</i>
4.1.7	<i>Establecimiento de la linealidad/eficiencia</i>	<i>45</i>
4.1.8	<i>Influencia del volumen final</i>	<i>47</i>
4.2	ENSAYOS DE VALIDACIÓN	48
4.2.1	<i>Selectividad</i>	<i>51</i>
4.2.2	<i>Linealidad/eficiencia y sensibilidad.....</i>	<i>52</i>
4.2.3	<i>Veracidad.....</i>	<i>53</i>
4.2.4	<i>Precisión</i>	<i>53</i>
4.2.5	<i>Rango de medida</i>	<i>54</i>
4.2.6	<i>Incertidumbre.....</i>	<i>55</i>
4.2.7	<i>Límite de decisión.....</i>	<i>57</i>
4.2.8	<i>Límite de detección</i>	<i>58</i>

5	CONCLUSIONES	63
6	BIBLIOGRAFÍA	67

Capítulo 1:

Introducción

1 Introducción teórica

La materia está formada por átomos y estos a su vez tienen un núcleo, compuesto por protones y neutrones, en torno al que giran electrones según determinadas orbitas. Un elemento siempre tiene un determinado número de electrones, pero pueden variar el número de neutrones cambiando así algunas propiedades, a estas distintas especies se les llaman isótopos. El ejemplo que se suele dar es el del hidrógeno ya que es el átomo más simple, en este caso existen tres isótopos: el hidrógeno común (1H); el deuterio (2D) y el tritio (3T).

Estos tres isótopos, que poseen respectivamente 0, 1 y 2 neutrones, tienen características diferentes y también distintas abundancias en la naturaleza como se recoge en la Tabla 1.1

Tabla 1.1: Propiedades de los isótopos de hidrógeno

Isótopo	Masa Isotópica (u)	Tiempo de semidesintegración ($T_{1/2}$)	Abundancia Relativa
Hidrógeno	1,007825	Estable	99,985%
Deuterio	2,014102	Estable	0,015%
Tritio	3,016049	12,32 años	$10^{-17}\%$

Como se puede observar las propiedades cambian entre estos isótopos, un parámetro a destacar es el periodo de semidesintegración, ya que mientras el hidrógeno y el deuterio son estables el tritio no lo es, teniendo un periodo de semidesintegración de 12,32 años, en este periodo el átomo sufrirá una transformación a un átomo más estable y emitiendo a su vez partículas o energía, esto es la llamada radiactividad.

Esta desintegración se puede describir mediante las ecuaciones nucleares de decaimiento, (Ec. 1.1):



En esta ecuación X es el átomo inicial emisor de la radiación, Y es el resultante tras emitir, A y Z son el número másico y atómico del emisor y α y β son el número atómico y másico de la radiación.

1.1 Tipos de radiación

Se producen varios tipos de emisión energética por causa de la radiactividad, estos pueden estar formados por partículas o por fotones:

- Radiación alfa: Se produce por el desprendimiento de dos protones y dos neutrones del átomo que emite, es una emisión formada por partículas de carga positiva, idéntica al núcleo de Helio, es bastante pesada por lo que su capacidad de penetración es baja y su pérdida

energética por distancia recorrida es grande, por norma general tiene la siguiente ecuación de decaimiento (Ec. 1.2):



- Radiación beta: Aquí las partículas emitidas son electrones y antineutrinos que proceden de la transformación de un neutrón en un protón dentro del núcleo (radiación β^-) y que son posteriormente expulsados del núcleo con una energía variable dando como resultado un átomo de número atómico $Z+1$, cuya ecuación es (Ec. 1.3):



Esta radiación también se puede dar a través de la emisión de otras partículas como positrones (radiación β^+), ya que los electrones serán mucho menos pesados que un átomo de Helio, esta radiación tendrá una mayor capacidad de penetración y mayor distancia recorrida.

- Radiación cósmica: Se describe como un conjunto de partículas cargadas y/o núcleos estables originados en el espacio exterior y que impactan en la atmosfera terrestre. Se compone de protones, neutrones, electrones y algunos núcleos de carácter interestelar en otras cosas. Esta radiación es importante ya que es una de las fuentes naturales que más radiación aporta a los seres vivos, también es la causante de otros procesos como la producción de átomos de C-14 (Ec. 1.4):



En este caso la radiación cósmica interactúa con el nitrógeno atmosférico para dar lugar a C-14, el cual se utiliza para datar las edades de los huesos en arqueología.

- Radiación gamma: Es la última radiación de la que vamos a hablar y la única que está formada por fotones en lugar de partículas, se compone de radiación electromagnética proveniente del núcleo por las diferencias de energía entre los estados nucleares excitados y el fundamental, esta radiación se relaciona con la radiación alfa y beta ya que al producirse una de estas es probable que el átomo que emite quede excitado y emita posteriormente radiación gamma, esta radiación no posee una expresión de decaimiento concreta pero se puede expresar así (Ec. 1.5):



Esta radiación tiene mucho mayor poder de penetración y puede recorrer grandes longitudes, por lo que se trata de un tipo de radiación con la que se deben tomar precauciones.

Este decaimiento gamma se visualiza en las cadenas de desintegración, en ellas se muestran el conjunto de radioisótopos que se generan durante el decaimiento de un isótopo

radiactivo en otro, al que se le llama hijo, que a su vez decae o se desintegra en otro, hasta llegar a un isotopo estable, también se muestra el tipo de radiación que emiten al desintegrarse (Fig. 1.1).

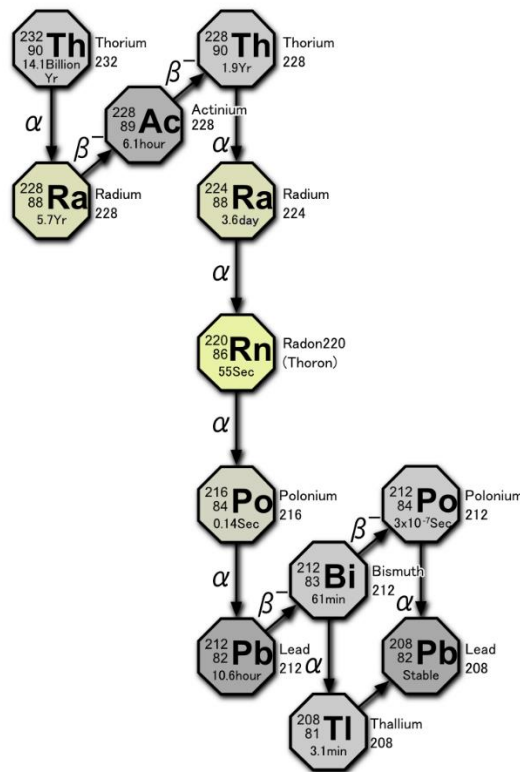


Fig. 1.1: Cadena de desintegración del Th-232

1.2 Radioquímica y radionucleidos

1.2.1 Ley de desintegración radiactiva

Ya que, a priori, resulta imposible predecir cuándo se desintegrará un átomo individual se puede estimar la probabilidad de que esto ocurra en un determinado intervalo de tiempo lo cual dicta la velocidad con que un radionucleido se desintegra, esta probabilidad es propia de cada radionucleido y se expresa con una constante llamada constante de desintegración λ .

La ley de desintegración radiactiva de una sustancia radiactiva pura se puede obtener mediante métodos empíricos y es de la forma:

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

Donde N es el número de radionucleidos en un instante temporal, N_0 es el número de átomos al inicio, λ es la constante de desintegración propia de cada radionucleido y t es el tiempo transcurrido.

El periodo de semidesintegración, $T^{1/2}$, de un elemento es el tiempo necesario para que el número de átomos original de dicho elemento 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.

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

Esta ecuación es muy similar a la Ec. 1.6 pero con actividades en lugar de número de átomos.

La unidad utilizada y que se deriva del Sistema internacional de unidades para la actividad es el Becquerel (Bq), que implica una desintegración atómica por segundo, la actividad específica se suele expresar como Bq Kg^{-1} o Bq L^{-1} , aparte también se puede utilizar otras unidades como el curio (Ci).

1.3 El Radio

El radio es un elemento que pertenece a la familia de los alcalinotérreos y que presenta radiactividad y que posee cuatro radioisótopos naturales, cuyas características vamos a mostrar en la Tabla 1.2:

Tabla 1.2: 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

El isótopo objeto de estudio de este trabajo es el Ra-228, y se mide gracias al espectrómetro gamma de germanio hiperpuro. Este radioisótopo procede de la desintegración

del Th-232, ver Fig. 1.1, tiene una vida media de 5,7 años y desciende a su vez a Ac-228 con periodo de vida media mucho menor, de 6,1 minutos. Como el tiempo de vida medio del Ac-228 es mucho menor que la del Ra-228 ambos están en equilibrio secular.

Se conoce como equilibrio secular entre dos radionucleidos, en este caso Ra-228 y Ac-228, aquel en el que la relación de las actividades es igual a la unidad (SNE 2010). Para que exista es necesario que el período de semidesintegración del precursor sea muy largo. En la Fig. 1.2 se muestra la evolución de las con las actividades de todos los radionucleidos de la cadena del Th-232 con el tiempo. Se puede observar el equilibrio secular entre el Ac-228 y el Ra-228 que se alcanza a las pocas horas.

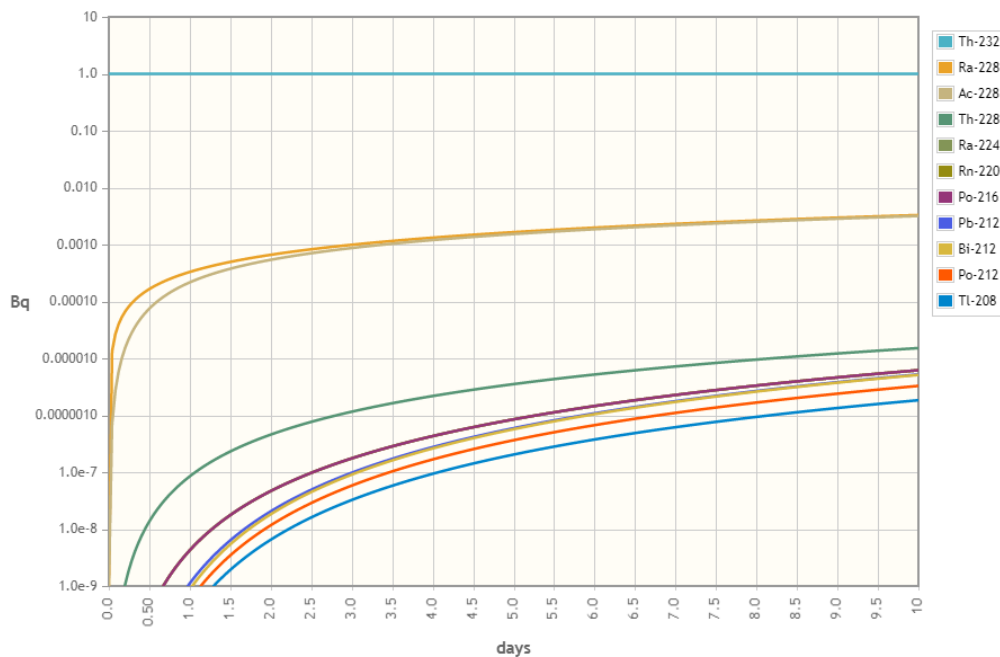


Fig. 1.2: Actividades de los radionucleidos de la cadena de desintegración del Th-232.

Como el Ra-228 no es un emisor gamma su actividad se mide a partir de la actividad del Ac-228 que si es emisor gamma y al estar en equilibrio secular la actividad de ambos radionucleidos será igual. De todos los fotones emitidos por el Ac-228 se tomará para la cuantificación del Ra-228 el de energía de 911,20 KeV ya que es el de mayor probabilidad de desintegración.

1.3.1 Principales fuentes de radio en la naturaleza

Este elemento se encuentra ampliamente diseminado en la corteza terrestre, el radio natural procede de las cadenas de decaimiento de otros elementos radiactivos como U o Th, esto hace que aparezca en minerales como pechblenda (UO₂), torita (ThSiO₄) o torianita (ThO₂). Sin embargo, la aparición en grandes cantidades se debe a que se forma a partir de desechos o subproductos provenientes de la industria del fosfato o del procesamiento de otros minerales.

1.3.2 Efectos producidos en la salud

El Radio se encontrará en disolución como su forma catiónica, al ser un alcalinotérreo tomará valencia 2+. Ya que tiene un largo tiempo de vida hay que tener precaución con este tipo de radioisótopos y por ello es objeto de estudio y se debe realizar su determinación en procesos relacionados con el tratamiento de aguas. El Ra^{2+} puede sustituir hasta un 70-80% de los cationes Ca^{2+} en los huesos y en los tejidos musculares actuando como un veneno y pudiendo producir la aparición de tumores malignos, aparte puede causar otros efectos dañinos como anemia, cataratas o fracturas de dientes. Estos efectos pueden tardar años en aparecer y se deben principalmente a la radiación gamma.

La EPA ha establecido un límite para el agua potable de 0,185 Bq/L (5 picocurios/L) para el Ra-226 y el Ra-228 combinados, mientras que en el real decreto 314/2016 se establece una concentración derivada máxima de 0,2 Bq/L para el Ra-228.

1.4 Técnicas analíticas

Existen diversas técnicas analíticas para la medida de la cantidad de Ra-228 en aguas potables (*Abbas, A. 2018*). Algunas consisten en extraer el catión mediante una resina o bien utilizando una columna o un cartucho, posteriormente el Ra-228 extraído se analizará mediante un contador proporcional de gas, este método requiere de varios pasos: acidificación, dilución, preparado de la columna o cartucho. Aparte también requiere medir el Ba-133 a través de un espectrómetro gamma para así obtener el porcentaje de recuperación (*Maxwell et al., 2013*). También se puede extraer el Ra-228 junto con el Ra-226 mediante la utilización de discos (*Durecova, A. 1999; Eikenberg, J. et al. 2000*) pero como en el caso de los cartuchos o columnas esto requiere de muchas etapas de limpieza y acidificación.

Otra forma de determinar el Ra-228 (*Hsieh, Y.T. 2011*) consiste en extraerlo mediante cartuchos y realizar la medida mediante un MC-ICP-MS, pero este paso al igual que los anteriores requiere de varias etapas de extracción.

El método más extendido consiste en el análisis del Ra-228 mediante espectrometría gamma con un detector de germanio hiperpuro (*Ortiz, J. 2007*) para lo cual se coge grandes volúmenes de agua y se concentra evaporando, para ello se pone en un film transparente en una bandeja de horno y se evapora a 80° grados hasta sequedad, posteriormente ese film se pliega, se recoge en una Petri y se mide (*UNE-EN ISO 10703, 2016*). Para mejorar la homogeneidad de la muestra y la geometría en este trabajo el método que se utilizará será una variación en la cual se evaporará la muestra en un vaso y posteriormente se hará un gel de agar-agar (*Nelson, A.W. 2014; Nelson, A.W. 2015*) y se medirá en el espectrómetro. Las ventajas es que este método son el aumento de la reproducibilidad y la repetitividad de las muestras, disminución del número de etapas respecto a las metodologías anteriores, aparte este método permite medir analito y trazador en el mismo equipo simplificando así el proceso.

Por otro lado, al añadir el agar-agar se evita la deposición de las partículas ultrafinas en el fondo de la Petri (*Maxwell et al., 2016*).

Capítulo 2:

Objetivos

2 Objetivo del estudio

El objetivo principal de este trabajo es la puesta a punto, optimización y validación de un método analítico para la determinación de Ra-228 en aguas de consumo y alcanzar los requisitos marcados en el RD 314/2016, el cual establece los criterios sanitarios de la calidad del agua de consumo humano.

Aparte de este objetivo principal se propondrán diversos objetivos técnicos que se nombran a continuación:

- Se intentará alcanzar una veracidad y precisión menores del 20%.
- Se pretende conseguir que la incertidumbre relativa de las medidas sea menor también del 20%.
- Se pretende lograr que el método sea selectivo.
- Se intentará lograr un límite de decisión de 20 mBq/L y un límite de detección de 200 mBq/L.
- Se pretende minimizar el tiempo de análisis.

Capítulo 3:

Materiales y métodos

3 Materiales y métodos

3.1 Instrumentación de laboratorio y reactivos

La instrumentación que se utiliza es la siguiente: Detector de Germanio hiperpuro; granatario (Sartorius); balanza analítica (Shimadzu AVX220); generador de agua ultrapura (Millipore Agua MilliQ Gradient A10); pH-metro/conductivímetro (pH INOLAB/WTW); varios agitadores magnéticos (VELP Scientifica ARE Heating Magnetic Stirrer), micropipetas de 5000, 1000 100 μ L (Eppendorf Research).

Material general de laboratorio: Marinellis de 500 mL; placas petris de 90 mm de diámetro y 15 mm de alto; vasos de precipitados de 2 L y de 100 mL, pipetas Pasteur, papel tornasol y garrafas de 2 a 25 L.

Los reactivos que se han utilizado son de calidad analítica: Ácido nítrico (69,5%), amoniaco (28%), agar-agar (calidad alimenticia), hidróxido sódico, carbonato de calcio, indicadores: fenolftaleína, naranja de metilo y azul de bromotimol.

Las sustancias radiactivas, también llamadas fuentes radiactivas, empleadas en este trabajo fueron las siguientes:

- Cóctel gamma, consistía en una mezcla de emisores gamma (Am-241, Cd-109, Ce-139, Co-57, Co-60, Cs-137, Mn-54 y Sn-113). Se empleó tanto para realizar la calibración del equipo en energía como para la calibración en eficiencia. (CIEMAT, referencia FRC-2015-408).
- Ba-133, se empleó como patrón interno, llamado en el ámbito radioquímico trazador. (CIEMAT, referencia: FRC-2016-467).
- Patrón de Th para ICP (*Young-Yong, J. 2016*), se empleó como fuente de Ra-228 para preparar las muestras de control realizadas durante los ensayos de este TFG. (Marca LGC, código interno S-06/16).
- Control de calidad proveniente de la intercomparación del año 2019 de la International Atomic Energy Agency, IAEA, en los que estaba inscrito el LTI. En la Tabla 3.1 se muestran las actividades certificadas, de cada uno de los radionucleidos a fecha del 01/04/19, de este control:

Tabla 3.1: Actividades certificadas del control de calidad de la IAEA

Radionucleido	Actividades Bq/Kg	Incertidumbre Bq/Kg
Mn-54	13,8	0,4
Cs-134	5,03	0,05
Cs-137	27,6	0,2
Ra-228	26,8	1,1
Ra-226	9,1	0,3

Los datos de los radionucleidos contenidos en el cóctel, trazador, fuente de radio y control de calidad de la IAEA se encuentra recogidos en la Tabla 3.2.

Tabla 3.2: Datos de los radionucleidos

Radionucleido	Energía eV	P *1	T _{1/2} Días
Am-241	59,5412	0,359	157753
Cd-109	88,04	0,0361	462,6
Ce-139	165,864	0,8	137,64
Co-57	122,061	0,856	271,79
Co-57	136,474	0,1068	
Co-60	1173,24	0,9997	1924,061
Co-60	1332,50	0,9998	
Cs-137	661,657	0,8512	10975,55
Mn-54	834,848	0,9997	312,3
Sn-113	391,69	0,64	115,090
Sn-113	255,05	0,0182	
Ba-133	356,013	0,6205	3851,115
Ra-228 (Ac-228)	911,20	0,2584	2098,75
Cs-134	604,721	0,97620	754
Ra-226	186,211	0,035960	584000

3.2 Metodología de trabajo

La metodología para determinar la actividad del Ra-228 consiste en medir mediante espectrometría gamma la actividad de su primer descendiente, el Ac-228. Estos dos radionucleidos se encuentran en equilibrio secular (en este caso la vida del hijo es mucho menor que la del padre) y sus actividades serán iguales a partir de unas pocas horas. Para medirlo se utiliza un detector de germanio hiperpuro (HPGe), de tipo semiconductor.

3.2.1 Equipo de trabajo

El detector de HPGe es un semiconductor de germanio de alta pureza (Fig. 3.1).

La utilización de semiconductores como el que forma el germanio en detectores de radiación se basa en lo siguiente: La radiación ionizante emitida por un elemento radiactivo pasa a través de un semiconductor crea muchos pares electrón-hueco. La radiación va cediendo su energía a electrones de la banda de valencia, que pasan a la banda de conducción, creando un hueco. Al aplicar un voltaje de varios miles de voltios a los dos electrodos los electrones fluyen en una dirección y los huecos en la contraria por la pequeña separación que hay entre ambos electrodos, la amplitud de los electrones que se recogen en forma de pulso eléctrico es proporcional a la energía depositada en el detector por la radiación incidente.



Fig. 3.1: Equipo de germanio hiperpuro

El espectrómetro gamma está constituido por (*UNE-EN ISO 10703, 2016*):

- Fuente de tensión de alto voltaje que posibilita la colección de la carga eléctrica liberada por la radiación que incide en el detector, esta diferencia de potencial será de unos miles de voltios

Las características más importantes de la fuente son el máximo valor de diferencia de potencial que puede generar y su polaridad; la intensidad de corriente que puede generar, su estabilidad frente a cambios de temperatura o de tensión y la eliminación del ruido procedente de la red. La conexión al detector se suele hacer a través de un preamplificador.

- Detector de semiconductor con un sistema de refrigeración, en este caso el semiconductor será de Ge y la refrigeración con nitrógeno (Fig. 3.2).
- Blindaje pasivo para reducir el fondo normalmente compuesto por una capa de plomo (aprox. 10 cm) recubierto internamente por una capa más delgada de cobre (aprox. 2 cm) aunque también puede estar formado únicamente de una capa gruesa de hierro (aprox. 15 cm). En ambos casos los materiales deben ser de baja actividad específica.
- Sistema de amplificación y conformación de la señal, este sistema incluye tanto el preamplificador como el amplificador, estos se encargan de amplificar la cantidad de carga liberada por la radiación que incide en el cristal semiconductor que es muy pequeña. El preamplificador se sitúa en las proximidades del detector y sus misiones principales son proporcionar un impulso de salida cuya amplitud sea proporcional a la carga producida por la radiación en el detector y conformar la señal para hacerla adecuada para su tratamiento por el amplificador y maximizar la relación señal/ruido.

Una de sus características más importantes es el ruido de fondo, ya que influye en gran medida en la resolución en energía, este ruido puede reducirse manteniendo la primera etapa de amplificación a bajas temperaturas para lo cual se utiliza un sistema de refrigeración. El impulso generado tendrá una amplitud de unas decenas o cientos de milivoltios, esto dificulta su tratamiento por lo que se conecta a continuación con un amplificador lineal o de

espectroscopia que incrementa su amplitud y además modifica la forma del impulso para adaptarlo a una función gaussiana, triangular o plana. Este amplificador amplifica el impulso hasta una amplitud máxima de unos 10 V, esto viene fijado por el tamaño máximo de impulso que puede aceptar el convertidor analógico-digital que está situado a continuación y el impulso resultante tiene una duración del orden de varios microsegundos.

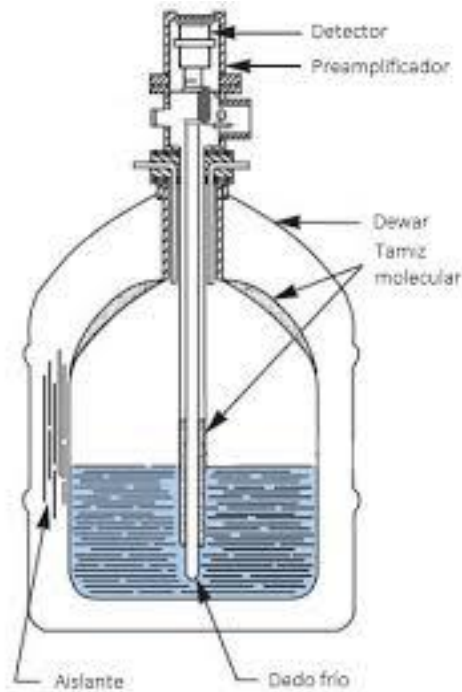


Fig. 3.2: Esquema detector de germanio hiperpuro

Los espectrómetros gamma suelen además contar con un generador de impulsos que se puede utilizar para evaluar el ruido electrónico, la estabilidad de la ganancia y la linealidad de la cadena electrónica.

- Analizador multicanal de los impulsos, que puede incluir directamente el convertidor analógico-digital. El análisis de la radiación se realiza mediante el estudio de su espectro de energías que equivale al espectro de altura de impulsos debido a la proporcionalidad entre la carga cedida por la radiación y el tamaño del impulso, esta es la función de este analizador. El convertidor que suele incluir se encarga de realizar la conversión de la señal analógica procedente del amplificador a valores numéricos que se clasifican en una serie de niveles o canales. El analizador también posee una memoria digital que almacena el resultado de la clasificación y permite su lectura para representarlos gráficamente o su tratamiento numérico. Últimamente la tendencia es separar estos dos componentes teniendo el convertidor en un módulo individual o en el interior de una tarjeta dentro de un PC que realiza el resto de las tareas. El convertidor tiene dos niveles de discriminación, uno inferior (LLD) y uno superior (ULD) que se ajustan independientemente pudiéndose así seleccionar un intervalo determinado de energías para su análisis.

El número de canales o niveles de discriminación viene fijado por la capacidad del convertidor y la memoria de almacenamiento, se recomienda un mínimo de 4096 canales para la espectrometría gamma con detectores de semiconductor, como en el caso del detector de

germanio hiperpuro, y fijándose las condiciones electrónicas de manera que la relación entre energía y número de canal sea inferior a 1 KeV/canal.

Entre el análisis de un impulso y otro el convertidor tiene un tiempo muerto en el que está realizando el análisis y queda inhabilitado, este se corrige por un reloj interno que cuenta este tiempo que oscila entre uno a varias decenas de microsegundos.

- Un ordenador personal para la visualización de espectros y el tratamiento de datos.
- El contenedor de las fuentes radiactivas, ya sean muestras, blancos o patrones, debe ser adecuado para la medida de radiactividad gamma por lo que debe presentar las siguientes características: debe estar constituido por materiales de baja actividad específica y poco absorbentes de la radiación gamma; debe presentar un tamaño y forma adecuados para adaptarse a la forma del detector para conseguir la mayor eficiencia posible en la detección; debe ser transparente y tener una marca que permita controlar su llenado; no reaccionar ante los compuestos que forman la fuente y ser resistente a los choques. Hay gran variedad de recipientes en el mercado, con diversidad de formas y volúmenes, en el caso de este trabajo se utilizará la placa Petri y el Marinelli.

Las características más importantes para analizar la calidad y prestaciones de un detector son las siguientes: resolución en energías, eficiencia de detección y relación fotopico-Compton.

3.2.1.1 Calibración en energías:

Esta tiene como objetivo la determinación de la relación entre los números de canales del analizador y la energía de los fotones. Para esta calibración pueden utilizarse muestras radiactivas, como un multiemisor gamma, cuyos fotones cubran el intervalo de energías de interés del sistema o mezclas de diferentes radionucleidos emisores gamma.

El fundamento de la calibración en energías se basa en que la respuesta del detector se considera lineal, es decir que los picos del espectro se distribuyen de acuerdo con su energía en una relación lineal.

Dado que la calibración en energías no depende de la geometría de la muestra ni de su concentración, para realizar esta calibración se procede a medir un cóctel de radionucleidos disuelto en agua en un Marinelli para asignar así el voltaje a cada canal. En este caso se trata de una disolución del cóctel (código FRC-2015-408), compuesta por una mezcla de diferentes radionucleidos emisores monoenergéticos y multienergéticos indicados en la Tabla 3.2. El equipo cuenta con un software que permite realizar el tratamiento de espectros y obtener las curvas de calibración en energía.

3.2.1.2 Calibración en eficiencia

Con esta calibración se establece la relación entre la actividad de un radionucleido emisor en una fuente patrón y el recuento de su fotopico (medido en cuentas, que miden las desintegraciones) en función de la energía del fotón emitido.

La eficiencia de fotopico depende de la geometría de la fuente su posición respecto al detector, para cada configuración se obtiene una curva de eficiencia frente a energía. Por este motivo esta calibración debe realizarse en las mismas condiciones en las que se realizan las medidas de las fuentes reales asegurándose principalmente de que la selección de los valores relativos a la electrónica del sistema (tensión de polarización y ganancia de amplificación), geometría y posición de la fuente respecto al detector sean iguales.

La geometría de los contenedores de las fuentes puede ser de diversos tipos, los tres más empleadas son: Marinelli, placa Petri y por último bote tipo duquesa (Fig. 3.3).

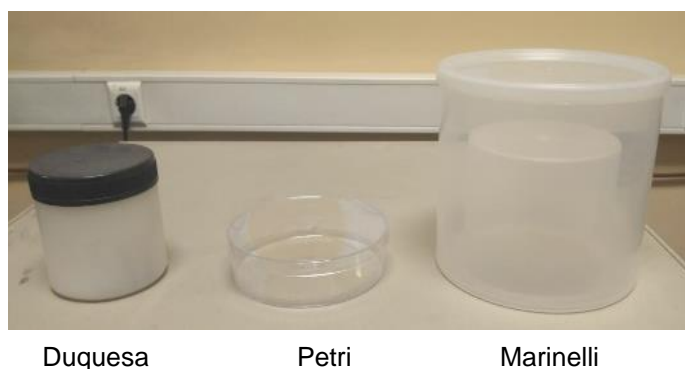


Fig. 3.3: Geometrías empleadas para la medida de muestras en espectrometría gamma

Para realizar esta calibración se puede emplear un cóctel de diferentes emisores gamma el cual debe cubrir el intervalo de energías de interés.

De acuerdo al procedimiento descrito en el apartado 3.2.2.2 se prepararon, a partir de la disolución del cóctel (código FRC-2015-408), cinco patrones de calibración, a distintos niveles de actividad. Una vez medidas con los resultados se construyeron tanto la curva de eficiencia como las rectas para las eficiencias específicas.

3.2.2 Determinación de Ra-228

3.2.2.1 Recalibración de emisores gamma en cóctel, trazador y patrón de torio

Dado que no se habían conservado adecuadamente y se dudaba de la actividad de certificada, el cóctel gamma y el trazador, se recalibraron en el espectrómetro gamma, pero aplicando un método validado que empleaba la geometría Marinelli.

A partir del cóctel comercial se preparó una disolución intermedia de la cual se tomaron dos alícuotas para diluir en Marinellis de 500 mL, los cuales se midieron por triplicado. Se procedió de la misma forma con el trazador comercial.

En el patrón hay que realizar un proceso similar al anteriormente descrito ya que la aplicación habitual es para espectrometría absorción/emisión atómica y la actividad era totalmente desconocida. Se prepararon dos Marinellis de 500 mL y se midieron por triplicado.

La calibración inicial con Marinelli se daba por válida ya que se revalidaba anualmente mediante el análisis de los controles de calidad incluidos en las intercomparaciones de la IAEA en los que estaba inscrito el LTI.

3.2.2.2 Procedimiento para la preparación de las fuentes radiactivas

El método elegido será la evaporación de las muestras, blancos o patrones de calibración gamma acidificados previamente, en termoagitador como se indica en la UNE-EN ISO 10703. Los blancos se prepararon tomando agua del grifo libre de Ra-228 y los patrones dopando con un cóctel gamma igualmente agua del grifo. Una vez reducido el volumen a 50 mL se soportaron en agar-agar. Las medidas se realizaron en el espectrómetro gamma.

A las muestras se le añade cierta cantidad de un trazador de Ba-133 de actividad conocida. La comparación de la actividad medida con la actividad real del trazador permite calcular el rendimiento del proceso de medida.

Se parte de 5 a 10 L de muestra/blanco/patrones, $P_M/P_B/P_F$, se acidifica con HNO_3 , (aproximadamente 1 mL/L) hasta $pH < 2$, comprobando el pH con papel indicador y se añade un volumen de trazador de Ba-133, L22/16, que proporcione una actividad de 50-500 mBq/Kg. Se evaporan en campana, empleando un termoagitador, rellenando un vaso de 2 L, hasta los cincuenta mL aproximadamente. Seguidamente se trasvasa cuantitativamente a un vaso de precipitados de 100 mL, limpiando varias veces el vaso de 2 L. Se sigue evaporando hasta aproximadamente 20 mL. Para soportarlo en el agar-agar se pesan en otro vaso 0,9 g de agar-agar, se le echan 20 mL de agua destilada y se ponen a calentar con un agitador hasta que se disuelva. Se quita el agitador magnético del vaso que contiene la muestra/blanco/patrones, se limpia con HNO_3 0,1 M para no perder muestra. Se procede a la neutralización en presencia de indicador azul de bromotimol con amoníaco (aproximadamente 10 mL), ya que en medio ácido el agar-agar no gelifica. Se añaden 5 mL de amoníaco antes del indicador y finalmente se neutralizaba hasta el viraje. De este modo se evitaba degradar el indicador al estar en medio muy ácido. Una vez neutralizada la muestra/blanco/patrones se vierte en esta la disolución de agar-agar, quitando previamente el agitador, se agita bien el vaso para que se mezclen y se añade en una placa Petri. Se lava repetidas veces el vaso con HNO_3 0,1 M para

evitar que se peguen los iones en la pared del vaso y siempre teniendo cuidado de que el indicador no vire. Se deja gelificar para su posterior medida.

3.2.2.3 Estimación de la eficiencia

Para estimar la eficiencia se midieron distintas patrones, preparadas de acuerdo al apartado anterior, con actividades y volúmenes crecientes. Se calculó la eficiencia para cada radionucleido y posteriormente se representó cada una de ellas frente al voltaje. Interpolando en esta curva el voltaje del Ac-228 se obtiene su eficiencia.

3.2.2.4 Medida del Ra-228

Las garrafas que contenían los patrones de calibración, muestras reales y muestras de control se pesaron antes y después de ser procesadas para obtener el peso de muestra, P_M , y así poder proceder con los cálculos posteriormente. La muestra gelificada se pesa para comprobar que esté dentro del intervalo permitido.

Para su medida se introduce en el equipo durante un tiempo de conteo para muestras y patrones, t_M y t_F , de 300000-600000 segundos dependiendo de la actividad de la muestra y para los blancos t_B de 800000. Se anotan las cuentas de los radionucleidos de las patrones de calibración, R_C y para las muestras y blancos, $R_{M/B}$ del Ac-228 (911 KeV) y del Ba-133 (356 KeV).

3.2.3 Expresión de los resultados

A continuación, se indican las expresiones para:

- El cálculo de la actividad de los patrones de calibración a fecha de medida.
- La curva de eficiencia calculada a partir del análisis del cóctel de radionucleidos de actividad conocida.
- Curvas de eficiencia específicas, líneas de calibrado construidas con una serie de patrones de calibración de actividad conocidas.
- La actividad de las muestras.

3.2.3.1 Actividad de las fuentes: calibración, Ra-228 o trazador Ba 133

La actividad de los patrones de calibración y Ra-228, A_{F-c} , corregida a fecha actual o de medida, se obtuvo del siguiente modo:

$$A_{F-c} = A_F \cdot e^{-\frac{\ln 2 \cdot (\text{fecha}_{\text{actual}} - \text{fecha}_{\text{inicial}})}{T^{1/2}}} = A_{\text{real}} \quad \text{Ec. 3.1}$$

Donde:

A_F : Actividad de la fuente a fecha inicial, en Bq/Kg, (actividad del patrón, A_C , actividad del Ra-228, $A_{\text{Ra-228}}$ o actividad del trazador, A_T)

A_{F-c} : Actividad de la fuente corregida, ya sea cóctel, Ra-228 o trazador, a fecha actual o de medida, en Bq/Kg.

Los cálculos de las disoluciones se realizarán de forma habitual

Para calcular la actividad del trazador de Ba-133, A_{T-f} , añadido a la muestra.

$$A_{T-f}(Bq/kg) = \frac{A_T \cdot e^{-\left(\frac{\ln 2(\text{fecha}_{\text{actual}} - \text{fecha}_{\text{intermedia}})}{T_{1/2}}\right)} \cdot P_T}{P_M} \quad \text{Ec. 3.2}$$

Donde:

A_{T-f} : Actividad final en la muestra de Ba-133 a fecha de realización del ensayo, en Bq/Kg.

A_T : Actividad inicial del trazador Ba-133 a fecha de preparación en la disolución intermedia (L22/16), en Bq/Kg.

P_M : Peso de la muestra, en Kg.

P_T : Peso del trazador, en Kg.

$\text{fecha}_{\text{actual}}$: Fecha de la preparación de la muestra, en dd/mm/aa.

$\text{fecha}_{\text{intermedia}}$: Fecha de preparación de la disolución intermedia, en dd/mm/aa .

$T_{1/2}$: Periodo de semidesintegración del Ba-133, en días.

3.2.3.2 Curva de eficiencia

La curva de eficiencia empleando uno o varios patrones con distintos radionucleidos se construye calculando la eficiencia para cada emisor gamma del cóctel del siguiente modo

$$\varepsilon_{N-E} = \frac{\left(R_{C-N-E}/t_C\right) - \left(R_{B-N-E}/t_B\right)}{P_{N-E} \cdot A_{N-E}} \quad \text{Ec. 3.3}$$

Donde:

ε_{N-E} : Eficiencia del radionucleido N del patrón que emite un fotón de energía E, en Bq/Kg.

R_{C-N-E} : Cuentas del fotopico de energía E del radionucleido N en el cóctel, en cuentas.

t_C : Tiempo de medida del cóctel, en segundos.

R_{B-N-E} : Cuentas del fotopico de energía E del radionucleido N en el blanco, en cuentas.

t_B : Tiempo de medida del blanco, en segundos.

P_{N-E} : Probabilidad de emitir un fotón el radionucleido N en el cóctel con una energía E, en tanto por uno.

Siendo

$$A_{N-E} = A_{C-c} \cdot P_{coctel} \quad \text{Ec. 3.4}$$

A_{N-E} : Actividad teórica del radionucleido N en el cóctel a la energía E, en Bq.

A_{C-c} : Actividad teórica del radionucleido N en el cóctel (L27/16) a la energía E calculada según el apartado 3.2.3.1 en Bq/Kg.

P_{coctel} : Peso del cóctel empleado para preparar el patrón de actividad conocida, en Kg.

Se representa el $\ln(\epsilon_{N-E})$ frente al $\ln(E_N)$ ajustando los pares de puntos a una ecuación de cuarto grado.

3.2.3.3 Eficiencias específicas

Se representa para cada radionucleido en distintas fuentes de calibración la actividad real creciente de cada radionucleido N a su energía E, Ec. 3.4, frente a la actividad medida por el equipo, ambas en Bq

$$A_{medida} = \frac{\left(\frac{R_{C-N-E}}{t_C}\right) - \left(\frac{R_{B-N-E}}{t_B}\right)}{P_{N-E}} \quad \text{Ec. 3.5}$$

Siendo la eficiencia la pendiente de la recta que une los puntos.

3.2.3.4 Actividad de las muestras

La actividad de Ac-228 o trazador de Ba-133 en las muestras en Bq/Kg a fecha de medida se calcula mediante la siguiente ecuación:

$$A_{Ac-911/Ba-356} = \frac{\left(\frac{R_{M-Ac-911/Ba-356}}{t_M}\right) - \left(\frac{R_{B-Ac-911/Ba-356}}{t_B}\right)}{P_M \cdot \epsilon_{Ac-911/Ba-356} \cdot P_{Ac-911/Ba-356}} \cdot e^{\left(\frac{\ln 2}{T_{1/2}}\right) \cdot t_{muestreo-medida}} \cdot \frac{\left(\frac{\ln 2}{T_{1/2}}\right) \cdot t_M}{1 - e^{-\left(\frac{\ln 2}{T_{1/2}}\right) \cdot t_M}} \quad \text{Ec. 3.6}$$

Donde:

$A_{Ac-911/Ba-356}$: Actividad en la muestra del radionucleido Ac-228 (911 KeV) o Ba-133 (356 KeV), en Bq/Kg.

$R_{M-Ac-911/Ba-356}$: Respuesta en la muestra del fotopico del Ac-228 (911 KeV) o del Ba-133 (356 KeV), en cuentas.

t_M : Tiempo de medida de la muestra, en segundos.

$R_{B-Ac-911/Ba-356}$: Respuesta en el blanco del fotopico del Ac-228 (911 KeV) o del Ba-133 (356 KeV), en cuentas.

t_B : Tiempo de medida del blanco, en segundos.

$\epsilon_{Ac-911/Ba-356}$: Eficiencia del radionucleido Ac-228 (911 KeV), en tanto por uno.

$P_{Ac-911/Ba-356}$: Probabilidad de emitir un fotón el radionucleido Ac-228 (911 KeV), en tanto por uno.

P_M : Peso de la muestra, en Kg.

$T_{1/2}$: Periodo de semidesintegración del Ba-133 o Ac-228, en días.

$t_{\text{muestreo-medida}}$: Tiempo transcurrido entre el muestreo y el comienzo de la medida, en segundos.

Después se corrige el valor obtenido de la actividad del Ra-228 por el rendimiento obtenido a partir del Ba-133:

$$A_{Ra-228} = \frac{A_{Ac-911}}{R} = \left[\left(\frac{R_{M-Ac-911}}{t_M} \right) - \left(\frac{R_{B-Ac-911}}{t_B} \right) \right] \cdot w \quad \text{Ec. 3.7}$$

Donde:

R: Rendimiento calculado a partir de Ba-133 del siguiente modo:

$$R = \frac{A_{Ba-356}}{A_{T-c}} = \frac{\left(\frac{R_{T-E}}{t_M} \right) - \left(\frac{R_{B-E}}{t_B} \right)}{P_{Ba-356} \cdot P_T \cdot A_{T-c}} \quad \text{Ec. 3.8}$$

A_{Ba-356} : Actividad del trazador Ba-133 (356 KeV) obtenida durante la medida en espectrometría gamma, en Bq/Kg.

A_{T-c} : Actividad del trazador de Ba-133 (L22/16) añadido corregida a fecha de medida, en Bq/Kg.

P_T : Peso del trazador, en Kg.

Siendo

$$w = \frac{1}{P_M \cdot \epsilon_{Ac-911} \cdot P_{Ac-911} \cdot R \cdot f} \quad \text{Ec. 3.9}$$

Donde

f: factor debido a las correcciones por el decaimiento a la fecha de medida, por perdidas por coincidencia y por efectos de suma por coincidencia.

3.3 Validación del método de ensayo

De acuerdo a la norma *UNE-EN ISO 17025*, la 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.

De forma más específica, llevando esta definición al campo de los laboratorios de análisis químicos, validar un método de ensayo consiste en demostrar, mediante una serie de experimentos, que el procedimiento 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 a validar cualquier método de análisis es necesario establecer algunas condiciones experimentales del método de ensayo a validar puesto que, a veces, no están 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 3.3 resume los ensayos previos que se llevaron a cabo, junto con las metodologías utilizadas para su evaluación y algunas consideraciones que se tuvieron en cuenta.

Tabla 3.3: Ensayos y operaciones previas

Ensayo y operaciones previas	Metodología de evaluación
Conservación de la muestra	Referencias bibliográficas (<i>ISO/DIS 13165-3, 2014; Standard Methods 7010B, 1999; UNE-EN ISO 5667-3, 2013; UNE-EN ISO 10703, 2016</i>).
Neutralización de la muestra: indicador y base	Ensayar con distintas bases para la neutralización de la muestra. Ensayar con distintos indicadores de pH.
Trazador	Elección y optimización de la relación actividad/señal.
Control de blancos	Confirmación de los valores mínimos de los blancos de ensayo.
Establecimiento de la eficiencia/linealidad	Comparación entre la actividad conocida y la obtenida en espectrometría gamma a varios niveles.
Influencia del volumen final	Optimización del volumen final de muestra gelificada.

Una vez establecidas todas las características o parámetros técnicos del método, se procedió a su validación.

Los parámetros técnicos de validación valorados y los objetivos de calidad perseguidos para cada método de análisis se encuentran registrados en la Tabla 3.4:

Tabla 3.4: Características técnicas, objetivos de calidad perseguidos y su estimación durante la validación del método de determinación de tritio.

Parámetro de validación	Requisito	Estimación
Selectividad	Selectivo	Revisión bibliográfica de normas y documentos de prestigio.
Linealidad/sensibilidad	$R^2 > 0,95$ $0 \notin b$	$Sensibilidad = S = b$
Veracidad	$\%Er \leq 20\%$	$\%Er = \frac{V_{medido} - V_{conocido}}{V_{conocido}} \cdot 100$
Precisión	$\%DER \leq 20\%$	$S_{repro} = \sqrt{\frac{(n_1 - 1) \cdot S_1^2 + (n_2 - 1) \cdot S_2^2 + (n_3 - 1) \cdot S_3^2}{(n_1 - 1) + (n_2 - 1) + (n_3 - 1)}}$ $\%DER = \frac{S_{reprod}}{\bar{x}} \cdot 100$
Límite de detección (LdD)	20 mBq/L	De acuerdo al Real Decreto 314/2016 y a las normas, ISO 11929,2010 y UNE-EN ISO 9698, 2016.
Rango de ensayo (LdD-LS)	20 – 2500 mBq/Kg	Se deben de cumplir las condiciones de precisión, veracidad e incertidumbre impuestas como objetivos.
Incertidumbre	$I \leq 20\%$	De acuerdo a la norma <i>UNE-EN ISO 9698,2016</i> y registrado en la guía <i>ISO/IEC 98-3</i> . $u(A_i) = \sqrt{\sum_i \left(\frac{\partial y}{\partial x_i}\right)^2 \cdot u_x^2}$

3.4 Software y herramientas utilizadas

En el desarrollo de este trabajo se utilizaron herramientas de cálculo y de almacenamiento de datos. Las más importantes se citan a continuación:

Tabla 3.5: Software utilizado

			
Genie	Microsoft Excel 2013	Microsoft Word 2013	Interactive Chart of Nuclides NuDat 2.7

En cuanto a las funciones que realizan, el *Genie* se utiliza para tomar las medidas, así como, para la realización de la calibración en energías. Para el estudio de los resultados y la realización de los cálculos necesarios se utilizó el *Excel*. Por último, para la redacción del trabajo, se ha utilizado el *Word*, ayudándose del programa “*Interactive Chart of Nuclides*” del National Nuclear Data Center, NNDC, Brookhaven National Laboratory, para obtener información adicional del isótopo estudiado.

Capítulo 4:

Resultados y discusión

4 Resultados y discusión

4.1 Ensayos y operaciones previas

4.1.1 Recalibración de emisores gamma

Para la recalibración del cóctel gamma se preparó la disolución intermedia, L27/16, a partir del cóctel comercial, de la cual se tomaron dos alícuotas para diluir en Marinellis de 500 mL, L01/18 y L06/18. De la misma forma con el trazador comercial se preparó la disolución intermedia L22/16 y disolviendo igualmente en dos Marinellis L03/18 y L07/18. Los resultados se muestran a continuación en la Tabla 4.1 y Tabla 4.2

Un tratamiento similar al anterior se siguió con el patrón de torio para ICP. Se prepararon nuevamente dos Marinellis de 500 mL, L04/18 y L08/18 y se midieron obteniéndose una actividad, $A_{Th-Ra-228-0}$, igual a 2328 Bq/Kg. De acuerdo al certificado del patrón de torio este contenía 1 mg/mL de torio, teniendo en cuenta que el porcentaje de Th-232 en la naturaleza es prácticamente del 100% la actividad de este patrón era $A_{Th-232-0}$, 4062 Bq/Kg. El hecho de que la actividad obtenida de Ra-228, $A_{Th-Ra-228-0}$ fuera menor que la actividad de Th-232, $A_{Th-232-0}$, significaba que ambos no habían llegado al equilibrio y la actividad del Ra-228 seguiría aumentando con el tiempo hasta llegar al equilibrio, ver Fig. 1.2. Por tanto, la actividad de Ra-228, $A_{Th-Ra-228}$ se recalcularía a partir de la Ec. 4.1 a fecha de cada una de las medidas.

$$A_{Th-Ra-228} = \frac{A_{Th-232-0} [e^{(-\lambda_{Th-232} \cdot t)} - e^{(-\lambda_{Ra-228} \cdot t)}] \cdot \lambda_{Ra-228}}{(\lambda_{Ra-228} - \lambda_{Th-232})} + A_{Th-Ra-228-0} \cdot e^{(-\lambda_{Th-232} \cdot t)} \quad \text{Ec. 4.1}$$

Donde:

$A_{Th-Ra-228}$: Actividad del Ra-228 en el patrón de torio a fecha de medida, Bq/Kg

$A_{Th-232-0/Th-Ra-228-0}$: Actividad inicial del Th-232 y Ra-228 en el patrón de torio a fecha de caracterización, Bq/Kg

t: Tiempo transcurrido desde la fecha de caracterización a la fecha de medida, en días

$\lambda_{Th-228/Ra-228}$: Constante de desintegración del Th-232 y Ra-228, igual a $\ln 2/T_{1/2}$ donde $T_{1/2}$ está en días.

Tabla 4.1: Resultados de la recalibración del cóctel gamma

Cod. Cóctel	L1/18			L6/18		
P _{cóctel} (g)	8,432			8,2938		
P _{final} (g)	482			494		
Fecha de análisis	19/11/2018 15:10	23/11/2018 10:33	26/11/2018 11:06	15/10/2018 11:35 ^a	23/10/2018 12:18	26/10/2018 9:40
t _M (s)	163916,27	260775,82	178088,95	690840,01	251038,56	280191,4

Radionucleido	Energía KeV	T _{1/2} Días	Probabilidad *1	Réplica			Réplica			A _c (L27/16) Bq/g	%der
				L1/18d Bq/Kg	L1/18e Bq/Kg	L1/18f Bq/Kg	L6/18d Bq/Kg	L6/18e Bq/Kg	L6/18f Bq/Kg		
Am-241	59,5412	157753	0,359	24254,87	24131,64	24148,07	23802,33	23802,92	23800,23	23,99	1,11
Cd-109	88,04	462,6	0,0361	45864,25	46044,47	45692,10	45451,91	45632,80	45569,19	45,70	0,49
Co-57	122,0614	271,79	0,856	1164,97	1173,80	1148,80	1172,79	1149,72	1159,71	1,16	0,59
Co-57	136,4743		0,1068	1164,96	1156,39	1123,03	1159,16	1195,53	1103,61		
Ce-139	165,864	137,64	0,8	36,9684	27,3073	28,9873	21,0197	30,2572	23,1934	0,028	15,8
Cs-137	661,657	10975,55	0,8512	20588,44	20303,61	20490,74	20383,39	20386,93	20382,11	20,42	0,27
Mn-54	834,848	312,3	0,9997	1818,43	1793,01	1784,31	1787,28	1764,16	1767,39	1,79	1,02
Co-60	1173,2374	1924,061	0,9997	42880,15	42592,32	42741,13	42650,58	42650,18	42625,03	42,24	1,22
Co-60	1332,501		0,9998	41957,93	41656,36	41847,50	41778,17	41785,16	41763,63		

^a Fecha inicial

Tabla 4.2: Resultados de la calibración del trazador de Ba-133

Cod. Trazador	L3/18			L7/18		
P _T (g)	3,0267			2,0046		
P _{final} (g)	502			493		
Fecha de análisis	4/1/19 16:48 ^a	8/1/19 10:19	10/1/19 9:58	11/1/19 15:41	14/1/19 10:32	17/1/19 10:56
t _M (s)	322067,36	171442,27	106874,65	240593,38	260303,62	343904,29

Radionucleido	Energía KeV	T _{1/2} Días	Probabilidad *1	Réplica			Réplica			A _T (L22/16) Bq/Kg	%der
				L3/18d Bq/Kg	L3/18e Bq/Kg	L3/18f Bq/Kg	L7/18d Bq/Kg	L7/18e Bq/Kg	L7/18f Bq/Kg		
Ba-133	34,9200	3851,115	0,0588	59700,2611	60233,3990	60133,7354	61288,6269	61627,3587	61171,5137	60692,48	0,0016
	34,9870		0,1140	30638,1455	30911,7520	30860,6043	31453,2941	31627,1311	31393,1916	31147,35	0,0016
	81,2000 ^b		0,3290	5317,6308	5270,0590	5782,7440	5847,8657	5772,6291	5818,4775	5634,90	0,0045
	53,1622		0,0214	4627,8752	4297,2880	5802,2185	4969,9895	4748,5789	5167,6312	4935,60	0,0008
	276,3900		0,0716	4193,5040	4291,6290	4224,1853	4312,1309	4308,1863	4220,8741	4258,42	0,0007
	302,8508		0,1834	4462,8784	4512,2170	4464,3604	4569,9428	4527,3371	4495,3695	4505,35	0,0008
	356,0129		0,6205	4645,3091	4592,6290	4652,1391	4681,2725	4616,9986	4635,2770	4637,27	0,0002
	383,8400		0,0894	4459,4445	4422,3610	4551,0862	4481,0281	4568,8537	4559,9111	4507,11	0,0009

^a Fecha inicial

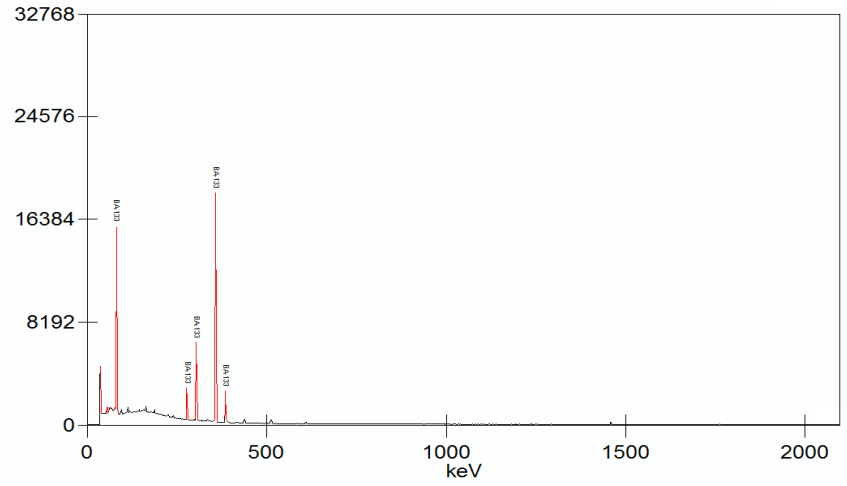
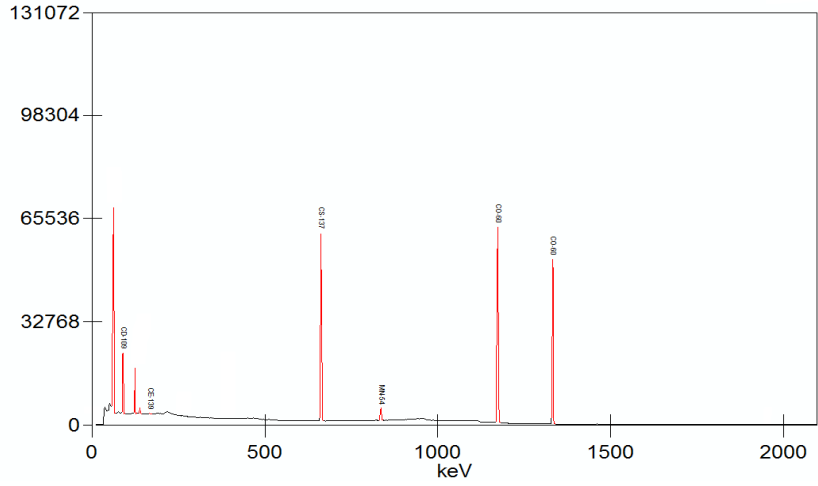
^b Solapado con el fotopico de 79,6 KeV con 0,0265 de probabilidad

Tabla 4.3: Resultados de la cualificación del patrón de Th

Cod. Patrón	L4/18			L8/18		
P _{Th} (g)	10,4576			7,826		
P _{final} (g)	505			508		
Fecha de análisis	28/11/18 12:42 ^a	3/12/18 11:14	14/12/18 10:05	17/12/18 12:01	19/12/18 12:21	2/1/19 8:29
t _M (s)	166905,86	102761,13	266145,57	173839,99	172921,91	202552,24

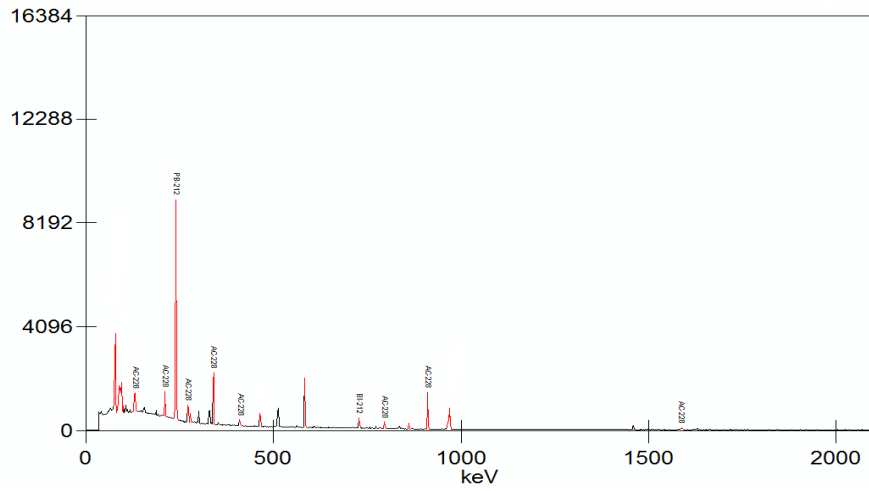
Radionucleido	Energía KeV	T _{1/2} Días	Probabilidad *1	Réplica			Réplica			A _{Th-Ra-228-0} (S-06/16) Bq/Kg	%der
				L4/18d Bq/Kg	L4/18e Bq/Kg	L4/18f Bq/Kg	L8/18d Bq/Kg	L8/18e Bq/Kg	L8/18f Bq/Kg		
Ra-228 (Ac-228)	93,35	2098,75	0,031	2209,3019	2238,8229	2151,8295	1982,4047	2029,1782	2118,2101	2121,62	0,0052
	129,065		0,0242	1692,8813	1685,2497	1655,7937	1738,6772	1506,0531	1584,0508	1643,78	0,0029
	209,25		0,03897	1624,5557	1659,2383	1595,8424	1616,6077	1625,6410	1546,2538	1611,36	0,0013
	270,245		0,0346	1468,4956	1483,8129	1523,8613	1490,1920	1368,9197	1413,6499	1458,16	0,0033
	338,32		0,112719	1633,0520	1590,0574	1592,1173	1551,8543	1612,8026	1659,1793	1606,51	0,0001
	794,947		0,0425	1937,8619	1990,9718	2051,9508	1925,8077	2151,8548	1892,1234	1991,76	0,0001
	911,2		0,2584	2311,5629	2335,6141	2330,7849	2315,9634	2345,2627	2326,7828	2327,66	0,0001
	964,766		0,0499	1755,9433	1797,8656	1445,3948	1648,7988	1798,3111	1323,5849	1628,32	0,0033
	968,971		0,158	2125,1629	2082,0920	2166,1726	2162,9150	2095,7284	2166,2419	2133,05	0,0006
	1588,2		0,0322	1942,6113	1980,5865	1859,7945	1708,9065	1722,5968	1554,5137	1794,83	0,0105

^a Fecha inicial



a)

b)



c)

Fig. 4.1: Espectro de: a) cóctel gamma, b) Ba-133 y c) patrón ICP de Th-232

La Tabla 4.1 se muestran los valores de la actividad de cada uno de los radionucleidos del cóctel. Los resultados de actividad del Ba-133 para los fotopicos más importantes se recogen en la Tabla 4.2. Se tomó como valor de referencia el de energía 356 KeV pues era el de mayor probabilidad y el que más señal proporcionaba sin interferencias de otros picos. La actividad de Ra-228 del patrón de Th se midió a partir del fotopico de su descendiente, Ac-228 a 911 KeV, los resultados se muestran en la Tabla 4.3. A nivel informativo se muestran espectros de cada uno de ellos en la Fig. 4.1.

4.1.2 Calibración del equipo

4.1.2.1 Calibración energía

Los resultados de la calibración en energías del espectrómetro gamma se recogen en la Tabla 4.4. Mientras que la Fig. 4.2 presenta la curva obtenida de calibración energía/canal.

Tabla 4.4: Valores energía /canal registrados durante la calibración

Radionucleido	Energía eV	Canal
Am-241	59,5412	233,44
Cd-109	88,04	344,80
Ce-139	165,864	648,55
Co-57	122,0614	477,52
Co-57	136,4743	533,80
Co-60	1173,2374	4579,22
Co-60	1332,501	5200,60
Cs-137	661,657	2583,20
Mn-54	834,848	3258,73
Sn-113	391,69	1530,46
Sn-113	255,05	996,60

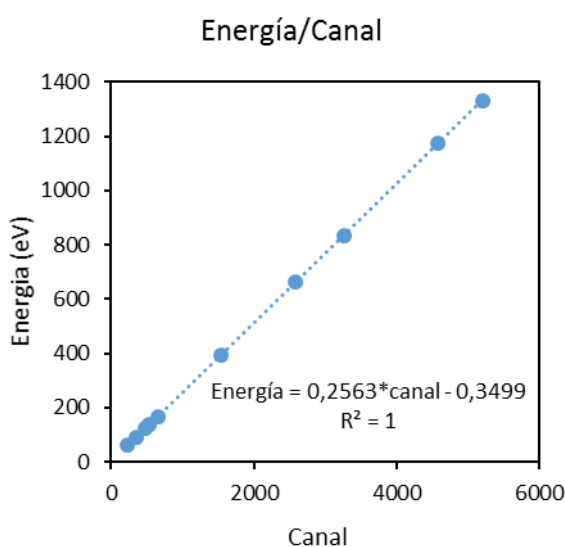


Fig. 4.2 Recta de calibración energía/canal

El ajuste de los pares de valores da lugar a un coeficiente de correlación más que aceptable.

4.1.2.2 Calibración eficiencia:

A partir de la disolución de cóctel L27/16 se prepararon las fuentes de calibración C-1 a la C-5 según el procedimiento descrito en el apartado y se obtuvieron los siguientes resultados:

Tabla 4.5: Resultados de las medidas de la fuentes de calibración gamma

		C-1		C-2		C-3		C-4		C-5		C-4r	
P _{cóctel} (g)		3,1004		5,1803		4,1623		6,5198		8,1338		6,5188	
P _M (g)		5896		9903		9903		4029		2050		1028	
N	Energía	A _{C-c} Bq	Cuentas	A _{C-c} Bq	Cuentas	A _{C-c} Bq	Cuentas	A _{C-c} Bq	Cuentas	A _{C-c} Bq	Cuentas	A _{C-c} Bq	Cuentas
Am-241	59,5412	74,37	485774	124,3	1448464	99,84	661665	-	-	195,1	1018288	156,2	2193344
Cd-109	88,04	135,5	86636	228,4	283020	182,5	126284	284,0	252534	351,7	200820	210,1	320106
Ce-139	165,864	0,07445	935,5	0,1284	2513	0,1011	1169	0,1550	2763	0,1887	1989	4,159	1551
Co-57	122,0614	3,319	49506	5,634	161735	4,481	71517	6,943	143917	8,555	113478	4,159	147802
Co-57	136,4743	3,319	6402	5,634	20482	4,481	8520	6,943	17284	8,555	14172	0,05635	18278
Co-60	1173,237	129,6	284133	217,0	930495	174,1	417368	272,2	845172	339,0	670960	131,2	1344303
Co-60	1332,501	129,6	253589	217,0	831622	174,1	373426	272,2	754297	339,0	600730	6,939	1202052
Cs-137	661,657	63,20	228320	105,6	745066	84,85	336295	132,9	669445	165,7	536139	253,2	1143456
Mn-54	834,848	5,178	16828	8,772	54887	6,986	24212	10,84	48583	13,38	38586	253,2	53080

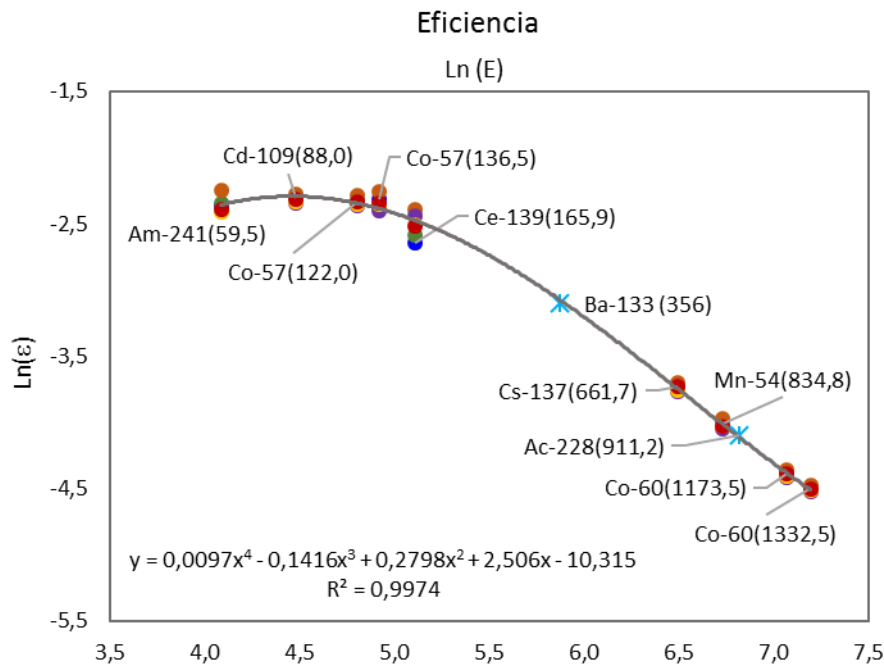


Fig. 4.3. Curva de eficiencia para el detector GeHP con geometría placa Petri de 90cm de diámetro y 20mm de alto

La Fig. 4.3 representa los logaritmos de la actividad frente a los logaritmos de la energía de cada radionucleido. Los puntos representados se ajustaban a una curva polinómica de cuarto grado como propone la norma (UNE-EN ISO 73350-2, 2003). Las variaciones entre réplicas, como era de esperar, eran mayores en los radionucleidos con actividades que estaban cerca del límite de detección del equipo, aun así, el coeficiente de correlación obtenido fue de $R > 0,99$ lo que suponía un buen ajuste. Se han incluido a título informativo las posiciones teóricas del Ba-133 y del Ac-228.

4.1.3 Conservación de las muestras

Los criterios de conservación de muestra se escogieron de acuerdo con la bibliografía (ISO/DIS 13165-3, 2014; Standard Methods 7010B, 1999; UNE-EN ISO 5667-3, 2013; UNE-EN ISO 10703, 2016).

En la Tabla 4.6, se muestran las principales características de conservación de las muestras según la norma.

Las condiciones finalmente elegidas para la conservación de las muestras fueron: envase de plástico debido a los grandes volúmenes de muestra necesario para realizar los análisis; acidificar las muestras, fuentes y blancos hasta $pH < 2$ con HNO_3 ; analizar lo antes posible y corregir la actividad con el periodo de semidesintegración.

Tabla 4.6: Condiciones para la conservación de muestras en la determinación de Ra-228.

Normativa	Envase	Condiciones	Ti. máx. almace.	Especificaciones
UNE-EN ISO 5667-3	Plásticos	Acidificar lo antes posible HNO ₃ pH < 2	1 mes	La conservación es menor si no se acidifica Refrigerar a 3 ± 2° C siempre que sea posible y almacenar en la oscuridad.
		Ninguna	7 días	
ISO/DIS 13165-3	Plásticos	Acidificar con HNO ₃ para evitar la adsorción 1 < pH < 3 Filtrar antes de acidificar si fuese necesario		Medir lo antes posible
UNE-EN ISO 10703	Polietileno lavado con HCl 1M+ HNO ₃ + H ₂ O destilada/ desionizada	Acidificar lo antes posible HNO ₃ pH < 2 Filtrar antes de acidificar si fuese necesario		Almacenar en la oscuridad a 1 < T < 5° C
Standard Methods 7010B	Polietileno o similar/ vidrio	Acidificar lo antes posible HCl/HNO ₃ pH < 2	No específica	Los contenedores de muestra varían en tamaño de 0,5 L a 18 L. No medir antes de 16 h después de acidificar

Para confirmar las condiciones de conservación se preparó una muestra de control, M-14, y se almacenó durante un mes. Su preparación y resultados obtenidos se muestran en la Tabla 4.7

Tabla 4.7: Preparación y resultados de la muestra empleada en la evaluación de la conservación

Cod. Muestra	M-14
Fecha de medida	17/06/2019 11:48
P _{Th} (g)	1,3158
A _{Th-Ra-228-c} (mBq/Kg)	633,8
P _T (g)	0,1918
A _T (mBq/Kg)	183,4
A _{T-c} (mBq/Kg)	178,6
P _M (g)	4835
t _M	176528
P _{gelatina} (g)	69,52
A _{Ba-356} (mBq/L)	159,0
R	0,89
A _{Ac-911} (mBq/Kg)	560,0
A _{Ra-228} (mBq/Kg)	629,1
%Er	-0,75

El sesgo obtenido durante la medida de esta muestra de control evaluado como error, Er%, era menor que el propuesto como objetivo en los parámetros de validación, Tabla 3.4 .

4.1.4 Ajuste de pH e indicador

Las muestras se acidificaron con el objetivo de evitar que los radionucleidos se adsorbieran a la pared de los envases mientras está almacenada o en los vasos durante el análisis y así minimizar la pérdida de muestra. Dado que el pH óptimo de gelificación del agar-agar es de 4,5 a 9 en el momento de preparación del agar-agar se hacía necesario ajustar el pH dentro de ese rango. Para conseguir este pH se decidió realizar ensayos con dos bases: NaOH y NH₃.

Para comprobar si el pH es óptimo para la gelificación del agar-agar se disponían de varias opciones: el uso de un pHmetro, de papel indicador de pH o un indicador visual. Las dos primeras implicaban la pérdida de pequeños volúmenes de muestra concentrada que suponían grandes cantidades de muestra inicial y por consiguiente un sesgo en el resultado. Un indicador visual fue la opción más adecuada ya que no implicaba la pérdida de muestra. Entre los diversos indicadores que viraban en el intervalo óptimo del agar-agar se experimentó con: fenolftaleína, naranja de metilo y azul de bromotimol.



Fig. 4.4: Comparativa Indicadores

Se prepararon seis muestras de control ausentes de actividad suspendiendo en aproximadamente 20-30 mL de agua 1g de carbonato, para simular la dureza del agua, se acidificaron y se pusieron a calentar. A continuación, se siguió el procedimiento desde el punto en que obtiene la muestra de volumen reducido y se neutralizaron: tres con NaOH 18M y tres con NH₃ 28% empleando los tres indicadores con cada una de las bases.

Se comprobó que la utilización de NaOH para la neutralización generaba un precipitado que dificultaba ver los virajes de los indicadores, este era debido a que los cationes magnesio precipitan a partir de pH 10-11 convertidos en Mg(OH)₂. Además, un exceso mínimo de NaOH 18M podía llevar a las muestras a pH demasiado básico.

Por el contrario, el NH₃ no causaba precipitaciones dando lugar a muestras transparentes y por tanto virajes más nítidos. Esto último era debido a que el amoníaco daba lugar a una

disolución reguladora con un pH 9,25 que actuaba como tampón aun estando en exceso y no se alcanzaba un pH suficientemente básico como para generar precipitados como en el caso del NaOH.

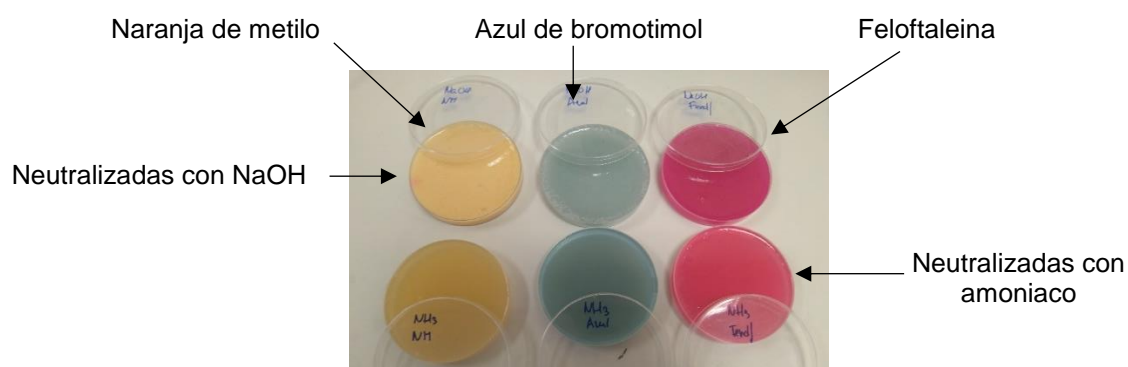


Fig. 4.5 Gelatinas obtenidas neutralizando con distintas bases e indicadores

Empleando naranja de metilo el viraje no se observaba nítidamente fundamentalmente porque la concentración de sólidos daba lugar a muestras de un color amarillento similar al del indicador. Por otro lado, los lavados del vaso de muestra con HNO_3 0,1 M nos podían llevar a un pH en el límite de acidez permitido por el agar-agar y en algunos casos no llegaba a gelificar. Con la fenolftaleína era el caso opuesto las muestras podían no gelificar por estar demasiado básicas. Se determinó que el indicador visual más adecuado era el azul de bromotimol pues se adaptaba al intervalo de pH deseado para la gelatina, 4.5-9 y se observaba un claro viraje de color (amarillo-azul).

4.1.5 Trazador

De acuerdo a la bibliografía (Maxwell SL, 2013; Maxwell SL, 2016) el trazador más adecuado era el Ba-133. En primer lugar, porque ambos radionucleidos pertenecen al mismo grupo químico de los alcalinotérreos y por tanto su comportamiento físico-químico es similar, además, es también un emisor gamma. En la Tabla 4.2 se muestra la energía E de los fotopicos emitidos por el Ba-133 su periodo de semidesintegración y la probabilidad de emisión y en la Fig. 4.1 se muestra su espectro.

De todas las energías a las que emite el Ba-133 se escogió para la cuantificación la de mayor probabilidad de emisión, es decir, el pico de 356,013 KeV, con una probabilidad de 0,6205. Se observaba próximo a este, a 352 KeV, un pico que es muy poco intenso posiblemente de Pb-214 que está presente en el agua, ya que este pico también se observa en los blancos (Fig. 4.6). La integración de ambos picos por separado o haciendo deconvolución no suponía diferencia.

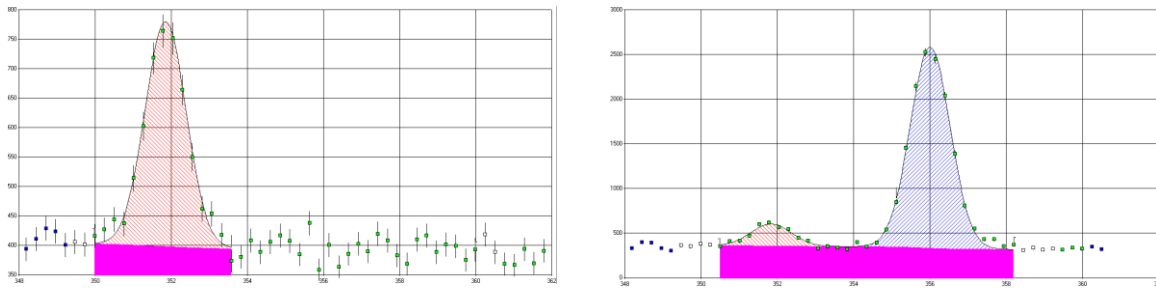


Fig. 4.6: Pico de la interferencia a 352 KeV a) en el blanco y en una fuente con Ba-133 (derecha)

4.1.6 Control de blancos

Ante la importancia de los blancos en el posterior cálculo de los límites de decisión y detección (ver apartados 4.2.8 y 4.2.8) se comprobó su estabilidad. Dado el extenso tiempo de medida 800000 s (9 días) se midieron únicamente 3 blancos, BI-1, BI-2 y BI-3. Los datos obtenidos para las energías de los picos del cóctel, trazador y Ra-228 quedan recogidos en la Tabla 4.8.

Tabla 4.8: Blancos realizados durante este trabajo

Fuente radiactiva	Radionucleido	Energía	BI-1	BI-2	BI-3	Promedio	%DER
			29/10/18 15:37	4/12/18 15:48	21/12/18 12:25	BI-2 y BI-3	
Th-Ra-228	Ra-228 (Ac-228)	911,20	829	662	659	661	0
Cóctel	Am-241	59,541	5325	231	0	116	141
	Cd-109	88,040	173	673	361	517	43
	Ce-139	165,864	0	0	0	0	0
	Co-57	122,061	353	0	0	0	0
	Co-57	136,474	0	179	0	90	141
	Sn-113	255,050	12	0	0	0	0
	Sn-113	391,690	0	155	0	78	141
	Cs-137	661,657	1935	0	0	0	0
	Mn-54	834,848	0	119	261	190	53
	Co-60	1173,228	829	0	0	0	0
Co-60	1332,492	646	0	0	0	0	
Trazador	Ba-133	356,013	0	0	0	0	0

En la Tabla 4.8 se puede comprobar que el contaje del primer blanco realizado era más elevado para algunos fotopicos del cóctel. Antes de desechar los valores de este primer blanco y dado el periodo de tiempo necesario para obtener otro, alrededor de 9 días, se optó por el estudio de estos blancos junto con los obtenidos en un trabajo anterior a este TFG (Muñoz, E.M. 2018). En la Fig. 4.7 se ha representado el contaje de todos los blancos realizados con esta metodología. En ella se puede ver que los resultados del BI-1 se salen de la tendencia del resto de blancos. En la misma figura se ha incluido el número máximo de cuentas permitido para cada fotopico. Blancos que sobrepasen estos valores serán desechados.

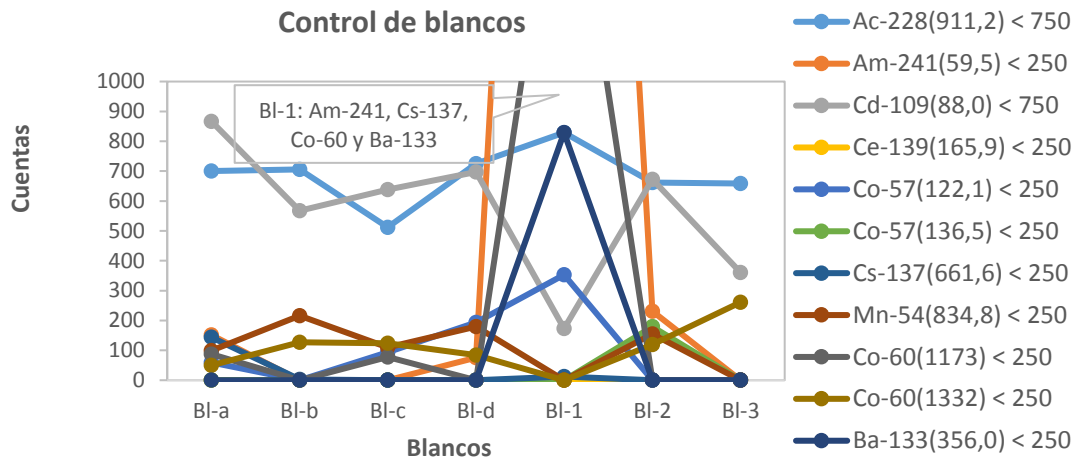


Fig. 4.7 Representación del contaje de blancos

4.1.7 Establecimiento de la linealidad/eficiencia

Se comprobó que la respuesta del equipo era lineal al rango de energías a las que mide. Para ello se representaron las actividades específicas, actividad medida según la Ec. 3.5 frente actividad real, de cada uno de los radionucleidos de las fuentes de calibración medidas en el apartado 4.1.2.2.

En la Fig. 4.8 se recogen estas representaciones. Podemos ver que todas ellas muestran ajustes con un coeficiente de correlación $R > 0.99$ excepto para el Ce-139 debido a la baja actividad que presentaba el patrón a día de medida. Además, teniendo en cuenta que la energía que abarcaban los radionucleidos va de 59,5 KeV del Am-241 hasta 1332 KeV del Co-60 se puede asegurar que la respuesta del equipo en este intervalo es lineal y por tanto a las energías del Ac-228 y Ba-133, 911 y 356 KeV, objeto de estudio de este trabajo.

Por otro lado se puede tomar la pendiente de cada una de las gráficas como la eficiencia del equipo a la energía del fotopico del radionucleido. En la Tabla 4.9 se comparan mediante la desviación, las eficiencias obtenidas para cada radionucleido, según las pendientes de las eficiencias específicas y las obtenidas del ajuste de la Fig. 4.3.

Las desviaciones en caso el Am-241 puede ser debida a la dispersión de los resultados como puede apreciarse en la Fig. 4.3. El resto de desviaciones son menores del 10%.

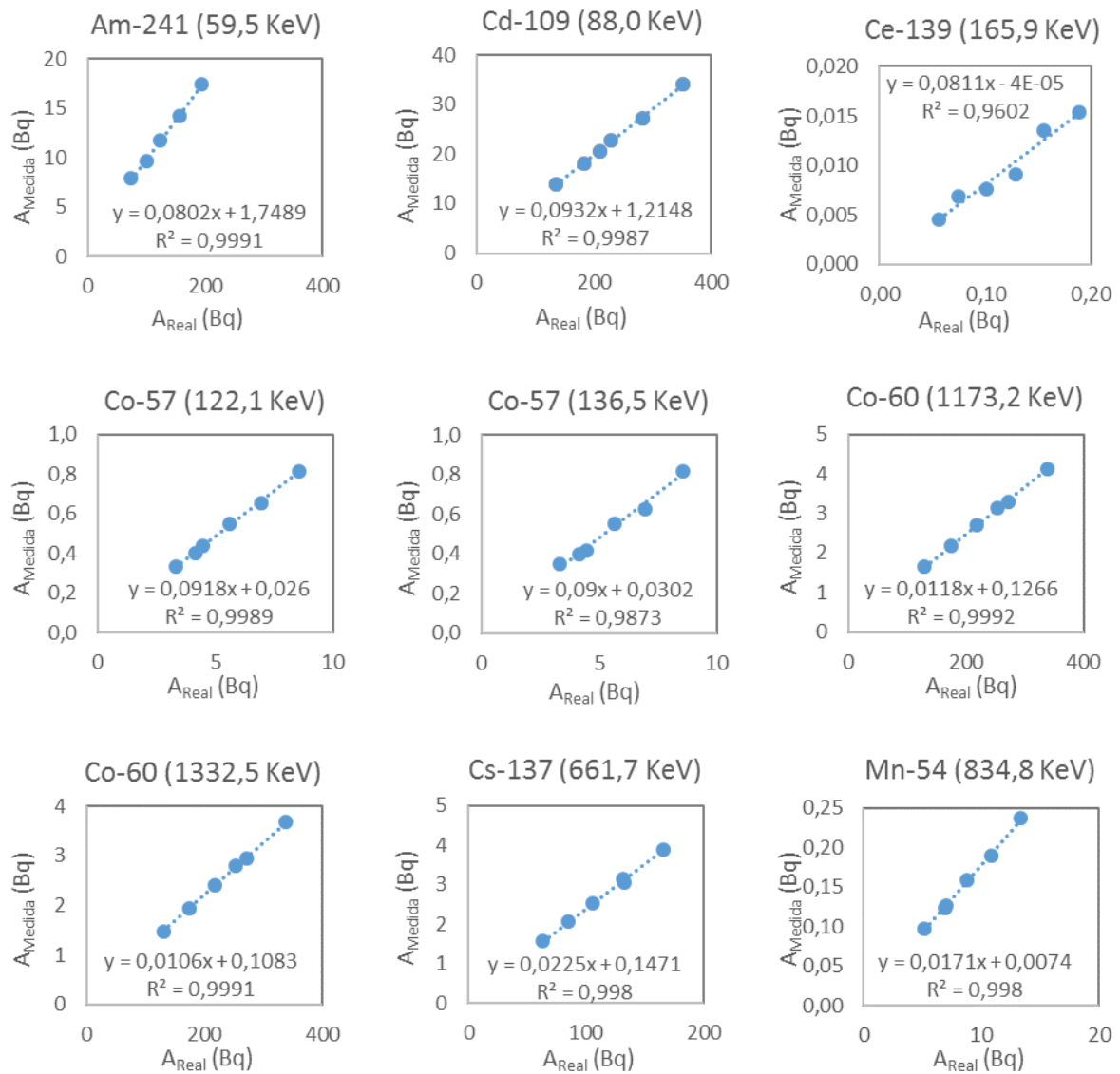


Fig. 4.8: Eficiencias específicas

Tabla 4.9 Comparativa eficiencias específicas/curva de eficiencias

Radionucleido	Eficiencias específicas Fig. 4.8	Eficiencia Fig. 4.3	%DER
Am-241 (59,5)	0,0802	0,0948	17
Cd-109 (88,0)	0,0932	0,1010	8,1
Ce-139 (165,9)	0,0811	0,0841	3,7
Co-57 (122,1)	0,0918	0,0958	4,3
Co-57 (136,5)	0,0900	0,0922	2,3
Co-60 (1173,2)	0,0118	0,0125	5,9
Co-60 (1332,5)	0,0106	0,0110	4,0
Cs-137 (661,7)	0,0225	0,0236	4,9
Mn-54 (834,8)	0,0171	0,0181	6,1

4.1.8 Influencia del volumen final

Un factor imprescindible durante la medida es que la geometría de las muestras debe ser igual a la geometría de las fuentes de calibración. En este caso se ha elegido realizar las medidas en placa Petri. Con esta geometría se consigue que la muestra esté a menor distancia del detector y con un ángulo sólido mayor que si estuviera en un bote tipo duquesa con el mismo volumen de muestra. De acuerdo a esta premisa se hacía necesario: primero confirmar que a mayor volumen de muestra final y por tanto mayor peso de muestra la señal es menor por alejamiento del detector. Finalmente se acota este intervalo de peso de muestra, una vez reducida, en un intervalo óptimo.

Se preparó una fuente de actividad conocida M-13 y se procesó de acuerdo al procedimiento hasta un peso máximo llenando la placa Petri hasta el límite de su capacidad, lo cual se correspondía con 120 g. Se midió su actividad inmediatamente después de prepararla y tres veces más después de reducir consecutivamente su peso por evaporación en campana. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 4.10

Tabla 4.10: Influencia del volumen de la gelatina

Cod. Muestra	M-13	M-13b	M-13c	M-13d
Fecha de referencia	21/01/2019 10:30			
Fecha de medida	03/04/2019 15:06	09/04/2019 15:37	26/04/2019 12:03	07/05/2019 9:13
P_{Th} (g)	0,1708			
$A_{Th-Ra-c}$ (mBq/L)	405,3	405,3	405,3	405,4
P_T (g)	0,1273			
A_T (mBq/Kg)	599,76			
A_{T-c} (mBq/L)	592,01	591,37	589,58	588,42
P_M (g)	981,3			
t_M	421289	503478	521708	195195
$P_{gelatina}$ (g)	93,93	77,03	53,41	37,54
A_{Ba-356} (mBq/L)	521,3	548,5	594,1	640,7
R	0,88	0,93	1,01	1,09
A_{Ac-911} (mBq/L)	353,8	382,3	414,8	436,0
A_{Ra-228} (mBq/L)	401,7	412,1	411,6	400,5
%Er	-0,9	1,7	1,5	-1,2

De acuerdo a estas medidas como era de esperar la actividad del Ac-228, A_{Ac-911} , variaba en la misma muestra al variar los pesos finales, $P_{gelatina}$. A menores valores darían lugar a respuestas del equipo mayores, y por tanto más sensibilidad, pero, variaciones mínimas darían lugar a variaciones mayores en el resultado. Además, en este último caso el tiempo de procesado de la muestra sería mayor y el tiempo necesario para dar el resultado final se

alargaría. Por otro lado muestras con mayores pesos finales, P_{gelatina} , darían lugar a respuestas del equipo menores y el método sería menos sensible.

Es decir, para realizar las medidas siempre en las mismas condiciones se debía establecer el volumen/peso final, P_{gelatina} , de la muestra. Se estableció como sistemática de trabajo, preparar las placas Petri con un volumen/peso teniendo en cuenta el volumen de los lavados finales del vaso. Una vez gelificada se pesaban y dejaban en campana evaporando hasta el peso óptimo de medida si fuera necesario.

De acuerdo a los resultados de la muestra M-13, el volumen de la placa Petri, la necesidad de realizar varios lavados del vaso final de preparación de la muestra, la necesidad de proporcionar resultados en tiempos no muy largos y los resultados de las muestras procesadas durante la validación, el peso óptimo estaría en el intervalo 69 ± 11 g calculado a partir de la media y la desviación de los pesos de las muestras realizadas que se muestran en la Tabla 4.11 y la Tabla 4.12.

4.2 Ensayos de validación

A partir del patrón de ICP de Th previamente caracterizado se han preparado las siguientes muestras de control de Ra-228 con actividades crecientes y se han analizado siguiendo el procedimiento anteriormente descrito en el Apartado 3.2.2.2.

- Muestra de control, M-8, una vez preparada se midió cuatro veces para evaluar la repetibilidad del método.
- Tres muestras de control, L-08/19 (M-4, M-5 y M-6), L-09/19 (M-1, M-2 y M-3) y L-10/19 (M-10, M-11 y M-12), se prepararon en cantidad suficiente como para realizar réplicas y evaluar la reproducibilidad. Tres muestras más de control M-7, M-9 y M-14 para incluirlas junto con las anteriores en el estudio de linealidad tanto del Ra-228 como el Ba-133. Todas ellas abarcaba desde 20 mBq/Kg, hasta 2500 mBq/Kg, coincidiendo con el límite de detección, LdD y límite superior, LS del rango de trabajo propuestos para la validación.
- Control de calidad IAEA-3/19 proveniente de una intercomparación de la IAEA, se empleó como muestra de control para la evaluación de la veracidad analizándolo por triplicado.

En la Tabla 4.11 y Tabla 4.12 se muestran la información de cada una de las muestras. Se han empleado cantidades crecientes de Th y Ba para comprobar su linealidad y los pesos de muestra, P_M se han variado para simular la variación del tamaño de las muestras reales.

Tabla 4.11: Datos de cada una de las muestras de control (I)

Cod. Muestra	M-1	M-2	M-3	M-4	M-5	M-6	M-10	M-11	M-12
Fecha de referencia	21/01/2019 10:30								
Fecha de medida	05/02/2019 13:07	01/02/2019 10:39	21/01/2019 10:30	01/03/2019 12:20	21/02/2019 13:01	15/04/2019 11:34	11/06/2019 15:17	24/04/2019 10:53	09/05/2019 15:30
P_{Total}	25209			25465			25142		
P_{Th} (g)	2,5551			0,2519			5,5884		
$A_{Th-Ra-c}$ (mBq/L)	236,0	236,0	236,0	23,15	23,14	23,21	517,6	517,6	517,6
P_T (g)	0,1569	0,3871	0,7028	0,2448	0,5491	0,8896	2,947		
A_T (mBq/Kg)	83,7	224,7	379,5	141,7	303,9	453,2	541,9		
A_{T-c} (mBq/L)	83,5	224,2	379,5	140,7	302,2	446,4	528,3	532,9	531,5
P_M (g)	8662	7965	8561	7988	8354	9075	8465	7147	9566
t_M	421998,21	440726,4	800000	598420,97	688124,66	774891,01	505552,37	176668,83	685202,77
$P_{gelatina}$ (g)	68,21	45,14	45,87	67,27	76,92	54,78	74,53	84	71,27
A_{Ba-356} (mBq/L)	79,33	236,4	394,8	135,9	281,0	443,6	492,4	475,0	497,9
R	0,95	1,05	1,04	0,97	0,93	0,99	0,93	0,89	0,94
A_{Ac-911} (mBq/L)	225,1	251,1	247,4	23,91	22,90	22,72	473,6	466,0	482,1
A_{Ra-228} (mBq/L)	237,0	238,2	237,8	24,75	24,62	22,86	508,1	522,7	514,6
I	12,6	13,9	12,2	4,0	3,7	3,3	22,3	27,5	21,8
%I	5,6	5,5	4,9	16,9	16,1	14,6	4,7	5,9	4,5
%Er	0,4	0,9	0,8	6,9	6,4	-1,5	-1,8	1,0	-0,6
Ldd	2,1	3,2	1,6	2,3	1,9	1,6	2,6	8,9	1,7
LdD	4,4	6,6	3,4	4,8	4,0	3,3	5,4	18,3	3,5

Tabla 4.12: Datos de cada una de las muestras de control (II)

Cod. Muestra	M-7	M-8	M-8b	M-8c	M-8d	M-9	M-13	M-13b	M-13c	M-13d
Fecha de referencia	21/01/2019 10:30									
Fecha de medida	8/03/2019 10:36	15/03/2019 11:26	19/03/2019 12:19	22/03/2019 12:56	27/03/2019 9:21	11/03/2019 9:50	3/04/2019 15:06	9/04/2019 15:37	26/04/2019 12:03	7/05/2019 9:13
P_{Th} (g)	1,9987	0,7923				0,5944	0,1708			
$A_{Th-Ra-c}$ (mBq/L)	2550	1030	1030	1030	1030	754,7	405,3	405,3	405,3	405,4
P_T (g)	0,2586	0,1858				0,1024	0,1273			
A_T (mBq/Kg)	655,4	479,6				258,2	599,8			
A_{T-c} (mBq/L)	650,0	475,1	255,9	474,5	474,1	255,9	592,0	591,4	589,6	588,4
P_M (g)	1824,2573	1790,9781				1833,7	981,3			
t_M	255645,48	348391,04	261099,88	418732,17	614646,61	351256,79	421288,58	503477,63	521707,78	195194,54
$P_{gelatina}$ (g)	68,32	80,87				80,6	93,93	77,03	53,41	37,54
A_{Ba-356} (mBq/L)	634,6	442,0	436,8	433,3	443,7	235,0	521,3	548,5	594,1	640,7
R	0,98	0,93	0,92	0,91	0,94	0,92	0,88	0,93	1,01	1,09
A_{Ac-911} (mBq/L)	2524	939,5	933,6	925,1	939,9	685,4	353,8	382,3	414,8	436,0
A_{Ra-228} (mBq/L)	2585	1010	1015	1013	1004	746,5	401,7	412,1	411,6	400,5
I	132	59	64	56	53	51	26	43	28	29
%I	5	6	7	6	6	7	7	11	7	7
%Er	1,3	-2,0	-1,5	-1,6	-2,5	-1,1	-0,9	1,7	1,5	-1,2
Ldd	24	18	24	15	10	17	27	23	22	58
LdD	49	37	49	31	21	36	56	47	45	120

Tabla 4.13: Datos de las muestras de la IAEA

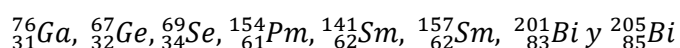
Cod. Muestra	IAEA-1	IAEA-2	IAEA-3
Fecha de referencia	01/04/2019 00:00		
Fecha de medida	19/06/2019 13:34	25/06/2019 10:11	03/07/2019 13:42
$A_{\text{real certificada}}$ (mBq/L)	26800		
P_T (g)	18,3769	60,4356	60,7845
A_T (mBq/Kg)	73342,2	7728,5	8938,5
A_{T-c} (mBq/L)	72298,3	7610,4	8789,1
P_M (g)	18,3769	60,4356	60,7845
t_M	505878,36	524158,29	424406,39
P_{gelatina} (g)	67,52	68,9	66,85
$A_{\text{Ba-356}}$ (mBq/L)	69386	7526,3	8866,3
R	0,9597	0,9890	1,009
$A_{\text{Ac-911}}$ (mBq/L)	25664	26705	26988,82142
$A_{\text{Ra-228}}$ (mBq/L)	26740	27003	26753,61
I	3922	1841	1580
%I	15	6,9	5,9
%Er	-0,2	0,8	-0,2
Ldd	1171	343	420
LdD	2439	708	867

4.2.1 Selectividad

Se realizó una revisión bibliográfica de todas las normas y publicaciones disponibles para justificar la selectividad para cada radionucleido y eliminar o disminuir las posibles interferencias en el método que se ha desarrollado.

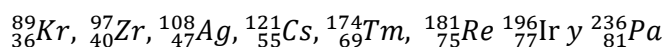
Hay dos interferencias principales que hay que destacar y son las siguientes:

- El fondo: El cual se minimiza gracias al blindaje pasivo que posee el equipo como se muestra en el apartado 3.2.1.
- Interferencias espectrales: Cada radionucleido produce varios picos en el espectro para medir bien cada radionucleido hay que elegir bien el pico a partir del cual se mide y comprobar que no tenga interferencias para así evitar una medida errónea. Durante la medida del Ra-228 se cuantifican los fotopicos del Ac-228 a 911 KeV y el Ba-133 a 356 KeV. Se han buscado otros fotopicos que pudieran aparecer a estas energías mediante la base de datos NuDat 2.7, ver apartado 3.4 comprobando que a 911 KeV pueden aparecer los siguientes radionucleidos:



Sin embargo las probabilidades son < 9% y $T_{1/2}$ < 15 días con lo que se pueden considerar despreciables y el método selectivo.

En el caso del Ba-133 a 356 KeV pueden aparecer los siguientes radionucleidos:



En este caso todos tienen un $T_{1/2}$ < 20 horas y con intensidades que no superan el 9% excepto el Iridio que es del 94% pero dado su baja vida media (1,4 horas) y su poca abundancia se puede despreciar con lo cual se puede decir que la metodología es selectiva para la medida del Ra-228 y del trazador de Ba-133.

4.2.2 Linealidad/eficiencia y sensibilidad

Se hizo un estudio de la linealidad del método para comprobar que la eficiencia era constante y lineal en todo el rango de medida tanto para el Ra-228 como para el trazador empleado Ba-133. Para ello se representaron las actividades reales, $A_{\text{Th-C/T-C}}$, frente a las actividades medidas, $A_{\text{Ra-228/Ba-133}}$, de todas las fuentes medidas en este trabajo (de la M-1 a la M-14 excepto la M-13, la M-13c ni la M-13d ya que estas se utilizan para el control de volumen y tienen el peso de gelatina fuera de los límites propuestos. Los resultados se muestran en la Fig. 4.9 obteniéndose un coeficiente de correlación $R > 0,999$ para el caso del Ra-228 y una $R > 0,99$ en el caso del Ba-133.

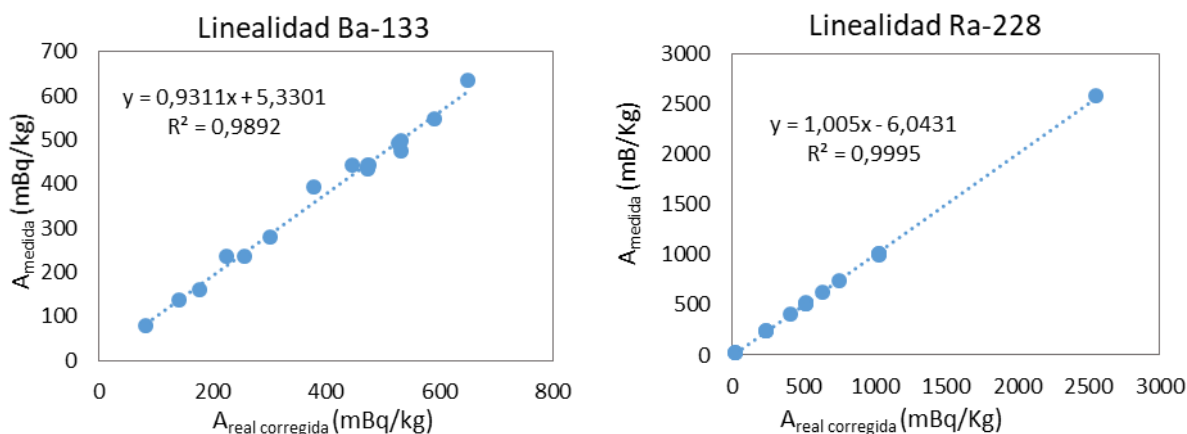


Fig. 4.9: Gráfica de la actividad medida/actividad real del a) Ba-133 b) Ra-228

Además, se compararon los rendimientos individuales tanto del Ba-133 como del Ra-228 con los rendimientos obtenidos de las pendientes de las Fig. 4.9.

Tabla 4.14: Rendimientos Ba-133 y Ra-228	
Media rendimientos individuales Ba-133= 0,9474	Media rendimientos individuales Ra-228= 1,004
Desviación rendimientos individuales Ba-133= 0,0461	Desviación rendimientos individuales Ra-228= 0,027
Pendiente Ba-133= 0,9311	Pendiente Ra-228= 1,005

Como se puede observar las pendientes de las gráficas de la linealidad del Ba-133 está en el intervalo de la media de los rendimientos de recuperación Ba-133 de cada medida. La pendiente y promedio de los rendimientos de Ra-228 son iguales y próximos al 100%

4.2.3 Veracidad

La veracidad se evaluó mediante el error relativo cometido al determinar por triplicado la actividad certificada de una muestra patrón proveniente de una intercomparación de la IAEA del año 2019. En la Tabla 4.15, se encuentran recogidos los valores obtenidos. Se han incluido los resultados del resto de radionucleidos certificados en el control de la IAEA para demostrar la validez en todo el rango de energías de la calibración en eficiencia estimada en el apartado 4.1.2.2:

Tabla 4.15: Veracidad

	A_{Ra-228}	A_{Mn-254}	A_{Cs134}	A_{Cs137}	A_{Ra-226}
	Bq/Kg	Bq/Kg	Bq/Kg	Bq/Kg	Bq/Kg
$A_{certificada}$ Bq/Kg	26,8	13,8	5,03	27,6	9,1
IAEA-1	26,74	13,74	4,510	27,42	9,816
IAEA-2	27,00	13,97	4,126	27,16	9,212
IAEA-3	26,75	13,94	4,352	26,52	9,741
Promedio	26,83	13,89	4,329	27,03	9,590
DER	0,15	0,12	0,19	0,46	0,33
%Er	0,12	0,62	-13,93	-2,05	5,38

Aunque estos valores de actividad en concentración en mBq/Kg se salgan en gran medida de los valores utilizados en las fuentes medidas en este trabajo, la actividad en mBq es similar a estas que es lo que realmente mide el detector con lo que la linealidad sigue siendo válida y los resultados principalmente con el radionucleido de interés, Ra-228, son muy buenos rondando un error medio < 0,2%.

4.2.4 Precisión

La precisión se evaluó por medio de la desviación estándar relativa del análisis de tres alícuotas de tres muestras distintas, L-8/19, L-9/19 y L-10/19, a distintas concentraciones repartidas en el rango de medida, siendo una el límite de detección propuesto. Se estimaron la repetibilidad entre medidas como desviación estándar y la reproducibilidad como desviación estándar combinada, expresándolas ambas como desviación estándar relativa en porcentaje, %DER. En la Tabla 4.16 se encuentran recogidos los valores de la precisión para el Ra-228.

La repetibilidad obtenida más alta, a partir de la desviación entre medidas de cada muestra dió 4,4%. Este valor se obtuvo del análisis de la muestra con la menor actividad, 20mBq/Kg como era de esperar siendo las otras dos son menores.

Para la evaluación de la reproducibilidad se ha empleado una desviación combinada de las desviaciones individuales de las tres muestras ensayadas, Ec. 4.2.

Tabla 4.16: Tabla precisión

		Muestra1 L-8/19	Muestra2 L-9/19	Muestra3 L-10/19
Réplica 1	ARa-228 mBq/Kg	24,752	236,97	508,14
Réplica 2		24,625	238,21	522,73
Réplica 3		22,863	237,81	514,60
Promedio		24,080	237,66	515,16
Desviación estándar, $s_{Muestra}$		1,056	0,6367	7,308
%DER		4,4	0,27	1,4

$$s_{reproducibilidad} = \sqrt{\frac{s_{Muestr.1}^2 \cdot (n_{Muestr.1} - 1) + s_{Muestr.2}^2 \cdot (n_{Muestr.2} - 1) + s_{Muestr.3}^2 \cdot (n_{Muestr.3} - 1)}{(n_{Muestr.1} - 1) + (n_{Muestr.2} - 1) + (n_{Muestr.3} - 1)}} \quad \text{Ec. 4.2}$$

Se obtuvo una reproducibilidad combinada de 2,66 un %DER del 11,1%. Los resultados para el Ra-228 están por debajo del objetivo del 20% en torno al 11% con lo que se cumple satisfactoriamente.

4.2.5 Rango de medida

El rango de medida se define como el 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 (*Centro Español de Metrología, 2012*).

Para este rango se fijó como límite inferior 20 mBq/L ya que este es el límite de detección que se marca de acuerdo al Real Decreto 314/2016, el límite superior se fijó en 2500 mBq/L dado que es la cantidad más alta que se ha estudiado en este trabajo en concentración de actividad pero, se puede extender hasta la actividad de la IAEA que también se ha medido ya que como se ha explicado en el apartado anterior el detector mide actividad y no en concentración de actividad y las actividades de Ra-228 en las muestras de control y en el control de la IAEA son similares.

Se cumplen las condiciones objetivo de precisión y veracidad menores del 20% e incertidumbre menor del 25%, como puede verse en el apartado siguiente, en el rango propuesto para validar de 20 a 2500mBq/Kg.

4.2.6 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. Para las medidas radioquímicas, el modelo de estimación de la incertidumbre es el indicador en la GUM, "Guide to the expresión of Uncertainty in Measurement", (ISO 11929, 2010), la cual indica las directrices a seguir para la estimación de la incertidumbre de medida. Esta guía sigue la metodología "bottom-up" o propagación de errores, que consiste en la identificación y cuantificación de las fuentes que contribuyen a la incertidumbre final, llamadas incertidumbres típicas.

La Ec. 4.3 es la expresión utilizada en este trabajo para la estimación de la incertidumbre de la actividad de las muestras aplicando esta metodología "bottom-up" a la Ec. 3.7.

$$\begin{aligned}
 & u(A_{Ra-228}) \\
 &= \sqrt{\left(\frac{W}{t_M}\right)^2 \cdot [u^2(R_{M-Ac-911})] + \left(\frac{W}{t_B}\right)^2 \cdot [u^2(R_{B-Ac-911})] + A_{Ra-228}^2 u_{rel}^2(w)} \\
 &= \sqrt{\left(\frac{W}{t_M}\right)^2 \cdot R_{M-Ac-911} + \left(\frac{W}{t_B}\right)^2 \cdot R_{B-Ac-911} + A_{Ra-228}^2 u_{rel}^2(w)}
 \end{aligned} \tag{Ec. 4.3}$$

Para la estimación de la incertidumbre de las cuentas medidas por el equipo se ha tenido en cuenta que la variabilidad inherente debida a que las desintegraciones se producen de forma aleatoria descrita por una distribución de Poisson (*Standard Methods, 1998*). Por tanto la desviación estándar o incertidumbre de un gran número de sucesos, en este caso cuentas, R, es igual a

$$\sigma(R) = u(R) = R^{1/2} \tag{Ec. 4.4}$$

Esta distribución de Poisson tiende a la normal (Gaussiana) cuando $R \geq 20$

La incertidumbre relativa del coeficiente w, $u_{rel}(w)$, se estimaría de acuerdo a la Ec. 4.5, obtenida de la aplicación de la metodología "bottom-up" a la Ec. 3.9. Igualmente, la incertidumbre del rendimiento del trazador se estimó mediante la propagación de errores a la Ec. 3.8

$$u_{rel}^2(w) = u_{rel}^2(\epsilon_{Ac-911}) + u_{rel}^2(P_{Ac-911}) + u_{rel}^2(P_M) + u_{rel}^2(R) + u_{rel}^2(f) \tag{Ec. 4.5}$$

Donde:

$$u_{rel}^2(\epsilon_{Ac-911}) = \left(\frac{u(\epsilon_{Ac-911})}{\epsilon_{Ac-911}} \right)^2 \tag{Ec. 4.6}$$

$$u_{rel}^2(\epsilon_{Ac-911/Ba-356}) = \left(\frac{u(P_{Ac-911/Ba-356})}{P_{Ac-911/Ba-356}} \right)^2 \tag{Ec. 4.7}$$

$$u_{rel}^2(R) = \frac{\left(\frac{R_{M-Ba-356}/t_M}{t_M} + \frac{R_{B-Ba-356}/t_B}{t_B} \right)}{(R_{M-Ba-356} - R_{B-Ba-356})^2} + u_{rel}^2(A_T) + u_{rel}^2(P_{Ba-356}) + u_{rel}^2(P_T) \tag{Ec. 4.8}$$

$$u_{rel}^2(A_T) = \left(\frac{u(A_T)}{A_T} \right)^2 \tag{Ec. 4.9}$$

$$u_{rel}^2(P_M) = u_{rel}^2(P_T) = \left(\frac{u_{bal}}{P_{M/T}} \right)^2 \tag{Ec. 4.10}$$

Siendo:

$u(\epsilon_{Ac-911})$: incertidumbre de la eficiencia obtenida de la incertidumbre de los residuales del ajuste de la gráfica $\ln(\epsilon)/\ln(E)$.

$u(P_{Ac-911/Ba-356})$: incertidumbre de la probabilidad de emisión del Ac-228 (911 KeV) y Ba-133 (356 KeV) (*National Nuclear Data Center. 2016*)

$u(A_T)$: incertidumbre de la actividad del trazador (L22/16) en Bq/Kg.

u_{bal} : incertidumbre de la balanza indicado en el certificado de calibración, $I_{bal}/2$, en Kg.

Las incertidumbres de las disoluciones de coctel y trazador se estimaron igualmente aplicando el método de propagación de errores.

En la Tabla 4.17 se recogen los parámetros estadísticos de la curva de eficiencia, Fig. 4.3, a partir de los que se obtiene su incertidumbre:

Tabla 4.17: Parámetros estadísticos de la curva de eficiencia

e=	0,009719	d=	-0,1416	c=	0,2798	b=	2,506	a=	-10,31
s_e =	0,01707	s_d =	0,3878	s_c =	3,257	s_b =	11,97	s_a =	16,251
R^2 =	0,9974	$u_e = s_e$	0,04887						

Los resultados de aplicar estas fórmulas para estimar la incertidumbre de cada una de las muestras de control ensayadas se recogen en la Tabla 4.11, Tabla 4.12 y Tabla 4.13. Las contribuciones de cada uno de los miembros que la componen, se ha determinado con vistas a la disminución de su valor.

Finalmente, se ha representado el porcentaje de contribución de cada fuente de incertidumbre a la incertidumbre final en una gráfica de incertidumbre frente a actividad de las fuentes, Fig. 4.10. De todas las contribuciones: el conteo del Ac-228 de la muestra y actividad y peso tomado del trazador son las que más contribuye a la incertidumbre total, el resto son despreciables. De estas tres contribuciones a bajas actividades la que más influye es el conteo del Ac-228, a altas actividades influye más la actividad del trazador.

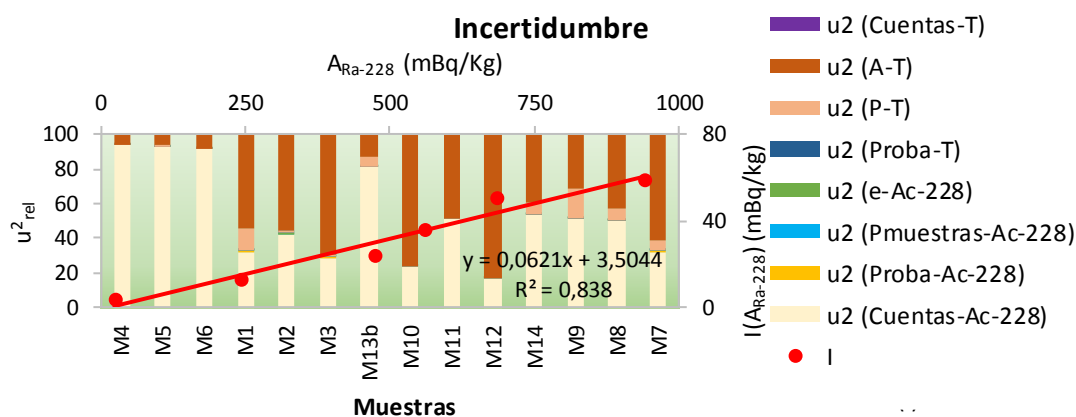


Fig. 4.10: Contribuciones de las incertidumbres

Los valores obtenidos para el Ra-228 son menores que el objetivo de < 20%, en torno al 17% en el límite de detección experimental, LdD experimental y 7% en el resto del rango. Por lo tanto, se ha cumplido el objetivo establecido para el Ra-228.

Además de las contribuciones a la incertidumbre, en la gráfica anterior se representan los pares de valores de incertidumbre frente a la actividad, de este modo, a partir de la misma, se podría interpolar su valor para una actividad medida en vez de estimar la incertidumbre aplicando las fórmulas anteriores.

4.2.7 Límite de decisión

El umbral de decisión o límite de decisión se define como la actividad mínima significativa en términos radiológicos (SNE, 2010). Tanto la ISO como la IUPAC, asignan como límite de decisión un valor para el error alfa del 5% y se asigna la expresión Ec. 4.11, que se emplea a lo largo de este trabajo de fin de grado (Currie, L. 1968; UNE-EN-ISO 9686:2016; ISO 11929, 2010), obteniéndose el resultado en Bq/Kg:

$$Ldd = k \cdot \left(\frac{w}{t_M}\right) \cdot \sqrt{R_{M-Ac-911} + u^2(R_{B-Ac-911})} \quad \text{Ec. 4.11}$$

En esta ecuación k , es una constante y toma el valor de 1,65. El resto de parámetros quedan explicados en ecuaciones anteriores.

El límite de decisión fue calculado independientemente para cada muestra. Teniendo en cuenta que este límite de decisión depende del contaje de las muestras, $R_{M-Ac-911}$, es parámetro que aumenta a medida que aumenta la actividad de la muestra obteniéndose por tanto un valor mínimo de 2 mBq/Kg para las muestras con la menor actividad ensayadas, 20 y 250 mBq/Kg, ver Tabla 4.11. Dado que el límite de decisión depende del tiempo de medida de las muestras, t_M a mayor tiempo de medida menor será el límite de decisión obtenido. En cuanto al término de incertidumbre debida al contaje del blanco, $u^2(R_{B-Ac-911})$, es muchísimo menor que el contaje de la muestra, $R_{M-Ac-911}$ y no afecta al valor del límite de decisión obtenido. De los términos que componen el factor w solo el peso de la muestra, P_M afecta de modo como era de esperar, pues a mayor peso de muestra menor límite de decisión obtenido.

4.2.8 Límite de detección

Según la 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 y 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%, y, además, un error beta del 5%.

En términos radioquímicos se denomina límite de detección a la 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. La expresión utilizada en este trabajo es la que aparece en la Ec. 4.12, de nuevo definida tanto en la normativa (Currie, L. 1968; UNE-EN ISO 9698:2016; 11929, 2010).

$$LdD = \frac{2 \cdot Ldd + (k^2 \cdot w)/t_M}{1 - k^2 \cdot u_{rel}^2(w)} \quad \text{Ec. 4.12}$$

El límite de detección fue calculado individualmente para todas las muestras, ver de la Tabla 4.11 a la Tabla 4.13. De acuerdo a esta ecuación y al igual que el límite de decisión, este crece a medida que aumenta la actividad de la muestra. Es por ello que se tuvieron en cuenta los resultados de las muestras de control ensayadas menores actividades, 20 y 250 mBq/Kg. Analizando los valores obtenidos se puede afirmar que se obtuvo un límite de detección de 4,5 mBq/Kg, valor menor al propuesto como objetivo de 20 mBq/Kg.

Por otro lado, el límite de detección objetivo fijado en 20 mBq/L se midió experimentalmente por triplicado, obteniéndose sesgo máximo, $\%Er_{\text{máx}}$ de 7%, ver Tabla 4.11, una precisión evaluada como %DER de 11% y una incertidumbre máxima del 17% todas ellas menores de los objetivos propuestos. Se logró, por tanto, cumplir satisfactoriamente, e incluso se mejoró, el objetivo para el límite de detección y el valor indicado en el RD 314/2016.

Capítulo 5:

Conclusiones

5 Conclusiones

Este trabajo de fin de grado se ha basado en el desarrollo y validación del procedimiento de medida para el radionucleido Ra-228 en agua de consumo. Las principales conclusiones y resultados que se han extraído son los siguientes:

Se ha desarrollado el procedimiento normalizado de equipo, PNE, para el espectrómetro gamma de germanio hiperpuro, en él se describe su utilización, calibración y verificación. Este PNE se ha aplicado a lo largo de todo el Trabajo de Fin de Grado.

Se ha elaborado y validado el procedimiento normalizado de trabajo, PNT, para el Ra-228 y puede ser aplicado de forma inequívoca y reproducible por personal de laboratorio entrenado.

Anteriormente se han realizado ensayos preliminares para establecer determinadas condiciones experimentales, como el rendimiento, el tiempo máximo de conservación de la muestra, control de blancos, volumen de la muestra, o elección de indicador y base utilizada. 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 equipo, artículos científicos, ...). Los parámetros escogidos y sus valores han sido los siguientes:

- La selectividad del proceso fue evaluada a partir de diferentes referencias bibliográficas. En el apartado que trata la selectividad se nombran, se tienen en cuenta y se indica como eliminar las interferencias químicas y energéticas encontradas para así que el método fuera selectivo.
- La linealidad se evaluó a partir de los ensayos realizados con las muestras de control, a actividades conocidas crecientes, para la estimación del rendimiento de Ba-133 y Ac-228. Se obtuvieron en ambos casos rendimientos constantes en los rangos ensayados y concordantes con los objetivos. En cuanto a la sensibilidad se observó a partir de las eficiencias, así como por la probabilidad de emisión que el Ba-133 era más sensible que el Ra-228.
- La veracidad se estimó a partir de un control proveniente de la intercomparación de la IAEA del año 2019 y se obtuvo un sesgo en porcentaje $< 0,2\%$ en el analito de interés, Ra-228, solo llegando al 14% en el caso del Cs-134 y siendo menores o cercanos al 5% en el resto de los analitos incluidos en la muestra control de la IAEA.
- Se ha calculado la repetibilidad y reproducibilidad o precisión como %DER de los valores a través de ensayos con muestras de control replicadas preparadas a partir de un patrón de ICP de torio. Se ha obtenido un DER de 4,4% para la repetibilidad y un DER del 11% para la reproducibilidad cumpliéndose el objetivo de que sea $< 20\%$.
- Se han estimado los límites de decisión y detección a partir de las expresiones de la normativa. Se ha obtenido un Ldd de 2 mBq/Kg y un LdD 4 mBq/Kg, siendo este último valor inferior al objetivo propuesto de LdD < 20 mBq/L. Por otro lado se preparó una muestra de

control con el LdD propuesto y se midió por triplicado obteniéndose que la veracidad, la precisión y la incertidumbre son muy inferiores a los objetivos propuestos.

- 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 que se esperaban en las muestras. El límite inferior del rango de medida fue el límite de detección objetivo valor incluido en el RD 314/2016. El límite superior, fue la actividad máxima empleada en el trabajo que coincide con 2500 mBq/L.
- 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 20%.
- Se ha conseguido disminuir el tiempo de análisis reduciéndolo hasta tres días respecto al inicial que era de aproximadamente una semana.

Capítulo 6:

Bibliografía

6 Bibliografía

- Abbasi, A. (2018) *A review of the analytical methodology to determine Radium-226 and Radium-228 in drinking water. Radiochim. Acta* Vol. 106. 10: 819-829.
- Currie, L. (1968). Limits for Qualitative Detection and Quantitative Determination. *Analytical Chemistry Division, National Bureau of Standards*.
- Durecova, A., Durec, F., Auxtova, I., Adamek, P. (1999). *Determination of 226Ra and 228Ra in mineral and drinking waters using 3M's emporo Radium Rad disks. Czechoslovak Journal of Physics*, vol 49, S1:119-125.
- Eikenberg, J., Tricca, A., Vezzu, G., Bajo, S., Ruethi, M., & Surbeck, H. (2000). Determination of 228Ra, 226Ra and 224Ra in natural water via adsorption on MnO₂-coated discs. *Pual Scherrer Institute CH-5232 Villigen*, 110 - 128.
- Hsieh, Y.T., Henderson, G.M. (2011). *Precise measurement of Ra-228/Ra-226 ratios and Ra concentrations in seawater samples by multi-collector ICP mass spectrometry. J. Anal. At. Spectrom.*, 2011, 26, 13381346.
- ISO 13165-3. (2016). *Water quality. Radium-226: part 3. Test method using coprecipitation and gamma spectrometry*.
- Maxwell S.L., Culligan, B.K., Utsey, R.C., McAlister, D.R., Horwitz, E.P. (2013). *Rapid method for determination of 228Ra in water samples. J Radioanal Nucl Chem* (2013) 295:2181–2188 .
- 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* 309:1333–1340.
- Muñoz Escribano, Marina (2018). *Medidas de radiactividad en aguas. TFG*.
- National Nuclear Data Center. (2016). *Chart of Nuclides*. Obtenido de <http://www.nndc.bnl.gov/chart/>. Fecha de acceso: 10/07/2019
- Nelson, A.W., Eitheim, E.S., Knight, A.W., May, D., Mehrhoff, M.A., Shannon, R., Litman, R., Burnett, W.C., Forbes, T.Z., Schultz, M.K., (2015). *Understanding the Radioactive Ingrowth and Decay of Naturally Occurring Radioactive Materials in the Environment: An Analysis of Produced Fluids from the Marcellus Shale. Environmental Health Perspectives*, 123:389-696.
- Nelson, A.W., May, D., Knight, A.W., Eitheim, E.S., Mehrhoff, M., Shannon, R., Litman, R., Schultz, M.K. (2014). *Matrix Complications in the Determination of Radium Levels in Hydraulic Fracturing Flowback Water from Marcellus Shale Environ. Sci. Technol. Lett.* 1, 204–208.
- Ortiz, J., Serradell, V., Gallardo, S., Ballesteros, L., Zarza I., (2007). *Improvement of gamma radioactivity measurement in water by the evaporation method. Nuclear instrument and Methods in Physics Research A.* 580:702-704.
- Real Decreto 314/2016. (2016). *Criterios sanitarios de la calidad del agua de consumo humano*.
- SNE. (2010). *Diccionario nuclear: definición de umbral de decisión*. Sociedad Nuclear Española.

- Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater.* (1998). (20th ed.). American Public Health Association, American Water Works Association and the Water Environment Federation.
- UNE-EN ISO 5667-3. (2013). *Calidad del Agua. Muestreo: Parte 3. Conservación y manipulación de las muestras de agua.*
- UNE-EN ISO 10703. (2016) *Calidad del Agua. Determinación de la concentración de la actividad de radionúclidos. Metodo por espectrometría de rayos gamma de alta resolución.*
- UNE-EN ISO 73350-2. (2003). *Procedimiento para la determinación de radiactividad ambiental. Equipos de medida: Parte 2. Espectrometría gamma.*
- Young-Yong, J., Chang-Jong, K., Jong-Myoung, L., Hyuncheol, K., Kun Ho, C., (2016). *Validation of the quantification of natural radionuclides in raw materials and by-products using gamma-ray spectrometry. Accred Qual Assur 21:403–408.*