

Universidad de Huelva

Departamento de Física Aplicada



Desarrollo de procedimientos para la determinación de radioisótopos en muestras ambientales mediante técnicas de bajo recuento por centelleo líquido y radiación Cerenkov

**Memoria para optar al grado de doctor
presentada por:**

Fernando Mosqueda Peña

Fecha de lectura: 19 de junio de 2009

Bajo la dirección de los doctores:

**Federico Vaca Galán
María Villa Alfageme**

Huelva, 2010

ISBN: 978-84-92944-47-7

D.L.: H 251-2010



**Universidad
de Huelva**

Universidad de Huelva

Departamento de Física Aplicada

**DESARROLLO DE PROCEDIMIENTOS PARA LA
DETERMINACIÓN DE RADIOISÓTOPOS EN MUESTRAS
AMBIENTALES MEDIANTE TÉCNICAS DE BAJO
RECUENTO POR CENTELLEO LÍQUIDO Y RADIACIÓN
CERENKOV**

Trabajo realizado para optar al grado de **Doctor por la Universidad de Huelva** (programa de doctorado Ingeniería Ambiental), con la mención de **Doctorado Europeo** por:

Fernando Mosqueda Peña

Directores:

Dr. Federico Vaca Galán
Profesor Titular Universidad de Huelva
Física Aplicada

Dra. María Villa Alfageme
Centro de Investigación, Tecnología e Innovación
Universidad de Sevilla

Huelva, 2009

**CUANDO LA META ES IMPORTANTE
LOS OBSTÁCULOS SE VUELVEN PEQUEÑOS.**

Anónimo

A mis padres y hermana
con todo mi cariño.

AGRADECIMIENTOS

Por fin ha llegado el día en el que puedo agradecerle tanto a tanta gente. Los que me conocen saben que mi fuerte no es la redacción, y mucho menos la escritura adornada y/o poética. A pesar de ello, voy a intentar que todo aquel que haya aportado su granito de arena para que este largo proyecto viera la luz, se sienta reflejado en estos renglones. Si como consecuencia del lógico desgaste neuronal post-escritura de Tesis, olvidara inconscientemente a alguien, pido disculpas.

En primer lugar me gustaría resaltar que la realización de este trabajo ha sido posible gracias a la tutela, esfuerzo, paciencia, consejos, amistad, correcciones, y un largo etc., del Dr. Federico Vaca Galán y la Dr. María Villa Alfageme, mis directores de Tesis. Gracias Fede y gracias María por depositar vuestra confianza en mí; a vuestro lado y bajo vuestra tutela he aprendido casi todo lo que sé sobre radiación Cerenkov y Centelleo Líquido. Gracias también por animarme cuando pensé en abandonar (María, ese café en Reina Mercedes me ayudó muchísimo).

Por supuesto también quiero agradecer a mis padres (Caty y Fernando), hermana (Rocío) y abuelos (Anita y Domingo), su constante apoyo, confianza e interés mostrado durante todo este tiempo. A ellos se lo dedico.

Mención aparte y especial te mereces tú, María (*Mss. Radón*), porque aunque no te lo creas, tu apoyo, ánimos, consejos, traducciones y sobre todo, los momentos vividos contigo, han ayudado a que pudiera finalizar con fuerzas y entusiasmo este trabajo. Sé que sin tí este momento hubiera llegado mucho más tarde, y desde luego no lo hubiera culminado con tantas ganas e ilusión. Una parte de esta Tesis también es tuya.

Y qué decir de mis compañeros/amigos de las dos salas de becarios del Dpto. de Física Aplicada de la UHU..., algunos ya estaban allí cuando llegué, otros se han ido incorporando a lo largo de estos años, algunos continúan, otros se marcharon..., a todos ¡mil gracias! Gracias Paqui, Jacobo, Israel, Ángel, Esther, Carola, Paulina, Carlos, Juan Pedrito, Rafa (el geólogo) y Lourdes..., en mayor o menor medida, durante más o menos tiempo, todos habéis ayudado a que el camino fuera más fácil. Gracias Ramona, Manolo, Almudena, Dani, Rafa (*Polonio*), Rafa (*Josete*), Luís (*Wey*), Amparo, Pedro (*Garrafin*), Ana y Águeda..., habéis sido un apoyo fundamental, no sólo por vuestra ayuda en las cuestiones más o menos científicas, sino también por vuestro compañerismo y por los buenos ratos que hemos pasado en los desayunos y cafés-merienda. Ramona, a ti quería agradecerte expresamente el haberme ayudado con las traducciones siempre que te lo he pedido.

Hago extensible mi gratitud a todas y cada una de las personas integrantes del departamento de Física Aplicada de la UHU, secretaria incluida (Yolanda), y más concretamente a los miembros del grupo de investigación FRYMA (Física de las Radiaciones y Medio Ambiente): Juanlu, todos los "Enriques", AGR, etc, etc..., y muy especialmente a Padi (el hombre para todo), siempre ofreciendo su ayuda, y también a J.P., Bolívar (IP del Grupo) por, entre otras muchas cosas, su rigurosidad científica (muy útil durante cualquier labor investigadora) y por buscar financiación cuando mi beca terminó.

Por supuesto tengo mucho que agradecer a varias instituciones. En primer lugar a la Universidad de Huelva, gracias a su Plan Propio he disfrutado de cuatro años de beca y contrato..., en los tiempos que corren, un trabajo remunerado le hace a uno sentirse especial. En el CITIUS (Centro de Investigación, Tecnología e Innovación de la Universidad de Sevilla) he aprendido muchísimo bajo la tutela de María Villa (además gané una "jefa" y amiga). También quiero agradecerle a Guillermo Manjón (director del servicio de radioisótopos del CITIUS), el haber hecho posible mi estancia, y a Santi, Ana, Juan, Absi..., que me hicieran sentir como uno más.

También agradezco a José Luís Más (Pepe) y a Santiago Hurtado (Santi) que ejercieran de revisores del presente trabajo. Su gran visión científica ha posibilitado que incorporara en esta Memoria varias de sus interesantes sugerencias. Por otro lado, tanto a M^a José Madruga como a Elis Holm quiero agradecerles su rigurosa labor como revisores externos.

Quisiera mostrar mi gratitud al Departamento de Ciencias Ambientales de la Universidad de Lancaster (Reino Unido) por permitirme realizar una estancia de dos meses en sus instalaciones. Trabajar bajo la supervisión de la Doctora Jacqueline Pates fue una experiencia muy enriquecedora. Igualmente me gustaría agradecer al Instituto Tecnológico y Nuclear, ITN (Sacavém, Portugal), especialmente a Fernando Carvalho, que me diera la oportunidad de trabajar durante un mes en sus laboratorios. Además de lo mucho aprendido allí, estas dos estancias en centros extranjeros han posibilitado que con el presente trabajo opte a la mención de Doctorado Europeo. Por último, tanto a Neil Mullinger (Universidad de Lancaster), como a J.M., Oliveira (ITN) quisiera agradecerles el hecho de que se volcaran conmigo, haciendo que durante esos meses todo fuera más fácil.

Deseo agradecer también al Grupo de Geología Costera del Dpto. de Geología de la UHU, concretamente a Pepe Borrego, Irma y Mercedes, el trabajo realizado durante el muestreo de aguas (estuario de Huelva) llevado a cabo en el año 2007.

Para finalizar, no me puedo olvidar de mis amigos de siempre (Ricardo, Montes, Alejandro, Guillermo...), la vida fuera de la facultad y los momentos lúdicos en su compañía, mentalmente han sido muy saludables y han contribuido, en gran medida, a que el proceso investigador, en su conjunto, se hiciera más ameno.

ÍNDICE

DESARROLLO DE PROCEDIMIENTOS PARA LA DETERMINACIÓN DE
RADIOISÓTOPOS EN MUESTRAS AMBIENTALES MEDIANTE TÉCNICAS DE
BAJO RECuento POR CENTELLEO LÍQUIDO Y RADIACIÓN CERENKOV

Capítulo I: <u>INTRODUCCIÓN</u>	1
---------------------------------------	---

Capítulo II: ⁹⁰Sr, ²¹⁰Pb Y ²²⁶Ra: CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS, ORIGEN,
DISTRIBUCIÓN E INTERÉS

2.1.- Introducción	7
2.2.- Estroncio – 90 (⁹⁰Sr)	
2.2.1.- Características físico-químicas.....	9
2.2.2.- Origen y distribución del ⁹⁰ Sr.....	11
2.2.3.- Importancia e interés del ⁹⁰ Sr.....	13
2.3.- Plomo – 210 (²¹⁰Pb)	
2.3.1.- Características físico-químicas del Pb.....	15
2.3.2.- Origen y distribución del ²¹⁰ Pb.....	18
2.3.3.- Importancia e interés del ²¹⁰ Pb.....	20
2.4.- Radio – 226 (²²⁶Ra)	
2.4.1.- Características físico-químicas del Ra.....	24
2.4.2.- Origen y distribución del ²²⁶ Ra.....	25

2.4.3.- Importancia e interés del ^{226}Ra	28
---	----

Capítulo III: ESPECTRÓMETRO DE CENTELLEO LÍQUIDO TRI-CARB 3170 TR/SL

3.1.- Introducción.....	33
3.2.- Fundamentos del centelleo líquido y la radiación Cerenkov.....	34
3.2.1.- Centelleo líquido.....	35
3.2.1.1.- Producción y detección de luz en centelleo líquido.....	35
3.2.1.2.- Radiación alfa y beta. Mecanismo de conversión radioactividad – luz.....	37
3.2.2.- Radiación Cerenkov.....	42
3.2.3.- Fenómenos que interfieren en el recuento por centelleo líquido y radiación Cerenkov.....	44
3.2.3.1.- Extinción o atenuación de la señal luminosa (<i>Quenching</i>).....	44
3.2.3.2.- Procesos que incrementan el nivel de fondo.....	50
3.3.- Espectrómetro de centelleo líquido Tri-Carb 3170 TR/SL	
3.3.1.- Tri-Carb 3170 TR/SL. Descripción física.....	52
3.3.2.- Sistemas de reducción del fondo.....	54
3.3.2.1.- Blindaje pasivo.....	54
3.3.2.2.- Blindaje activo: <i>BGO</i> y Discriminador de Pulsos Electrónico (<i>TR-LSC</i>).....	55
3.3.3.- Circuito <i>PSD</i> . Separación Alfa Beta.....	57
3.3.4.- Programación de medidas.....	59
3.4.- Tri-Carb 3170 TR/SL vs Quantulus 1220.....	62
3.4.1.- Comparación cualitativa.....	63
3.4.2.- Comparación cuantitativa.....	65

Capítulo IV: DETERMINACIÓN DE ^{90}Sr POR RADIACIÓN CERENKOV

4.1.- Introducción.....	67
4.2.- Técnicas radiométricas de determinación de ^{90}Sr.....	69
4.3.- Metodología empleada en la determinación de ^{90}Sr.....	71

4.3.1.- Método radioquímico.....	72
4.3.2.- Factores que afectan a la medida de ^{90}Sr por radiación Cerenkov.....	76
4.3.2.1.- Naturaleza de los viales utilizados y volumen empleado.....	77
4.3.2.2.- Mínima actividad detectable y figura de mérito.....	78
4.4.- Corrección de la extinción por color.....	81
4.4.1.- Cálculo de la eficiencia de recuento para el ^{90}Y	82
4.4.2.- Preparación de los <i>standards-color</i>	84
4.4.3.- Elección de la ventana de medida "A".....	86
4.4.4.- Estudio sobre la elección de la ventana "B".....	87
4.4.5.- Cálculo de la actividad específica de una muestra.....	99
4.5.- Evaluación de la metodología empleada en la medida de ^{90}Sr.....	101
4.5.1.- Evaluación del proceso de extracción.....	102
4.5.2.- Comparación de resultados con evaluaciones previas.....	103
4.5.3.- Ejercicios de intercomparación.....	105

Capítulo V: DETERMINACIÓN DE ^{210}Pb POR RADIACIÓN CERENKOV

5.1.- Introducción.....	109
5.2.- Técnicas radiométricas de determinación de ^{210}Pb.....	111
5.3.- Factores que afectan a la medida de ^{210}Pb por Cerenkov.....	113
5.3.1.- Elección de la ventana de medida.....	114
5.3.1.1.- Ventana de medida: Tri-Carb 3170 TR/SL.....	115
5.3.1.2.- Ventana de medida: Quantulus 1220.....	118
5.3.1.3.- Cálculo de la actividad de ^{210}Pb en muestras ambientales.....	120
5.3.1.4.- Determinación de ^{210}Pb vía Cerenkov. Estudio comparativo <i>Tri-Carb 3170 vs Quantulus 1220</i>	121
5.4.- Metodología empleada en la determinación de ^{210}Pb.....	124
5.4.1.- Método radioquímico de precipitación con sulfatos.....	124
5.4.2.- Evaluación del rendimiento químico.....	128
5.4.2.1.- Rendimiento químico gravimétrico <i>vs</i> rendimiento químico radiométrico.....	128

5.4.2.2.- Rendimiento químico obtenido a través de la medida del plomo por <i>ICP-MS</i>	133
5.5.- Evaluación de la metodología empleada en la determinación de ^{210}Pb	136
5.5.1.- Descripción de las muestras empleadas.....	137
5.5.2.- Evaluación de la precipitación del ^{226}Ra y ^{210}Pb en forma de sulfatos.....	139
5.5.3.- Resultados ^{210}Pb : comparación con otras técnicas de medida.....	142
5.5.4.- Evaluación externa. Intercomparación.....	148
5.6.- Evolución de la concentración de ^{210}Pb en la Ría de Huelva	151

Capítulo VI: DETERMINACIÓN DE ^{226}Ra POR LSC MEDIANTE EL MÉTODO DE EXTRACCIÓN SOLVENTE DE ^{222}Rn

6.1.- Introducción	157
6.2.- Técnicas radiométricas de determinación de ^{226}Ra	159
6.3.- Metodología empleada en la determinación de ^{226}Ra en aguas	162
6.3.1.- Método de extracción de ^{222}Rn	163
6.3.2.- Calibración del detector. Separación Alfa/Beta.....	167
6.4.- Evaluación de la metodología desarrollada en la determinación de ^{226}Ra en aguas	174
6.4.1.- Descripción de las muestras empleadas.....	175
6.4.2.- Estudio del límite crítico.....	177
6.4.3.- Fondo, eficiencia total y mínima actividad detectable.....	180
6.4.4.- Comparación con otras técnicas.....	182
6.5.- Evolución de la concentración de ^{226}Ra en aguas del Estuario de Huelva	188

Capítulo VII: <u>DETERMINACIÓN DE ²²⁶Ra POR LSC MEDIANTE SEPARACIÓN SELECTIVA POR SULFATOS</u>	
7.1.- Introducción.....	193
7.2.- Metodología empleada en la determinación del ²²⁶Ra.....	194
7.2.1.- Método radioquímico de precipitación selectiva con sulfatos.....	195
7.2.2.- Calibración del detector. Separación Alfa/Beta.....	197
7.3.- Evaluación de la metodología desarrollada para la determinación de ²²⁶Ra.....	202
7.3.1.- Evaluación del rendimiento químico.....	203
7.3.1.1.- Rendimiento químico obtenido por espectrometría de masas (<i>ICP-MS</i>).....	204
7.3.1.2.- Rendimiento químico obtenido mediante la determinación de ¹³³ Ba por <i>LSC</i>	207
7.3.2.- Evaluación de la presencia de plomo en el precipitado de radio.....	210
7.4.- Resultados ²²⁶Ra: intercomparación con espectrometría gamma.....	213
7.4.1.- Evaluación de la metodología empleada en la determinación de ²²⁶ Ra por espectrometría gamma.....	214
7.4.2.- Resultados de la comparación ²²⁶ Ra a través de <i>LSC versus</i> espectrometría Gamma.....	216
Capítulo VIII: <u>RESUMEN Y CONCLUSIONES</u>.....	219
<u>SUMMARY AND CONCLUSIONS</u>	227
Capítulo IX: <u>REFERENCIAS</u>.....	235

SUMMARY

DEVELOPMENT OF PROCEDURES FOR THE DETERMINATION OF RADIOISOTOPES IN ENVIRONMENTAL SAMPLES THROUGH LLC TECHNIQUES BY LSC AND CERENKOV RADIATION

Nowadays, the use of liquid scintillation detectors (whether it is through liquid scintillation counting or Cerenkov radiation) has been an important advance in the detection of the radioactivity levels, both alpha and beta radioactivity, close to the background values. In this way, the recent acquisition by our research group (*Física de las Radiaciones y Medio Ambiente*) of a liquid scintillation detector model Tri-Carb 3170 TR/SL has been able to develop some new methodological lines, which are complementary to the previous lines that existed already in our group. This has come to be a notorious increase of our competitiveness within the field of natural radioactivity.

Following this line, the main goal of this work has been to optimize different radiometric methodologies for the determination of several natural and artificial radionuclides (^{90}Sr , ^{210}Pb y ^{226}Ra), alpha and beta emitters, whose determination in the different compartments

of the environment is justified to a large extent to their features as natural tracers and to their high radiotoxic potential.

In order to prove in which way this general purpose has been reached, this work has been organized in different chapters. Its content is summarized as follows:

In chapter II, it has been included the most important features of the radionuclides on which our research has been focused. Pointing out the characteristics that make these radionuclides remarkable and justifying their research: their interest from a radiotoxic point of view and mainly, their importance as radiotracers of a large number of natural processes.

In chapter III, it has been described the basis of the two processes on which the determination of the different radionuclides of the study has been made: liquid scintillation and Cerenkov radiation, where it has been briefly presented the most important and necessary information for the comprehension of this Thesis. Finally, also shortly, it has been explained how the two liquid scintillation spectrometers has to be handled in the radioactive determinations (Tri-Carb 3170 and Quantulus 1220). Moreover, we have included a comparative study (qualitative and quantitative) between both detector systems.

In chapter IV we have focused on the methodology developed for the use of Tri-Carb 3170 liquid scintillator spectrometer to the measurement of ^{90}Sr , via its descendant ^{90}Y , through Cerenkov radiation. In this sense, and because of the key role of the measurement conditions when doing a Cerenkov determination, they have been studied in detail: characteristics of the vials, volume in which the samples are dissolved, radioactive background, efficiency of counting, minimum detectable activity, etc. Special attention has been paid in our study to the problem of the color quenching in the sample. In fact, it is in this last feature that our contributions can be considered more original and innovative.

On the other hand, in chapter V we have described how the methodology has been developed for the determination of the concentration ^{210}Pb activity in environmental

samples. In this case, we have determined the concentration of ^{210}Pb through the emissions of its descendant ^{210}Bi , also through Cerenkov radiation. In order to achieve this, we have used a method based on the selective precipitation of sulphates. In this sense, one of the most important goals focused on the necessary evaluation of the process to obtain the chemical recovery, making an evaluation through different alternatives.

Chapters VI and VII explain the tasks we have carried out in order to fit our detector of liquid scintillation to the measure of ^{226}Ra in several natural matrixes using different measurement techniques. Therefore, chapter VI focuses on the methodology developed to the determination of ^{226}Ra in water, through its descendant ^{222}Rn , using a method known as method of extraction of toluene. This way, we have carried out two variants of the previous method: simple extraction and double extraction. Our final aim was to find out which one of both techniques is the most adequate for low level counting of ^{226}Ra . Furthermore, it is evaluated if using this technique it is possible to achieve the lowest detection limits.

On the other hand, in chapter VII we have described the determination of ^{226}Ra in sediments through a precipitation method with sulphates. The chemical recovery of the process was in principle calculated gravimetrically. However, in order to verify suitability of this chemical recovery, in our evaluation we have compared this process with two other alternative ones: determination of the chemical recovery through mass spectrometry, and using ^{133}Ba like internal tracer.

Finally, in order to apply to a real case the optimized methodologies, we have studied the evolution of the concentration levels, ^{210}Pb as well as ^{226}Ra , in sediments and waters of the estuary of Huelva. These results can be seen in chapters V, VI and VII.

CAPÍTULO I

INTRODUCCIÓN

Cada vez con más notoriedad se está viendo en la actualidad la necesidad de conocer, con un mayor grado de detalle, el funcionamiento de los diferentes compartimentos que conforman el Medio Ambiente (atmósfera, aguas marinas, aguas continentales, sedimentos, etc.), puesto que de su estudio puede extraerse valiosa información acerca de múltiples procesos naturales (movimiento de masas de agua, procesos de sedimentación, erosión, transporte atmosférico, etc.). En este sentido, los radionucleidos que de manera natural, o artificial, se encuentran presentes en la naturaleza, están jugando un papel muy importante, ya que su presencia o ausencia se encuentra íntimamente relacionada con los procesos anteriormente mencionados, y por tanto, a través de su estudio, pueden completarse los resultados obtenidos previamente por técnicas de análisis no radiométricas, siendo, en algunos casos, los únicos métodos posibles.

De esta manera, y a modo de ejemplo, puede indicarse que muchos de ellos pueden emplearse en la determinación de tasas de erosión de suelos, en la determinación de tiempos de residencia troposféricos de aerosoles, y en la datación de suelos, sedimentos y otros sistemas geológicos. Además, pueden emplearse también como trazadores, con el

objetivo de investigar distintos procesos de movilización de contaminantes, y en la evaluación del impacto radioecológico de diferentes actividades humanas potencialmente contaminantes. Esta gran variedad de aplicaciones, nos da una idea de la cantidad de líneas de investigación, existentes y potenciales, relacionadas con el uso aplicado de la radiactividad, lo que hace necesaria la puesta a punto de técnicas de medida específicas para cada aplicación, cada vez más eficientes y competitivas.

Sin embargo, uno de los problemas que podemos encontrarnos a la hora de determinar ciertos radionucleidos presentes en el Medio Ambiente, es precisamente que sus concentraciones se encuentran en niveles naturales, siendo, en ocasiones, extremadamente difícil discriminar entre éstas y el fondo ambiental. Lo que hace necesario utilizar técnicas dotadas de eficientes sistemas de reducción del fondo, combinadas adecuadamente con metodologías radioquímicas de concentración, separación y aislamiento de los radionucleidos de interés.

En la actualidad, la utilización de detectores de centelleo líquido (ya sea a través de recuento por centelleo líquido o por radiación Cerenkov) ha supuesto un avance importante en la detección de niveles de radioactividad, tanto alfa como beta, próximos a los valores de fondo ambiental. Así, la reciente adquisición, por nuestro grupo de investigación, de un detector de centelleo líquido modelo Tri-Carb 3170 TR/SL, ha posibilitado el desarrollo de nuevas líneas metodológicas, complementarias a las ya existentes en el grupo, lo que ha supuesto un aumento importante de nuestra competitividad dentro del campo de la radioactividad natural.

Siguiendo esta línea, el objetivo fundamental de esta memoria ha sido el de desarrollar y optimizar diferentes metodologías radiométricas para la determinación de diversos radionucleidos (^{90}Sr , ^{210}Pb y ^{226}Ra) naturales y artificiales, emisores alfa y beta, cuya determinación en los diferentes compartimentos del Medio Ambiente queda justificada, debido, en gran medida, a sus características como trazadores naturales, como ya se ha indicado, y también a su elevado potencial radiotóxico. De esta manera, y a fin de conseguir este objetivo general, la presente memoria se ha estructurado en diferentes capítulos, cuyo contenido se resume a continuación:

En el capítulo II se han incluido las características más importantes de los radionucleidos en los que hemos fijado nuestra atención. De esta manera, se han descrito las propiedades físico-químicas de cada uno de ellos y se ha analizado su origen y distribución, centrándonos en sus comportamientos en los distintos compartimentos naturales. Por último, se resaltan los aspectos que les caracterizan como radionucleidos de interés y que justifican su elección en esta Tesis: Su interés desde un punto de vista radiotóxico y, principalmente, su relevancia como trazadores de numerosos procesos naturales.

En el capítulo III se ha descrito el fundamento de los dos procesos en los que se ha basado la determinación de los diferentes radionucleidos objeto de nuestro estudio: centelleo líquido y radiación Cerenkov. De esta manera, se ha introducido y presentado, de manera reducida, aquella información que se ha considerado más relevante, aportando información útil para una mejor comprensión de los conceptos manejados en esta Tesis. Por último, y también de forma concisa, se ha descrito el funcionamiento de los dos espectrómetros de centelleo líquido, Tri-Carb 3170 TR/SL y Quantulus 1220, empleados en esta memoria para la consecución de los objetivos planteados, donde además se ha incluido un estudio comparativo (cualitativo y cuantitativo) entre ambos sistemas detectores.

El capítulo VI está centrado en la metodología desarrollada para la adecuación del detector de centelleo Tri-Carb 3170 a la medida del ^{90}Sr , a través de su descendiente el ^{90}Y , por radiación Cerenkov. Hasta la fecha, el empleo de este sistema detector para el recuento de ^{90}Sr a través del ^{90}Y , vía Cerenkov, es muy escaso o nulo, como así lo refleja la ausencia de bibliografía al respecto. En este trabajo, dado el importante papel que juegan las condiciones de medida a la hora de realizar una determinación Cerenkov, éstas han sido estudiadas minuciosamente (naturaleza de los viales utilizados, volumen en el que se disuelve la muestra, fondo radiactivo, eficiencia de recuento, mínima actividad detectable, etc.). Con especial atención se ha estudiado el problema de la atenuación de la radiación, o extinción por color, en el seno de la muestra, siendo este último aspecto donde las aportaciones de esta parte del trabajo pueden considerarse más originales y novedosas.

En el capítulo V, por otro lado, se describe la puesta a punto de la metodología desarrollada para la determinación de concentraciones de actividad de ^{210}Pb en muestras ambientales. La concentración de ^{210}Pb se determina a través de las emisiones de su

descendiente, ^{210}Bi , en equilibrio secular, también por radiación Cerenkov. El empleo del Tri-Carb 3170 en este tipo de determinaciones es, al igual que ocurre con la de ^{90}Sr por Cerenkov, muy escaso, lo que configura como novedoso el trabajo desarrollado.

Por otro lado, al tratarse de emisores beta, con el objeto de eliminar posibles interferencias, es necesario emplear un método radioquímico para su separación, aislamiento y posterior determinación. En este caso se ha empleado un método basado en la precipitación selectiva de sulfatos. En este sentido, uno de los objetivos más importantes ha estado centrado en la necesaria evaluación del proceso de obtención del rendimiento químico, evaluándose a través de diferentes alternativas, con el objeto de encontrar aquella que se adapte mejor a nuestras necesidades de medida.

Los capítulos VI y VII están dedicados a los trabajos desarrollados para adecuar nuestro detector de centelleo líquido a la medida de ^{226}Ra en diferentes matrices naturales y utilizando, para ello, diferentes técnicas de medida.

Así, el capítulo VI está centrado en la metodología desarrollada para la determinación de ^{226}Ra en aguas, a través de su descendiente, el ^{222}Rn , por un método conocido como de extracción con tolueno. De esta manera, han sido dos las variantes del método desarrolladas, extracción simple y extracción doble, con el objetivo final de dilucidar cuál de ellas es la más adecuada para el recuento de niveles de concentración de actividad de ^{226}Ra próximos a los valores de fondo (*low level counting*). Además, se ha evaluado si con esta técnica se pueden alcanzar los límites de detección más bajos.

En el capítulo VII, por otro lado, se describe la determinación de ^{226}Ra en sedimentos, mediante un método de precipitación con sulfatos. El rendimiento químico del procedimiento se realiza, en principio, por gravimetría y para verificar su idoneidad, se ha realizado una evaluación del mismo mediante su comparación con otros dos procedimientos alternativos: determinación del rendimiento químico por espectrometría de masas, y a través del empleo de ^{133}Ba como trazador interno.

Finalmente, con el objeto de aplicar a un caso real los métodos de determinación puestos a punto, se ha estudiado la evolución de los niveles de concentración, tanto de ^{226}Ra como de

^{210}Pb , en sedimentos y agua del estuario de Huelva (ríos Tinto y Odiel), reflejándose estos resultados tanto en el capítulo V como en el VI y VII.

Por último, en el capítulo VIII se han resumido las conclusiones más relevantes obtenidas durante la realización de los diversos estudios y trabajos que sustentan la presente Tesis Doctoral; y en el capítulo IX se han incluido las referencias bibliográficas empleadas en la redacción de esta memoria.

CAPÍTULO II

^{90}Sr , ^{210}Pb Y ^{226}Ra : CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS, ORIGEN, DISTRIBUCIÓN E INTERÉS

2.1.- INTRODUCCIÓN

El objetivo general del trabajo plasmado en esta memoria, es el de desarrollar y optimizar diferentes metodologías de medida basadas en el recuento por centelleo líquido y radiación Cerenkov, para la determinación de una serie de radionucleidos naturales y artificiales, emisores alfa y beta, cuya determinación en los diferentes compartimentos del Medio Ambiente, es hoy de gran importancia. En concreto, nos hemos centrado en el estudio del ^{90}Sr , ^{210}Pb y ^{226}Ra , incluyéndose en este capítulo las características más importantes de los mismos.

De este modo, en primer lugar se describirán las propiedades físico-químicas de cada elemento químico, donde, entre otras cosas, se detallará el esquema de desintegración radiactivo de cada isótopo estudiado. En segundo lugar, se analizará su origen y

distribución en el Medio Ambiente, centrándonos en sus comportamientos en los distintos compartimentos naturales. Y por último, se resaltarán los aspectos que les configuran como radionucleidos de interés, o lo que es lo mismo, su importancia desde un punto de vista radiotóxico y su relevancia como trazadores de numerosos procesos naturales.

De los tres radionucleidos objeto de nuestro estudio, tan solo la presencia del ^{90}Sr en el Medio Ambiente se debe únicamente a procesos antropogénicos, ya que procede fundamentalmente de los accidentes nucleares ocurridos a lo largo de la historia, de los vertidos procedentes de plantas de reprocesamiento de combustible nuclear (con máximos a mitad de los años 70) y de las pruebas nucleares atmosféricas realizadas en las décadas de los años 50 y 60. Hoy día, su permanencia en el Medio Ambiente se debe a su periodo de semidesintegración (28.6 años), lo que permite que se sigan encontrando concentraciones medibles de este radionucleido en suelos de todo el Planeta (Bossey et al., 2007). Por otra parte, tanto el ^{226}Ra como el ^{210}Pb , tienen un origen natural, ya que proceden de la serie radiactiva natural del ^{238}U , lo que implica que estos radionucleidos se encuentran presentes en la biosfera desde la formación de la Tierra.

No obstante, tal y como se verá cuando se describan con mayor profundidad en los siguientes apartados, la concentración tanto de ^{226}Ra como de ^{210}Pb en determinados compartimentos del Medio Ambiente, puede aumentar como consecuencia de la actividad humana (Bolívar et al., 2002; Daish et al., 2005; Villa et al., 2005). En este sentido, un papel importante lo juegan las industrias NORM o TENORM (*Technically Enhanced Naturally Occurring Radioactive Materials*). Se trata de industrias no nucleares, pero que a través de su actividad, almacenan, manipulan o generan materiales o residuos que, a pesar de no considerarse habitualmente como radiactivos, contienen radionucleidos naturales (sobre todo de la serie del ^{238}U : ^{210}Pb y ^{226}Ra incluidos) que podrían provocar un incremento significativo de la exposición de los trabajadores y, en su caso, de los miembros del público (CSN-C-SRA-07-204).

Estos tres radionucleidos tienen en común que poseen un largo, o relativamente largo periodo de semidesintegración (1602 años para el ^{226}Ra , 22.3 años para el ^{210}Pb y 28.6 años para el ^{90}Sr), lo que les asegura su presencia en la biosfera durante un tiempo prolongado. Además, debido a su posición en la tabla periódica de los elementos, químicamente se

comportan de manera muy similar al calcio (Cline y Rickard, 1972; Whicker y Shultz., 1982; Jia et al., 2005), lo que les permite introducirse, asociado a éste, en la cadena alimentaria, incorporándose al tejido óseo, donde pueden provocar daños debido a la energía de sus emisiones, y también a las de algunos de sus descendientes (^{90}Y para el caso del ^{90}Sr , ^{210}Bi para el caso del ^{210}Pb). Estas dos características en común que poseen tanto el ^{226}Ra , ^{210}Pb , como el ^{90}Sr , junto con las numerosas aplicaciones medioambientales derivadas de su estudio (como veremos en detalle más adelante cuando se estudien por separado), les hacen importantes desde el punto de vista de la protección radiológica y radioecológica, y como trazadores de numerosos procesos naturales, derivándose la necesidad de desarrollar u optimizar técnicas de medida precisas, sencillas y menos costosas (Kim et al., 2001; Villa et al., 2005, 2008; Karamanis et al., 2006; Fajardo et al., 2007; Mosqueda et al., 2008 y 2009).

A continuación se presentan, de una manera más detallada y por separado, cada uno de los tres radionucleidos que han sido objeto de estudio en la presente Tesis Doctoral.

2.2.- ESTRONCIO – 90 (^{90}Sr)

2.2.1.- CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS

El estroncio, Sr, es un elemento químico perteneciente al grupo denominado alcalino-térreos, o grupo segundo de la tabla periódica de los elementos ($Z = 38$ uma; $A = 87.62$ uma y punto de fusión = $769\text{ }^{\circ}\text{C}$). Dentro del grupo ocupa un lugar intermedio entre el calcio y el bario. Actúa siempre con valencia +2, presentando un comportamiento químico muy semejante al del calcio.

En cuanto a los compuestos estables que puede formar, destacamos el nitrato de estroncio, $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, el cual precipita en medio ácido, y el carbonato de estroncio, SrCO_3 , que precipita en medio básico. Ambos son solubles en agua caliente sin serlo en medio nítrico concentrado, mientras que el correspondiente compuesto de calcio sí es bastante soluble en este ácido, lo cual puede ser empleado para separarlos (Bojanowski y Knapinska, 1990).

La mayoría de los isótopos radiactivos identificados de este elemento presentan un período de semidesintegración muy pequeño: 10 horas o menos, por lo que no son de gran interés desde el punto de vista medioambiental. Tan sólo el ^{90}Sr y el ^{89}Sr (en menor medida) presentan un período lo suficientemente largo como para que su presencia en el Medio Ambiente sea relevante. Tanto el ^{90}Sr como el ^{89}Sr son dos radionucleidos (emisores β puros) de origen artificial, productos de fisión del ^{235}U o del ^{239}Pu y que se generan con rendimientos relativamente altos. Mientras que el ^{90}Sr asegura su presencia en la biosfera durante mucho tiempo, debido su largo período de semidesintegración ($T_{1/2} = 28.6$ a.), el ^{89}Sr , al presentar un $T_{1/2} = 50.55$ d, sólo estará presente cuando en el Medio Ambiente se hayan introducido recientemente productos de fisión (Harvey et al., 1989).

En este trabajo nos hemos centrado en el ^{90}Sr . Como se ha comentado, es un emisor β puro con un período de semidesintegración de 28.6 años (Kocher, 1981) y una energía beta máxima de 0.546 MeV. Se genera y desintegra por emisión β , formando parte de la cadena de desintegración que puede verse en la *figura 2.1*. Su descendiente el ^{90}Y , también es un emisor β puro con período de semidesintegración de 64.1 horas y una energía máxima de 2.284 MeV.

$T_{1/2}$	33 s	27 min	28.6 a	64.1 h.
	$^{90}\text{Kr} \rightarrow$	$^{90}\text{Rb} \rightarrow$	$^{90}\text{Sr} \rightarrow$	$^{90}\text{Y} \rightarrow$
				$^{90}\text{Zr}_{\text{ESTABLE}}$
$E_{\beta\text{máx}}$		0.546 MeV	2.284 MeV	

Figura 2.1: Cadena de desintegración radioactiva a la que pertenece el ^{90}Sr .

En el Medio Ambiente, como consecuencia de sus respectivos periodos de semidesintegración, el ^{90}Sr y el ^{90}Y se encuentran normalmente en equilibrio secular, aunque no siempre. Por ejemplo, en sistemas de agua dulce como lagos, debido a la solubilidad del ^{90}Sr y a la afinidad del ^{90}Y por las partículas (en terminología inglesa *particle-reactive*) puede ocurrir que exista un desequilibrio entre ambos radionucleidos (Orlandini et al., 2003). Sin embargo, basta con esperar 14 – 20 días desde la recogida de la muestra para que ambos se encuentren en equilibrio secular y, como veremos, pueda determinarse la concentración de ^{90}Sr mediante la medida de las concentraciones de su descendiente, el ^{90}Y .

A continuación se describe, tanto el origen artificial de este radionucleido, como su distribución en los diferentes compartimentos que conforman el Medio Ambiente.

2.2.2.- ORIGEN Y DISTRIBUCIÓN DEL ^{90}Sr

La presencia del ^{90}Sr en el Medio Ambiente, al tratarse de un radionucleido de origen artificial, tan sólo es debida a fenómenos provocados por el ser humano. Partiendo de esta base, las tres causas fundamentales por las que este radionucleido está presente en el medio son: los accidentes nucleares (Bunzl et al., 1992; Sandalls et al., 1993), los vertidos de plantas de reprocesamiento de combustible nuclear (Aarkrog, 2003), y las pruebas nucleares atmosféricas realizadas durante los años 1950 – 1964, cuyos efectos afectan hoy día a toda la superficie del Planeta, aunque en mayor medida al hemisferio Norte (Martel, 1959; Sherril et al., 1975; Sarmiento y Gwin, 1986).

Cuando se realiza una prueba nuclear atmosférica, parte de los residuos radiactivos caen en los alrededores del lugar donde ha ocurrido la explosión; sin embargo y debido al calor generado por la explosión, una parte importante sube hacia capas más elevadas de la atmósfera. Cuanta mayor potencia tenga la explosión nuclear, mayor cantidad de productos radiactivos alcanzarán la estratosfera. Una vez allí, con un período de residencia mayor de un año, (Fabián et al., 1968; Aarkrog, 1988; García-León et al., 1993), la mayoría de los productos radiactivos se redistribuirán por la totalidad del hemisferio del planeta donde fue realizada la prueba o *test* nuclear, mientras que una menor parte lo hará por el otro hemisferio. Este tiempo de residencia en la estratosfera (más de un año) es suficientemente largo como para que el ^{90}Y alcance el equilibrio secular con el ^{90}Sr . El fenómeno mediante el cual los radionucleidos migran desde las diferentes capas de la atmósfera y alcanzan la superficie de la Tierra, se denomina deposición radiactiva, o *fallout* en terminología inglesa.

Otra de las principales causas que ha posibilitado la presencia de ^{90}Sr en el Medio Ambiente, aunque en menor medida, han sido los accidentes nucleares. A lo largo de la historia han tenido lugar varios de ellos, algunos con mayores repercusiones que otros. Se puede destacar el sucedido en Kyshtym (Rusia) en 1957, ocasionado por una explosión

debida a un fallo en el sistema de refrigeración de un tanque de almacenamiento de residuos (en forma de nitratos) con un alto nivel de radiactividad, donde el radionucleido que en mayor proporción se emitió fue el ^{90}Sr , con cantidades que varían según los autores de: entre 10^{15} y $30 \cdot 10^{15}$ Bq (Trabalka et al., 1980); $2 \cdot 10^{15}$ Bq (Aarkrog et al., 1992); y $20 \cdot 10^{15}$ Bq (Semenov et al., 1996; Kryshev et al., 1997).

Otro de los accidentes más significativos fue el ocurrido en Chernobyl (Ucrania), en 1986, durante una prueba en la que se simulaba un corte de suministro eléctrico, donde un aumento súbito de potencia en el reactor 4 de la central nuclear de Chernobyl, produjo el sobrecalentamiento del núcleo del reactor nuclear, lo que terminó provocando la explosión del hidrógeno acumulado en su interior. Desde el punto de vista radioecológico puede considerarse como el accidente más grave ocurrido hasta la fecha, donde fueron emitidos 10^{18} Bq de material radiactivo, contribuyendo el ^{90}Sr con $0.8 \cdot 10^{16}$ Bq (IAEA, 1986).

Por último, las plantas de reprocesamiento de combustible nuclear, donde se separa cualquier elemento utilizable (uranio y plutonio generalmente) de productos de fisión y otros materiales existentes en el combustible nuclear gastado en los reactores nucleares, también son considerados como una de las fuentes más importantes que explican la presencia de este radionucleido en el Medio Ambiente. En este sentido y a modo de ejemplo, puede hablarse de las plantas de reprocesamiento de *Sellafield* (Reino Unido) y *Cap de La Hague* (Francia) como dos de las más importantes en cuanto a liberaciones de ^{90}Sr al Medio Ambiente, estando documentados vertidos radiactivos de ^{90}Sr al medio marino con concentraciones acumuladas de 5528 TBq (Sellafield) y 1106 TBq (Cap de la Hague) desde 1970 hasta 1998 (Aarkrog, 2003).

En cuanto a la distribución de este radionucleido, una vez en la atmósfera, ésta se puede llevar a cabo por tres caminos diferentes:

- Precipitación gravitatoria (partículas de mayor tamaño).
- Deposición seca (partículas más pequeñas, debido a turbulencias atmosféricas).
- Arrastre de aerosoles radioactivos (como consecuencia de las lluvias). Esta es la vía de deposición radiactiva más importante (Martell, 1959; Welford y Collins, 1960; Bowen y Roether, 1973; Menzel, 1974).

Una vez depositado sobre la superficie de la Tierra, el ^{90}Sr se comporta de manera similar a otros muchos elementos químicos en suelos y aguas (Menzel, 1974). La distribución del ^{90}Sr en el suelo depende fundamentalmente de las propiedades de los suelos y de la forma en la que éste se deposita: en general, la forma química inicial del ^{90}Sr en la atmósfera es SrO , que finalmente por reacción con el vapor de agua y el CO_2 de la misma, acaba depositándose en forma de Sr_2CO_3 (Martell, 1959). Además, los organismos vivos presentes en el mismo, la cobertura vegetal, las condiciones meteorológicas y las propiedades del suelo (contenido en materia orgánica, textura, pH, mineralogía, capacidad de intercambio, etc.) controlan indirectamente la distribución vertical y horizontal del ^{90}Sr en el mismo, aunque por lo general, la mayor parte del ^{90}Sr , en todos los tipos de suelos, se encuentra en las capas horizontales superiores (Walton, 1963; Cline y Rickard, 1972; Bergeijk et al., 1992).

2.2.3.- IMPORTANCIA E INTERÉS DEL ^{90}Sr .

Como ya se ha indicado, se trata de un radionucleido de origen artificial generado por fisión o activación neutrónica y liberado generalmente en explosiones o accidentes nucleares. Su interés radioecológico radica en:

- a) Su relativamente largo período de semidesintegración ($T_{1/2} = 28.6$ años), lo que asegura su presencia en la biosfera durante largo tiempo (Bossey et al., 2007).
- b) Se genera con un relativamente alto rendimiento de fisión. En el caso de irradiación de neutrones lentos sobre ^{235}U se genera ^{90}Sr con un rendimiento del 5.8% (Sherrill et al., 1975).
- c) Gran solubilidad en la mayoría de las partículas procedentes de los residuos nucleares.
- d) Similitud química $\text{Sr}^{+2} - \text{Ca}^{+2}$, y su disponibilidad para introducirse, asociado a este ión, en la cadena alimentaria.

Por otro lado, el ^{90}Sr es soluble en agua al 100% (Martel, 1959; Welford y Collins, 1960), lo que posibilita una fácil incorporación del radionucleido en los diferentes componentes biológicos de los ecosistemas.

En muchos suelos, el ^{90}Sr no forma productos de reacción fijos o insolubles (Askbrant et al., 1996), sino que se encuentra disponible para ser absorbido por las raíces de las plantas y para emigrar a través del suelo (Sandalls et al., 1993). Por lo que, en el proceso de absorción de nutrientes del suelo por parte de las raíces de las plantas, el ^{90}Sr pasa a la cadena trófica, y en última instancia, pasa a formar parte de la dieta humana a través de una compleja serie de rutas en asociación con el calcio (Squire y Middleton, 1966; Cline y Rickard, 1972).

El radioestroncio no sólo se introduce en el organismo del ser humano a través de los vegetales empleados en su alimentación, sino a través de cualquier otro alimento, como pueden ser la carne y la leche procedente de ganado que previamente ha ingerido vegetales enriquecidos en ^{90}Sr , contribuyendo, de esta manera, a su dosis interna. Estos alimentos constituyen, de esta forma, la vía principal a través de la cual el ^{90}Sr es introducido en la dieta humana. Una vez en el organismo, este radionucleido acompaña al calcio fijándose en los materiales del esqueleto humano, permaneciendo largo tiempo. Bjørnstad et al. (1992), estima que el período de semieliminación biológico del ^{90}Sr es aproximadamente de 50 años.

El ^{90}Sr no es sólo peligroso por su tendencia a fijarse en los huesos, sino también por la alta energía de las emisiones β de su descendiente el ^{90}Y (Cadieux et al., 1996). Por todos los factores mencionados, el ^{90}Sr es considerado como una de las más persistentes fuentes de radiación artificial para el ser humano (Martel, 1959; Welford y Collins, 1960; Lowe, 1978; Harvey et al., 1989; Miller et al., 1990; Bjørnstad et al., 1992; Schönhofer et al., 1994; Álvarez et al., 1995), por lo que su estudio, determinación, análisis y control en el Medio Ambiente están totalmente justificados.

Por otro lado, la determinación de ^{90}Sr en muestras ambientales puede resultar de utilidad y es necesaria, entre otros, por los siguientes motivos (Bossey et al., 2007): (1) Para establecer el "estatus quo" de la contaminación ambiental. (2) Debido a que puede ser usado como trazador geoquímico de ciertos agentes contaminantes (químicamente similares), pudiendo evaluarse de esta forma su comportamiento en el Medio Ambiente; y (3) debido a que su determinación ofrece importante información sobre el funcionamiento del transporte ambiental, dispersión y mecanismos de especiación, que pueden ayudarnos a entender cómo funcionan los ecosistemas de una manera conjunta.

Por ejemplo, el ^{90}Sr puede ser utilizado para trazar diversos procesos ambientales y/o industriales en los que pueda marcar el comportamiento del calcio, como el proceso industrial de producción de pasta de celulosa, o la absorción de nutrientes por determinadas especies en suelos empobrecidos en calcio (Vaca, 1998). Así mismo, debido a que el ^{90}Sr es amplia y fácilmente medible en sistemas de agua dulce (como resultado del *fallout* proveniente de las pruebas nucleares), el desequilibrio $^{90}\text{Sr} - ^{90}\text{Y}$ es una herramienta válida para examinar la dinámica de partículas en aguas superficiales (Orlandini et al., 2003), pese a no estar su estudio muy extendido. En este sentido, está demostrado que el uso del desequilibrio entre ambos radionucleidos para estimar, tanto las tasas de eliminación de partículas, como la velocidad de deposición de éstas en el seno de determinados sistemas de agua dulce como lagos y ríos, es totalmente válido (Orlandini et al., 2003). De hecho, supone una clara ventaja con respecto a la utilización tradicional del desequilibrio $^{238}\text{U} - ^{234}\text{Th}$ para estudiar estos fenómenos en agua dulce, ya que debido a las bajas concentraciones de uranio en estos sistemas (< 0.02 dpm/L), el estudio de este desequilibrio muchas veces no es factible.

2.3.- PLOMO – 210 (^{210}Pb)

2.3.1.- CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS DEL Pb

El plomo, Pb, es un elemento químico que pertenece al grupo IV de la tabla periódica, con un número atómico de 82 uma, un número másico de 207.19 uma, y un punto de fusión de 327.4 °C. Se trata de un metal pesado de color azulado, que al empañarse adquiere un color gris mate. Se encuentra ampliamente distribuido por todo el Planeta en forma de galena (sulfuro de plomo), ocupando el lugar número 36 en abundancia entre los elementos de la corteza terrestre. Actúa normalmente con valencia 2, aunque también puede actuar con valencia 4 para formar, sobre todo, compuestos orgánicos que suelen ser bastante estables. Es relativamente resistente al ataque de los ácidos sulfúrico y clorhídrico, pero, sin embargo, se disuelve con ácido nítrico formando nitrato de plomo soluble.

Existen 13 isótopos de plomo, ocho de los cuales son de origen natural: cuatro estables y cuatro radiactivos. Tres de los isótopos estables, ^{206}Pb , ^{207}Pb y ^{208}Pb son, respectivamente, los

productos finales de las series de desintegración radiactiva del uranio, actinio y torio. El cuarto isótopo estable, ^{204}Pb , no tiene precursores radiactivos naturales. Por otro lado, los isótopos radiactivos de origen natural son, el ^{210}Pb , ^{211}Pb , ^{212}Pb y ^{214}Pb , todos ellos emisores beta generados por la desintegración de isótopos de radón.

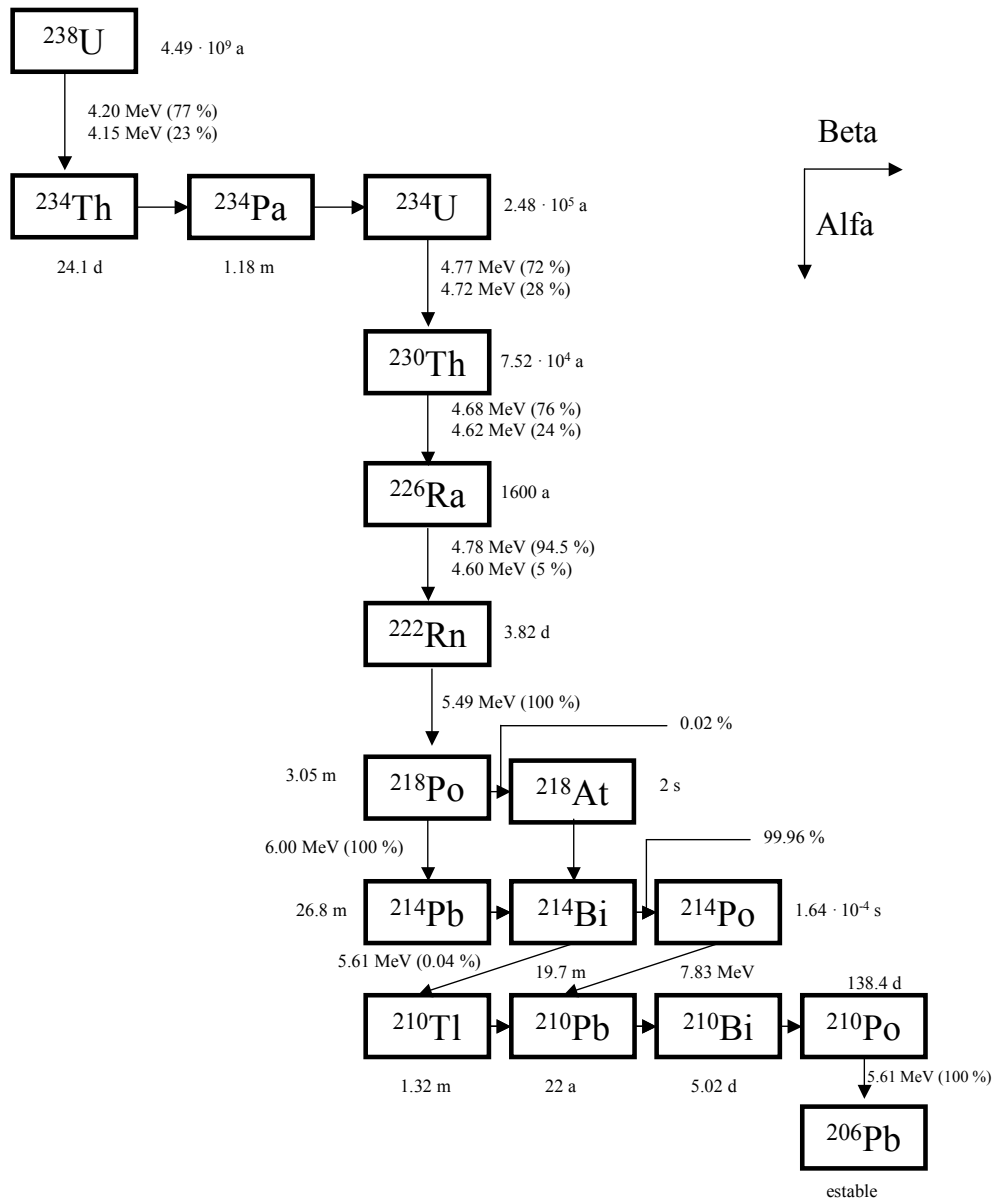


Figura 2.2: Esquema de desintegración del ^{238}U , al que pertenece el ^{210}Pb (y el ^{226}Ra).

De todos los radioisótopos de plomo, el ^{210}Pb es el más estudiado debido a su ubicuidad en la naturaleza y a su período de desintegración (22.3 años). Al igual que el resto de isótopos de plomo, estables o radiactivos, no es considerado esencial biológicamente, pero se comporta de manera fisiológicamente similar a los alcalinotérreos y es incorporado en el material biológico (Whicker y Shultz., 1982). Una vez que el ^{210}Pb es absorbido por el cuerpo humano, se concentra en el tejido óseo y su eliminación es muy lenta (Gogrew et al., 1996). Debido a esto, la determinación de ^{210}Pb es de gran interés en radiotoxicología. Pero además, como se verá con más detalle en el apartado 2.2.3, las numerosas aplicaciones del ^{210}Pb , sobre todo como radiotrazador de numerosos procesos ambientales, le configuran como un radionucleido interesante a determinar.

El ^{210}Pb pertenece a la serie radiactiva del ^{238}U (figura 2.2), dentro de la cual se encuentra también el ^{226}Ra (período de semidesintegración de 1602 años). Como consecuencia de la desintegración del ^{226}Ra , se genera ^{222}Rn , que se desintegra originando ^{210}Pb a través de una serie de radionucleidos de periodos muy cortos. El ^{210}Pb , como se muestra en la figura 2.3, es un emisor beta que se desintegra por dos caminos, cuyas energías de emisión máxima son relativamente bajas, 63 keV (en el 19.8% de los casos) y 16.5 keV (80.2%), emitiendo, además, dos fotones gamma de 46.5 keV y 10.8 keV, con una probabilidad de emisión del 4% y 24 % respectivamente.

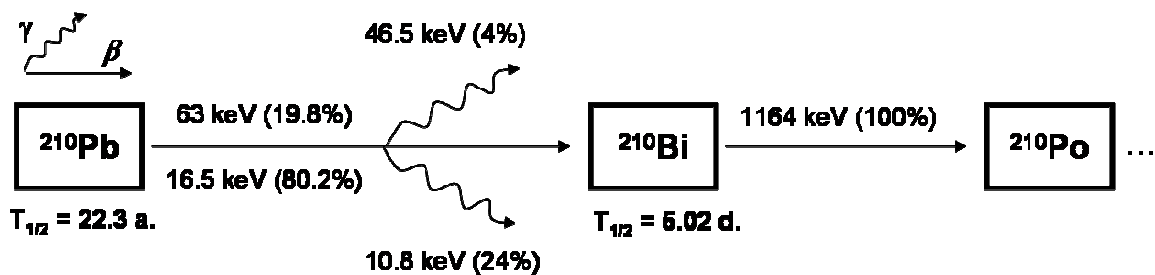


Figura 2.3: Esquema de desintegración del ^{210}Pb .

El descendiente del ^{210}Pb es el ^{210}Bi , emisor beta también, aunque con unas emisiones más energéticas ($E_{\beta\text{máx}} = 1.16 \text{ MeV}$) y con un periodo mucho menor (5.02 días). Debido a esta diferencia en los periodos, ambos radionucleidos alcanzan el equilibrio secular en aproximadamente un mes, y por tanto, el ^{210}Pb puede ser determinado a través de las emisiones de su descendiente, el ^{210}Bi (Peck y Smith, 2000; Hurtado et al., 2003).

2.3.2.- ORIGEN Y DISTRIBUCIÓN DEL ^{210}Pb

El ^{210}Pb es un radionucleido de origen natural que, como ya hemos visto, pertenece a la serie radiactiva del ^{238}U . Sin embargo, también puede tener una componente antropogénica importante (Daish et al., 2005). Así, por ejemplo, puede ser liberado en procesos industriales como la aglomeración de menas en las acerías, la quema de carbón en las centrales eléctricas, etc. En este sentido, se han llegado a documentar más de 2500 Bq/kg de ^{210}Pb en determinados residuos generados, por ejemplo, en la producción de pasta de celulosa (Fisher y Easty, 2003).

La producción o uso de fertilizantes agrícolas también se constituye como una importante fuente antropogénica de liberación de ^{210}Pb (y también de ^{226}Ra) en el Medio Ambiente (Carvalho, 1995; Martínez-Aguirre y García-León, 1996 y 1997; Bolívar et al., 2002; San Miguel et al., 2004; Mas et al., 2006a). En este último sentido, está bien establecido el hecho de que las rocas fosfatadas contienen, generalmente, elevadas concentraciones de radionucleidos naturales (^{238}U y sus descendientes, entre ellos el ^{210}Pb) (Bolívar et al., 1995; Martínez-Aguirre y García-León, 1996 y 1997; San Miguel et al., 2003 y 2004). Estas rocas son la materia prima para la producción de la mayoría de los productos fosfatados del mercado y la principal fuente de fósforo para fertilizantes. Así, el uso extendido y continuado de fertilizantes fosfatados, puede conducir a un incremento sustancial en los niveles de radiación de fondo (Bolívar et al., 1996 y 2002; Ekdal et al., 2006).

A la hora de describir cuál es la distribución o ciclo del ^{210}Pb en el Medio Ambiente, se debe hacer hincapié en que éste se genera tras la aparición del ^{222}Rn (ver *figura 2.2*), gas noble de reactividad química prácticamente nula, que después de su formación en la litosfera, difunde en gran parte hacia la atmósfera, donde puede alcanzar la troposfera superior (Hameed et al., 1997). El ^{222}Rn se desintegra generando ^{210}Pb a través de una serie de radionucleidos de periodos muy cortos, lo que permite a este último unirse rápidamente a aerosoles presentes en la atmósfera y ser depositado, posteriormente, en la superficie de la Tierra por procesos de renovación de la atmósfera (Israel, 1951; Schell, 1977; Papastefanou, 2006). Debido a esto, los tiempos de residencia del plomo en la misma son del orden de semanas (San Miguel, 2001). Así, por ejemplo, en áreas costeras, los tiempos de residencia en la atmósfera se encuentran en torno a 7-15 días (Masqué et al., 2002).

Como regla general, el flujo de ^{210}Pb proveniente de aerosoles, suele ser mayor en verano que en invierno. Esto es debido a que en verano las temperaturas son más elevadas, lo que favorece una mayor exhalación de radón; mientras que en invierno, además de calentar menos el sol, los suelos suelen estar encharcados o helados, y por consiguiente, la emanación de radón es menor. Este hecho provoca la acumulación de ^{210}Pb en la troposfera superior y estratosfera inferior en verano. Durante los meses húmedos, el ^{210}Pb acumulado desciende desde las capas de lavado de la troposfera y es depositado a través de la precipitación, lo que implica un incremento de los niveles de ^{210}Pb en el agua (Hameed et al., 1997), aunque a veces esta regla puede no cumplirse (Daish, et al., 2005).

El ^{210}Pb procedente de los aerosoles, finalmente, mediante fenómenos de precipitación seca o húmeda, se depositará en la corteza terrestre. Así, en un sedimento, además del denominado ^{210}Pb en equilibrio con el ^{226}Ra presente en el suelo, denominado en inglés *supported* (^{210}Pb intrínseco al sedimento, cuyo origen se encuentra en sus progenitores contenidos en el sedimento), también estará el ^{210}Pb procedente de la desintegración del ^{222}Rn en la atmósfera (denominado en inglés *unsupported*) (San Miguel, 2001). De tal manera, que se puede afirmar que el principal camino medioambiental del ^{210}Pb es la deposición aérea, estando documentados 10^{11} átomos/m²-año (Whicker y Shultz., 1982). Una vez en el suelo, la concentración de éste va a depender, de una manera directamente proporcional y en gran medida, del contenido en arcilla y materia orgánica de los mismos (Aslani et al, 2005; Narayana et al., 2006).

De una manera lógica, podría pensarse que la incorporación del ^{210}Pb en los vegetales, se produce principalmente a través de las raíces, sin embargo, hace ya más de una década, Pietrzak-Flis y Skoweonska-Smolak (1995) concluyeron que la deposición húmeda es la principal vía mediante la cual se produce la incorporación de ^{210}Pb por las partes aéreas de las plantas, y que la transferencia por el sistema de raíces es relativamente pequeña. Otros trabajos, sin embargo, demuestran que, para determinados vegetales, la concentración de ^{210}Pb aumenta considerablemente en función de la concentración de ^{210}Pb en el suelo (Bunzl y Trautmannsheimer, 1999), mientras que lo que cabría esperarse es que, si la contribución de la interceptación de las partes aéreas en la concentración de ^{210}Pb es tan elevada, la actividad de ^{210}Pb de cualquier vegetal debería ser bastante similar, independientemente de la concentración de ^{210}Pb en el suelo.

Al igual que en los suelos, el ^{210}Pb de las aguas superficiales proviene de la deposición atmosférica, pero también de la desintegración in situ del ^{226}Ra . En aguas poco profundas, esta última contribución es casi insignificante comparada con el flujo atmosférico, pero es mayor en mar abierto (Masqué et al., 2002). Sin embargo, debido a la alta afinidad del ^{210}Pb por las partículas, éste es rápidamente eliminado de la fase acuosa (Bruland et al., 1974; Schell, 1977; Chung y Finkel, 1987). El ^{210}Pb puede asociarse al material particulado mediante adsorción, precipitación por floculación de coloides, o por la captura de organismos marinos. En este último caso, el patrón general es que el ^{210}Pb se va a acumular en mayor grado en conchas y huesos que en tejidos blandos y músculo, de ahí que al ^{210}Pb se le denomine como “bone seeker”, debido sobre todo a su capacidad para reemplazar el calcio (Hameed et al., 1997), característica que, como veremos en el siguiente apartado, le configura como un radionucleido importante desde el punto de vista radioecológico.

2.3.3.- IMPORTANCIA E INTERÉS DEL ^{210}Pb

Debido a su relativamente largo periodo de semidesintegración ($T_{1/2} = 22.3$ años), el ^{210}Pb es uno de los descendientes del ^{226}Ra de mayor radiotoxicidad, ya que, además, una vez incorporado en el cuerpo humano tiende a asociarse al tejido óseo y dientes, pudiendo permanecer en el cuerpo humano durante años. En el caso concreto de bivalvos, por ejemplo, están documentados periodos de semieliminación biológica de 2.5 meses (Boisson et al., 1998).

La concentración y distribución del ^{210}Pb ha sido estudiada extensamente en la biosfera, y de manera más particular en el entorno humano (Osborne, 1963; Beasley y Palmer, 1966; Schell et al., 1973; Nevissi y Schell, 1980; Samavat, 2005). Los estudios sobre el ^{210}Pb , son especialmente importantes debido a que las propiedades metabólicas de este radionucleido controlan las cantidades de sus descendientes, ^{210}Bi y ^{210}Po en el hombre y animales (Holtzman, 1963 y 1966). Así, debido a que el ^{210}Pb es moderadamente soluble y fuertemente retenido en el cuerpo, se han podido medir concentraciones corporales en diversas especies animales, además de en humanos- (Whicker y Shultz., 1982). Por otro lado, el ^{210}Pb también puede ser inhalado, y está documentado que las personas que fuman tienen una concentración en el cuerpo de este radionucleido considerablemente más alta

que los no fumadores (Skwarzec et al., 2001; Peres y Hiromoto, 2002; Khater, 2004; El-Aziz et al., 2005; Savidou et al., 2006).

En Swift (1998), además de indicarse que existen similitudes entre este radionucleido y productos de fisión como el ^{90}Sr , con respecto a sus comportamientos en la atmósfera, sus ratios y modos de deposición, se señala que la exposición a ^{210}Pb en humanos ocurre a través de la inhalación e ingestión, con una dosis anual equivalente de aproximadamente 41 μSv . Una vez que el ^{210}Pb ha entrado en la sangre, es principalmente incorporado en el hueso, reemplazando al calcio de una manera similar a los metales alcalinotérreos. Por último, señalan que el esqueleto alberga aproximadamente el 90% de todo el plomo que contiene el cuerpo humano, aunque el riñón y el hígado son también importantes órganos diana (Whicker y Shultz., 1982).

Por otro lado, la acumulación de ciertos radionucleidos, entre ellos el ^{210}Pb , en suelos debe ser estudiada, ya que éstos pueden convertirse, desde el punto de vista de la contaminación a largo plazo, en una potencial fuente de contaminación por radiactividad en alimentos (Aslani et al., 2005). En este sentido, los fertilizantes artificiales (procedentes de la industria fosfatada) juegan un papel importante, ya que están reemplazando a la fertilización natural. De esta manera, ciertos productos agrícolas (frutas y vegetales) pueden incorporar determinados radionucleidos que inicialmente se encontraban en los fertilizantes fosfatados. Este hecho representa una preocupación, ya que la ingesta diaria de radionucleidos a través de la comida se puede considerar como una ingestión crónica. La investigación de la transferencia de radionucleidos en general, y del ^{210}Pb en particular (también de ^{226}Ra , como se verá más adelante), desde los fertilizantes a las plantas y de éstas al ser humanos es, por consiguiente, muy importante desde el punto de vista de la protección radiológica de la población (Pietrzak-Flis y Skowronska-Smolak, 1995; Hameed et al., 1997; Aslani et al., 2005), aunque no obstante, no se han encontrado evidencias de que suponga un riesgo claro para el ser humano.

De todo lo expuesto en los párrafos anteriores, se deriva la necesidad de controlar radiológicamente los niveles de ^{210}Pb en el Medio Ambiente. Pero además, su correcta determinación puede proporcionar valiosa información que puede ser empleada en numerosas aplicaciones. En este sentido destacan las dataciones, enfocadas sobre todo al

estudio de los registros medioambientales que se almacenan en archivos naturales, como los sedimentos de lagos y estuarios (San Miguel, 2001; Souza et al., 2007; Novak et al., 2008; Siringan et al., 2008; Vaalgamaa y Conley, 2008). De esta manera, el ^{210}Pb se ha convertido en un excelente instrumento geocronológico para datar la secuencia de las capas de sedimentos en ciertas zonas marinas, lo que también ha ayudado a investigar distintos procesos de movilización de contaminantes en suelos y sedimentos y sus tasas de deposición (Le Roux et al., 2008; Schubert et al., 2008), y a establecer el historial de éstos en los sedimentos.

El ^{210}Pb puede utilizarse también como radiotrazador para determinar pautas de erosión media en suelos (Zapata, 2003), o para establecer la historia erosiva en áreas donde las partículas de suelo arrastradas se acumulan finalmente en embalses o lagos (Navas, 2003). De modo semejante, pueden establecerse las tasas de aterramiento de pantanos de importancia ecológica, mediante el examen del ^{210}Pb presente en distintos estratos de zonas de fangos pantanosos.

Por citar algunos ejemplos más, su determinación también se puede emplear en el estudio de procesos atmosféricos, en el análisis del comportamiento de aerosoles en la troposfera, y en procesos de transporte y mezcla en la misma (Dibb, 2007), ya que el ^{210}Pb generado en el seno de la atmósfera (vía emanación de ^{222}Rn) se une a las partículas de los aerosoles. De esta manera, el tiempo de residencia medio de aerosoles atmosféricos puede estimarse basándose en la medida de las actividades, y cocientes de actividades, de radionucleidos producidos por la acción de los rayos cósmicos, como el ^7Be , y productos de desintegración radiactiva del ^{222}Rn emanado desde el suelo hacia la atmósfera, como el ^{210}Pb (Papastefanou, 2006).

El ^{210}Pb también se determina con el objeto de trazar flujos en masas de agua y procesos que ocurren entre la columna de agua y los sedimentos (Noureddine et al., 2008; Simms et al., 2008). En este sentido, el uso del ^{210}Pb , y más concretamente el del desequilibrio $^{210}\text{Po}/^{210}\text{Pb}$, está muy extendido en la estimación indirecta del flujo de partículas en diferentes sistemas oceánicos. Las dos características necesarias para cuantificar procesos tiempo-dependientes (como el flujo de partículas en ambientes marinos, por ejemplo), son

que el radionucleido en cuestión se desintegre con una tasa conocida, y que tenga una alta afinidad por el material particulado, como ocurre con los radionucleidos ^{210}Pb y ^{210}Po .

Así, en ambientes marinos, por ejemplo, puede encontrarse una deficiencia de ^{210}Po en relación con el contenido de ^{210}Pb , sobre todo en los primeros 100 metros de la columna de agua, encontrándose valores típicos de $^{210}\text{Po}/^{210}\text{Pb}$ de 0.5 en la superficie de los océanos (Nozaki et al., 1976). Este desequilibrio se debe fundamentalmente a que, a pesar de que ambos tienen afinidad por las partículas, la afinidad del Po por éstas es mucho más fuerte que la del Pb. Por otro lado, mientras que el Pb solamente se adsorbe en la superficie de las partículas, el Po también es asimilado por las células del fitoplancton, entrando así en el ciclo biológico de los organismos vivos. De esta manera, los desequilibrios $^{210}\text{Po}/^{210}\text{Pb}$ pueden ser usados para trazar procesos de transporte de partículas y cuantificar las tasas de “secuestro” químico y eliminación de partículas en la superficie oceánica en escalas temporales de semanas a meses (Bacon et al., 1976).

Por otro lado, aunque menos común, estos desequilibrios también se pueden emplear para trazar procesos como el transporte o exportación de partículas de carbón orgánico (*POC*) en océanos (Verdeny et al., 2008 y 2009). Este transporte ha sido frecuentemente estimado usando el desequilibrio $^{234}\text{Th}/^{238}\text{U}$, aunque recientes evidencias sugieren que el desequilibrio $^{210}\text{Po}/^{210}\text{Pb}$ estima dicho transporte de forma más específica. De esta manera, puede usarse para el entendimiento de los mecanismos naturales de incorporación de CO_2 , esencial para una predicción fidedigna de futuros cambios en los niveles de este gas de efecto invernadero en la atmósfera (Verdeny et al., 2009).

Además, la determinación del ^{210}Pb en exceso (*unsupported*) en sedimentos marinos profundos, permite estimar la distribución de ciertos radionucleidos artificiales liberados durante pruebas y/o accidentes nucleares; concretamente a través de los cocientes $^{137}\text{Cs}/^{210}\text{Pb}_{\text{exceso}}$ y $^{239,240}\text{Pu}/^{210}\text{Pb}_{\text{exceso}}$ (García-Orellana et al., 2009).

Finalmente, a través del cociente $^{210}\text{Pb}/^{226}\text{Ra}$ pueden incluso estimarse las edades de peces óseos y mamíferos marinos. En Schuller et al. (2004), por ejemplo, mediante este cociente estiman la edad de huesos de ballena encontrados en el fondo del mar, válido para un rango de 10 – 85 años desde que el cetáceo murió.

2.4.- RADIO – 226 (^{226}Ra)

2.4.1.- CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS DEL Ra.

El radio (Ra), es un elemento químico que pertenece al grupo IIA de la tabla periódica, o grupo de los metales alcalinos. Dentro de este grupo, es el más pesado, con un número atómico de 88 una y un peso atómico de 226.05 uma. El metal puro tiene una apariencia de color blanco brillante, aunque al contacto con el aire se vuelve opaco y se oscurece. Presenta un radio iónico de 1.40 Å, un estado de oxidación de +2, actuando normalmente con valencia 2. Su punto de fusión es de 700 °C mientras que el de ebullición es de 1150 °C.

El ión Ra^{2+} forma sales solubles con cloruros, bromuros y nitratos. Sin embargo, al igual que con el bario, el estroncio y el calcio, las sales con sulfatos, carbonatos y cromatos, son insolubles en agua, lo que hace que pueda ser eliminado de la fase acuosa, por lo general, mediante coprecipitación con Ba, Ca, Mg, Fe o Mn (Molinari y Snodgrass, 1990).

Isótopo	E_{α} (MeV)	E_{β} máxima (keV)	E_{γ} (keV)	$T_{1/2}$
^{223}Ra	5.71 (53), 5.60 (24), 5.54 (10), 5.34 (9)		84 (25), 12 (25), 81 (15), 269(14), 122 (9), 154 (16)	11.4 d
^{224}Ra	5.69 (95), 5.45 (5)		241 (4), 4.0 (1)	3.62 d
^{226}Ra	4.78 (95), 4.60 (5)		186 (4)	1600 a
^{228}Ra		39 (100)		5.7 a

Tabla 2.1: Emisiones radiactivas de isótopos de Ra (probabilidades de desintegración en % entre paréntesis). (Kocher, 1981).

Este elemento tiene 25 isótopos diferentes, ninguno de ellos estable. Tan sólo cuatro se encuentran en la naturaleza, el resto tienen un origen antropogénico. Las características de las emisiones radiactivas de los isótopos naturales de radio aparecen reflejadas en la *tabla 2.1*. Se trata del ^{223}Ra , ^{224}Ra , ^{226}Ra y ^{228}Ra , que son generados por desintegración del uranio y del torio.

En este trabajo nos hemos centrado en el ^{226}Ra , que al igual que el ^{210}Pb , pertenece a la serie radiactiva natural del ^{238}U , cuyo esquema de desintegración ya fue incluido en el *apartado*

2.2.1. Como puede observarse atendiendo a la *tabla 2.1*, es el isótopo natural de ^{226}Ra que presenta el mayor periodo de semidesintegración, en torno a los 1600 años, muy superior al siguiente en longevidad, el ^{228}Ra , con un período de 5.7 años. Además, el ^{226}Ra presenta una elevada radiotoxicidad debido a que se trata de un emisor alfa que genera, a su vez, un conjunto de descendientes radiactivos de semivida corta, y a su tendencia a reemplazar al Ca en la estructura ósea (Jia et al., 2005; Dimova et al., 2007), incrementando de esta manera la dosis de radiación interna, la cual, después de una prolongada irradiación, puede causar serios problemas de salud (anemia, cataratas, fractura de dientes, o cáncer, especialmente cáncer de huesos) (EPA, 1990). Todo esto, unido a la abundancia natural de su progenitor (^{238}U), hacen del ^{226}Ra el isótopo de radio más importante que existe en la naturaleza (Molinari y Snodgrass, 1990), considerado como el más tóxico de los emisores alfa de largo periodo presente en el Medio Ambiente (Sill, 1987; Lawrie et al., 2000).

2.4.2.- ORIGEN Y DISTRIBUCIÓN DEL ^{226}Ra

La principal fuente de ^{226}Ra en la biosfera es la corteza terrestre (^{226}Ra procedente de la serie radiactiva natural del ^{238}U). Una vez generado en la misma, y debido a numerosos procesos naturales y antropogénicos, este isótopo se incorpora a suelos, agua y atmósfera. La materia extraterrestre que cae a la superficie del Planeta es la segunda fuente de radio en la Tierra, aunque su aporte es mucho menor que el procedente de la corteza terrestre (Jaworowski, 1990).

Por otro lado, al igual que el ^{210}Pb , el ^{226}Ra puede ser liberado en diversos procesos industriales. Ya en la introducción de este capítulo se hablaba del importante papel que juegan en este sentido las industrias NORM o TENORM (*Technically Enhanced Naturally Occurring Radioactive Materials*), ya que a pesar de tratarse de industrias no nucleares, a través de su actividad, almacenan, manipulan o generan materiales o residuos que, a pesar de no considerarse habitualmente como radiactivos, contienen radionucleidos naturales (sobre todo de la serie del ^{238}U : ^{210}Pb y ^{226}Ra incluidos) que pueden provocar un incremento significativo de la exposición de los trabajadores y miembros del público (CSN-C-SRA-07-204).

De entre las actividades laborales con capacidad para generar residuos NORM, como la extracción de tierras raras, producción y utilización del torio y sus compuestos, producción de niobio y ferro-niobio, producción de gas y petróleo, fabricación y utilización de pigmentos de dióxido de titanio, combustión de carbón, etc (CSN-C-SRA-07-204), destaca la industria del fosfato (Carvalho, 1997; Villa et al., 2005; Papastefanou, 2006; Dueñas et al., 2007), bien conocida por nuestro grupo de investigación (Bolívar et al., 1995, 1996 y 2002; Aguado et al., 2004 y 2005). Los fertilizantes fosfatados se producen y se usan en todo el mundo, cada vez más, para reemplazar los nutrientes naturales agotados en los suelos debido a la agricultura y la erosión. Como consecuencia, el auge que está teniendo el empleo de estos fertilizantes fosfatados en la agricultura, ha provocado el desarrollo de las industrias químicas que los producen. En este sentido, como resultado de ésta y otras actividades antropogénicas, relacionadas principalmente con la producción de energía a partir de la combustión de carbón, los niveles de ^{226}Ra (y también de ^{210}Pb) han incrementado en la atmósfera y en la superficie terrestre (El Afifi y Awwad, 2005; Grammelis et al., 2006).

Centrándonos en el ciclo de este radionucleido en el Medio Ambiente, en lo relativo a las rocas que conforman la corteza terrestre, el ^{226}Ra se encuentra en equilibrio secular con el ^{238}U , a no ser que determinados factores ambientales, como el clima, la actividad hidrológica o los procesos biológicos, hayan alterado esta proporción (Iyengar, 1990). A partir de las rocas que conforman la corteza terrestre se van a formar, por procesos de meteorización, diversos tipos de suelos, cuyas características (entre las que se encuentra el contenido en ^{226}Ra) van a depender fuertemente de las características de la roca madre a partir de la cual se formaron y de los diversos procesos que actuaron en su formación. Por lo general, una vez formado el suelo, los movimientos del ^{226}Ra en el mismo son reducidos, aunque posibles alteraciones, como una elevación en la acidez de los mismos por la presencia de ácidos orgánicos, pueden aumentar su movilidad (Frissel y Köster, 1990). Además, su migración depende de factores como la concentración de materia orgánica, la presencia de otros cationes (por ejemplo el Ca^{2+}), y la forma química en la que se encuentre el radio (Simon e Ibrahim, 1990).

El ^{226}Ra presente en los suelos, debido a su similitud química con otros elementos biológicamente esenciales como el calcio, puede incorporarse desde estos a los vegetales, al

entrar en competencia con este último catión. Además, la concentración de ^{226}Ra en la planta va a depender, tanto del contenido de este radionucleido en los suelos y de la disponibilidad del mismo para ser incorporado, como de las características metabólicas de la planta. Así, por lo general, los vegetales que crecen sobre suelos con niveles naturales de ^{226}Ra , presentan una baja actividad específica de este isótopo (Iyengar, 1990), aunque con algunas excepciones, como las nueces de brasil, debido a su tendencia a acumular bario, químicamente similar al radio (Penna Franca, 1968).

Pasando al medio acuático, el flujo de ^{226}Ra hacia las aguas superficiales continentales está determinado, en general, por la lixiviación de este radionucleido desde suelos, rocas y sedimentos, aunque también por su liberación en vertidos industriales. Una vez en el agua, su movilidad va a depender de multitud de procesos naturales, entre los cuales podemos citar la difusión, adsorción, coprecipitación, cambios en las formas físico-químicas del radio, resuspensión del radio presente en sedimentos, disolución y liberación del radio alojado en la materia en suspensión, etc (Aguado, 2003).

Las aguas subterráneas, por regla general, se enriquecen en ^{226}Ra por la interacción con fuentes naturales (rocas, suelos o manantiales geotérmicos) y artificiales (explotaciones en minas de uranio, etc.), por lo que presentan concentraciones de ^{226}Ra más altas que las que se encuentran en aguas superficiales.

En cuanto a los océanos, la principal fuente de ^{226}Ra proviene de la desintegración del ^{238}U presente en las aguas, encontrándose la tendencia de que la concentración de ^{226}Ra aumenta ligeramente con la profundidad (Okubo, 1990). Esto puede ser explicado por la presencia en el fondo oceánico de sedimentos ricos en ^{230}Th , ya que éste tiende a asociarse con partículas que posteriormente se depositan (Jaworowski, 1990), y que en su desintegración generan ^{226}Ra , que es más soluble que el torio (Ku et al., 1980).

Pero no sólo el ^{238}U presente en las aguas aporta ^{226}Ra a los océanos, también lo hacen los ríos, y no sólo en su forma disuelta, sino, y en cantidades más importantes, asociado al material en suspensión que transportan. Junto a los ríos, el material biológico y los sedimentos del lecho marino, también son otras fuentes de aporte de este radionucleido. Como regla general, puede aproximarse que el ^{226}Ra presente en aguas dulces (ríos y aguas

subterráneas de baja salinidad), se presenta mayoritariamente adsorbido a las partículas, mientras que en el agua salada se halla en disolución. Así, en sistemas como los estuarios, caracterizados por tratarse de zonas de interacción entre aguas dulces (ríos) y saladas (océanos), se producirá una progresiva incorporación hacia la fase líquida del ^{226}Ra que inicialmente se encontraba adherido en la superficie de los sólidos. Además del ^{226}Ra liberado de la materia en suspensión transportada por los ríos, y del ^{226}Ra disuelto procedente de las aguas del mar, el flujo natural de este radionucleido en estos ecosistemas, se completa con el ^{226}Ra en su fase disuelta procedente de las aguas de los ríos, y del ^{226}Ra removilizado desde los sedimentos del estuario (Key et al., 1985).

Por último, también existe un flujo de ^{226}Ra en la atmósfera. Las principales fuentes que alimentan este flujo en su forma particulada son, la resuspensión de suelos, los aerosoles marinos, erupciones volcánicas, incendios forestales y las emisiones industriales. Por lo general, dentro de la troposfera, los valores de concentración de ^{226}Ra son máximos a nivel del suelo, y van disminuyendo en altura. Sin embargo, su concentración vuelve a aumentar en la estratosfera, con concentraciones que llegan a ser incluso más altas que a nivel del suelo. La resuspensión de los suelos, los aerosoles marinos, los incendios forestales y las emisiones industriales, son probablemente las responsables del modelo de distribución del ^{226}Ra en la troposfera, mientras que las altas concentraciones en la estratosfera pueden ser el resultado de erupciones volcánicas (Jaworowski, 1990).

2.4.3.- IMPORTANCIA E INTERÉS DEL ^{226}Ra

El ^{226}Ra es uno de los isótopos radiactivos naturales más estudiados, precisamente, por su interés radioecológico, destacando por su radiotoxicidad [radionucleido más tóxico de los emisores alfa de largo periodo presentes en el Medio Ambiente (Sill, 1987; Lawrie et al., 2000)] y por las numerosas aplicaciones que se derivan de su determinación en los diferentes compartimentos del Medio Ambiente (Rihs y Condomines, 2002; Moore, 2006; Beek et al., 2007; Dimova et al., 2007; Swarzenski et al., 2007).

En este sentido, de todos los isótopos de radio, el ^{226}Ra es el más importante que existe en la naturaleza (Molinari y Snodgrass, 1990). Por un lado, procede de la cadena de

desintegración radiactiva del ^{238}U , que es uno de los radionucleidos más abundantes de la superficie de la Tierra, y por otro, es el isótopo de radio que presenta el mayor periodo de semidesintegración (1602 años). Además, se trata de un emisor alfa, siendo considerados, éstos, como los radionucleidos más peligrosos en caso de ingestión (Martín Sánchez., et al, 1999), debido al gran poder de ionización de la materia que tienen estas emisiones. Su elevada radiotoxicidad se complementa debido a su similitud química con el calcio (Jia et al., 2005), lo que le permite introducirse en la cadena trófica asociado a éste. Una vez en el cuerpo, puede reemplazar al calcio en la estructura ósea (Lawrie et al., 2000; Parsa et al., 2004; Jia et al., 2005; Dimova et al., 2007), pudiendo ocasionar graves daños al tratarse de un emisor alfa que su vez genera un conjunto de descendientes radiactivos de semivida corta, muchos de ellos también emisores alfa.

En el ser humano, la principal vía de entrada del ^{226}Ra ocurre a través de la ingestión de bebidas y comidas. Del radio ingerido, aproximadamente el 20% es absorbido por el sistema circulatorio, distribuyéndose posteriormente entre tejidos blandos y huesos, aunque su acumulación se produce preferentemente en huesos en crecimiento. En términos globales, entre el 70% y el 90% del radio presente en nuestro cuerpo se localiza en nuestro esqueleto (UNSCEAR, 1977). Una vez en los huesos, la semivida biológica del radio es de unos 10 años (Wremn et al., 1985), ya que los procesos que normalmente remodelan el hueso tienden a eliminarlo.

Por otro lado, la determinación de ^{226}Ra puede resultar esencial para evaluar el impacto radioecológico de diferentes actividades humanas como, por citar algunos ejemplos, la ya mencionada actividad de las fábricas de fertilizantes fosfatados (Bolívar et al., 1995; Aguado et al., 1998; Moreno et al., 2000), la producción de energía eléctrica en centrales térmicas (Papastefanou, 1996), o la minería (Chalupnik et al., 2001; Madruga et al., 2001), donde se considera que la determinación de la actividad de ^{226}Ra en aguas residuales, subterráneas y superficiales es uno de los objetivos más importantes cuando se monitorizan procesos de remediación en áreas afectadas por antiguas minas de uranio (Köhler, et al., 2002). Por otro lado, debido a que las aguas que discurren (o nacen) cerca de minas de uranio, aguas termales, etc..., normalmente presentan elevadas concentraciones de ^{226}Ra , éstas deberían ser controladas para determinar su conveniencia para el consumo y sus efectos en la dosis demográfica (Fajardo et al., 2007).

En este sentido, está establecido por ejemplo que la concentración de ^{238}U (y sus descendientes, ^{226}Ra y ^{210}Pb) en el fosfato roca es 100 veces superior a la media de los suelos de Naciones Unidas (UNSCEAR, 2000). Así, el procesamiento, tratamiento y uso de fertilizantes en grandes cantidades, redistribuye estos radionucleidos naturales (^{226}Ra y ^{210}Pb entre otros) por todo el Medio Ambiente (Dueñas et al., 2007). Otro dato que ratifica la presencia de elevados niveles de ^{226}Ra originados por industrias no nucleares son, por ejemplo, los más de 44000 Bq/kg que pueden encontrarse en determinados residuos generados por plantas de producción de pasta de celulosa (Fisher y Easty, 2003), lo que sugiere la necesidad de controlar radiológicamente este tipo de residuos, así como la posible exposición de los trabajadores y público en general. En consecuencia, el estudio de su concentración de actividad y su potencial movilidad, sobre todo en aquellos medios por los que el hombre pueda estar expuesto, es de especial interés (Aguado, 2003; Karamanis et al., 2006; Fajardo et al., 2007).

Por otro lado, la determinación de ^{226}Ra no sólo es importante desde el punto de vista de su radiotoxicidad, sino porque también permite cuantificar su actividad en los diferentes compartimentos naturales, pudiéndose estimar el flujo de este radionucleido entre los mismos, lo que ha permitido desarrollar diferentes aplicaciones en distintas disciplinas científicas. Por ejemplo, la medida de ^{226}Ra puede emplearse en la datación de determinados sistemas geológicos (Condomines et al., 1999) y biológicos (Schuller et al., 2004). Además, su determinación en los diversos estratos que conforman las formaciones sedimentarias, es esencial para poder aplicar el método de fechado por ^{210}Pb a las mismas.

Siguiendo con las aplicaciones, el ^{226}Ra , a través del cociente $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$, se utiliza ampliamente en el estudio de la circulación oceánica y del ciclo marino biogeoquímico, así como, junto con el ^{222}Rn , en la detección y cálculo de flujos de aguas subterráneas hacia estuarios, marismas, aguas costeras u oceánicas (Hussain et al., 1999; Rihs y Condomines, 2002; Beek et al., 2007; Povinec et al., 2008). En este sentido, la descarga de aguas subterráneas submarina (SGD), en aguas costeras, ha sido históricamente pasada por alto (Swarzanski et al., 2007), sin embargo, recientes estudios destacan el importante papel de este fenómeno como vector de transporte de nutrientes y elementos traza (Burnett et al., 2002, 2003; Slomp y van Cappellen, 2004). De esta manera, el ^{226}Ra se constituye como una poderosa herramienta para cuantificar flujos de SGD e indicar sus fuentes (Moore, 2006).

Por último, dada la importancia del agua mineral en la dieta humana (sobre todo en niños y durante el periodo de lactancia), la monitorización de los niveles de ciertos radionucleidos, entre los que se encuentra el ^{226}Ra (y también el ^{210}Pb), es esencial, por lo que un buen número de trabajos se han dedicado a medir la actividad específica de este radionucleido, no sólo en las aguas destinadas al consumo humano (Jia et al., 2005; Jia y Torri, 2007; Desideri et al., 2007), sino también a las destinadas a un uso recreativo o terapéutico, como aguas termales, *Spas*, etc. (Dueñas et al., 1998; Baradacs et al., 2001). En este sentido, el ^{226}Ra es el isótopo más importante que se puede determinar dentro de los radionucleidos naturales en aguas, incluidas las potables (Al-Masri y Blackburn, 1995), por lo que su estudio en este tipo de ambientes es totalmente necesario, surgiendo, cada vez más, la necesidad, también, de desarrollar metodologías analíticas que permitan la determinación del contenido de este radionucleido en niveles medioambientales, de una manera simple y eficiente (Fajardo et al., 2007).

CAPÍTULO III

ESPECTRÓMETRO DE CENTELLEO LÍQUIDO TRI-CARB 3170 TR/SL

3.1.- INTRODUCCIÓN

Este Capítulo tiene como objeto describir las características y el funcionamiento del detector de centelleo líquido con el que se han realizado la mayoría de las determinaciones radiactivas durante la realización de la presente Tesis: un TriCarb 3170 TR/SL. Se trata de un detector especialmente diseñado para la determinación de niveles de radiactividad muy próximos a los valores de fondo. No obstante, su uso en el mercado español aún no está muy extendido debido a que su comercialización se inició no hace muchos años. En este sentido, además de describir en detalle las características del mismo, se van a contrastar sus prestaciones en relación a otros detectores de uso más habitual en España, como el Quantulus 1220, mediante la comparación de diferentes parámetros, como el fondo del detector, la eficiencia de recuento, el límite de detección, etc.

Por otra parte, también se va a describir el fundamento de los fenómenos de centelleo líquido y radiación Cerenkov, ya que éstos han sido los dos procesos en los que se ha basado la determinación de los diferentes radionucleidos estudiados. Sin embargo, con el objeto de no repetir en exceso lo que sobre este tema puede encontrarse en otros trabajos o Tesis (Pujol Terés, 1992; Gómez Escobar, 1997; Vaca, 1998; Villa, 2004), se ha optado por incluir únicamente la información más relevante y que consideramos puede ser de utilidad para el entendimiento de los trabajos aquí presentados.

La determinación de eventos radiactivos, tanto por centelleo líquido como por radiación Cerenkov, puede realizarse empleando un mismo sistema de detección, en este caso un detector de centelleo líquido. Este tipo de detectores se basan en la detección de la luz, que procedente de la muestra alcanza un material fotosensible, el cual, tras la incidencia de ésta, es capaz de emitir electrones. Éstos, posteriormente, serán multiplicados en número y transformados en un impulso eléctrico, que será contabilizado. De esta manera, el único requisito para desencadenar el proceso de detección, es la luz, por eso, y como veremos más adelante, aunque tanto la luz generada en el proceso de centelleo líquido como en el de radiación Cerenkov, son de naturaleza diferente, puede ser detectada utilizando un detector de centelleo líquido convencional (Grau Carles y Grau Malonda, 1995).

A continuación, y teniendo en cuenta que existe una extensa bibliografía dedicada a la descripción de ambos fenómenos (Baillie, 1960; Jelley, 1962; Elrick y Parker, 1968; Ross, 1969; Kellog, 1983; Fujii y Takiue., 1988a y 1988b; Grau Carles, 1993; Ortiz Sánchez, 1993; Pujol Terés, 1992; Vaca, 1998; Manjón et al., 2002; Grau Carles et al., 2004; Villa, 2004), se describirán muy brevemente, sus fundamentos, los factores que pueden interferir en la medida de una muestra a través de cualquiera de estas dos técnicas, y los métodos que se suelen emplear para evitar que esto ocurra.

3.2.- FUNDAMENTOS DEL CENTELLEO LÍQUIDO Y LA RADIACIÓN CERENKOV

El fundamento de ambos procesos podría resumirse de forma muy general de la siguiente manera: Mientras que en el centelleo líquido es necesario un líquido centelleador; es decir, un líquido (o mezcla de ellos) que se homogenice con la muestra y que al interaccionar con

la radiación ionizante genere luz; en el fenómeno de la radiación Cerenkov, esta premisa no es necesaria, ya que si la partícula ionizante presenta la suficiente energía cinética, provocará en el medio (normalmente acuoso) la emisión de un pulso de luz. En este sentido, teniendo en cuenta que los mecanismos de producción de luz son totalmente diferentes en centelleo líquido y radiación Cerenkov, ambos procesos serán descritos por separado.

3.2.1.- CENTELLEO LÍQUIDO

El fenómeno del centelleo se basa en la capacidad que tienen ciertos materiales de emitir luz cuando son atravesados por la radiación ionizante. A finales del siglo XIX ya se tenía constancia de este fenómeno, aunque el primero en utilizar esta luz para la detección de la radiación ionizante fue Rutherford, en 1910, en sus experimentos con partículas alfa. Estas experiencias se realizaron con sustancias centelleadoras que se encontraban en estado sólido (centelleo sólido), mientras que el centelleo en fase líquida tuvo su origen en los experimentos realizados en 1947 por Broser y Kallmann (Brooks, 1979), y en los realizados, entre otros, por Reynolds y colaboradores en 1950 al observar la fluorescencia que producían ciertas soluciones orgánicas después de ser irradiadas (Ortega Aramburu y Jorba Bisbal, 1994).

Actualmente, y debido sobre todo al empleo de dispositivos que disminuyen en gran medida el fondo, y que son capaces de discriminar entre partículas alfa y beta, el centelleo líquido se ha convertido en una de las técnicas de detección de la radioactividad más versátiles y empleadas para multitud de aplicaciones ambientales y biológicas (Gómez Escobar, 1997; Villa, 2004; Villa et al., 2005).

3.2.1.1.- Producción y detección de luz en centelleo líquido

El mecanismo de centelleo líquido se fundamenta en la transformación de la energía de la radiación en energía luminosa, en una sustancia centelleadora en estado líquido. De esta manera, se generan una serie de fotones que pueden ser detectados y medidos instrumentalmente mediante su conversión en impulsos eléctricos.

En este proceso, el elemento fundamental es el cóctel de centelleo, ya que es el encargado de absorber la radiación incidente y producir los fotones de luz. Sin embargo, el recipiente, llamado vial, donde se introducirá la muestra junto con la mezcla centelleadora, también juega un papel importante en este proceso, ya que sus características pueden influir en la generación de una mayor o menor producción de luz (Kellogg, 1983; Vaca, 1998).

Generalmente, el cóctel de centelleo está formado por un disolvente orgánico junto con uno o más solutos centelleadores. El disolvente toma su nombre por ser el componente mayoritario de la mezcla y por disolver a los diferentes solutos. El proceso de centelleo líquido puede subdividirse en dos fases: a) Transformación radiactividad-luz y b) Detección y cuantificación instrumental:

a) Transformación radiactividad-luz

Este proceso está dominado por varias interacciones (Horrocks, 1974; Brooks, 1979; Pujol Terés, 1992). La radiación ionizante interacciona en primer lugar con las moléculas del disolvente, que es el componente mayoritario, ionizándolas. A partir de ahí tienen lugar varios procesos: transferencia de energía disolvente – soluto, formación de iones, formación de moléculas excitadas y formación de radicales libres (Pujol Terés, 1992), siendo el primero de ellos el más relevante en la producción de luz.

Como veremos posteriormente, las moléculas del disolvente poseen una baja probabilidad de emitir fotones, y la longitud de onda de éstos no suele ser adecuada para su detección. Además, dada la elevada concentración de disolvente, la probabilidad de reabsorción de los fotones emitidos es elevada. De esta manera, la misión del disolvente es la de transferir la energía de la radiación ionizante al soluto centelleador disuelto (soluta primario), que al desexcitarse debe emitir eficazmente una luz con una longitud de onda adecuada para su posterior conversión en señal eléctrica. Generalmente esto se consigue con una segunda sustancia centelleadora (soluta secundario), que capta la luz emitida por el soluto primario y la reemite con una mayor longitud de onda (Horrocks, 1974; Ortiz Sánchez, 1993; Ortega Aramburu y Jorba Bisbal, 1994).

b) Detección y cuantificación de la luz

Para entender esta segunda etapa hace falta describir, aunque muy someramente, lo que se denomina tubo fotomultiplicador. Por regla general, un detector de centelleo líquido típico, está constituido por, al menos, dos tubos fotomultiplicadores, entre los cuales se sitúa el vial de centelleo que contiene a la muestra. El tubo fotomultiplicador (TFM) es un cilindro constituido por dos electrodos, ánodo y cátodo (denominado fotocátodo en estos dispositivos). Éste último está recubierto por un material que presenta un acusado efecto de fotoemisividad (emite electrones cuando sobre él incide la luz). Además, entre el ánodo y el fotocátodo existe una estructura multiplicadora de electrones, formada por una serie de electrodos auxiliares denominados dínodos, polarizados con tensiones progresivamente crecientes a medida que su situación es más próxima al ánodo. Su función es la de aumentar (multiplicar) el número de electrones que inicialmente fueron arrancados del fotocátodo, ya que están constituidos por un material que presenta un acusado efecto de emisión secundaria; es decir, que si sobre ese material impacta un electrón con una energía cinética suficiente, el impacto arrancará varios electrones del mismo.

Por lo tanto, y una vez que la partícula radiactiva ha cedido su energía al medio, con la consiguiente emisión de un fotón, el proceso sería el siguiente: El fotón incidiría en el fotocátodo arrancando uno o varios electrones, que serían multiplicados por el sistema de dínodos, originándose una avalancha electrónica que incidiría en el ánodo. Con el sistema de dínodos lo que se consigue es amplificar en gran medida el impulso eléctrico originado por los fotones al incidir en el fotocátodo, de modo que, a la salida del TFM, podrán ser amplificados electrónicamente. Esta señal, ya amplificada, será transformada mediante un convertidor analógico-digital (ADC) y finalmente será contabilizada.

3.2.1.2.- Radiación alfa y beta. Mecanismo de conversión radiactividad – luz

En el fenómeno del centelleo líquido, la producción de luz de una partícula alfa es diferente al de una partícula beta (Craun y Smith, 1970; Brooks, 1979). Para explicar esta diferencia, y los mecanismos de conversión radiactividad – luz, se presentarán de forma resumida algunas nociones sobre estructura molecular, pudiendo ampliarse esta información, por ejemplo, en Birks (1964), Anderson (1984), Knoll (1989) y Bautista Sánchez (2001).

Estructura molecular. Excitación y desexcitación de moléculas orgánicas

Dentro de una molécula orgánica, centelleadora en este caso, podemos hablar de dos tipos de estados electrónicos: *singlete* y *triplete* (Richards y Scout, 1994). La mayor parte de las moléculas orgánicas contienen un número par de electrones. En el estado fundamental, éstos rellenan por pares los diferentes orbitales. La excitación de una molécula (al paso, por ejemplo, de radiación ionizante) conlleva normalmente la promoción de un electrón desde uno de los orbitales ocupados más altos, a otro que previamente está desocupado.

Mientras que el estado fundamental es generalmente un *singlete*, el estado excitado puede ser un *singlete* o un *triplete* dependiendo del estado final del espín del electrón que se ha promovido al orbital más alto, tratándose de un *singlete* cuando los espines son antiparalelos, o de un *triplete* cuando los espines son paralelos (Bautista Sánchez, 2001).

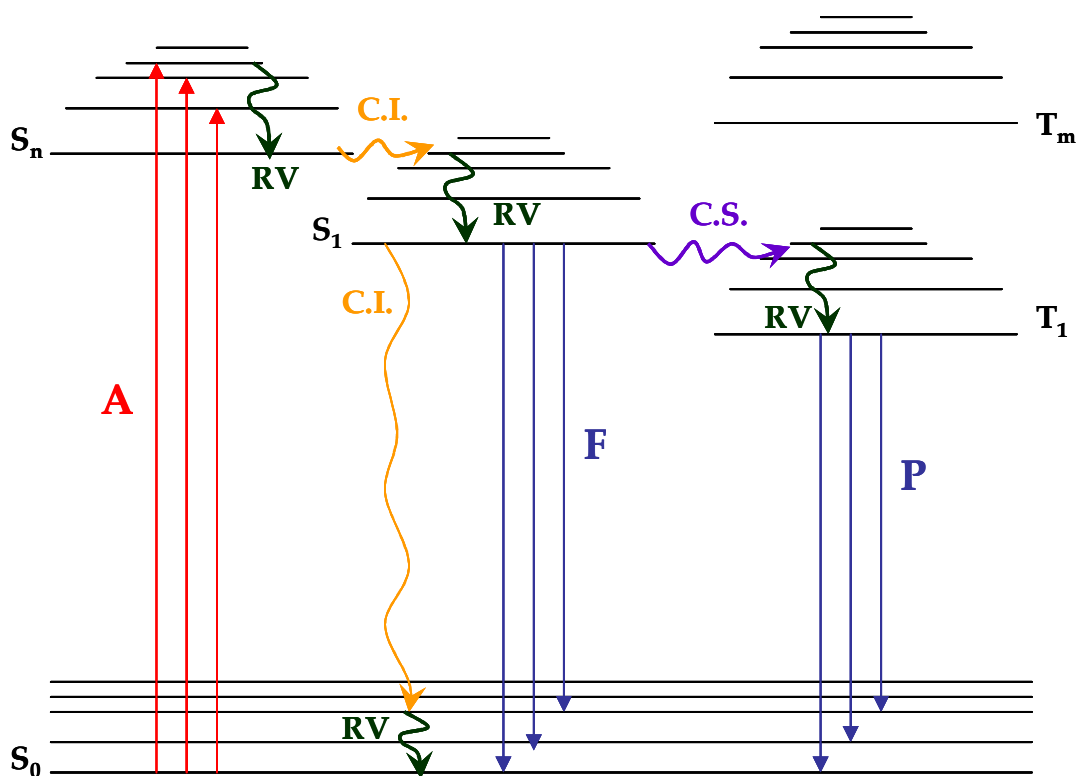


Figura 3.1: Diagrama de Jablonski. Mecanismos de desactivación que siguen a la excitación de una molécula orgánica. S_n: estados singletes. T_m: estados tripletes. A: absorción. CI: conversión interna. F: fluorescencia. P: fosforescencia. RV: relajación vibracional. CS: cruce entre sistemas.

En la *figura 3.1* se muestra el diagrama de *Jablonski*, en el que se plasman las diferentes transiciones radiantes y no radiantes que puede seguir una molécula orgánica después de su excitación a un estado *singlete* S_n , de tal manera que la molécula, mediante algún proceso de desexcitación molecular, buscará el estado de menor energía.

En dicha figura, los estados *singletes* se sitúan a la izquierda, y vienen representados por la letra S (S_0 , S_1 , S_n), mientras que los estados *tripletes* aparecen en la derecha (T_1 , T_m). En el equilibrio, la molécula se encuentra en el estado fundamental S_0 . Si interacciona con algún tipo de radiación ionizante, absorberá energía y pasará desde S_0 a algún nivel vibracional de uno de los estados *singletes* excitados S_n . Una vez allí, se desactivará rápidamente mediante un proceso no radiante (perdiendo energía térmica) conocido como relajación vibracional (RV), hasta el nivel vibracional más bajo del correspondiente estado electrónico excitado. Si este estado no es S_1 , la molécula se desactivará rápidamente al nivel vibracional isoenergético de un estado electrónico más bajo, S_{n-1} , mediante un proceso no radiante de conversión interna (CI). A continuación, se desactivará al nivel vibracional más bajo del estado S_{n-1} , por relajación vibracional. De esta manera, una molécula puede ser excitada hasta S_1 o a estados excitados de mayor energía, S_n , dependiendo de la energía de excitación, sin embargo, la emisión solamente tendrá lugar a partir del primer estado electrónico excitado (regla de Kasha*), lo que explica la transparencia de los centelleadores orgánicos a sus propias emisiones.

* **Regla de Kasha:** Principio fotoquímico que postula que tras la absorción de un fotón por una molécula en su estado fundamental y la consiguiente población de estados electrónicos excitados, la emisión radiativa, tanto fluorescencia como fosforescencia, sucede desde el estado excitado de menor energía de la molécula (Bautista Sánchez, 2001).

En el proceso de centelleo líquido, la luz emitida se produce cuando ocurren transiciones entre el estado S_1 y uno de los estados vibracionales del estado fundamental, S_0 , proceso conocido como fluorescencia rápida (F, en la *figura 3.1*), con un tiempo de 1 a 80 ns (Brooks, 1979).

Además, una vez en el estado S_1 , la molécula puede sufrir una transición a algún nivel vibracional del estado *triplete* T_1 , por un mecanismo conocido como *intersystem crossing* o

cruce entre sistemas (CS). Este proceso no radiante conlleva un cambio en la multiplicidad del espín. En este caso, después de desexcitarse por procesos de relajación vibracional, hasta el nivel vibracional más bajo de T_1 , la molécula puede emitir un fotón. Esta última transición radiante se conoce como fosforescencia (P), sin embargo, su vida media, de 10^{-3} segundos o más, es relativamente más larga que la de la fluorescencia, por lo que el fenómeno de la fosforescencia no afectará en exceso al proceso de centelleo (Knoll, 1989).

Por otro lado, el proceso habitual del decaimiento de T_1 al S_0 se produce mediante aniquilación de *tripletes* (Brooks, 1979). Donde dos moléculas en estado *triplete* excitado, interaccionan y dan lugar a una molécula en el estado fundamental, y otra en el primer estado excitado de *singlete*, que decaerá mediante fluorescencia. A este fenómeno se le denomina fluorescencia retardada y tiene una vida media relativamente alta (< 300 ns). Este aspecto, como veremos a continuación, será clave en la diferenciación entre eventos producidos por partículas alfa y producidos por partículas beta.

Partículas alfa y beta en la producción de luz

Tras presentar de una forma resumida cómo tienen lugar los procesos de excitación – desexcitación en moléculas orgánicas, a continuación, se va a exponer qué es lo que ocurre cuando la partícula responsable de la excitación es una partícula beta, o, si por el contrario, es alfa.

Es importante resaltar que la respuesta de las moléculas de un centelleador líquido frente al paso de partículas cargadas (betas ó alfas, por ejemplo) no es lineal con la energía depositada (Craun y Smith, 1970). Esta no linealidad, además, es directamente proporcional a la masa de la partícula (Grau Carles, et al., 2004), por lo que electrones de igual energía que partículas más pesadas, como las alfa, cuando interaccionan con centelleadores orgánicos, van a generar más luz que estas últimas. Este efecto está provocado por un fenómeno denominado extinción por ionización, del inglés *ionization quenching*. (Brooks, 1979)

La extinción por ionización está relacionada con la densidad de moléculas centelleadoras excitadas (Grau Carles, et al., 2004); es decir, cuanto mayor sea la concentración de estas

moléculas, la probabilidad de interacción entre dos moléculas excitadas será mayor. El resultado de esta interacción, será que una de las moléculas perderá su energía de excitación en favor de la otra, que quedará “superexcitada”, por lo que tendrá una alta probabilidad de ser ionizada (Grau Carles, et al., 2004). De esta manera, la energía de excitación inicial de ambas moléculas se pierde produciéndose un déficit en la energía de excitación. Es decir; cuanto mayor sea la densidad de ionización, mayor será el efecto de extinción, y por lo tanto menor será la producción de luz. Consecuentemente, debido a que las partículas alfa tienen un mayor poder de ionización, en su recorrido a lo largo del medio centelleador, generarán menos luz que una partícula beta de la misma energía.

El mayor o menor poder de ionización específica de la partícula que atraviesa el medio también está relacionado con la probabilidad de excitar las moléculas a un estado *singlete* o *triplete*. De esta manera, cuanto mayor sea la cantidad de energía depositada por unidad de recorrido, mayor será la probabilidad de excitar estados *tripletes* frente a los *singletes*, ya que aumentará la probabilidad de que se produzca un *cruce entre sistemas* (Brooks, 1979). Así, las partículas beta, al tener menor poder de ionización específica que las partículas alfa, como regla general, excitarán mayoritariamente estados *singletes*, cuya desexcitación es muy rápida (1 – 80 ns. Brooks, 1979). Por el contrario, la radiación alfa, además de estados *singletes* y debido a su mayor ionización específica, excitará con mayor probabilidad estados *tripletes* (McDowell y McDowell, 1994).

La desexcitación de moléculas en estado *triplete* puede seguir dos caminos. Uno de ellos es el de la fosforescencia, que como se comentó, no es un fenómeno que afecte en exceso al proceso de centelleo. El segundo camino, es la aniquilación de *tripletes*, cuya vida media es superior a los 300 ns. De esta manera, la luz generada por el paso de una partícula ionizante tendrá dos componentes (Horrocks, 1974), una inmediata (originada durante la desexcitación de estados *singletes*) y otra retardada, correspondiente a la fluorescencia retardada (originada durante la aniquilación de *tripletes*). Así, debido a que la fracción de luz que aparece en la componente retardada depende fuertemente de la naturaleza de la partícula responsable de la excitación, esta característica puede ser empleada para diferenciar el tipo de partícula, alfa o beta, responsable de la generación de ese pulso de luz (la desexcitación tras el paso de una partícula alfa tiene una duración superior a la desexcitación tras el paso de una partícula beta). De hecho, la mayor parte de los sistemas

de detección de centelleo líquido poseen un sistema discriminador por la forma de los pulsos, que permite el recuento simultáneo pero diferenciado de partículas alfa y beta, estando todos ellos basados en circuitos electrónicos que miden algún aspecto del tiempo de decaimiento del pulso, como se verá con más detalle en el apartado 3.3.3. Una mayor información acerca de este fenómeno puede encontrarse en Brooks (1979) y Villa (2004).

3.2.2.- RADIACIÓN CERENKOV

En este trabajo, tanto la determinación del ^{90}Sr como la del ^{210}Pb se ha basado en la radiación Cerenkov; es decir, en la luz resultante producida por las partículas beta emitidas por sus descendientes (^{90}Y y ^{210}Bi respectivamente) cuando atraviesan un medio transparente (en este caso agua) a una velocidad superior a la velocidad de la luz en ese medio.

Este efecto ya fue predicho teóricamente en 1888 por Oliver Heaviside, pero fue olvidado durante mucho tiempo hasta que la radiación fue definida finalmente por Cerenkov (1934), aunque quién la observó por primera vez fue Marie Curie en 1910. Sin embargo, entonces se pensaba que era algún tipo de luminiscencia y no un nuevo mecanismo de generación de luz. Durante los años 1926 a 1929, la radiación fue investigada por Lucien Mallet, quién incluso fotografió el espectro de la radiación, aunque no determinó su origen. Fue Cerenkov quién demostró su origen y sus propiedades, y Frank y Tamm, en 1937, quienes presentaron una interpretación correcta de los experimentos de Cerenkov (Jelley, 1962).

La radiación Cerenkov se genera cuando una partícula cargada atraviesa un medio ópticamente transparente a una velocidad superior a la velocidad de la luz en ese medio, lo que provoca una polarización de las moléculas del mismo a lo largo de la trayectoria de la partícula (Kellogg, 1983). Dicha polarización se forma por la acción del campo eléctrico de la partícula al desplazar los electrones ligados de los átomos circundantes, de tal manera que tras el paso de la partícula, la energía depositada en las moléculas polarizadas se emite en forma de fotones de luz (radiación Cerenkov), en un pulso de radiación muy corto ($<1\text{ns}$) y diferente al de la fluorescencia o al de la radiación de frenado. (Parker, 1974). La emisión de la luz es direccional, siguiendo el avance de la partícula, formando un cono de

luz similar al arco que genera un barco que se mueve por el agua (L'Annunziata y Burkart, 2007).

Umbral de producción de Radiación Cerenkov

Debido a que la emisión de la radiación Cerenkov depende de la velocidad de la luz en el medio, se puede utilizar el índice de refracción de éste para calcular la energía mínima que tendría que tener la partícula radiactiva para poder causar dicha radiación en ese medio (Kellogg, 1983). Cuando hay sustancias disueltas en el líquido, el índice de refracción de éste puede cambiar. Así, la energía mínima que la partícula debe poseer para causar la emisión de luz Cerenkov (llamada umbral Cerenkov) variará con la concentración de las sustancias disueltas. Teniendo en cuenta estas premisas, solamente se emitirá radiación Cerenkov cuando se cumpla que $v \geq c/n$ (Ross, 1969), siendo v la velocidad de la partícula incidente, c la velocidad de la luz en el vacío, y n el índice de refracción del medio.

La energía umbral, o mínima de la partícula (electrón, por ejemplo) necesaria para que se genere radiación Cerenkov, en un medio transparente de índice de refracción n , suele expresarse en términos de su energía cinética. Así, la energía cinética umbral de una partícula de masa en reposo m_0 vendrá dada en términos relativistas por la siguiente expresión (Jelley, 1962):

$$E_u = m_0 c^2 \left(\frac{1}{\left(1 - 1/n^2\right)^{1/2}} - 1 \right) \quad (3.1)$$

Atendiendo a esta ecuación, la energía mínima (E_u) que tendría que llevar un electrón para producir luz Cerenkov en agua sería de 263 keV, si bien, sólo se encuentran valores de probabilidad de emisión significativamente importantes a partir de 1 MeV (Ross, 1969). Por el contrario, una partícula alfa nunca producirá radiación Cerenkov al atravesar un medio acuoso, ya que el umbral de producción de luz Cerenkov para estas partículas se sitúa por encima de los 1000 MeV (Fujii, y Takiue, 1988b). Sin embargo, muchos emisores alfa también generan radiación gamma en su desintegración, que al interactuar con las moléculas del medio, pueden producir electrones Compton, y si la energía de éstos es

superior a 263 keV, darán lugar a luz Cerenkov. En este sentido, la radiación gamma con capacidad para generar electrones Compton con energías superiores a 263 keV tiene que tener una energía superior a los 430 keV (Fujii y Takiue, 1988a; Fujii y Takiue, 1988b).

3.2.3.- FENÓMENOS QUE INTERFIEREN EN EL RECuento POR CENTELLEO LÍQUIDO Y RADIACIÓN CERENKOV

En la determinación de emisores beta por radiación Cerenkov y de alfa y/o beta por centelleo líquido, interfieren una serie de fenómenos que, por una parte, pueden extinguir o atenuar la señal (extinción, o *quenching* en la bibliografía inglesa), y por otra, pueden contribuir a aumentarla (fondo, o *background*). Estos fenómenos, si no se corrigen correctamente originarán un defecto (en el primer caso) o un exceso (en el segundo caso) en el número de cuentas registradas por nuestro sistema detector, que no se corresponderá con lo que realmente sucede en la muestra problema. Ambos fenómenos, *quenching* y fondo, se analizan, a continuación, por separado.

3.2.3.1.- Extinción o atenuación de la señal luminosa (*Quenching*)

La extinción o atenuación de la señal luminosa, es uno de los parámetros que hay que tener en cuenta a la hora de realizar una medida por centelleo líquido o radiación Cerenkov. Cuando una muestra presenta extinción, las partículas radiactivas cederán parte de su energía al agente extintor. De esta manera, el espectro resultante (cuentas *versus* energía o canales) estará desplazado hacia la izquierda; es decir, hacia la región de bajas energías, debido a que la energía de la partícula que finalmente se transforma en luz es menor por efecto de la extinción. Como consecuencia, también se producirá una disminución en la eficiencia de recuento (Baillie, 1960).

Tipos de extinción

Existen varios tipos de extinción, o *quenching*, que pueden afectar en mayor o menor grado al resultado de una medida, ya sea por centelleo líquido o por radiación Cerenkov. A

continuación, y muy brevemente, se detallarán los cuatro tipos de extinción más comunes (Pujol Terés, 1992; Villa, 2004):

Extinción física: Caracterizada por una pérdida de energía por parte de la partícula radiactiva antes de que pueda interactuar con el cóctel (centelleo líquido) o con la solución acuosa (radiación Cerenkov), con la consiguiente disminución de la producción de luz. Es debida a fenómenos como la precipitación (formación de coloides), adsorción, microcristalización, etc (Grau Carles, 1993).

Extinción por ionización: Únicamente en LSC. Como hemos descrito anteriormente, cuando la partícula ionizante, en su recorrido a través del cóctel de centelleo, excita un gran número de moléculas en un área relativamente pequeña, puede ocurrir que estas moléculas excitadas no puedan transferir su energía al estar rodeadas también por otras moléculas excitadas, disipándose la energía de excitación, y por lo tanto, no emitiéndose luz (Birks, 1971; Brooks, 1976). Generalmente ocurre cuando la partícula incidente es una partícula alfa, ya que su poder ionizante es mayor (Brooks, 1979). Este tipo de extinción es la responsable de que las partículas alfa de igual energía que las beta emitan menos luz.

Extinción química: Se produce cuando hay una cesión de la energía de excitación de las moléculas centelleadoras del disolvente a otras próximas, pero distintas de las moléculas del soluto, que no emiten luz al desexcitarse. Como ejemplos de estas moléculas pueden citarse: R-CL, R-NH₂ y el oxígeno (Ortiz Sánchez, 1993). En centelleo líquido, este tipo de *quenching* involucra la desexcitación de las moléculas de forma no radiativa, suponiendo un serio problema, ya que por ejemplo, el agua en sí misma es un agente extintor de este tipo (Elrick y Parker, 1968). La radiación Cerenkov, sin embargo, al no provenir de moléculas excitadas aisladas, las cuales podrían sufrir este tipo de *quenching*, sino de una perturbación coherente de numerosas moléculas adyacentes, no presenta prácticamente nada de extinción química (Elrick y Parker, 1968).

Extinción por color: El fenómeno de la extinción por el color (del inglés *colour quenching*) consiste en la absorción de parte de los fotones emitidos por la muestra, antes de que éstos puedan alcanzar el fotocátodo del tubo fotomultiplicador (Ter Wiel, 1993; Meechan y Bhatt, 1997); por lo que afecta tanto al recuento por centelleo líquido como al recuento por

radiación Cerenkov. Esta absorción de fotones se origina por la presencia, en muchas ocasiones inevitable, de sustancias coloreadas en el seno del vial cuando se prepara una muestra; lo que implica que la extinción por color sea muy importante, por ejemplo, a la hora de determinar el volumen con el cual vamos a llevar las muestras al detector para su medida por radiación Cerenkov (Vaca, 1998; Mosqueda et al., 2007).

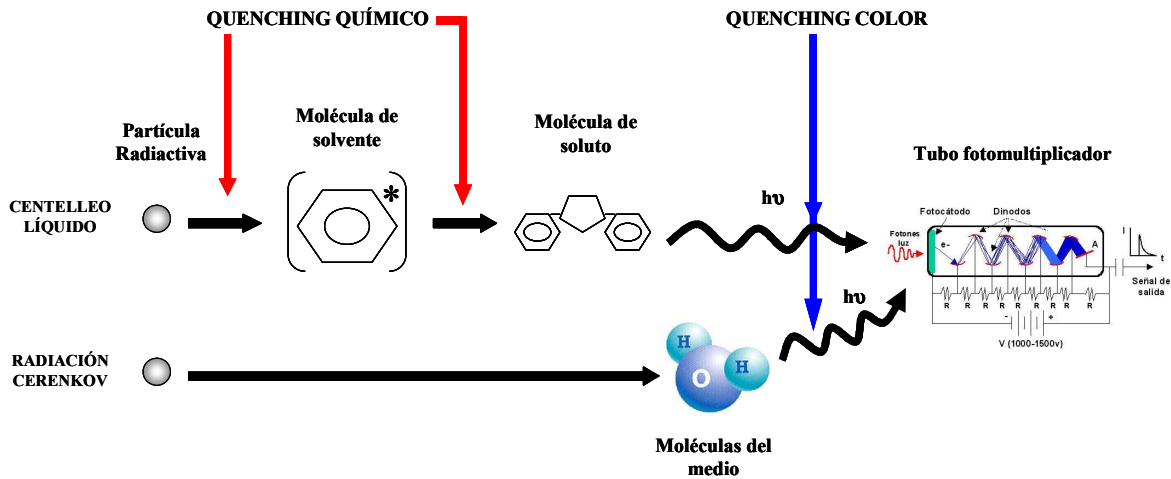


Figura 3.2: Extinción química y por color en centelleo líquido y radiación Cerenkov.

En la *figura 3.2* puede verse el proceso de transferencia de energía en centelleo líquido y radiación Cerenkov, y cómo éstos se ven afectados por la extinción química y por color. La diferencia fundamental entre la extinción química y la extinción por color es que, en esta última, lo que se impide es que los fotones alcancen el TFM y puedan generar una señal medible, mientras que la extinción química lo que impide es la producción misma del fotón.

Efectos de la extinción

Debido a que la extinción provoca una disminución del número de fotones incidentes en el fotocátodo y por tanto, de la señal electrónica a la salida del tubo fotomultiplicador, dicha atenuación de la luz va a dar lugar a una disminución de la eficiencia de recuento, y a un desplazamiento del espectro hacia canales inferiores (Wallac, 1988; Kahiola, 1994; Manjón et al, 2002).

- Desplazamiento del espectro hacia canales inferiores.

Se debe a que en el *ADC* (convertidor analógico digital) la calibración en energía se hace en función de la altura del impulso, y debido a que la extinción provoca una disminución del número de fotones que alcanzan el TFM, el impulso originado, al ser de menor altura, será interpretado como procedente de una partícula de menor energía que la real. De esta manera se producirá un desplazamiento del conjunto del espectro hacia canales inferiores; es decir, hacia la zona de menor energía (Wallac, 1988; Kahiola, 1994; Manjón et al., 2002).

- Disminución de la eficiencia de recuento.

Si definimos la eficiencia de recuento como el cociente entre el nº de pulsos detectados (fotones incidentes) y el nº de desintegraciones producidas en el seno de la muestra, una disminución en el número de fotones, originados por desexcitación, que inciden en el fotomultiplicador, provocará una disminución en la eficiencia de recuento (Baillie, 1960).

En centelleo líquido, esta disminución en la eficiencia de recuento es mucho más apreciable en emisores beta que en emisores alfa; y dentro de los emisores beta, la eficiencia disminuye con el aumento de la concentración del agente extintor, tanto más rápidamente cuanto menor sea la energía del emisor beta (Manjón et al., 2002).

Métodos de corrección de la eficiencia en presencia de extinción

En la preparación de muestras ambientales para su medida, tanto por centelleo líquido como por radiación Cerenkov, en la mayoría de los casos, la aparición de fenómenos de extinción es inevitable. En determinados ocasiones, la aparición de estos fenómenos, si no se corrigen, pueden hacer variar el resultado de una medida incluso más de un 50 % (Vaca, 1998). Es por ello por lo que es necesario disponer de procedimientos para evaluar la extinción y poder corregir la eficiencia de recuento en función de ésta. Muchos de los métodos para corregir la eficiencia de recuento en función de la extinción, se basan en la construcción de curvas de calibración en las que se ajustan los valores de la eficiencia frente a un parámetro dependiente de la extinción. A continuación se describen brevemente algunos de ellos.

Utilización de un patrón externo: Los métodos de calibración externa utilizan una fuente gamma externa para inducir una distribución de electrones Compton en el interior del vial. El detector de centelleo líquido empleado en esta Tesis, el TriCarb 3170 TR/SL, viene equipado con una fuente de ^{133}Ba . En este caso, el grado de extinción viene dado por el parámetro $tSIE$ (del inglés *Transformed Spectral Index of the External Standard*) que señala el final del espectro Compton (De Filipis et al., 1985). De manera análoga, el sistema detector Quantulus 1220, que puntualmente también ha sido utilizado en los trabajos presentados en esta memoria, posee una fuente de ^{152}Eu , cuantificándose la extinción a través de un parámetro denominado $SQP(E)$ (del inglés *Spectral Quench Parameter of the External Standard*), que señala el canal que engloba el 99% del espectro Compton (Kahiola, 1994). Este método no se emplea en recuento Cerenkov debido a que, en los detectores de centelleo líquido comerciales, la energía de la fuente gamma es insuficiente para producir radiación Cerenkov medible en las muestras (Smith, 1981), sin embargo, su uso está muy extendido en centelleo líquido.

Método del patrón interno: Inicialmente se empleó en el recuento por centelleo líquido (Hayes, 1956; Davidson y Feigelson, 1957), para posteriormente emplearse en recuento Cerenkov, presentándose, en ambos casos, los siguientes inconvenientes: la necesidad de realizar un recuento adicional por muestra y de utilizar un patrón calibrado de características químicas compatibles con la misma, además de la imposibilidad de poder estudiar de nuevo la muestra primitiva (Elrick y Parker, 1968).

Métodos de análisis de espectros (Centroide y Razón de Canal): El método del "centroide", también denominado SIS (*Spectral Index of the Sample*), relaciona la extinción con la variación del centroide, o centro de gravedad del espectro (Ring et al, 1980). Este parámetro puede emplearse para obtener la curva de calibración correspondiente al nucleido patrón, la cual puede hacerse extensible a cualquier otra muestra problema de idénticas características. Cuando existe extinción, el espectro se va a desplazar hacia canales de menor energía, arrastrando consigo al centroide, por lo que el desplazamiento de éste nos va a servir de indicador del grado de extinción (Fujii y Takiue, 1988a; Manjón et al., 2002; Tarancón et al., 2002).

Otro de los métodos para evaluar la extinción, basado en el análisis de espectros, es el denominado método de la *Razón de Canal*. Éste, al ser el método empleado en este trabajo para el estudio de la eficiencia de recuento en función de la extinción por color, en la medida de ^{90}Sr por radiación Cerenkov, será descrito con mayor detalle en el capítulo siguiente.

Fue introducido por Baillie (1960) para corregir la extinción química en centelleo líquido, aunque actualmente el procedimiento se aplica principalmente en la medida por radiación Cerenkov de muestras coloreadas. Se basa en el análisis del desplazamiento de los espectros obtenidos al medir diversas fuentes de actividad conocida que presentan diferentes grados de extinción, tomando como referencia una fuente que se considera sin extinción. Para ello, se preparan una serie de *standards* con distintos grados de extinción, se procede a su medida, y a partir de los espectros obtenidos se definen dos ventanas diferentes, *A* y *B*. Mientras que la ventana *A* abarca la totalidad del espectro, la *B* se sitúa en la parte superior del mismo. La ubicación de esta segunda ventana debe ser elegida cuidadosamente (Mosqueda et al., 2007), tal y como se verá con más detalle en el capítulo IV.

A partir de estas ventanas se obtiene el denominado factor *razón de canal*, *CR* (del inglés *Chanel Ratio*) correspondiente a cada patrón:

$$CR = \frac{n_B}{n_A} \quad (3.2)$$

donde, n_A = tasa de cuentas netas (cpm) en la ventana *A* de la muestra.

n_B = tasa de cuentas netas (cpm) en la ventana *B* de la misma muestra.

Existe una relación entre el *CR* y el grado de extinción: cuando la extinción aumenta, la relación n_B/n_A disminuye. De esta manera se puede obtener un ajuste de la eficiencia de recuento, correspondiente a cada fuente, frente al valor de la razón de canal. Así, para calcular la eficiencia de recuento de una muestra cualquiera bastaría con conocer su *CR*.

Método espectrofotométrico: Esta técnica fue establecida por Smith y Reed (1965) para muestras de centelleo líquido, siendo, posteriormente, Parker y Elrich (1966) los que generalizaron el procedimiento a la técnica de recuento Cerenkov. Se trata de, a partir de una serie de muestras con espectros de absorción óptica idéntica, establecer una curva de corrección de la extinción. La eficiencia de recuento se determina por calibración interna para diferentes grados de extinción (Elrich y Parker, 1968; Mora Pérez, 2006), en función de la transmisión óptica, medida a una longitud de onda convenientemente elegida.

3.2.3.2.- Procesos que incrementan el nivel de fondo

Al contrario que el *quenching*, los procesos de fondo contribuyen a aumentar la señal generada por una muestra problema. Cuando hablamos del “fondo”, nos estamos refiriendo a los eventos que no son producidos por los núcleos radiactivos objeto de estudio presentes en la muestra, pero que también son contabilizados por el detector. En medida de muestras ambientales, donde la actividad del radionucleido a determinar suele ser muy baja, es muy importante conocer y controlar el fondo, ya que puede ser del mismo orden de magnitud que la propia muestra y debe ser minimizado al máximo.

El fondo que se genera en un detector de centelleo líquido, puede tener su origen en la acción de algún tipo de radiación ionizante en sí misma, no proveniente de los radionucleidos objeto de nuestro estudio, o mediante su interacción con alguno de los componentes que rodean el sistema de detección. Entre estas radiaciones podemos citar la radiación cósmica, la radiactividad intrínseca de los materiales que conforman el sistema detector (incluidos viales – ^{40}K –, TFMs, etc), la radiactividad medioambiental, etc.

Existen numerosas y variadas fuentes de fondo. Una clasificación de las mismas se puede establecer distinguiendo entre las producidas en el centelleador líquido y muestra, y las que resultan de eventos fuera de la solución de centelleo. El fondo resultante del cóctel de centelleo líquido suele denominarse fondo atenuable (*quenchable*), mientras que el fondo originado fuera del cóctel se conoce como fondo no atenuable (*unquenchable*), (Horrocks, 1985). Además, el ruido electrónico y la electricidad estática pueden contribuir también de manera importante.

Siguiendo esta clasificación, aproximadamente el 32% del total del espectro del fondo es debido al fondo atenuable (*quenchable*), mientras que aproximadamente el 68% es debido al fondo no atenuable (*unquenchable*) (Horrocks, 1985; Villa, 2004).

Fondo no atenuable (*unquenchable*): Este tipo de fondo es el resultado de la interacción de la radiación cósmica o la radiación natural de las paredes de vidrio del vial de recuento, con el vidrio que recubre los tubos fotomultiplicadores (TFMs), además de con otros materiales que rodean el vial (Horrocks, 1985). Dicho fondo puede ser distinguido electrónicamente de los eventos de centelleo válidos, porque el pulso modelo que resulta está caracterizado por una serie de pulsos, que suceden a la señal inicial, conocidos como *afterpulses*. Estos pulsos secundarios son debidos a eventos Cerenkov resultantes de la interacción de la radiación cósmica, u otras interacciones radiactivas, con el vial o las superficies de vidrio de los TFM.

Fondo atenuable (*quenchable*): Generado, en primer lugar, por procesos debidos en sí mismos al cóctel y a la muestra; y en segundo lugar, por la interacción de la radiación externa con la solución de centelleo líquido o con contaminantes de la muestra. Los pulsos de luz así producidos son similares a los producidos por eventos beta. Muchos eventos de fondo *quenchable* son causados por radiación externa de alta energía, por lo que estas partículas o fotones previamente han atravesado el blindaje de protección y las paredes de vidrio del vial antes de interactuar con el cóctel centelleador.

Ruido electrónico y electricidad estática: Este tipo de fondo afecta sobre todo a la zona de baja energía del espectro, y muchas veces puede ser eliminado simplemente no teniendo en cuenta los primeros canales del mismo. El ruido electrónico se genera cuando, fundamentalmente por la acción de la temperatura, se desprenden electrones de la pared del fotocátodo, pudiendo provocar un impulso eléctrico que sería interpretado como un evento alfa o beta. Mediante la utilización de sistemas de refrigeración se puede disminuir parte de este efecto. La electricidad estática sin embargo, aparece sobre todo en la manipulación de viales de polietileno, pudiendo mitigarse con el simple gesto de frotar suavemente dichos viales con un paño húmedo (Villa, 2004).

3.3.- ESPECTRÓMETRO DE CENTELLEO LÍQUIDO TRI-CARB 3170 TR/SL

En este apartado se describirá de forma general el detector de centelleo líquido TriCarb 3170 TR/SL, que ha sido empleado en esta Tesis para la determinación de ^{90}Sr y ^{210}Pb por radiación Cerenkov, y ^{226}Ra y ^{222}Rn por centelleo líquido, haciendo hincapié en aquellos aspectos que se han considerado de mayor interés, como son los sistemas de reducción del fondo, la separación alfa/beta y la programación de medidas. Por otra parte, y debido a que algunos radionucleidos como el ^{210}Pb o el ^{226}Ra también fueron determinados por un detector de centelleo líquido PerkinElmer (Wallac) Quantulus 1220, cuyo uso está ampliamente extendido en España, también se incluye un estudio comparativo de las características y prestaciones entre ambos detectores.

El TriCarb 3170 TR/SL es un detector de centelleo líquido, fabricado por la antigua compañía *Packard*, ahora PerkinElmer, especialmente diseñado para el recuento de muestras de bajas actividades alfa o beta, disponible en el Dpto. Física Aplicada de la Universidad de Huelva. Se trata de un detector de centelleo líquido que tiene un relativo bajo precio en comparación con otros detectores de características similares, y que no lleva mucho tiempo en el mercado español. Además, las aplicaciones de este detector para realizar *low level counting* (determinación de radionucleidos en concentraciones muy bajas) no son tan numerosas como en el caso de otros detectores de centelleo líquido, por lo que se ha considerado conveniente, en este capítulo, profundizar acerca de sus características como detector de centelleo líquido para la determinación de niveles de actividad muy próximos al fondo ambiental.

3.3.1.- TRI-CARB 3170 TR/SL. DESCRIPCIÓN FÍSICA

En la *figura 3.3* se muestra un esquema del interior del sistema de detección, que puede ser útil a la hora de tener una visión global del mismo, donde, entre otras cosas, puede apreciarse la disposición de los tubos fotomultiplicadores.

A continuación, y de manera muy breve, se describen los principales componentes de los que consta el citado detector:

- Está provisto de una unidad de refrigeración, que mantiene todo el recinto, y en particular el lugar que ocupan los dos tubos fotomultiplicadores, a baja temperatura para evitar el denominado ruido termoiónico (emisión de electrones del fotocátodo por efecto del calor).
- Emplea un analizador multicanal multiparámetro y un análisis tridimensional del *pulso inicial* y de los *pulsos retardados*, para discriminar, como ya veremos, entre eventos beta reales y pulsos de fondo.
- Está equipado con un cargador o transportador de los denominados “cassetts” o portadores de muestra, bidireccional, con una capacidad de 408 viales de 20 mL (grandes), o 720 viales de 4-7 mL (pequeños).

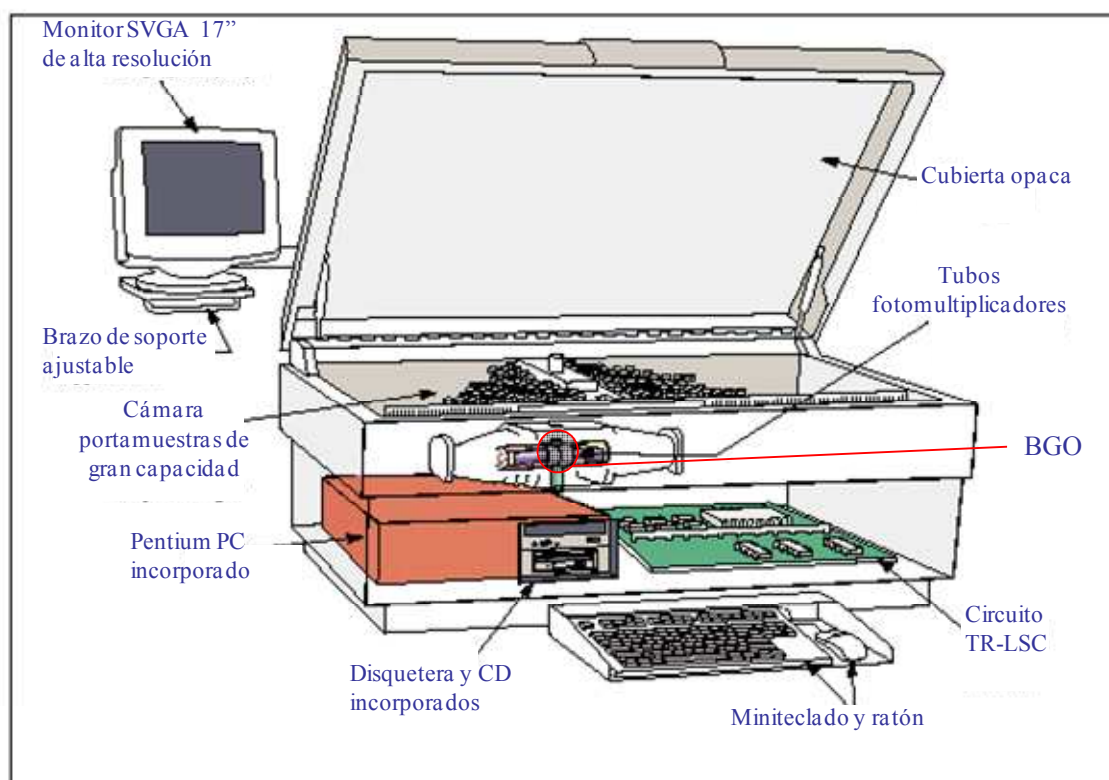


Figura 3.3: Esquema del Tri-Carb 3170 TR/SL.

- Por último, el sistema detector está formado por dos tubos fotomultiplicadores (TFM) enfrentados, que actúan en coincidencia; es decir, solamente contabilizan los eventos que se producen al mismo tiempo en ambos TFM. Entre ellos se sitúa el vial con la muestra que se

va a analizar. Este lugar se denomina *cámara de muestra*, que en este detector está protegida completamente por un detector de guarda, conocido como *BGO* (óxido de bismuto y germanio), cuya función es la de disminuir los eventos de fondo debidos a la radiación cósmica. Todo el conjunto está protegido por un blindaje pasivo (de plomo), que, como veremos, disminuye el fondo ambiental.

3.3.2.- SISTEMAS DE REDUCCIÓN DEL FONDO

Ya se ha comentado la importancia que puede llegar a tener el fondo en la determinación de niveles de actividad, por centelleo líquido o radiación Cerenkov, en muestras ambientales. Normalmente, para reducir el fondo, suelen emplearse grandes blindajes de plomo que rodean los tubos fotomultiplicadores (blindaje pasivo), circuitos de detección secundarios (blindaje activo), o ambas cosas. En este apartado se van a describir los sistemas que incluye el detector TriCarb 3170 para disminuir este fondo. En concreto, un blindaje pasivo, compuesto por plomo, y un blindaje activo, constituido por un único detector de guarda conocido como *BGO*, que trabaja conjuntamente con un sistema electrónico de reducción del fondo patentado por *Packard* y denominado *TR-LSC* (*Time Resolved in Liquid Scintillation Counting*).

3.3.2.1.- Blindaje pasivo

Está constituido por un recubrimiento de plomo, que engloba a los tubos fotomultiplicadores. Su función es la de reducir el fondo producido por los fotones gamma medioambientales asociados a los materiales que conforman el detector, además de reducir también el fondo debido a la radiación cósmica menos energética. En el caso del detector TriCarb 3170, este blindaje no es tan grueso o masivo como en otros detectores (si nos fijamos, por ejemplo, en un Quantulus 1220) debido a que lleva además incorporado un sistema de reducción del fondo conocido como *BGO* (que se describirá con más detalle en el siguiente apartado), que según el fabricante *Packard*, elimina, además, la necesidad de emplear detectores de guarda de anticoincidencia.

3.3.2.2.- Blindaje activo: BGO y Discriminador de Pulsos Electrónico (TR-LSC)

El blindaje activo, en este detector, está compuesto por un detector de guarda conocido como BGO ($\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$) junto con un sistema electrónico de reducción del fondo denominado TR-LSC. El BGO rodea completamente el vial de muestra y posee un alto poder de frenado ($Z = 83$; densidad = 7.13 g/cm^3), lo que le configura como un efectivo detector de guarda para la radiación cósmica. Debido a su naturaleza, los eventos que interactúan con el BGO producen pulsos que son mucho mayores en duración que los producidos por una partícula beta o alfa. Cuando la radiación cósmica interactúa con el BGO y satisface los requerimientos de coincidencia (llega a los dos TFM simultáneamente), entra en juego el discriminador de pulsos electrónico (TR-LSC), que actúa para discriminar los pulsos de fondo debidos a los rayos cósmicos (mayor duración tras interactuar con el BGO) de los pulsos alfa o beta.

De esta manera, el discriminador de pulsos electrónico, TR-LSC, está diseñado para incrementar la sensibilidad del recuento, reduciendo la componente no atenuable (*unquenchable*) del fondo instrumental, causada por la interacción de la radiación cósmica de alta energía con el vial de muestra y el tubo fotomultiplicador (TFM). También se reducen por este sistema otras interferencias del fondo *unquenchable*, incluidas la emisión de electrones por el TFM después de un pulso, la radiación natural y los propios materiales que constituyen el vial. Como ya se comentó cuando se describieron las diferentes fuentes de fondo, aproximadamente el 68% del fondo total observado está causado por fenómenos de fondo no atenuable, y por tanto pueden ser reducidos en gran medida por esta técnica. En este sentido, el TR-LSC discrimina la componente de fondo no atenuable (*unquenchable*), de los eventos beta reales y del fondo atenuable (*quenchable*), basándose, como hemos visto, en la duración del pulso (rechaza los eventos que, tras interactuar con el BGO, producen pulsos mucho mayores en duración que un pulso alfa o beta), pero también, y como veremos a continuación, basándose en el número de señales o pulsos, "afterpulses", que siguen al pulso rápido o inicial.

En la *figura 3.4* se ha representado la forma habitual de un pulso de fondo *unquenchable* (parte superior) y un pulso beta (parte inferior) característicos.

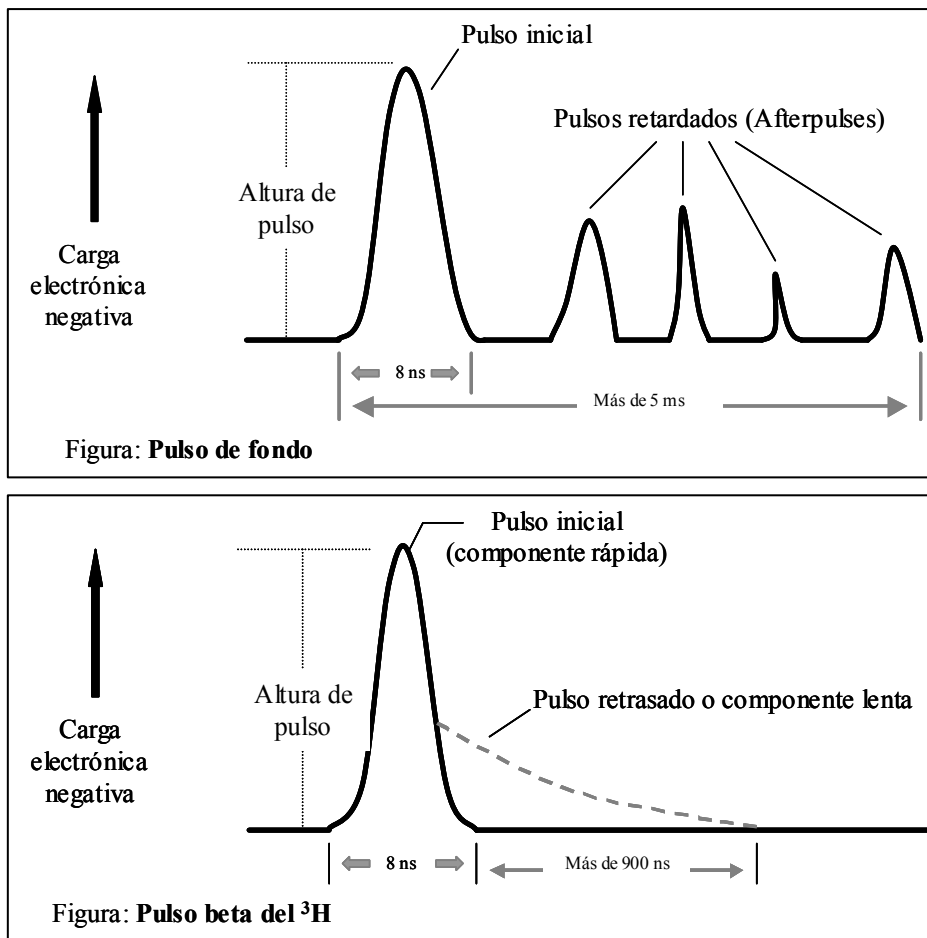


Figura 3.4: Diferencias entre un pulso de fondo unquenchable y un pulso beta.

Puede observarse que el pulso de fondo tiene más pulsos posteriores asociados (*afterpulses*) característicos, que se prolongan en el tiempo (Roessler et al., 1991). Como hemos dicho, estos *afterpulses*, que en la figura no están representados a escala, están provocados por eventos Cerenkov resultantes de la interacción de la radiación cósmica, u otras interacciones radiactivas, con el vial o las superficies de vidrio de los TFM. De esta manera, el TR-LSC está diseñado para evaluar cada evento por la presencia de estos *afterpulses* como un criterio para reducir el fondo. Cuando detecta una serie de *afterpulses*, el TR-LSC caracteriza los eventos como fondo y los rechaza. La eficiencia de este rechazo se incrementa, como hemos visto, con el detector de guarda BGO, ya que cuando sobre él incide la radiación cósmica, los pulsos generados son de una duración en el tiempo mucho mayor que la de cualquier pulso generado por una partícula alfa o beta, y también son rechazados por la electrónica del TR-LSC.

3.3.3.- CIRCUITO PSD. SEPARACIÓN ALFA BETA

La separación de eventos alfa y beta es, en muchas ocasiones, necesaria en el recuento por centelleo líquido. En la realización de este trabajo, por ejemplo, se ha empleado en la determinación de ^{226}Ra en sedimentos y aguas, como se verá en los capítulos VI y VII. Sin embargo, en recuento por radiación Cerenkov no es necesaria, ya que las partículas alfa no producen este tipo de radiación (Fujii, y Takiue, 1988b).

Lo normal es que en una misma muestra medioambiental se encuentren radionucleidos emisores alfa y beta, cuyas energías se solapan en el espectro, no pudiéndose distinguir simplemente con una discriminación en energía. Por tanto, si nos interesa determinar ambos tipos de emisiones simultáneamente (o una sola de ellas), debemos separarlas atendiendo a alguna de sus características. En este caso, para distinguir entre eventos alfa y beta en centelleo líquido, se debe aprovechar la ventaja en las diferencias en la duración de sus pulsos. Los detectores de centelleo líquido actuales están equipados con sistemas que permite esta distinción. En concreto, los detectores Tri-Carb utilizan un método de discriminación por análisis de la forma del pulso conocido como PSD (del inglés *Pulse Shape Discrimination*).

Un pulso de luz originado por centelleo líquido está formado por una componente inicial (en inglés *prompt*) y una componente retardada (en inglés *delayed*) (Horrocks, 1974). Así, la duración del pulso de luz estará determinada por la suma de ambas componentes. Los eventos beta, por regla general, generan una componente retardada pequeña, ya que excitan sobre todo estados *singletes*, que decaen exponencialmente, dando lugar a una componente rápida del pulso (duración de 2 – 8 ns), (Roessler et al., 1991), por lo que su duración en el tiempo suele ser corta. Por el contrario, los eventos alfa producen una significativa componente lenta, debido a que excitan en mayor medida estados *tripletes*, cuya desexcitación, en forma de aniquilación de *tripletes* y con una vida media superior a los 300 ns, hará que se incremente su duración total.

El circuito PSD utiliza las diferencias en la duración del pulso para discriminar entre eventos alfa y beta (los pulsos serán clasificados y almacenados en analizadores multicanales diferentes para su cuantificación y análisis), obteniéndose un parámetro

adimensional conocido como *PDD* (del inglés *time-based Pulse Decay Discriminator*). No obstante, dicha separación no es perfecta, pudiendo entrar en el multicanal destinado a registrar los eventos beta ($MCA\beta$), partículas alfa (interferencia alfa), y en el multicanal destinado a registrar los eventos alfa ($MCA\alpha$), eventos beta (interferencia beta). Así, para conseguir una adecuada discriminación entre eventos alfa y beta hay que encontrar lo que se denomina el *PDD* óptimo, que en general se toma como aquel que minimiza ambas interferencias. Si se selecciona un discriminador (un *PDD*) demasiado bajo, numerosos eventos beta serán erróneamente contados como eventos alfa, mientras que si se selecciona demasiado alto, serán los eventos alfa los que se cuenten erróneamente como eventos beta.

En la optimización del *PDD* se debe contar con dos *standards*, uno de ellos un emisor beta puro y el otro un emisor alfa puro. Al medir cada *standard*, el detector de manera automática irá haciendo un barrido de valores de *PDD* e irá obteniendo diferentes valores de interferencia o *spillover* en función del *PDD* seleccionado. Estos valores de *spillover* son, para el caso del recuento del estándar beta, el porcentaje de eventos beta contados como alfa (conocido como interferencia beta), y para el recuento del *standard* alfa, el porcentaje de eventos alfa contados como beta (interferencia alfa). Estos valores serán almacenados por el sistema, que construirá, de manera automática, una doble curva, % *spillover* beta y alfa *versus PDD*. Como ya hemos comentado, suele tomarse como óptimo el valor de *PDD* que minimice ambos *spillovers* o interferencias. No obstante, manualmente se puede ajustar este parámetro en favor de uno u otro atendiendo a la curva obtenida.

La separación alfa/beta está influenciada por la energía de los emisores alfa y beta en la muestra, por la química de la muestra, el tipo de vial, y la geometría y el grado de extinción. Por esta razón, para obtener los mejores resultados, es necesario determinar el *PDD* óptimo para cada tipo de matriz (Pates et al., 1998), por lo que la composición de los *standards* debe ser lo más parecida posible a la química y volumen de las muestras que quieren ser medidas, siendo además esencial utilizar el mismo radionucleido para la calibración que el que va a ser determinado, ya que la distribución de energías en el espectro puede afectar al cálculo del *PDD* óptimo (Pates et al., 1998).

Sin embargo a veces resulta imposible utilizar, para la obtención del *PDD* óptimo, el mismo radionucleido que se pretende determinar. Así, por ejemplo, para la determinación

llevada a cabo en este trabajo del ^{226}Ra en aguas, debido a que se realiza a través de la medida indirecta del ^{226}Ra a partir del ^{222}Rn extraído con tolueno y mezclado con centelleador, es imposible optimizar el *PDD* con un emisor alfa puro de ^{222}Rn (el ^{222}Rn es emisor alfa pero siempre se encuentra en presencia de sus descendientes beta). Como veremos, dicha optimización se llevará a cabo usando un procedimiento de calibración diferente, mediante la medida de *standards* de ^{226}Ra elaborados con la misma geometría que las muestras (misma proporción de cóctel y tolueno), y variando manualmente los valores de *PDD* (Spaulding y Noakes, 1993; Pates y Mullinguer, 2007). Este procedimiento de optimización del *PDD* se verá detalladamente en el capítulo VI.

3.3.4.- PROGRAMACIÓN DE MEDIDAS

Una de las ventajas de este detector de centelleo líquido frente a otros, como el Quantulus, es su sencillez a la hora de programar una medida, ya que incluye como software asociado, un programa denominado *QuantaSmart™*, basado en un intuitivo diálogo tabulado, lógico y simple, plasmado en una ventana principal, como muestra la *figura 3.5*, que permite un fácil acceso y control de todas las características y capacidades del sistema.

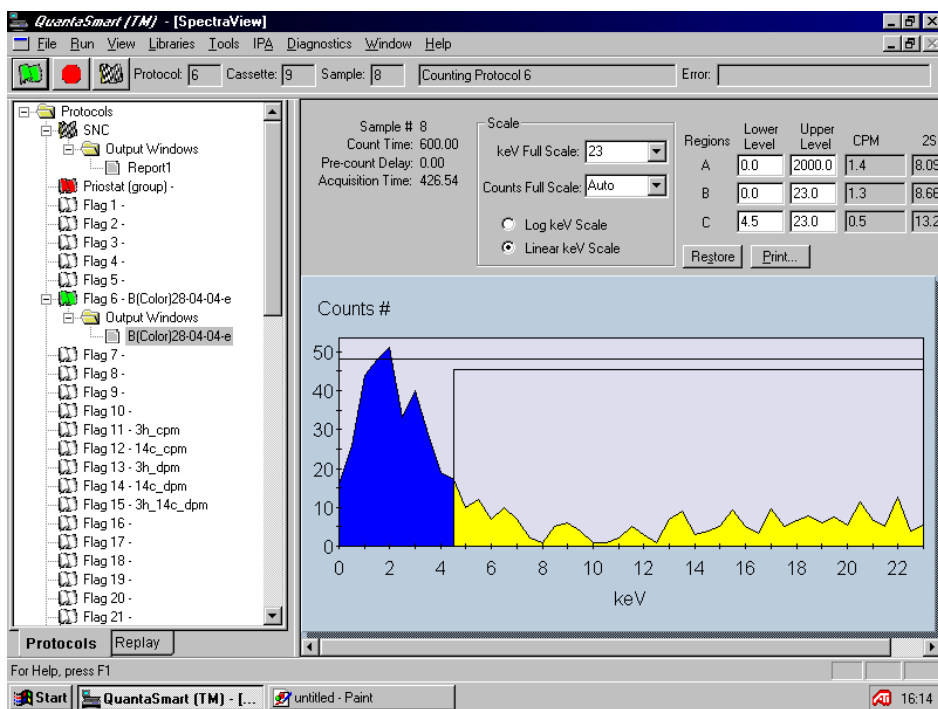


Figura 3.5: Pantalla principal del software QuantaSmart.

Esta ventana principal presenta una barra de herramientas en la parte superior, mediante la cual podemos realizar todas las operaciones del programa. En la izquierda, a modo de columna, presenta lo que se denomina “Árbol de protocolos” que, esquemáticamente, despliega 60 números de banderas (*flags*) de protocolo y los nombres de los ensayos que se han asociado a esos números de bandera (muestra con diferentes símbolos qué protocolos están siendo ejecutados, cuáles han acabado y a cuáles les queda por completar algún ciclo).

A la hora de realizar una medida con el Tri-Carb 3170, hay que seguir los siguientes pasos que seguidamente describiremos:

- 1) Calibrar y Normalizar el Instrumento.
- 2) Seleccionar el tipo de ensayo.
- 3) Definir y guardar los nuevos parámetros del ensayo.
- 4) Asociar los parámetros del ensayo a un protocolo.
- 5) Llenar los *cassetts* (portamuestras) con las muestras (viales) y colocar la bandera de protocolo correcta al primer portamuestras.

Antes de realizar cualquier tanda de medidas es conveniente calibrar y normalizar el instrumento. Esta acción, aun siendo la primera, va a ser explicada al final del apartado, una vez descritos los pasos 2 a 5.

- Elección del tipo de ensayo

En esta sección se determina el tipo de ensayo que se pretende realizar, entre los que se encuentran el ensayo *Alfa/Beta*, si lo que queremos es determinar la concentración total α y β de una muestra y/o distinguir entre ambas; y el ensayo *CPM*, si queremos que se registre la totalidad de eventos detectados por ambos TFM, expresados en cuentas por minuto, en una, dos o tres regiones de recuento predefinidas. Tanto para la medida de ^{90}Sr (a través del ^{90}Y), como para la del ^{210}Pb (a través del ^{210}Bi), ambas por Cerenkov, el tipo de ensayo seleccionado fue *CPM*. Mientras que para las medidas de ^{226}Ra y ^{222}Rn por centelleo líquido se empleó un protocolo *Alfa/beta*.

- **Definición de los parámetros del ensayo**

Es el lugar donde se definen las características del ensayo, entre las que se pueden destacar el tipo de indicador de extinción (*tSIE* ó *SIS*), el tiempo de recuento, y el tipo de recuento: normal o *low level* (para muestras poco activas), siendo éste último el idóneo para muestras medioambientales, ya que reduce en gran medida el fondo mediante el detector de guarda *BGO*.

Una vez definido el ensayo y después de guardarlo correctamente, se asocia a un protocolo; es decir, dentro de la ventana principal, a la izquierda, en el “Árbol de Protocolos” (*figura 3.5*) habría que asociar nuestro ensayo con el número de bandera (*flag*) que deseemos.

- **Introducir los viales en los portamuestras y colocar la bandera de protocolo**

Por último se introducen los viales en los portamuestras (*figura 3.6*), que están especialmente diseñados para viales de 20 ó 7 mL. Estos portamuestras, en uno de sus extremos poseen un lugar donde se les puede acoplar una “bandera”, identificativa del ensayo elaborado.

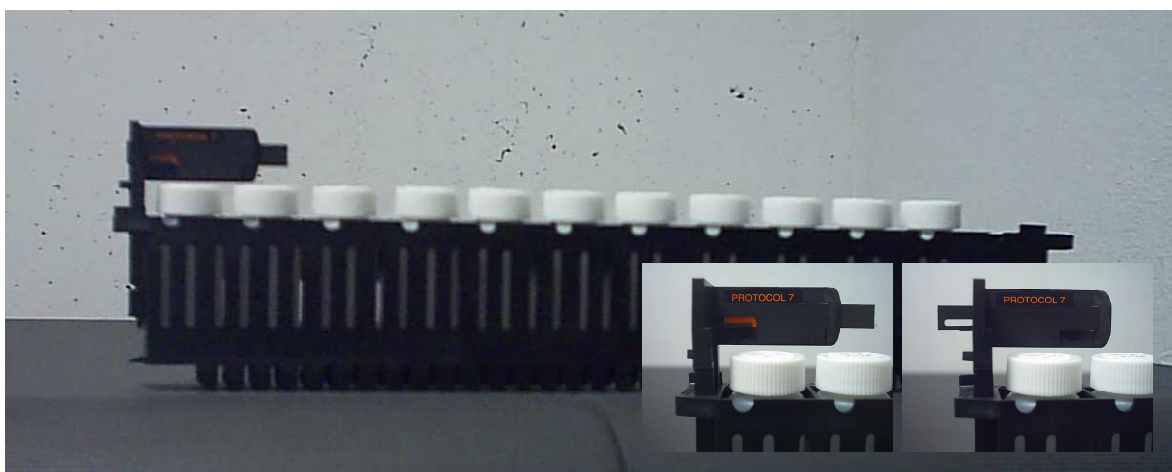


Figura 3.6: Portamuestras con viales y bandera sin activar (superior izquierda). Bandera sin activar (inferior izquierda) y bandera activada (inferior derecha).

Para que las muestras sean medidas conforme a los criterios definidos en el ensayo, hay que tener la precaución de “activar” la bandera, como se muestra en la parte inferior de la *figura 3.6*, de manera que, cuando ésta alcance el lugar debajo del cual se localiza la cámara de muestra, un lector óptico pueda reconocer el número de la bandera y proceder así a la medida.

- **Calibración y Normalización del Instrumento (SNC)**

Ya hemos indicado que, de una manera periódica, es conveniente Calibrar y Normalizar el sistema (auto-normalización y calibración, del inglés *Self-Normalization and Calibration – SNC*), y evaluar la actuación del mismo (*Instrument Performance Assessment – IPA*). Se trata de un proceso que el detector realiza de manera automática. Basta con utilizar el protocolo de calibración, conocido como *SNC/IPA*, que requiere una bandera de protocolo y un portamuestras específicos, además de un estándar de ^{14}C , uno de ^3H , otro de fondo (todos ellos proporcionados por *Packard*) y un vial vacío.

Durante el proceso de calibración y normalización, la electrónica del sistema va ajustando el voltaje aplicado a cada uno de los tubos fotomultiplicadores (TFM) hasta que ambos se sincronizan en su respuesta al estándar de ^{14}C . Así, el voltaje presente en ambos TFM se va ajustando simultáneamente hasta que el punto final (*endpoint*) del espectro de ^{14}C cae en la posición adecuada en el espectroanalizador multicanal. Este proceso está ideado para asegurar que el instrumento cuantifique exactamente la energía de todas las emisiones de partículas beta.

3.4.- TRI-CARB 3170 TR/SL Vs QUANTULUS 1220

El detector de centelleo líquido empleado en la determinación de la mayoría de los radionucleidos estudiados en este trabajo ha sido el TriCarb 3170 TR/SL. No obstante, en la determinación de ^{210}Pb y ^{226}Ra por centelleo líquido se ha empleado también otro detector, un Quantulus 1220, por lo que se ha dedicado un apartado a la descripción de este sistema detector, así como a su comparación, tanto cualitativa como cuantitativa, con el TriCarb,

donde se han puesto de manifiesto las diferencias y semejanzas entre ambos sistemas detectores.

Concretamente, se han empleado los dos Quantulus disponibles en el Servicio de Radioisótopos del *CITIUS* (Centro de Investigación, Tecnología e Innovación de la Universidad de Sevilla). Éstos, al igual que el TriCarb 3170, están diseñados especialmente para la medida de muestras de baja actividad de emisores tanto α como β , y son comercializados actualmente por PerkinElmer.

3.4.1.- COMPARACIÓN CUALITATIVA

Haciendo un ligero recorrido por las características más representativas de uno y otro detector, podemos establecer las siguientes comparaciones: El detector de centelleo líquido Quantulus 1220, al igual que el TriCarb, posee dos tubos fotomultiplicadores (TFMs) que llamaremos de medida, enfrentados entre sí, conectados a una unidad electrónica de coincidencia. Sin embargo, cuenta además con otros dos TFMs, que junto con una cavidad rellena de líquido de centelleo, forman lo que se denomina detector de guarda, que se equipara en el caso del TriCarb 3170 con el sistema *BGO*. Además, presenta un blindaje pasivo, aunque de mayor grosor y diferente diseño que el que incorpora el TriCarb.

Por otro lado, ambos detectores de centelleo líquido pueden medir simultáneamente emisores alfas y betas y registrar ambas medidas en dos espectros independientes, y en ambos detectores esta tarea la desempeña un circuito que analiza las características o la forma de ambos pulsos. En el TriCarb 3170, como ya hemos visto, este circuito recibe en nombre de *PSD (Pulse Decay Analysis)*, mientras que en el caso del Quantulus se denomina *PSA (Pulse Shape Analysis)*, estando ambas técnicas basadas en circuitos electrónicos que miden aspectos relacionados con el tiempo de decaimiento del pulso.

A continuación se describen algunas de las características más relevantes del Quantulus, que lo configuran como un detector muy competitivo en la determinación de radionucleidos en muestras ambientales.

Blindaje pasivo. El blindaje empleado en el Quantulus 1220 es de mayor tamaño y peso (630 kg) que el del TriCarb y está formado (de dentro hacia fuera) por una capa de cobre, otra de cadmio y finalmente un blindaje exterior asimétrico de plomo. El blindaje de plomo es asimétrico (20 cm más ancho sobre la zona de medida) para frenar la radiación cósmica. El cobre empleado en el blindaje sirve para absorber, en parte, los rayos X del plomo inducidos por la radiación cósmica; y la capa de cadmio absorbe eficientemente neutrones térmicos o de baja energía.

Blindaje activo. Ya hemos adelantado que en el Quantulus 1220 el blindaje activo está basado en un detector asimétrico de guarda, que consta básicamente de una cámara que contiene un agente centelleador y dos TFMs llamados de guarda, derecho e izquierdo. Este dispositivo se encuentra por encima de los TFMs principales, lo que permite una mejor protección frente a las radiaciones que procedan de la parte superior. Está diseñado para que cuando sobre él incida la radiación ionizante no procedente de la muestra (por ejemplo radiación cósmica), se produzcan una serie de destellos que serán detectados por los TFMs de guarda. El detector puede programarse para inhibir la conversión analógica del impulso procedente de los TFMs principales (en el caso de que esta radiación ionizante prosiga su camino e interaccione con la muestra emitiéndose también luz). De esta manera se elimina gran parte de los efectos de la radiación cósmica al incidir sobre la muestra.

Programación de medidas. Tanto los TFMs principales, como los de guarda, tienen su propia unidad de coincidencia, de manera que sólo aquellos pulsos que se reciban simultáneamente por cada par de fotomultiplicadores, dentro del tiempo de resolución, serán almacenados, considerándose los restantes impulsos como fondo del espectrómetro.

Además, el Quantulus 1220 incorpora dos analizadores multicanales divididos en dos mitades, que permiten registrar simultáneamente cuatro espectros con una resolución de 1024 canales cada uno, los cuales se presentan en escala logarítmica, con lo que se consigue un rango más amplio de canales que en la representación lineal. Además se puede seleccionar la combinación más adecuada de una serie de parámetros que regulan los circuitos de tratamiento y procesamiento de las señales (Vaca, 1998; Villa, 2004). De esta manera, el usuario determina qué impulsos serán convertidos en señal digital. Por ejemplo, pueden conectarse en coincidencia los detectores principales y en anticoincidencia los de

guarda, de manera que no se contabilizarán como originados en el vial de recuento aquellos impulsos que coincidan con otros originados en los TFM de guarda. De esta manera, gracias a las múltiples posibilidades de programación del Quantulus 1220, para un mismo tipo de muestra se puede obtener una información más amplia que con el empleo del TriCarb 3170. No obstante, la mayor capacidad de trabajo que ofrece el TriCarb (480 muestras frente a las 60 del Quantulus), unido a una mayor facilidad de manejo y menor precio, también le constituye como un detector muy competitivo en la medida de la radiactividad.

3.4.2.- COMPARACIÓN CUANTITATIVA

En la *tabla 3.1* se han incluido los valores de fondo (B), eficiencia (ε), límite de detección (L_D), mínima actividad detectable (MDA) y figura de mérito (FOM) obtenidos para los métodos de determinación de ^{90}Sr (Capítulo IV) y ^{210}Pb (Capítulo V) por radiación Cerenkov utilizados en esta Tesis, empleando ambos detectores de centelleo líquido, Quantulus 1220 y TriCarb 3170. Para el caso de la determinación del ^{90}Sr , se han incluido los datos obtenidos para la determinación del ^{90}Sr e ^{90}Y juntos, y para el ^{90}Y una vez separado tras alcanzar el equilibrio secular con su progenitor, el ^{90}Sr .

El L_D , la MDA y el FOM fueron calculados a partir de:

$$L_D = \frac{2.71 + 4.65 \cdot \sqrt{B \cdot \tau}}{\tau}; \quad MDA = \frac{L_D}{\varepsilon \cdot M(\text{kg}) \cdot 60}; \quad FOM = \frac{\varepsilon^2}{B} \quad (3.3)$$

Donde, B es el fondo del detector (cpm)

τ es el tiempo de recuento: 600 min.

Puede observarse que los valores de fondo en ambas técnicas comparadas son siempre ligeramente inferiores cuando la determinación ha sido realizada empleando el Quantulus. Esto nos puede dar una idea de que los sistemas de fondo que emplea este detector son sensiblemente más eficientes que los empleados por el TriCarb. Por otro lado, los valores de eficiencia obtenidos, son ligeramente superiores en el Quantulus, para la determinación

de ^{210}Pb , y ligeramente superiores en el TriCarb para la determinación de ^{90}Sr . En cuanto al límite de detección y a la mínima actividad detectable, en todos los casos, los valores son siempre ligeramente inferiores con el Quantulus. Por último, la figura de mérito, debido sobre todo al bajo fondo obtenido en las medidas con el Quantulus, es sensiblemente mayor para este detector que para el TriCarb.

	$^{90}\text{Sr} - ^{90}\text{Y}$ (Cerenkov)		^{90}Y (Cerenkov)		^{210}Pb (Cerenkov)	
	Quantulus 1220*	TriCarb 3170	Quantulus 1220*	TriCarb 3170	Quantulus 1220	TriCarb 3170
B (cpm)	0.49 ± 0.02	1.59 ± 0.01	0.49 ± 0.02	1.59 ± 0.01	0.58 ± 0.03	1.28 ± 0.04
ϵ (%)	47 ± 1	52.9 ± 0.1	38 ± 1	51.1 ± 0.3	14.9 ± 0.5	11.9 ± 0.4
L_D (cpm)	0.14	0.24	0.14	0.24	0.15	0.22
MDA(Bq/kg)	0.97	1.54	1.21	1.59	3.35	6.09
FOM (cpm$^{-1}$)	0.45	0.18	0.294	0.163	0.379	0.112

* Datos obtenidos a partir de Vaca, 1998; donde el método radioquímico empleado fue similar al utilizado en la determinación de ^{90}Sr en esta Tesis. La masa de muestra empleada en todos los procedimientos fue de 5 g.

Tabla 3.1: Fondo (B), eficiencia de recuento (ϵ), límite de detección (L_D , Currie, 1968), mínima actividad detectable (MDA) y figura de mérito (FOM), obtenidos para los detectores Quantulus 1220 y TriCarb 3170.

A la vista de esta comparación cuantitativa entre ambos sistemas de detección, puede concluirse que el Quantulus tiene una pequeña ventaja en el recuento de muestras con muy poca actividad (*Ultra Low Level Counting*) sobre el TriCarb, ya que gracias a su sistema de detectores de guarda y al mejor diseño de su blindaje de plomo, consigue reducir en gran medida el fondo. Sin embargo, los valores obtenidos con el TriCarb no difieren significativamente de los del Quantulus, por lo que el primero se configura también como un excelente sistema de detección para *Low Level Counting*, como se comprobará cuando se aborde la determinación de los distintos radionucleidos objeto de nuestro estudio en diferentes matrices ambientales

CAPÍTULO IV

DETERMINACIÓN DE ^{90}Sr POR RADIACIÓN CERENKOV

4.1.- INTRODUCCIÓN

En el presente capítulo se describe el proceso de desarrollo y optimización de la metodología seguida en la determinación de ^{90}Sr por radiación Cerenkov. Este radionucleido, como ya se vio en el capítulo II, es considerado como una de las más persistentes fuentes de radiación artificial para el ser humano (Martel, 1959; Welford y Collins, 1960; Lowe, 1978; Harvey et al., 1989; Miller et al., 1990; Bjørnstad et al., 1992; Schönhofer et al., 1994; Álvarez et al., 1995).

Consultando la bibliografía, puede comprobarse que el uso del detector de centelleo líquido TriCarb 3170 TR/SL, para el recuento de concentraciones de actividad a través de radiación Cerenkov, es escaso. Sin embargo, el trabajo presentado aquí, mostrará que este

sistema detector es también adecuado para la determinación de emisores radiactivos a través de este tipo de radiación, y no solamente mediante centelleo líquido.

En cuanto a la estructura del capítulo, en primer lugar se describirá el método radioquímico puesto a punto para la determinación de ^{90}Sr por radiación Cerenkov, para a continuación, describir los factores que afectan a su medida a través de dicha radiación. En esta línea, el trabajo experimental debe ser extremadamente riguroso si se quieren obtener resultados precisos basados en este tipo de recuento, ya que la eficiencia de recuento Cerenkov, por ejemplo, es muy sensible a ciertos fenómenos, como el de la extinción por color (Fujii y Takiue, 1988), que serán descritos en detalle a lo largo del capítulo.

Al aplicar el procedimiento radioquímico de aislamiento de ^{90}Sr a una muestra ambiental, como ya hemos adelantado, ésta puede verse afectada por la extinción por color, siendo necesario, en primer lugar, evaluar este fenómeno, para posteriormente poder corregir sus efectos, entre los que destaca la disminución de la eficiencia de recuento. Esta disminución de la eficiencia de recuento, puede ser, dependiendo del grado de extinción, incluso de un 50 % (Vaca, 1998), por lo que si no se corrige, se estará sobreestimando la concentración de actividad de ^{90}Sr también en un 50 %. En este sentido, el método empleado en este trabajo para determinar el grado de extinción por color que presenta cada muestra, es el método de *razón de canales* (Baillie, 1960). A través del mismo, puede corregirse la eficiencia de recuento mediante la elaboración de una curva que relaciona la eficiencia de recuento de cada muestra en función del grado de extinción que ésta presente. De esta manera, uno de los aspectos en los que se va a hacer especial hincapié en este capítulo, es precisamente en la necesaria optimización del método de la razón de canales para corregir la eficiencia de recuento, de muestras ambientales, en presencia de color (Mosqueda et al., 2007).

Por último, el capítulo se cerrará con una validación o evaluación de la metodología empleada, a través de la participación en diferentes ejercicios de intercomparación, y mediante la comparación de los resultados obtenidos por otros autores usando diferentes metodologías. A continuación se resumen brevemente las principales técnicas y métodos radiométricos usualmente empleadas en el aislamiento y determinación de ^{90}Sr .

4.2.- TÉCNICAS RADIOMÉTRICAS DE DETERMINACIÓN DE ^{90}Sr

Existen numerosos procedimientos, para la medida de ^{90}Sr , basados en la determinación de las emisiones radiactivas de éste (o de su descendiente, ^{90}Y , en equilibrio secular). En este apartado, de una manera global y resumida, se van a plasmar las principales alternativas que pueden emplearse en su aislamiento y posterior determinación por técnicas radiométricas.

El ^{90}Sr puede determinarse por recuento a través de un contador de gas proporcional (Vaca et al., 2001), mediante centelleo líquido (Lee et al., 2002; Landstetter y Wallner, 2006) o plástico (Tarancón et al., 2004), o a través de la medida de la radiación Cerenkov (Rao et al., 2000; Torres et al., 2002; Mosqueda et al., 2007) generada por su descendiente, el ^{90}Y , emisor beta de alta energía. En este sentido, debido a sus respectivos periodos de semidesintegración (28.6 años para el ^{90}Sr y 64.1 horas para el ^{90}Y), puede considerarse que ambos radionucleidos se encuentran en equilibrio secular en el Medio Ambiente. De esta manera, mediante radiación Cerenkov es preferible determinar el ^{90}Y en lugar del ^{90}Sr , ya que la energía beta máxima del primero es significativamente más elevada (2283 keV, frente a los 546 keV del ^{90}Sr), y muy superior al umbral de producción de luz Cerenkov en agua (263 keV). Por otro lado, la determinación de ^{90}Sr , vía ^{90}Y , por radiación Cerenkov presenta la ventaja, con respecto a LSC, de que para que se genere radiación Cerenkov detectable, el radionucleido en cuestión debe poseer una relativa alta energía beta máxima (superior a 1 MeV, Ross, 1969), de esta manera, se evita la gran mayoría de las posibles interferencias de otros emisores beta que pudieran encontrarse en el interior del vial. Además, al no añadirse centelleador, no aparece *quenching* químico (Elrick y Parker, 1968), no existiendo tampoco incompatibilidades con ácidos fuertes o álcalis como puede ocurrir con el centelleo líquido, por lo que es posible ampliar el rango de posibles procedimientos químicos aplicables.

Debido a que el ^{90}Sr (al igual que su descendiente el ^{90}Y) es un emisor beta, generando por tanto un espectro continuo, para su determinación debe emplearse algún método de separación o aislamiento que evite posteriores interferencias. En este sentido, debe señalarse que el ^{90}Sr puede ser separado siguiendo un amplio abanico de métodos, entre los que se encuentra la precipitación del estroncio como sal insoluble (Bojanowski y

Knapinska-Skiba, 1990), la extracción solvente (Kramer y Davies, 1982; Soumela et al., 1993; Torres et al., 1997 y 2002), el intercambio iónico (Juznic y Fedina, 1986) y varias formas de cromatografía (Dietz and Horwitz, 1992; Torres et al., 2000).

En cuanto a los métodos de precipitación, dependiendo de la matriz de muestra, el estroncio puede precipitarse en forma de carbonato, en el caso de muestras de agua; como fosfato, para muestras de leche; y en forma de nitrato, en muestras vegetales y de suelo. Uno de los métodos más utilizados en este sentido, es el conocido como método del ácido nítrico fumante (Bojanowski y Knapinska-Skiba, 1990), donde la separación Sr – Ca se basa en la diferente solubilidad de los nitratos de calcio y estroncio en medio nítrico fumante ($\text{HNO}_3 > 86\%$), y donde el Sr es precipitado finalmente en forma de carbonato. Los principales inconvenientes que plantea esta técnica son los derivados de las dificultades que supone trabajar con ácido nítrico fumante (emanación de gases fundamentalmente), y el tiempo necesario para analizar una muestra, ya que además de tratarse de un método tedioso, deben esperarse 2 semanas para que se alcance el equilibrio secular $^{90}\text{Sr} - ^{90}\text{Y}$, determinándose, posteriormente, mediante contador proporcional.

Con objeto de acortar el tiempo de preparación y evitar trabajar con ácido nítrico fumante, se han propuesto múltiples variaciones. Estos métodos introducen modificaciones, la mayoría basadas en la utilización de agentes complejantes y/o en el uso de columnas de intercambio iónico. En cuanto al aislamiento químico del estroncio, por ejemplo, varios métodos utilizan técnicas de extracción líquido – líquido, entre los que destacan la extracción con tributil fosfato, *TBP* (Baratta y Reavey, 1969) o con ácido di (2-etil-exil) hidrógeno fosfato, *HDEHP* (Soumela et al., 1993; Torres et al., 2002; Mosqueda et al., 2007), cuyo principal requisito es que inicialmente exista equilibrio $^{90}\text{Sr} - ^{90}\text{Y}$ en la muestra. Por otro lado, varios métodos utilizan las ventajas del intercambio catiónico para la separación de las fases sólida y líquida. Así, por ejemplo, Juznic y Fedina (1986), utilizan la adsorción de $^{90}\text{Sr} - ^{90}\text{Y}$ en columna Dowex, basándose en la mayor facilidad del calcio y del magnesio para formar complejos en comparación con el estroncio.

En cuanto al pretratamiento de la muestra, el uso de la digestión con microondas, por ejemplo, acorta el tiempo empleado por muestra (Torres et al., 1997 y 1999). Además, es muy común realizar una purificación previa del estroncio al precipitarlo como oxalato

(Bunzl y Kracke, 1991) o carbonato (Vaney et al., 1989). Borcharding y Nies (1986) por ejemplo, utilizan el *HDEHP* para extraer el ^{90}Y , pero antes realizan una coprecipitación con fosfato o una separación por intercambio iónico (al igual que en Laissaoui et al., 2002) para evitar la presencia de ^{234}Th , ya que este se desintegra generando $^{234\text{m}}\text{Pa}$ de $E_{\beta\text{máx}}$ igual a 2.28 MeV, pudiendo interferir, por tanto, en la determinación de ^{90}Sr si ésta se realiza por recuento Cerenkov del ^{90}Y . Por otro lado, Soumela y Wallberg (1989) emplean directamente resinas de intercambio catiónico para la concentración de los cationes en muestras de leche. En este caso también emplean *HDEHP* para separar el radioestroncio del ^{90}Y .

Por último, el uso de la extracción cromatográfica desarrollada con resinas para estroncio (Eichrom), está cada vez más extendido, ya que reúne la selectividad de la extracción solvente y la facilidad de uso de la separación por columnas cromatográficas (Torres et al., 2000). Además, y en la mayoría de los casos, el volumen de reactivos necesario es significativamente inferior que con la cromatografía de intercambio iónico, siendo los procedimientos, generalmente también, más sencillos, lo que se refleja en tiempos de análisis más cortos, rendimientos más altos y resultados más reproducibles (Torres et al., 2000).

En este trabajo, el método radioquímico puesto a punto para la determinación de ^{90}Sr se ha realizado a través de la medida de su descendiente el ^{90}Y (Soumela et al., 1993; Laissaoui et al., 2002; Mosqueda et al., 2007), basándose, como se verá a continuación, en el aislamiento del mismo a través de una extracción solvente usando *HDEHP*.

4.3.- METODOLOGÍA EMPLEADA EN LA DETERMINACIÓN DE ^{90}Sr

Como ya se ha mencionado, el primero de los objetivos planteados en este trabajo incluye la optimización de la metodología empleada en la determinación de ^{90}Sr , a través de la radiación Cerenkov (vía ^{90}Y), utilizando para tal fin el detector de centelleo líquido Tri-Carb 3170. Por lo que será necesario, por tanto, emplear un método radioquímico para la separación, aislamiento y posterior determinación del ^{90}Y .

En la literatura puede encontrarse una gran variedad de métodos empleados para el aislamiento del ^{90}Y (Soumela y Wallberg, 1989; Bojanowski y Knapinska-Skiba, 1990; Soumela et al., 1993; Torres et al., 2000). Estos métodos no sólo tienen que permitir el aislamiento del radionucleido a determinar, sino que deben, además, eliminar a aquellos otros que puedan interferir (Harvey et al., 1989). El método elegido en este trabajo, que a continuación se describe, está basado en el desarrollado por Soumela et al., 1993. En este sentido, se tiene en cuenta que el itrio actúa siempre con valencia +3, formando complejos estables con diversos extractantes orgánicos. Uno de estos extractantes es el *HDEHP*, ácido di (2-etil-exil) hidrógeno fosfato y será el empleado en este trabajo para separar el ^{90}Y del ^{90}Sr . El otro será el *EDTA*, ácido etilen-diamin-tetraacético, empleado para obtener el rendimiento químico del proceso.

4.3.1.- MÉTODO RADIOQUÍMICO

El método desarrollado se basa en la extracción solvente con *HDEHP*. Se trata de un método competitivo y que ya ha sido empleado con éxito en otros trabajos, como en Manjón et al., 1996, y Vaca, F., 1998, donde se aplicó en la determinación de ^{90}Sr en muestras del proceso de fabricación de pasta de celulosa, en muestras de suelo forestal y en muestras de árboles y arbustos. Algunas de las ventajas de esta técnica son la simplicidad del propio método químico y la rapidez en las determinaciones.

El método se basa en la separación del ^{90}Y de la mezcla $^{90}\text{Sr} - ^{90}\text{Y}$ mediante una extracción líquido - líquido, utilizando como extractante el *HDEHP*. De esta manera, el itrio queda retenido en esta fase orgánica, al igual que los demás iones trivalentes, mientras que en la fase acuosa permanecen los iones mono y divalentes.

El esquema del método se muestra en la *figura 4.1*. Puede subdividirse en las siguientes etapas:

1.- Pretratamiento: El objetivo es eliminar la materia orgánica. Para ello la muestra se somete a un proceso de secado, homogeneización y calcinación. Las cenizas resultantes son atacadas con 60 mL de ácido clorhídrico 1M. En ese momento deben añadirse 2 mL de

solución portadora de itrio estable, Y_2O_3 (10 mg/mL de itrio estable), a la disolución, para posteriormente poder evaluar el rendimiento químico del proceso. A continuación, la muestra se agita durante 10 minutos en caliente para evitar precipitaciones o coagulación, y se filtra con filtro de celulosa de 7 a 11 μm de tamaño de poro. Se añaden 2 gramos de ácido cítrico y se ajusta el pH a 1.2 con NH_4OH 6M.

En el caso de que la solución presentase un color amarillento (normalmente por la presencia de Fe^{3+}), deben añadirse algunos granos de ácido ascórbico hasta la decoloración de la solución (el Fe^{3+} se reduce a Fe^{2+}).

2.- Extracción del ^{90}Y : A fin de lograr este objetivo, se realiza una extracción líquido-líquido utilizando el extractante *di (2-etil-hexil) hidrógeno fosfato, HDEHP*, disuelto en tolueno al 5%. El procedimiento es el siguiente:

- Se transfieren 60 mL *HDEHP* (5% en tolueno) a un embudo de decantación.
- Se añade la muestra y se agita durante 1 minuto.
- Se anota la fecha y hora al añadir la muestra. Como ya se ha detallado, en la fase orgánica son retenidos los iones trivalentes, como el itrio, permaneciendo en la fase acuosa, que desecharemos, los iones mono y divalentes. A partir de este instante, el ^{90}Y comienza a desintegrarse y hay que medir lo antes posible.
- Se dejan reposar las dos fases hasta la separación.
- Se extrae la fase acuosa, que se desecha, a no ser que se quiera analizar el calcio.
- Se lava la fase orgánica con 60 mL de HCl 0.08M y se agita durante 30 segundos.
- Se dejan reposar las dos fases hasta la separación.
- Se extrae la fase acuosa, que se desecha.
- Se añaden 50 mL de HCl 3M a la fase orgánica y se agita el embudo de decantación durante 1 minuto.
- Se deja reposar hasta la separación de las dos fases.
- Se extrae la fase acuosa en un vaso de precipitado de 100 mL. La fase acuosa lleva el Y .

A continuación, el itrio extraído es precipitado como $\text{Y}(\text{OH})_3$ a $\text{pH} = 9-10$ con NH_4OH concentrado (6M). El precipitado obtenido se separa por centrifugación y posteriormente se disuelve en ácido nítrico concentrado 70% (1 mL).

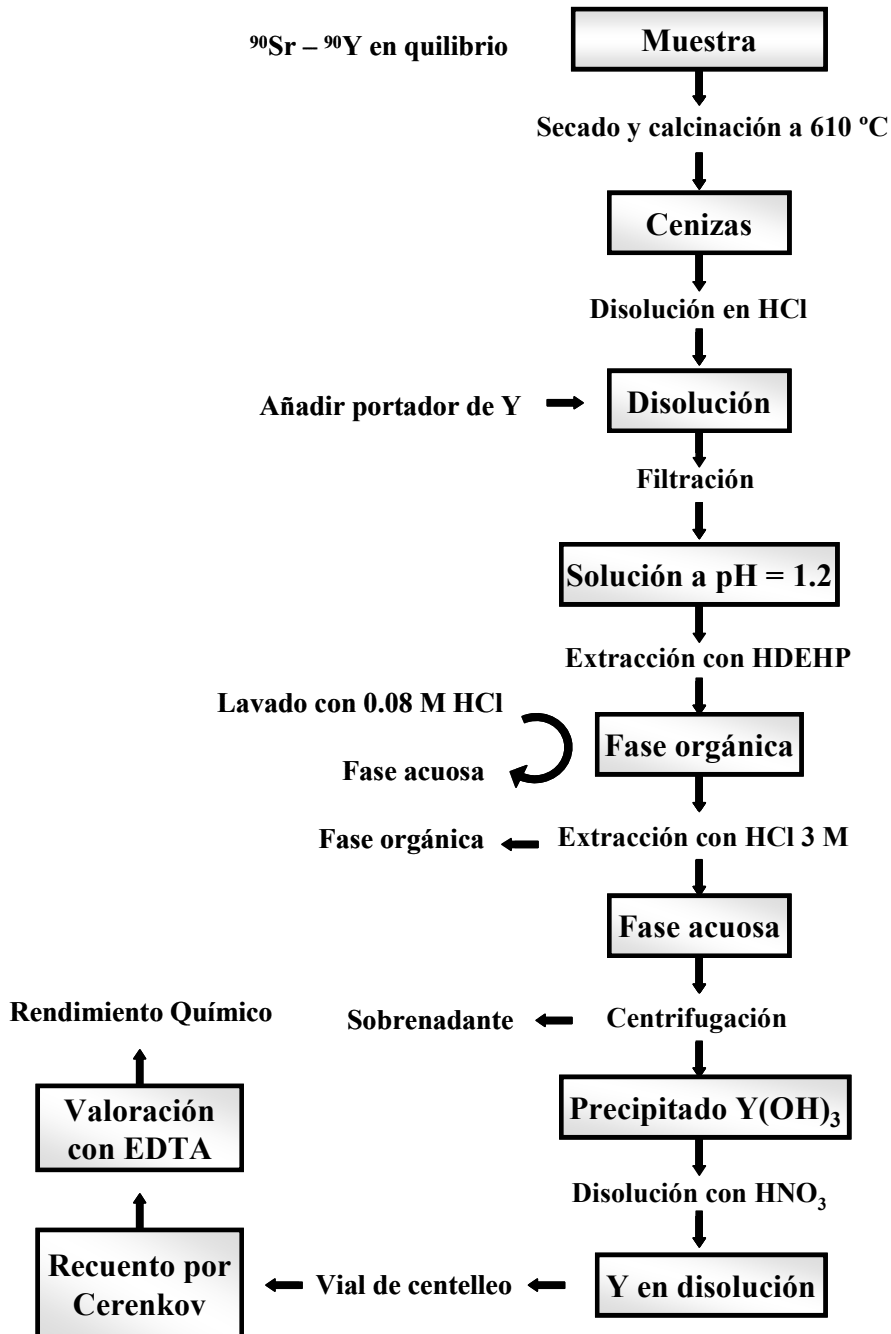


Figura 4.1: Esquema del método radioquímico (por extracción con HDEHP) empleado en la determinación del ^{90}Sr a través de su descendiente, el ^{90}Y . (Mosqueda et al., 2007).

3.- Recuento en detector de centelleo líquido: El itrio es transferido, disuelto en medio nítrico y llevado a 20 mL con agua destilada, a un vial de polietileno para su posterior recuento por radiación Cerenkov en un detector de centelleo líquido. Debido al corto período de desintegración del ^{90}Y , este paso debe realizarse inmediatamente después de la extracción.

Cálculo del rendimiento químico del proceso

La obtención del rendimiento químico del proceso de extracción del ^{90}Y se realiza una vez que la muestra ha sido medida en el detector. En este sentido, es necesario valorar la cantidad de portador de itrio estable (Y_2O_3 10 mg/mL de Y^{3+}) añadido que aún queda en la muestra. Para ello, mediante la adición de 10 mL de solución saturada de ácido oxálico y ajustando el pH a 1 – 2 con NH_4OH se provoca la precipitación del Y, en forma de oxalato de itrio. El precipitado se filtra y se calcina en cápsula de porcelana a $800\text{ }^\circ\text{C}$ durante 3 h., quedándose en las cenizas el Y_2O_3 . Éste se disuelve con 1 mL de HNO_3 concentrado (hay que calentar, si es preciso, hasta disolver completamente), llevándolo con agua destilada hasta un volumen de aproximadamente 50 mL. Se añaden 0.25 g. de acetato sódico, se ajusta el pH a 5 – 6 con NaOH 6M, se añaden algunas gotas de naranja de xylenol, y se valora con *EDTA* (ácido etilen-diamin-tetraacético) 0.1 N (aprox. 2 mL). La disolución virará de rojo a amarillo.

Sólo parte de los 20 mg. de itrio añadidos a cada muestra son recuperados al final del proceso. El volumen de *EDTA* consumido en la valoración, dependerá de la cantidad de itrio recuperada. De esta forma se puede evaluar el rendimiento químico del proceso.

$$R_Q(\%) = \frac{Pm(Y) \cdot M \cdot V}{c \cdot v} \cdot 100 \quad \sigma_{R_Q} = R_Q \cdot \sqrt{\left(\frac{\sigma_M}{M}\right)^2 + \left(\frac{\sigma_c}{c}\right)^2 + \left(\frac{\sigma_v}{v}\right)^2 + \left(\frac{\sigma_{V_{EDTA}}}{V_{EDTA}}\right)^2} \quad (4.1)$$

Donde $Pm(Y)$ es la masa atómica del itrio (88.905 g/mol); M es la molaridad de la solución de *EDTA*; V es el volumen de *EDTA* consumido; c es la concentración de la solución de *EDTA*; y v es el volumen de solución portadora añadido.

Podemos obtener una estimación (ecuación 4.2) de la incertidumbre asociada al rendimiento químico si tenemos en cuenta que los valores habituales de los parámetros de la ecuación 4.1, son: $M = 0.1 \text{ mol/L}$, $V_{\text{EDTA}} \approx 2 \text{ mL}$, $v = 2 \text{ mL}$, y $c = 10.3 \text{ mg/mL}$.

$$\left(\frac{\sigma_{V_{\text{EDTA}}}}{V_{\text{EDTA}}}\right)^2 \approx 5 \cdot 10^{-5}; \quad \left(\frac{\sigma_M}{M}\right)^2 = 10^{-4}; \quad \left(\frac{\sigma_c}{c}\right)^2 \approx 10^{-4}; \quad \left(\frac{\sigma_v}{v}\right)^2 = 1 \cdot 10^{-6}; \quad \sigma_{R_Q} \approx 0.02 \cdot R_Q \quad (4.2)$$

El rendimiento químico va a venir dado con una incertidumbre típica del 2%.

4.3.2.- FACTORES QUE AFECTAN A LA MEDIDA DE ^{90}Sr POR RADIACIÓN CERENKOV

Son muchos los trabajos que se han desarrollado (Vaca, 1998; Vaca et al., 1998; AENOR, 2003; Mosqueda et al., 2007; Aleissa et al., 2008) en los cuales, se señala y resalta la importancia que determinados factores tienen a la hora de configurar los detectores de centelleo líquido para la medida, o detección, de la radiación Cerenkov. Así, se sabe que es necesario realizar un riguroso estudio sobre la naturaleza de los viales utilizados, el volumen con el que van a ser llevadas las muestras al detector, y el grado de color de las mismas (ver por ejemplo, Vaca et al, 1998). Estos son los factores que aparecen reflejados en la literatura como de mayor relevancia en la medida de la radiación Cerenkov, utilizando un detector de centelleo líquido, ya que influyen en el fondo del detector, afectan a la eficiencia de recuento y como consecuencia, a la mínima actividad detectable.

Debido a que las muestras analizadas (muestras ambientales) presentan concentraciones de ^{90}Sr relativamente pequeñas, la configuración del sistema de detección y las condiciones de medida, se han elegido de manera que la mínima actividad detectable, *MDA*, sea lo más pequeña posible. Además, también se ha tenido en cuenta que la radiación Cerenkov es muy vulnerable a la extinción por efecto del color, por lo que las muestras deben ser llevadas al detector en las condiciones en que los efectos provocados por este fenómeno se minimicen. Por ello, se han realizado estudios de determinación de fondo y eficiencia en función del volumen de muestra y se ha evaluado la disminución de eficiencia a la que da lugar el efecto por color de la muestra.

4.3.2.1.- Naturaleza de los viales utilizados y volumen empleado

En la literatura se establece que, debido al carácter direccional de la radiación Cerenkov, los viales de polietileno proporcionan mayor eficiencia de recuento que los de vidrio, por lo que el número de cuentas en los viales de polietileno debería ser mayor que en los de vidrio (Kellog, 1983; Takiue et al., 1993). La explicación radica en que los viales de polietileno dispersan la luz direccional Cerenkov de manera más isotrópica. Esto da como resultado un mayor número de cuentas registradas simultáneamente en ambos TFM, mientras que la luz que incide sobre las paredes de vidrio, al no estar afectada por el mismo grado de dispersión isotrópica, posee menor probabilidad de ser detectada por ambos TFM.

Por otra parte, como puede verse en la *figura 4.2*, para cualquier volumen de muestra, el fondo en viales de vidrio es 3 – 4 veces mayor que en viales de polietileno. Este hecho está relacionado con la presencia de ^{40}K en las paredes de los viales de vidrio (Rapkin y Gibbs, 1963), siendo éste un emisor β de relativa alta energía, $E_{\beta\text{máx}}(^{40}\text{K}) = 1.312 \text{ MeV}$, que produce radiación Cerenkov. También puede observarse, en viales de vidrio, un ligero aumento del fondo al aumentar el volumen; mientras que para viales de polietileno las variaciones son mínimas, no pareciendo seguir un patrón definido.

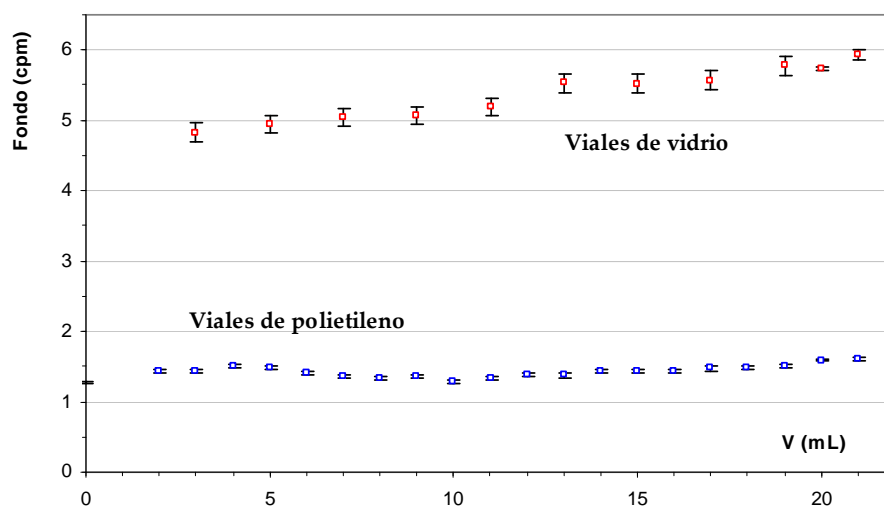


Figura 4.2: Fondo en viales de vidrio y polietileno en función del volumen (*Tri-Carb 3170*).

Como para la medida de muestras ambientales debemos obtener un fondo lo más bajo posible, es evidente que los viales de polietileno, debido a su menor fondo (3 – 4 veces menos), son los más adecuados, por lo que se ha optado por realizar las medidas de todas las muestras en este tipo de viales.

En cuanto a qué volumen utilizar, el estudio anterior no serviría para tomar una decisión, ya que, como ya se ha comentado, el fondo en viales de polietileno no varía significativamente al hacerlo el volumen. Hará falta, por tanto, tener en cuenta otros factores para poder decidir sobre esta cuestión, como veremos a continuación.

4.3.2.2.- Mínima actividad detectable y figura de mérito

El volumen en el que diluyamos la muestra no va a influir en el fondo del detector (B) de manera significativa si empleamos viales de polietileno (como hemos analizado en los párrafos anteriores), pero sí lo podrá hacer en la eficiencia de recuento (ϵ), en la figura de mérito (FOM), en el límite de detección (L_D) y en la mínima actividad detectable (MDA), por lo que se ha realizado un estudio al respecto. En dicho estudio se ha empleado directamente $^{90}\text{Sr} - ^{90}\text{Y}$, y no ^{90}Y , controlando así perfectamente la cantidad de trazador añadida, y evitando de esta manera tener que aplicar el procedimiento químico de separación del ^{90}Y , que obligaría al cálculo del rendimiento químico, introduciendo una nueva fuente de error en la medida.

En la realización de este estudio se utilizó una disolución patrón comercial fabricada por el CIEMAT (Centro de Investigaciones Energéticas, Medioambientales y Tecnológicas), de concentración de actividad de 0.1608 Bq/mg, con una incertidumbre del 0.22 % y fecha de referencia 17 de febrero de 2003. Se prepararon 11 *standards* con 0.5 g de dicha disolución patrón y se añadió agua destilada hasta alcanzar diferentes volúmenes (2 mL, 4, 6, ..., 22 mL). Seguidamente se procedió a su medida en viales de polietileno.

A continuación se muestran las ecuaciones empleadas en la determinación de la eficiencia de recuento para un *standard* de $^{90}\text{Sr} - ^{90}\text{Y}$ (ecuación 4.3) y para el cálculo de la MDA y FOM (ecuación 4.4).

$$\varepsilon = \frac{N_T - B \cdot \frac{\tau}{60}}{M(^{90}\text{Sr}-^{90}\text{Y}) \cdot A(^{90}\text{Sr}-^{90}\text{Y}) \cdot \tau} \quad (4.3)$$

$$MDA = \frac{2.71 + 4.65\sqrt{B \cdot \tau}}{\varepsilon \cdot \tau}; \quad FOM = \frac{\varepsilon^2}{B} \quad (4.4)$$

MDA (Currie, 1968); FOM (Schönhofer, 1991; Seymour et al., 1992).

Donde N_T es el número de cuentas totales

B es el número de cuentas por minuto (cpm) debidas al fondo.

τ es el tiempo de recuento expresado en segundos.

$M(^{90}\text{Sr}-^{90}\text{Y})$ es la cantidad de disolución patrón de $^{90}\text{Sr}-^{90}\text{Y}$ añadida, en gramos.

$A(^{90}\text{Sr}-^{90}\text{Y})$ es la actividad de la disolución patrón de $^{90}\text{Sr}-^{90}\text{Y}$ añadida (Bq/g).

De esta manera, en la *tabla 4.1* se han incluido los valores obtenidos para el fondo (B), eficiencia de recuento (ε), mínima actividad detectable (MDA) y figura de mérito (FOM), todos ellos en función del volumen de muestra, y para la mezcla $^{90}\text{Sr}-^{90}\text{Y}$ en equilibrio secular.

V (mL)	B (cpm)	ε	MDA (mBq)	FOM (cpm ⁻¹)
2	1.43 ± 0.03	0.512 ± 0.001	7.54 ± 0.07	0.183 ± 0.003
4	1.50 ± 0.03	0.507 ± 0.001	7.81 ± 0.07	0.171 ± 0.003
6	1.42 ± 0.03	0.530 ± 0.001	7.25 ± 0.07	0.198 ± 0.004
8	1.33 ± 0.02	0.528 ± 0.001	7.06 ± 0.07	0.209 ± 0.004
10	1.29 ± 0.02	0.536 ± 0.001	6.84 ± 0.07	0.223 ± 0.004
12	1.39 ± 0.03	0.531 ± 0.001	7.16 ± 0.07	0.203 ± 0.004
14	1.42 ± 0.03	0.531 ± 0.001	7.25 ± 0.07	0.198 ± 0.004
16	1.44 ± 0.03	0.535 ± 0.001	7.24 ± 0.07	0.198 ± 0.004
18	1.49 ± 0.03	0.520 ± 0.001	7.57 ± 0.07	0.181 ± 0.003
20	1.59 ± 0.01	0.529 ± 0.001	7.68 ± 0.03	0.176 ± 0.001
22	1.61 ± 0.02	0.506 ± 0.001	8.07 ± 0.06	0.159 ± 0.002

Tabla 4.1.- Fondo (B), eficiencia de recuento (ε), mínima actividad detectable (MDA) y figura de mérito (FOM), todos ellos en función del volumen de muestra.

Habitualmente, las condiciones de trabajo óptimas se determinan minimizando la Mínima Actividad Detectable (*MDA*) y maximizando la figura de mérito (*FOM*), por ello se han representado ambas en función del volumen, como se muestra en la *figura 4.3*.

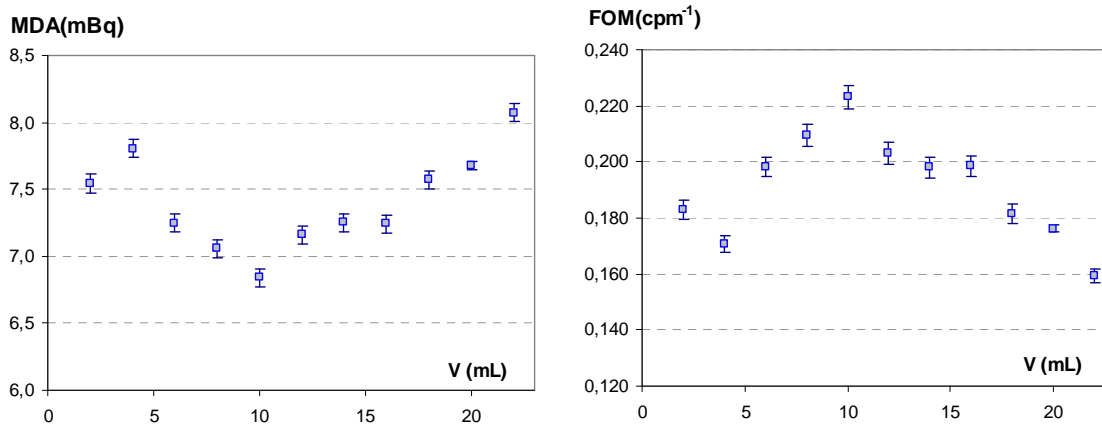


Figura 4.3: *MDA* (mínima actividad detectable) y *FOM* (figura de mérito), para ^{90}Sr - ^{90}Y , en función del volumen de la muestra.

Según se aprecia en esta figura, y de acuerdo con el criterio descrito, el volumen de 10 mL sería el idóneo para realizar las medidas. Sin embargo, debemos apuntar que la máxima diferencia entre valores de *MDA* y *FOM*, para volúmenes de muestra de 2 a 22 mL, son de, aproximadamente, 1 mBq y 0.070 cpm⁻¹ respectivamente, por lo que el volumen con el que llevemos las muestras al detector, según estos datos, no parece tener un carácter excesivamente relevante.

Por el contrario, como ya hemos indicado existe otro factor, como es el color que presente la muestra, que en el estudio anterior no se ha reflejado y que tiene una gran influencia en la medida de muestras por radiación Cerenkov (Vaca, 1998; Mosqueda et al., 2007), puesto que afecta a la eficiencia de recuento de ésta. Atendiendo a esta afirmación y habiendo comprobado que no existen diferencias significativas, tanto de la *MDA* como del *FOM*, en función del volumen de la muestra, se ha decidido llevar todas las muestras a un volumen de 20 mL, a fin de diluir al máximo, disminuyendo así el color.

4.4.- CORRECCIÓN DE LA EXTINCIÓN POR COLOR

En el capítulo III ya se resaltaba la importancia del efecto que la extinción por color podría tener en la eficiencia de recuento de una muestra que se determinara por radiación Cerenkov. Recordemos que este fenómeno provoca una disminución en el número de fotones que van a llegar al fotocátodo, y consecuentemente, una disminución en la eficiencia de recuento. El método utilizado en este trabajo para la corrección de la eficiencia en presencia de extinción por color, en la medida de ^{90}Sr por radiación Cerenkov, es el denominado método de la *Razón de Canales*. Se trata de un método introducido por Baillie (1960), empleado con éxito por Fujii y Takiue (1988a), y eficientemente optimizado por Vaca (1998), mediante el cual, se corrige la eficiencia de recuento en base al grado de color que presente la muestra.

También en el capítulo III, se señalaba que el método consiste en definir sobre el espectro Cerenkov de medida, dos ventanas, *A* y *B*, siendo la *ventana A* la que abarca todo el espectro Cerenkov generado por las emisiones del radionucleido objeto de estudio, y la *B* la que comprende únicamente la región de mayor energía. En este apartado, mediante un estudio exhaustivo, se definirán una serie de criterios que nos permitirán decidir sobre la ubicación de esta segunda ventana, optimizándola para una adecuada corrección de la eficiencia en función del color. Es en este aspecto donde se realizará un estudio en mayor profundidad en relación a la medida de ^{90}Sr , teniendo en cuenta que hasta la fecha, para la elección de la *ventana B*, ningún autor que emplea el método de la *razón de canales* había seguido criterio objetivo alguno, ubicándose ésta en la parte superior del espectro Cerenkov, entre una serie de canales elegidos por el investigador arbitrariamente.

A continuación se indica cómo se ha calculado la eficiencia de recuento para el ^{90}Y en muestras no afectadas por color, además del estudio realizado para determinar la extinción causada por este fenómeno. También se incluye un riguroso estudio del proceso seguido a la hora de determinar la *ventana B*, así como los resultados obtenidos.

4.4.1.- CÁLCULO DE LA EFICIENCIA DE RECuento PARA EL ^{90}Y

Hasta ahora, en el estudio realizado para obtener la eficiencia de recuento, la MDA y la FOM, se ha utilizado, como dijimos, un patrón de ^{90}Sr en equilibrio secular con ^{90}Y , sin embargo, es necesario conocer el valor exacto de la eficiencia de recuento únicamente del ^{90}Y si queremos realizar un cálculo adecuado de la actividad de ^{90}Y en una muestra.

<i>Clave</i>	τ (s)	<i>B</i> (cpm)	<i>R_Q</i> (%)	σ_{RQ}	ϵ	σ_{ϵ}	$\epsilon \pm \sigma_{\epsilon}$
Std-1			84		0.502	0.013	
Std-1			84		0.502	0.013	
Std-2			82		0.521	0.014	
Std-2			82		0.516	0.014	
Std-3			88		0.505	0.013	
Std-3			88		0.502	0.013	
Std-4			78		0.551	0.015	
Std-4			78		0.547	0.015	
Std-5	36000	1.59	77	2	0.538	0.014	51.1 ± 0.3
Std-5			77		0.535	0.014	
Std-6			87		0.483	0.013	
Std-6			87		0.481	0.013	
Std-7			79		0.483	0.013	
Std-7			79		0.481	0.013	
Std-9			89		0.498	0.013	
Std-9			89		0.496	0.013	
Std-10			80		0.534	0.014	
Std-10			80		0.531	0.014	

Tabla 4.2: Rendimiento químico y eficiencia de recuento para el ^{90}Y .

Así, para el cálculo de dicha eficiencia de recuento se trazaron 10 alícuotas con 0.1 g de disolución trazadora de $^{90}\text{Sr} - ^{90}\text{Y}$, de actividad específica 160.8 ± 0.4 Bq/g, y se sometieron al método químico especificado en el apartado 4.2.1. Una vez separado el ^{90}Y del ^{90}Sr se procedió a su medida, en viales de polietileno, completando el volumen con agua destilada hasta los 20 mL. Posteriormente se procedió al cálculo del rendimiento químico, cuyos valores se reflejan en la *tabla 4.2*.

Cada *standard* se midió por duplicado. En la segunda columna de la tabla se ha incluido el tiempo de recuento, τ , en segundos. A continuación, el fondo medio B (obtenido a partir de más de 20 medidas de fondo, siendo el valor medio resultante de 1.59 ± 0.01 cpm); el rendimiento químico con su incertidumbre $R_Q \pm \sigma(R_Q)$; la eficiencia de cada muestra con su incertidumbre correspondiente, $\varepsilon \pm \sigma(\varepsilon)$, y la eficiencia de recuento Cerenkov media para el ^{90}Y , ε , (calculada como la media aritmética de cada uno de los valores de eficiencia que aparecen en la 6ª columna de la *tabla 4.2*) con su error asociado, σ_ε .

La eficiencia de recuento para el ^{90}Y de cada *standard*, se ha obtenido a partir de la siguiente expresión:

$$\varepsilon = \frac{\ln 2 (N_t - N_B) e^{\frac{t \cdot \ln 2}{T}}}{M \cdot A \cdot T \cdot R_Q \left(1 - e^{\frac{-\tau \cdot \ln 2}{T}} \right)} \quad (4.5)$$

Donde N_t es número total de cuentas.

N_B es número de cuentas debidas al fondo, en el intervalo de medidas.

M es la masa de la muestra (g).

τ (s) es el tiempo de medida.

t (s) es el tiempo transcurrido desde la separación ^{90}Sr - ^{90}Y hasta comenzar la medida.

A es la actividad de ^{90}Sr - ^{90}Y añadida a las muestras patrón.

T es el periodo de semidesintegración del ^{90}Y

R_Q es el rendimiento químico del proceso.

La eficiencia de recuento Cerenkov media, ε , obtenida para el ^{90}Y , fue del 51% (*tabla 4.2*), sensiblemente inferior a la obtenida por Tomas L. Rucker, 1991, (61%), y Tarancon et al., 2002 (60%) utilizando un detector Beckman LS-9800 y un Tri-Carb 2000 CA/LL, respectivamente. Otros autores como Vaca, et al., 1998, obtienen una eficiencia de recuento para el ^{90}Y del 38%, empleando un detector de centelleo líquido Quantulus 1220.

Para el cálculo de la incertidumbre asociada a la eficiencia de cada muestra patrón, se han tenido en cuenta todas las variables que intervienen con una incertidumbre asociada

significativa: $\varepsilon = \varepsilon (M, N_t, N_B, A, R, T_{1/2})$. La incertidumbre del rendimiento químico, σ_{RQ} , se refleja en la *tabla 4.2*. El error en la actividad de la solución trazadora de $^{90}\text{Sr} - ^{90}\text{Y}$ es $\sigma_A = 0.4$ Bq/g. Las incertidumbres que se han asignado a las demás variables de las que depende la eficiencia son: $\sigma_M = 0.03$ g; $\sigma_N = N^{1/2}$; $\sigma_{T_{1/2}} = 0.1$ h = 360 s (Kocher, 1981). De esta manera, la incertidumbre asociada a la eficiencia de recuento Cerenkov para el ^{90}Y se ha calculado mediante propagación de errores, tal y como se indica en la *fórmula 4.6*, obteniéndose finalmente un valor de ± 0.3 (desviación estándar de la media. Incertidumbre del 0.64%).

$$\sigma_\varepsilon = \varepsilon \sqrt{\left(\frac{\sigma_V}{M}\right)^2 + \left(\frac{\sigma_R}{R}\right)^2 + \left(\frac{\sigma_A}{A}\right)^2 + \frac{N_t + N_B}{(N_t - N_B)^2} + \left(\frac{\ln 2 \sigma_\tau}{T_{1/2}}\right)^2 + \left(\frac{\ln 2 \sigma_\tau}{T_{1/2}}\right)^2 + \left(\frac{\sigma_{T_{1/2}}}{T_{1/2}}\right)^2 \left(-1 - \frac{t \ln 2}{T_{1/2}} + \frac{\tau \ln 2}{e^{\frac{\tau \ln 2}{T_{1/2}} - 1}}\right)^2} \quad (4.6)$$

Mediante el estudio realizado de la eficiencia, para viales de polietileno y un volumen de 20 mL, y con las condiciones de medida ya especificadas anteriormente, se han podido obtener unos valores para el límite de detección y mínima actividad detectable para la medida de la actividad del ^{90}Y , de 0.244 ± 0.002 cpm y 1.59 ± 0.05 Bq/kg respectivamente, para 5 g de muestra y 600 min de tiempo de recuento, comparables con lo reflejado en la literatura.

4.4.2.- PREPARACIÓN DE LOS STANDARDS-COLOR

Para la realización del estudio de la extinción por el color, se prepararon 12 viales de polietileno (*figura 4.5*), a los que se les añadió, como se muestra en la *tabla 4.3*, 2 mL de disolución portadora de itrio estable, Y_2O_3 , o lo que es lo mismo, 20 mg de itrio (para posteriormente obtener el rendimiento químico), y aproximadamente 0.2 g de disolución patrón de $^{90}\text{Sr} - ^{90}\text{Y}$ de actividad específica 160.8 ± 0.4 Bq/g. A continuación se procedió a la separación del ^{90}Y de la mezcla $^{90}\text{Sr} - ^{90}\text{Y}$, para lo cual se aplicó el procedimiento químico descrito anteriormente. Posteriormente, con el objeto de simular de una manera controlada el fenómeno de la extinción por color, se añadieron a cada vial cantidades crecientes de un colorante artificial (Na_2CrO_4), se agregó agua destilada hasta completar un volumen de 20

mL, y fueron llevados al detector para su recuento (dos ciclos de 600 min cada uno) en modo de recuento de baja actividad (*Low Level*).

<i>Código muestra</i>	<i>Patrón ^{90}Sr-^{90}Y (g)</i>	<i>Y estable (mg)</i>	<i>$\mu\text{mol Na}_2\text{CrO}_4$</i>
Std-color-1	0.1983		13
Std-color-2	0.1925		25
Std-color-3	0.1860		42
Std-color-4	0.1953		49
Std-color-5	0.2001		62
Std-color-6	0.2014	20	95
Std-color-7	0.1988		125
Std-color-8	0.1992		311
Std-color-9	0.2005		496
Std-color-10	0.1993		690
Std-color-11	0.1991		812
Std-color-12	0.1980		1091

Tabla 4.3: *Standards-color empleados en el estudio de la eficiencia en función del color.*

El agente elegido para provocar la extinción por color fue el cromato sódico, Na_2CrO_4 , debido a su coloración amarilla (*figura 4.4*), muy parecida a la que se produce en muestras reales después de aplicarles el método químico. Este colorante ha sido empleado con éxito por otros autores, como en Villa et al. (2002). En otros trabajos, sin embargo, se ha empleado acuarela amarilla debido a su bajo fondo (Vaca, 1998), aunque el modo de administrarla no es tan riguroso como el empleado en esta memoria, donde es posible controlar la concentración de colorante añadido (μmoles).



Figura 4.4: *Imagen de los standards-color en viales de polietileno.*

4.4.3.- ELECCIÓN DE LA VENTANA DE MEDIDA "A"

Los criterios seguidos para la elección de las ventanas del espectro Cerenkov que se van a emplear para desarrollar el método, han sido los siguientes: Para la *ventana A*, se ha comprobado que el espectro Cerenkov del ^{90}Y , obtenido mediante el detector de centelleo líquido Tri-Carb 3170 y para cualquier muestra, se encuentra contenido entre los canales 0 y 47 (keV 0 – 23.5), por lo que esta ventana abarcará ese rango de canales (*figura 4.5*). En este paso coincidimos con lo establecido en la literatura, donde se indica que la *ventana A* debe abarcar la región del espectro que incluya el radionucleido de interés.

Es en la elección de la *ventana B* donde puede haber motivo de discusión, ya que según la literatura consultada, ningún autor justifica o analiza que la elección que hacen de esa ventana es la adecuada. En la mayoría de los casos, se elige la *ventana B*, dentro del espectro de las muestras que no presentan coloración, a partir del canal que presente un mayor número de cuentas (Fujii y Takiue, 1988a; Vaca et al., 1998; Villa, 2004).

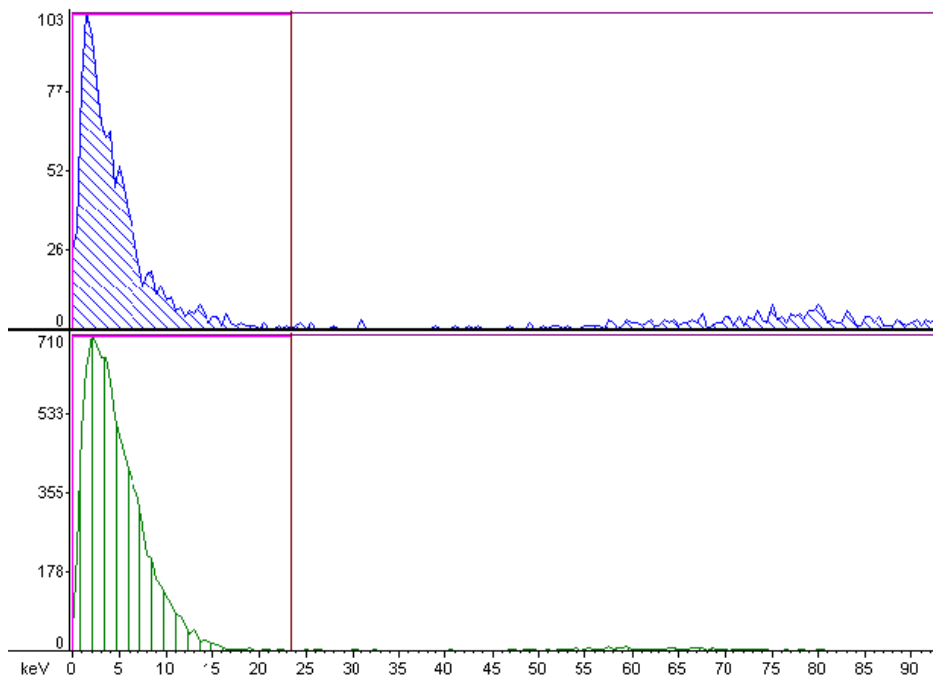


Figura 4.5: Espectros Cerenkov de fondo (superior) e ^{90}Y (inferior).

4.4.4.- ESTUDIO SOBRE LA ELECCIÓN DE LA VENTANA "B"

Con objeto de establecer una serie de criterios relativamente objetivos, que permitan una ubicación rigurosa de esta segunda ventana, se ha realizado un laborioso y minucioso estudio, que se constituye como la parte más importante y novedosa en lo relativo al ^{90}Sr en esta Tesis.

Tal y como muestra la *figura 4.6*, se han definido 7 posibles *ventanas B* (B_1, B_2, \dots, B_7), que abarcan desde el intervalo de canales 4 - 47 (B_1) hasta el intervalo 10 - 47 (B_7). De esta manera se pretende cubrir la totalidad del segmento más energético del espectro Cerenkov generado por el ^{90}Y .

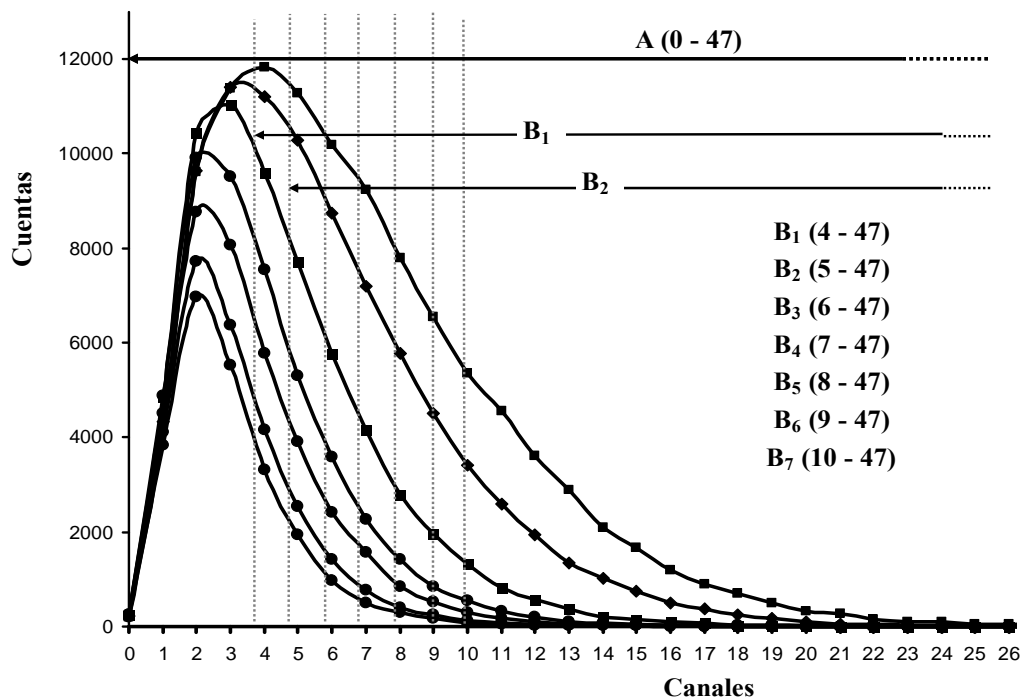


Figura 4.6: Ventanas A y B (B_1, B_2, \dots, B_7) en un espectro Cerenkov de ^{90}Y para muestras coloreadas (Mosqueda et al., 2007).

Así, a partir de la fórmula de la razón de canales,

$$CR = \frac{n_B}{n_A} \quad (4.7)$$

donde, n_A = tasa de cuentas netas (cpm) en la *ventana A* de la muestra.

n_B = tasa de cuentas netas (cpm) en la *ventana B* de la misma muestra.

y a partir del número de cuentas netas por minuto registradas tanto en la *ventana A*, n_A , como en las *B*, n_{B_i} , con $i = 1, 2, \dots, 7$, se han calculado los correspondientes *CR*, tanto para los *standards* sin aparente coloración (nomenclatura *Std-*) como para los *standards* coloreados (*Std-color-*, ver *tabla 4.3*), como se muestra en la *tabla 4.4*.

Clave	Razón de canal ($CR = n_B/n_A$)						
	B ₁ (4-47)	B ₂ (5-47)	B ₃ (6-47)	B ₄ (7-47)	B ₅ (8-47)	B ₆ (9-47)	B ₇ (10-47)
Std-i	0.87	0.80	0.74	0.67	0.60	0.54	0.48
Std-color-1	0.84	0.76	0.67	0.59	0.51	0.44	0.38
	0.84	0.76	0.68	0.60	0.52	0.45	0.39
Std-color-2	0.83	0.74	0.66	0.58	0.50	0.43	0.36
	0.83	0.75	0.66	0.58	0.50	0.43	0.37
Std-color-3	0.82	0.73	0.64	0.55	0.47	0.40	0.33
	0.82	0.74	0.65	0.56	0.49	0.41	0.35
Std-color-4	0.80	0.70	0.61	0.52	0.43	0.36	0.29
	0.81	0.71	0.62	0.53	0.44	0.37	0.31
Std-color-5	0.77	0.66	0.56	0.46	0.37	0.30	0.24
	0.80	0.71	0.61	0.52	0.44	0.37	0.30
Std-color-6	0.75	0.64	0.53	0.44	0.35	0.27	0.21
	0.77	0.66	0.56	0.46	0.37	0.30	0.24
Std-color-7	0.72	0.60	0.48	0.38	0.30	0.22	0.17
	0.73	0.61	0.50	0.40	0.31	0.24	0.18
Std-color-8	0.59	0.44	0.32	0.22	0.15	0.10	0.07
	0.62	0.47	0.35	0.25	0.17	0.12	0.08
Std-color-9	0.53	0.37	0.25	0.16	0.10	0.07	0.04
	0.53	0.37	0.25	0.17	0.11	0.07	0.04
Std-color-10	0.48	0.32	0.20	0.13	0.08	0.05	0.03
	0.50	0.34	0.22	0.14	0.09	0.06	0.04
Std-color-11	0.45	0.29	0.18	0.11	0.07	0.04	0.03
	0.46	0.30	0.19	0.12	0.07	0.04	0.03
Std-color-12	0.41	0.26	0.15	0.09	0.05	0.03	0.02
	0.41	0.26	0.16	0.09	0.06	0.03	0.02

Tabla 4.4: Razones de canal (*CR*) en función de cada *ventana B*.

La columna de la izquierda nos indica la clave de la muestra. Cada uno de los *standards* coloreados fue medido dos veces. Los valores de *CR* del *Std-i* de cada ventana, se ha calculado a partir de los valores de *CR* de los *standards* sin colorear utilizados en la *tabla 4.2*, tomando valores medios. Como puede observarse, la *CR* va disminuyendo conforme aumenta el color, pero también cuanto más pequeña es la *ventana B*.

El siguiente paso es relacionar cada *CR* obtenida anteriormente para cada *standard* y para cada ventana, con la eficiencia de recuento también para cada *standard* y para cada ventana; es decir, obtener, mediante un ajuste apropiado, la función que relacione ambos parámetros. En este trabajo, y coincidiendo con el criterio de otros autores (Vaca et al., 1998), para evaluar la disminución en la eficiencia de recuento se ha introducido un nuevo parámetro adimensional, el factor de color f , mediante el cual la eficiencia de recuento, ε , de una muestra cualquiera viene dada en función de la eficiencia de referencia ε_0 y el factor de color f . El utilizar f y no ε directamente, disminuye los errores sistemáticos que puedan cometerse a la hora de calcular la eficiencia de recuento de una muestra.

$$\varepsilon = \varepsilon_0 \cdot f \rightarrow f = \frac{\varepsilon}{\varepsilon_0} \quad (4.8)$$

A la hora de obtener el ajuste f vs. *CR*, al haberse definido previamente 7 ventanas *B*, se obtendrán 7 curvas de ajuste. Cada una de ellas servirá para, una vez conocido el grado de color de una muestra real (a través del valor de su *CR*), obtener el valor de la eficiencia de recuento de esa muestra. Antes, hay que elegir a una de estas curvas como idónea para la corrección de la eficiencia de cada muestra en función del grado de color. Para lo cual, primero hay que realizar los citados ajustes. En este sentido, a continuación se muestra, a modo representativo, el proceso seguido para ajustar una de estas curvas, en concreto la curva f vs. *CR* para la *ventana B₁* (intervalo de canales: 4 – 47).

Los datos obtenidos se reflejan en la *tabla 4.5*. Se trata de las mismas muestras empleadas en la *tabla 4.4* para obtener las *CR*. La clave *Std-i* hace referencia a los valores medios de las muestras *standard* sin coloración artificial (*tabla 4.2*); es decir, a las que no se les ha añadido cromato sódico (colorante), y serán las que se van a considerar como no afectadas por la extinción por color, por lo que tendrán una *CR* máxima y una eficiencia de recuento

también máxima (eficiencia de recuento que se va a considerar como de referencia (ε) para el cálculo del factor de color f). Estas muestras (las Std-i) presentarán un factor de color igual a la unidad ($f=1$) debido a que su eficiencia de recuento coincide con la de referencia.

<i>Clave</i>	$\mu\text{mol Na}_2\text{CrO}_4$	<i>B (cpm)</i>	<i>R_Q (%)</i>	ε	f_i	<i>CR</i>
Std-i	0	1.59	83 ± 2	51.1 ± 0.3	1.000 ± 0.009	0.8686
Std-color-1	13	1.54	84 ± 2	45.3 ± 1.1	0.886 ± 0.023	0.8373
				45.5 ± 1.1	0.890 ± 0.023	0.8399
Std-color-2	25	1.45	84 ± 2	46.6 ± 1.2	0.910 ± 0.023	0.8294
				46.7 ± 1.2	0.914 ± 0.024	0.8326
Std-color-3	42	1.37	89 ± 2	44.7 ± 1.1	0.874 ± 0.022	0.8185
				45.2 ± 1.1	0.884 ± 0.023	0.8238
Std-color-4	49	1.35	86 ± 2	40.9 ± 1.0	0.800 ± 0.020	0.8013
				41.4 ± 1.0	0.809 ± 0.021	0.8060
Std-color-5	62	1.32	89 ± 2	37.4 ± 0.9	0.732 ± 0.019	0.7711
				40.6 ± 1.0	0.794 ± 0.020	0.8044
Std-color-6	95	1.26	82 ± 2	35.7 ± 0.9	0.698 ± 0.018	0.7547
				36.8 ± 0.9	0.720 ± 0.019	0.7703
Std-color-7	125	1.22	84 ± 2	32.7 ± 0.8	0.638 ± 0.016	0.7229
				33.4 ± 0.8	0.653 ± 0.017	0.7349
Std-color-8	311	1.21	87 ± 2	23.3 ± 0.6	0.456 ± 0.012	0.5939
				24.6 ± 0.6	0.481 ± 0.012	0.6210
Std-color-9	496	1.15	88 ± 2	18.3 ± 0.5	0.358 ± 0.009	0.5254
				18.5 ± 0.5	0.363 ± 0.009	0.5327
Std-color-10	690	1.11	87 ± 2	15.8 ± 0.4	0.308 ± 0.008	0.4759
				16.1 ± 0.4	0.316 ± 0.008	0.4954
Std-color-11	812	1.10	87 ± 2	14.7 ± 0.4	0.287 ± 0.007	0.4511
				14.5 ± 0.4	0.283 ± 0.007	0.4592
Std-color-12	1091	1.06	83 ± 2	12.2 ± 0.3	0.239 ± 0.006	0.4102
				11.7 ± 0.3	0.229 ± 0.006	0.4089

Tabla 4.5: Eficiencia de recuento (ε), factor de color (f_i), y razón de canal (*CR*, empleando la ventana B_1 (canales 4 – 47) para los standards sin color (*Std-i*) y coloreados (*Std-color-*).

El resto de las muestras (*Std-color-*), al presentar color, tendrán una *CR*, un factor de color f , y una eficiencia de recuento Cerenkov menor que las muestras estándar sin coloración. La *tabla 4.5*, por columnas, muestra lo siguiente:

- Clave o código empleado para designar a cada muestra.
- Cantidad de colorante artificial ($\mu\text{mol Na}_2\text{CrO}_4$) añadido a cada muestra.
- Fondo B (cpm), que varía en función de la coloración de la muestra. No se muestran las incertidumbres correspondientes a los diferentes fondos, pero sí se han tenido en cuenta en la propagación de errores.
- Rendimiento químico Rq , con su incertidumbre asociada. Para el caso de las muestras sin coloración ($Std-i$), el rendimiento químico mostrado, es la media de los rendimientos obtenidos para los nueve *standards* sin color empleados (a partir de *tabla 4.2*).
- Eficiencia de recuento ε , con su incertidumbre asociada.
- Factor de color f_i , obtenido como el cociente entre la eficiencia de cada muestra y la eficiencia de referencia ε (valor medio de las eficiencias de recuento de los *standards* sin color), con su error asociado $\sigma(f)$.
- Razón de canal CR de cada muestra. En este caso: cuentas netas de la *ventana B1* dividido entre las cuentas netas de la *ventana A*.

La *figura 4.7* ilustra la representación gráfica del factor de color f en función de la razón de canal, CR , utilizando la *ventana B1* (intervalo de canales 4 – 47). La función $f = f(CR)$ puede ser perfectamente ajustada por mínimos cuadrados a una curva de segundo orden: $f = c \cdot CR^2 + b \cdot CR + a$.

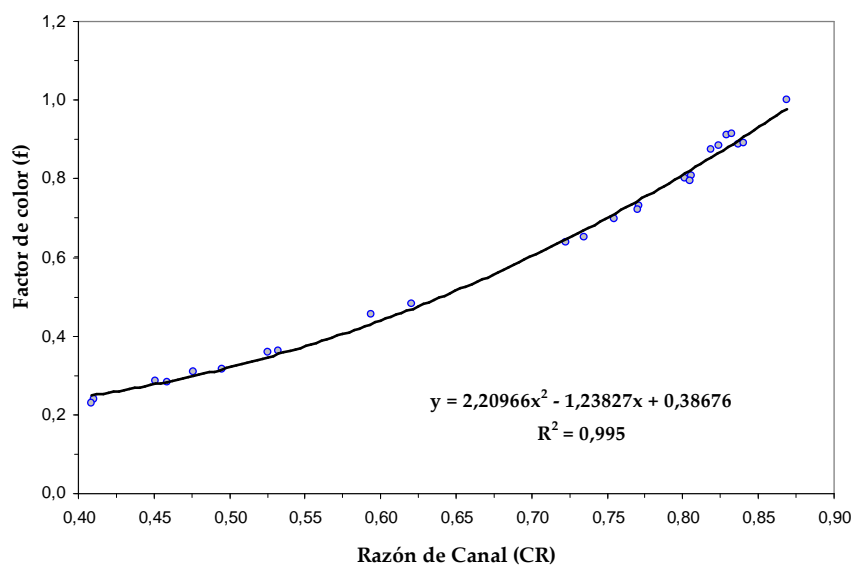


Figura 4.7: Ajuste por mínimos cuadrados de la función $f = f(CR)$, utilizando la *ventana B1* (canales 4 – 47).

Una vez ejemplificado el procedimiento seguido a la hora de elaborar cada curva de calibración factor de color *versus* razón de canal, en la *figura 4.8* se muestran todas las curvas f vs CR obtenidas para cada una de las *ventanas B* descritas.

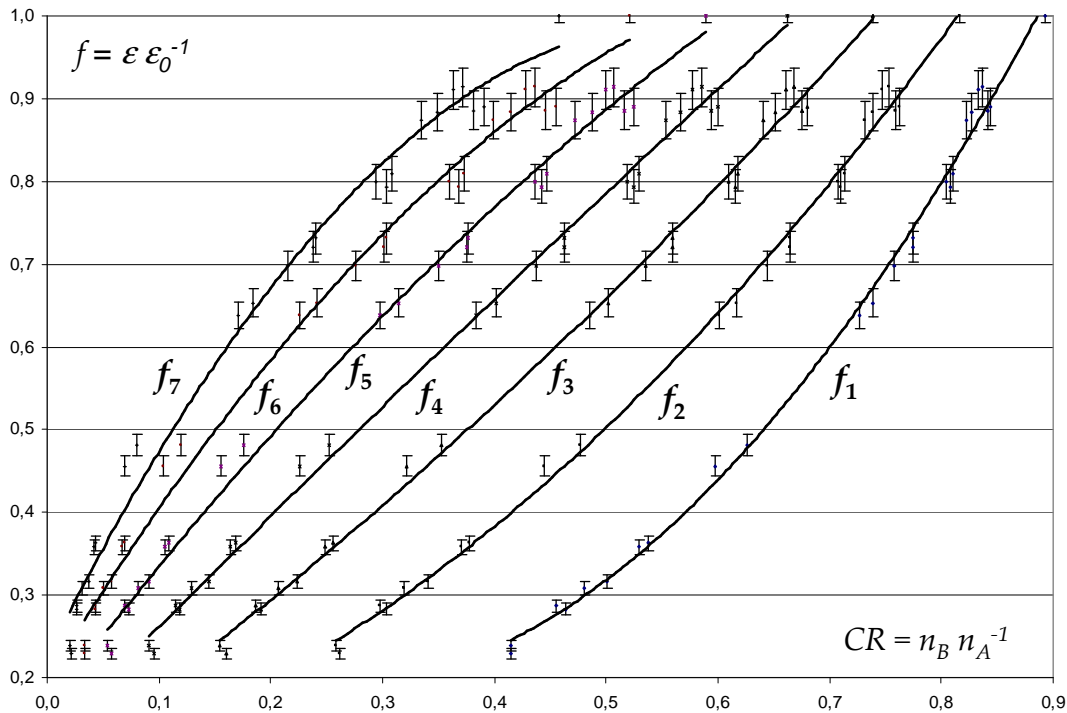


Figura 4.8: Curvas de calibración f en función de CR para cada ventana B definida (Mosqueda et al., 2007).

Puede verse claramente como la CR se va desplazando hacia la izquierda (disminuyendo) conforme la *ventana B* empleada para su cálculo abarca un rango de canales menor. Todas las curvas se han ajustado a un polinomio de segundo grado, por tratarse de funciones que se ajustan de manera satisfactoria a los valores experimentales ($R^2 \approx 0.996\dots$).

A partir de estas curvas de calibración f *versus* CR (cada una de ellas en función de una *ventana B* diferente) se ha realizado un estudio exhaustivo de diversos parámetros del ajuste realizado. Estos parámetros son el Chi-cuadrado reducido, χ^2_R , el rango de valores de CR para el cuál es válida dicha curva, la incertidumbre estándar del ajuste, S ; y el coeficiente de correlación al cuadrado, R^2 . El objetivo es el de, a partir de la calidad de los ajustes realizados, escoger la curva de corrección de la extinción por color más adecuada

para posteriormente corregir la eficiencia de cualquier muestra en función del grado de color de ésta.

En este sentido, χ^2_R nos va a proporcionar información sobre la adecuación de la función f (CR) para representar los datos de f_i y CR_i experimentales. Los valores de χ^2_R están tabulados según su probabilidad de distribución y los grados de libertad (Bevington y Robinson, 1992). Los grados de libertad se definen como la diferencia entre el número de datos experimentales empleados en la realización del ajuste y número de parámetros de la curva de regresión de dicho ajuste. En nuestro caso, se han empleado 25 valores experimentales y, debido a que se ha ajustado a un polinomio de segundo grado, el número de parámetros es 3, por lo que los grados de libertad son 22.

La probabilidad de distribución que nos interesa es la de 0.50; es decir, existen las mismas posibilidades de que el χ^2_R se encuentre por encima del valor tabulado que por debajo. Así, para una probabilidad de distribución del 0.50 y 22 grados de libertad, el valor de χ^2_R tabulado al que debe aproximarse un buen ajuste es de 0.970.

El valor de χ^2_R del ajuste de cada curva obtenida para las diferentes ventanas, se calcula como (Bevington y Robinson, 1992),

$$\chi^2_R = \frac{1}{n - n_{PARAM}} \cdot \sum_{i=1}^n \frac{(Y_i - y_i)^2}{\sigma_{y_i}} \quad (4.9)$$

Donde n es el número de datos experimentales utilizados en el ajuste (en este caso $n = 25$).

n_{param} , es el número de parámetros del ajuste (al ajustar mediante un polinomio de segundo grado $n_{param} = 3$).

Y_i son los valores predichos por la función de segundo grado encontrada.

y_i son los valores experimentales.

σ_{y_i} es el error asociado a cada valor experimental.

La incertidumbre o error estándar del ajuste, S , es otro de los parámetros empleados en el estudio de las curvas de calibración de f en función del CR, y viene dado por (Bevington y Robinson, 1992).

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n \bar{S}_i}{(n - n_{\text{param.}})}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (Y_i - y_i)^2}{(n - n_{\text{param.}})}} \quad (4.10)$$

Donde tanto n y $n_{\text{param.}}$, como Y_i e y_i han sido descritos previamente para la fórmula 4.9.

Otro parámetro interesante y necesario a tener en cuenta a la hora de decantarnos por una ventana B u otra, es el *intervalo de validez del ajuste*; es decir, el intervalo de la *razón de canal*, CR , para el cual podemos utilizar el ajuste y obtener el factor de color, f , de manera que los errores relativos asociados, cuando el ajuste se aplique a muestras reales, sean asumibles. Se ha optado por considerar como asumibles, los errores asociados a f menores del 20%. Si fuesen superiores a este valor, el error que se introduciría en el cálculo de la concentración de la actividad de la muestra sería excesivo (Mosqueda et al., 2007). De manera análoga, además de en términos de CR , podemos hablar también de *intervalo de validez del ajuste* en términos de *rango de eficiencias* para las cuales el ajuste es válido (última columna de la tabla 4.5)

Para encontrar este rango de valores de validez del ajuste, nos ayudamos de la figura 4.9, donde se muestra la evolución del error relativo del ajuste $[\pm \sigma(f)/f]$, en función de la razón de canal CR , para cada una de las curvas. Para el cálculo del error relativo de f se han utilizado los valores, tanto de f como de su error asociado, $\pm \sigma(f)$, que aparecen en la tabla 4.5. De esta manera, el intervalo de validez del ajuste estará limitado, tanto en su parte superior como en la inferior, por el valor del error relativo de f que no sea superior al 20% (Mosqueda et al., 2007).

De las gráficas mostradas en la figura 4.9 puede deducirse que a partir de una determinada coloración de la muestra, las incertidumbres comienzan a ser lo suficientemente elevadas, por encima del 20%, como para que el ajuste no pueda ser tomado en cuenta (Vaca et al., 1998; Mosqueda et al., 2007). Eligiendo una curva, por ejemplo la B_1 (canales 4 – 47), podemos considerar como *intervalo de validez del ajuste*, el comprendido entre 0.57 (valor de CR por debajo del cual los errores son superiores al 20%) y 0.89 (valor experimental de CR máximo, con una incertidumbre inferior al 20%); es decir, siempre que la CR se encuentre

comprendida dentro de ese intervalo, se considerará que el dato obtenido podrá ser tenido en cuenta.

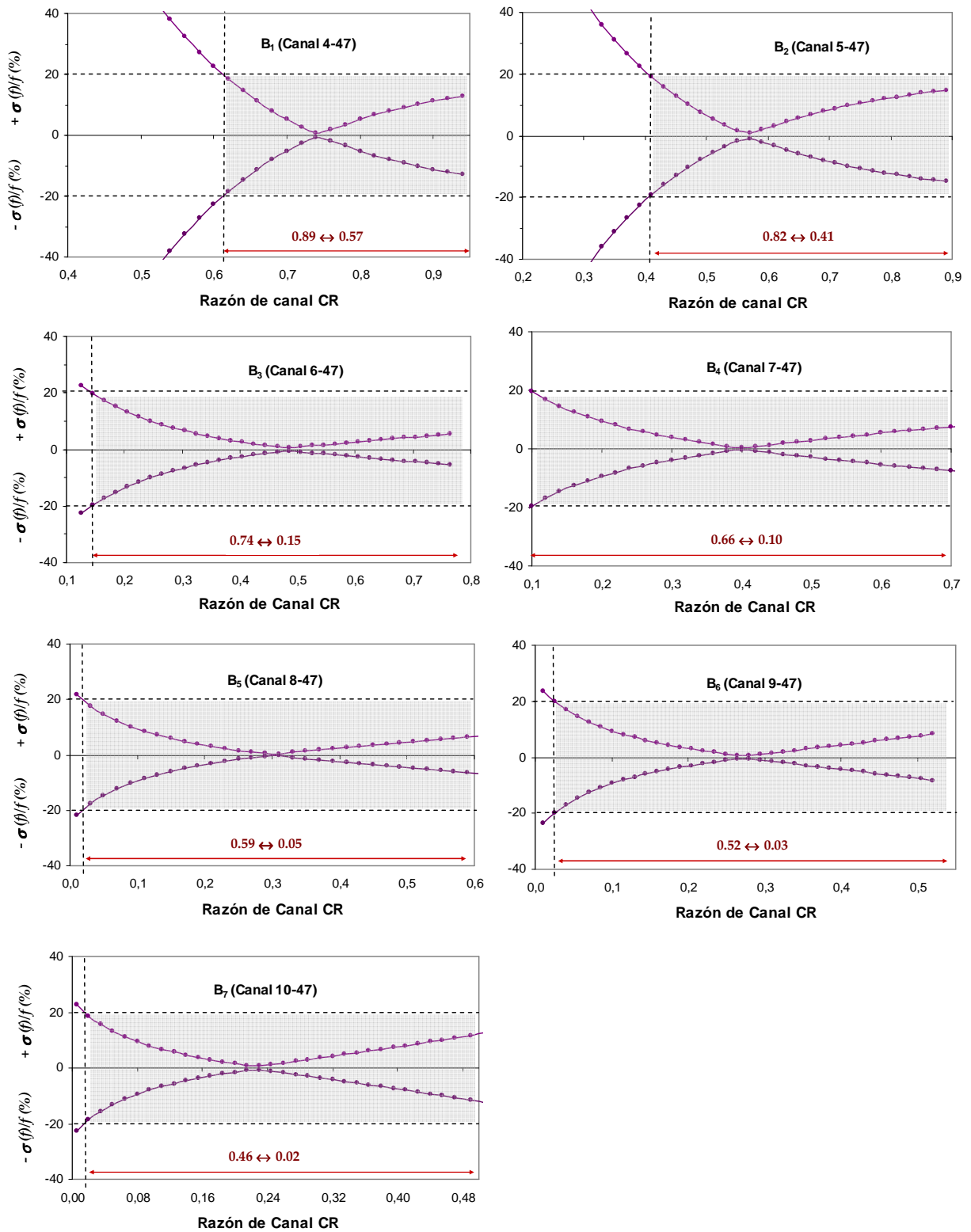


Figura 4.9: Evolución del error relativo de f en función de la Razón de Canal para cada ventana B utilizada.

En la *tabla 4.6* aparecen reflejados los parámetros empleados para poder elegir, de entre las 7 ventanas B posibles, a través de las diferentes curvas f vs CR , aquella que mejor represente el factor de color en función del CR .

	$f = c \cdot CR^2 + b \cdot CR + a$	S	R^2	χ^2_R	$CR_{MÁX} \leftrightarrow CR_{MÍN}$	$\mathcal{E}_{MÁX} \leftrightarrow \mathcal{E}_{MÍN}$
f_1 ($CR = n_{B1}/n_A$)	$c = 1.95 \pm 0.23$ $b = -0.93 \pm 0.30$ $a = 0.297 \pm 0.092$	0.0181	0.9956	1.49	$0.89 \leftrightarrow 0.57$	$52 \leftrightarrow 20$
f_2 ($CR = n_{B2}/n_A$)	$c = 0.93 \pm 0.15$ $b = 0.36 \pm 0.16$ $a = 0.089 \pm 0.037$	0.0161	0.9954	1.24	$0.82 \leftrightarrow 0.41$	$51 \leftrightarrow 20$
f_3 ($CR = n_{B3}/n_A$)	$c = 0.37 \pm 0.13$ $b = 0.96 \pm 0.11$ $a = 0.088 \pm 0.020$	0.0155	0.9968	1.37	$0.74 \leftrightarrow 0.15$	$51 \leftrightarrow 12$
f_4 ($CR = n_{B4}/n_A$)	$c = -0.10 \pm 0.14$ $b = 1.37 \pm 0.10$ $a = 0.125 \pm 0.014$	0.0165	0.9962	1.95	$0.66 \leftrightarrow 0.10$	$51 \leftrightarrow 13$
f_5 ($CR = n_{B5}/n_A$)	$c = -0.66 \pm 0.18$ $b = 1.78 \pm 0.11$ $a = 0.163 \pm 0.012$	0.0191	0.9950	3.34	$0.59 \leftrightarrow 0.05$	$50 \leftrightarrow 13$
f_6 ($CR = n_{B6}/n_A$)	$c = -1.40 \pm 0.26$ $b = 2.21 \pm 0.13$ $a = 0.198 \pm 0.012$	0.0230	0.9928	5.68	$0.52 \leftrightarrow 0.03$	$50 \leftrightarrow 13$
f_7 ($CR = n_{B7}/n_A$)	$c = -2.38 \pm 0.38$ $b = 2.70 \pm 0.16$ $a = 0.227 \pm 0.012$	0.0282	0.9892	9.54	$0.46 \leftrightarrow 0.02$	$49 \leftrightarrow 14$

Tabla 4.6: Cuadro resumen de los resultados del ajuste de las curvas f vs CR para las distintas ventanas B . Incluye los parámetros estadísticos empleados en la elección de la curva idónea (Mosqueda et al., 2007).

La primera columna de la *tabla 4.6* hace referencia a la curva f_i , cuyos datos (valores de sus parámetros a , b , c , con sus errores asociados) aparecen reflejados en la siguiente columna. A continuación aparece el error estándar del ajuste, S ; seguidamente el coeficiente de correlación al cuadrado, R^2 ; el Chi-cuadrado reducido, χ^2_R , y por último el intervalo de

validez del ajuste en términos de CR y el rango de eficiencias que cubre cada una de las curvas (Mosqueda et al., 2007).

Como puede observarse en la tabla anterior, la curva f_2 con $CR = n_{B2}/n_A$ es la que tiene un valor de χ^2_R ($\chi^2_R = 1.24$) más cercano al tabulado para 22 grados de libertad y con una probabilidad de distribución del 50% ($\chi^2_R = 0.970$). Si nos guiamos únicamente por este criterio, éste sería el ajuste de mayor calidad. Sin embargo, con el objeto de definir de una manera más fidedigna qué curva de calibración f vs CR , y por consiguiente qué ventana B , resulta más adecuada a la hora de corregir la eficiencia de recuento de una muestra, se han tenido en cuenta también los demás criterios.

Así, podemos ver también que hay curvas (o ventanas B), como la f_7 (ventana B_7), que presentan unos valores discretos de los parámetros o criterios estudiados si los comparamos con los obtenidos para las demás curvas. Esta curva en concreto, es la que presenta la mayor incertidumbre estándar del ajuste, el coeficiente de correlación, R^2 , que menos se acerca a la unidad, el χ^2_R que más se aleja del valor tabulado, y el *intervalo de validez del ajuste*, y por consiguiente de rango de eficiencias, más pequeño. De esta manera, la ventana B_7 (intervalo de canales 10 – 47) es la menos adecuada a la hora de corregir la eficiencia de recuento de muestras reales afectadas por la extinción por color.

Por el lado contrario sin embargo, la curva f_3 ($CR = n_{B3}/n_A$), o lo que es lo mismo la ventana B_3 (intervalo de canales 6 – 47) es la que presenta un error estándar del ajuste S más pequeño, el coeficiente de correlación R^2 más próximo a la unidad, y el segundo valor de χ^2_R que más se acerca al valor tabulado, siendo la diferencia con el valor de χ^2_R de f_2 ($CR = n_{B2}/n_A$) de tan sólo un 10%. Por otro lado, el *intervalo de validez del ajuste* es el más amplio, al igual que el rango de eficiencias que es capaz de cubrir, lo que significa que con esta curva puede corregirse la eficiencia de recuento de muestras que presenten un rango más amplio de *quenching* por color.

En el estudio comparativo, para el cálculo de todas las curvas se han utilizado los 25 datos experimentales de los que se disponía. Una vez decidido que la curva de mejor calidad para el ajuste del factor de color en función de la razón de canal es f_3 ($CR = n_{B3}/n_A$); es decir, la que utiliza las cuentas de la *ventana* B_3 (canales 6 – 47) para el cálculo del CR , se ha

procedido a agrupar los datos y tomar valores medios tanto para el factor de color f , como para la razón de canal CR . Esta nueva curva, usando los valores medios, será la que se empleará para la corrección de la eficiencia en función de la extinción por color en la medida de muestras reales. Como se ha comentado, procede de la curva f_3 ($CR = n_{B3}/n_A$), mostrándose, a continuación, su ajuste por mínimos cuadrados en la *figura 4.10*:

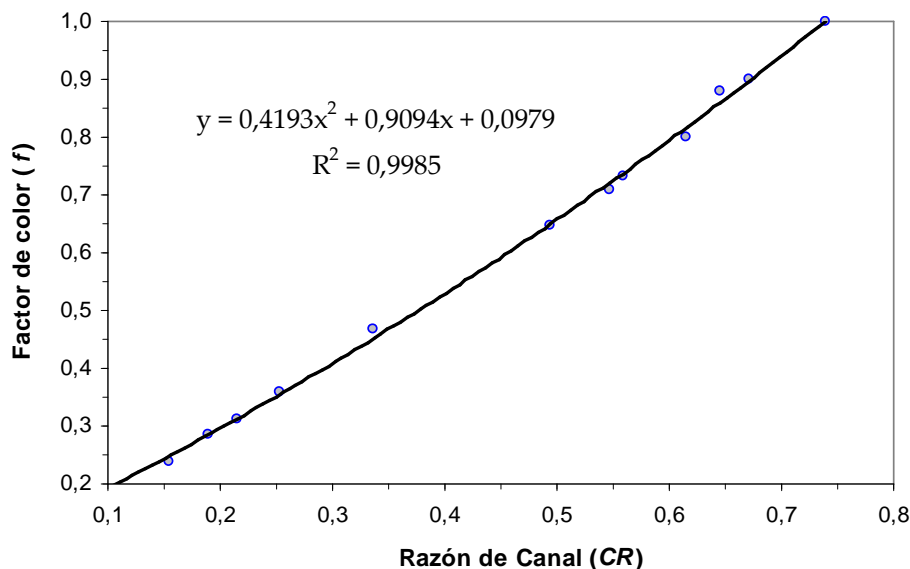


Figura 4.10: Ajuste por mínimos cuadrados de la función f_3^* .

Esta nueva curva de calibración del factor de color (e indirectamente de la eficiencia de recuento) frente a la razón de canal (o lo que es lo mismo, frente al color de la muestra), es la que se va a emplear para corrección de la eficiencia en función del color en muestras reales (Mosqueda et al., 2007).

Debido a que se han empleado 12 datos para su ajuste, y siendo el número de parámetros el mismo, e igual a 3, el número de grados de libertad será igual a 9. En estas condiciones, el valor de χ^2_R tabulado para una probabilidad de distribución del 50% y nueve grados de libertad es 0.927 (Bevington y Robinson, 1992). Los datos obtenidos para la curva definitiva de corrección de la eficiencia en función del color [f_3^* ($CR = n_{B3}/n_A$)], tanto de χ^2_R como de los demás parámetros tenidos en cuenta en el estudio de las curvas de calibración $f = f(CR)$, aparecen reflejados en la *tabla 4.7*, junto con los datos de la curva f_3 elegida inicialmente (en la que se emplearon los 25 datos experimentales para su construcción).

Puede observarse que de esta manera la curva f_3 , ha mejorado tanto el error estándar del ajuste, S , como el R^2 y el χ^2_R , aunque ha empeorado ligeramente el rango de validez del ajuste, y algo más el rango de eficiencia en el que se mueve dicha curva. No obstante, se ha considerado que la nueva curva f_3 ; es decir, f_3^* , por lo dicho anteriormente, y al utilizar tan solo 12 datos para su elaboración y no 25, es la más idónea para ser empleada en la corrección de la eficiencia de recuento en función del color para muestras reales (Mosqueda et al., 2007).

	$f = c \cdot CR^2 + b \cdot CR + a$	S	R^2	χ^2_R	$CR_{MÁX} \leftrightarrow CR_{MÍN}$	$\chi^2_{R,MÁX} \leftrightarrow \chi^2_{R,MÍN}$
f_3 (CR = n_{B3}/n_A)	$c = 0.37 \pm 0.13$ $b = 0.96 \pm 0.11$ $a = 0.088 \pm 0.020$	0.0155	0.9968	1.37	$0.74 \leftrightarrow 0.15$	$51 \leftrightarrow 12$
f_3^* (CR = n_{B3}/n_A)	$c = 0.42 \pm 0.12$ $b = 0.91 \pm 0.11$ $a = 0.098 \pm 0.019$	0.0113	0.9986	1.20	$0.74 \leftrightarrow 0.18$	$51 \leftrightarrow 27$

Tabla 4.7: Incertidumbre estándar del ajuste, S ; coeficiente de correlación, R^2 ; intervalo de validez de la razón de canal, CR ; e intervalo de eficiencia, para las curvas f_3 y f_3^* .

4.4.5.- CÁLCULO DE LA ACTIVIDAD ESPECÍFICA DE UNA MUESTRA

A continuación se muestra el procedimiento seguido para obtener la expresión final de la actividad específica de ^{90}Sr de una muestra. En el cálculo de la actividad intervienen los siguientes parámetros.

Período de semidesintegración del ^{90}Y , $T_{1/2} = 230760$ s. (Kocher, 1981)

Tiempo de recuento τ (s).

Tiempo transcurrido desde la separación $^{90}\text{Sr} - ^{90}\text{Y}$ hasta comenzar la medida t (s).

A^* , actividad de la muestra en un instante cualquiera, t .

A_0^* , actividad inicial antes del recuento.

A_0 , actividad específica (concentración radiactiva) de la muestra en el instante antes de empezar el recuento.

A_{MEDIDA} (^{90}Sr), concentración en el momento antes de la separación.

N_t , número total de cuentas.

N_B , número de cuentas debidas al fondo, en el intervalo de medidas.

$N = N_t - N_B$, número de cuentas netas.

M ó V , masa o volumen de la muestra (g o mL).

Partiendo de A^* , actividad de la muestra en un instante cualquiera t , podemos llegar a A_0^* , concentración de la muestra en el instante de comenzar el recuento:

$$A^* = \frac{dN}{dt} \Rightarrow dN = A^* \cdot dt \Rightarrow dN = \frac{dN(\text{cuentas})}{\varepsilon} \quad (4.13)$$

$$dN(\text{cuentas}) = \varepsilon \cdot dN = \varepsilon \cdot A^* \cdot dt$$

$$dN = \varepsilon \cdot A^* \cdot dt \quad \text{Integrando} \rightarrow N = \varepsilon \int_0^{\tau} A^* \cdot dt$$

$$\text{Como } A^* = A_0^* \cdot e^{-\lambda t} \rightarrow N = \varepsilon \int_0^{\tau} A_0^* \cdot e^{-\lambda t} \cdot dt \rightarrow \quad (4.12)$$

$$\rightarrow \text{Operando obtenemos: } A_0^* = \frac{N \cdot \text{Ln}2}{\varepsilon \cdot T_{1/2} \cdot (1 - e^{-\frac{\text{Ln}2 \cdot \tau}{T_{1/2}}})} \text{ (cps)}$$

Para obtener la actividad específica de la muestra en el instante antes de empezar el recuento, dividimos la expresión anterior por la masa (M en gramos) o volumen (V en mL) de la muestra:

$$A_0 = \frac{A_0^*}{M} \rightarrow A_0 = \frac{\text{Ln}2 \cdot (N_t - N_B)}{\frac{M}{1000} \cdot \varepsilon \cdot T_{1/2} \cdot (1 - e^{-\frac{\text{Ln}2 \cdot \tau}{T_{1/2}}})} \quad (4.13)$$

$$\sigma_{A_0} = A_0 \cdot \sqrt{\left(\frac{\sigma_M}{M}\right)^2 + \frac{N_t + N_B}{N^2} + \left(\frac{\sigma_\varepsilon}{\varepsilon}\right)^2 + \left(\frac{\frac{\text{Ln}2}{T_{1/2}} \cdot \sigma_\tau}{\frac{\tau \cdot \text{Ln}2}{e^{T_{1/2}} - 1}}\right)^2 + \left(\frac{\sigma_{T_{1/2}}}{T}\right)^2 \left(\frac{\frac{\tau \cdot \text{Ln}2}{T_{1/2}} - 1}{\frac{\tau \cdot \text{Ln}2}{e^{T_{1/2}} - 1} - 1}\right)^2} \quad (4.14)$$

Finalmente, corrigiendo en función del tiempo, t , transcurrido desde la separación del ^{90}Sr – ^{90}Y hasta el comienzo de cada medida, se obtiene la concentración radioactiva de cada alícuota en el momento anterior a la separación, $A_{\text{MEDIDA}}(^{90}\text{Sr})$:

$$A_{\text{MEDIDA}}(^{90}\text{Sr}) = A_0 \cdot e^{\frac{\text{Ln}2 \cdot t}{T_{1/2}}} \rightarrow A_{\text{MEDIDA}}(^{90}\text{Sr}) = \frac{1000 \cdot \text{Ln}2 \cdot (N_t - N_B) \cdot e^{\frac{\text{Ln}2 \cdot t}{T_{1/2}}}}{M \cdot \varepsilon \cdot T_{1/2} \cdot (1 - e^{\frac{-\text{Ln}2 \cdot \tau}{T_{1/2}}})} \quad (4.15)$$

$$\sigma_{A_{\text{MEDIDA}}(^{90}\text{Sr})} = A_{\text{MEDIDA}}(^{90}\text{Sr}) \cdot \sqrt{\left(\frac{\sigma_{A_0}}{A_0}\right)^2 + \left(\frac{\sigma_t \cdot \text{Ln}2}{T_{1/2}}\right)^2 + \left(\frac{\sigma_{T_{1/2}} \cdot t \cdot \text{Ln}2}{T_{1/2}^2}\right)^2} \quad (4.16)$$

Teniendo en cuenta el rendimiento químico del proceso R_Q , la actividad específica de cada muestra vendrá definida por $A_i(^{90}\text{Sr})$:

$$A_i(^{90}\text{Sr}) = \frac{A_{\text{MEDIDA}}(^{90}\text{Sr})}{R_Q} \rightarrow A_i(^{90}\text{Sr}) = \frac{1000 \cdot \text{Ln}2 \cdot (N_t - N_B) \cdot e^{\frac{\text{Ln}2 \cdot t}{T_{1/2}}}}{M \cdot \varepsilon \cdot R_Q \cdot T_{1/2} \cdot (1 - e^{\frac{-\text{Ln}2 \cdot \tau}{T_{1/2}}})} \quad (4.17)$$

$$\sigma_{A_i} = A_i \cdot \sqrt{\left(\frac{\sigma_{A_{\text{MEDIDA}}(^{90}\text{Sr})}}{A_{\text{MEDIDA}}(^{90}\text{Sr})}\right)^2 + \left(\frac{\sigma_{R_Q}}{R_Q}\right)^2} \quad (4.18)$$

4.5.- EVALUACIÓN DE LA METODOLOGÍA EMPLEADA EN LA MEDIDA DE ^{90}Sr

En primer lugar, se ha evaluado la eficiencia del proceso de extracción (Bjørnstad et al., 1992), o lo que es lo mismo, la capacidad del *HDEHP* como extractante, a través del cálculo del período de semidesintegración del ^{90}Y . Por otro lado, la metodología se ha evaluado, como se verá, a través de dos caminos diferentes: mediante la comparación de los resultados obtenidos en esta memoria con los obtenidos utilizando una metodología diferente; y mediante la participación en dos ejercicios de intercomparación del CSN-CIEMAT.

4.5.1.- EVALUACIÓN DEL PROCESO DE EXTRACCIÓN

Una buena manera de evaluar el proceso de extracción; es decir, la capacidad del *HDEHP* como agente encargado de extraer el ^{90}Y , es calcular el periodo de semidesintegración del radionucleido extraído, en este caso el ^{90}Y ($T_{1/2} = 64.1 \pm 0.1$ h; Kocher, 1981). En el estudio del período de semidesintegración del ^{90}Y , se empleó un *standard* de ^{90}Y , obtenido a partir de una concentración conocida de disolución trazadora de $^{90}\text{Sr} - ^{90}\text{Y}$. Se realizaron 14 medidas de 10 h. separadas por intervalos de 10 y 20 horas aproximadamente. Además se realizaron 3 medidas adicionales, dos de 1 h. y la última de 2 h. Los resultados se muestran en la figura 4.11.

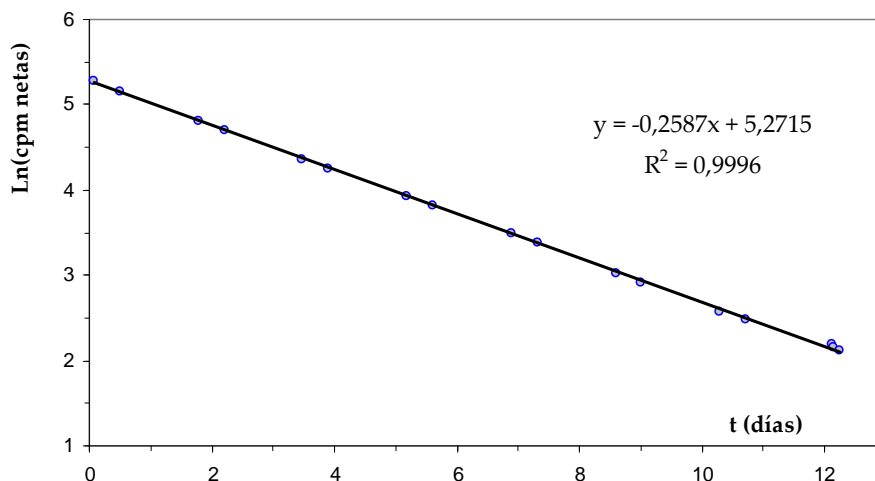


Figura 4.11: Período de semidesintegración del ^{90}Y . Evolución temporal de la actividad del ^{90}Y .

Del ajuste de los resultados experimentales se deduce un período de semidesintegración de 64.3 ± 0.3 h. con un coeficiente de correlación $R^2 = 0.9996$.

En la *tabla 4.8* (MacMahon, 2006) aparece reflejado el periodo de desintegración radiactiva del ^{90}Y (en horas) obtenido por varios autores a través de diferentes técnicas, desde la segunda mitad del siglo XX hasta nuestros días. El valor obtenido por nosotros está en concordancia con los que aparecen en la tabla mostrada, por lo que podemos estar seguros que la extracción del ^{90}Y se realiza correctamente.

<i>Referencia</i>	<i>Período ^{90}Y (en horas) + incertidumbre</i>
Chetham-Strode and Kinderman (1954)	64.60 (43)
Volchok and Kulp (1955)	64.24 (15)
Riehs (1966)	64.06 (11)
Bienlein et al. (1967)	64.6 (8)
Lagoutine et al. (1968)	64.21 (8)
Groll et al. (1969)	63.46 (13)
Kossert and Schrader (2004) LSC	64.040 (24)
Kossert and Schrader (2004) IC	64.066 (20)
Valor medio	64.063 (16)

Tabla 4.8.- Periodos de semidesintegración obtenidos para el ^{90}Y (tabla recogida en MacMahon, 2006).

4.5.2.- COMPARACIÓN DE RESULTADOS CON EVALUACIONES PREVIAS

En este caso, se tomaron una serie de muestras, vegetales y suelos, ya medidas anteriormente (Vaca, 1998) usando un detector diferente, y se calcularon sus respectivas actividades de ^{90}Sr conforme los criterios y conclusiones obtenidas en la presente memoria, empleando para ello el detector de centelleo líquido Tri-Carb 3170. De esta manera, los valores obtenidos fueron comparados con los resultados obtenidos por Vaca (1998), en este caso, a partir de una metodología validada usando detector de centelleo líquido modelo Quantulus 1220.

Las citadas muestras fueron tomadas en junio de 1995. Los resultados medidos en la actualidad han sido corregidos teniendo en cuenta el tiempo transcurrido. Además, la evaluación se ha realizado no sólo utilizando la curva f_3^* , correspondiente a la ventana B_3 (intervalo de canales 6 – 47), sino también utilizando la curva f_2 , correspondiente a la ventana B_2 (intervalo de canales 5 – 47), ya que, a pesar de que la curva f_3^* se ha considerado como la idónea a la hora de corregir la eficiencia de recuento de muestras reales (debido a que presentaba los mejores resultados para los criterios estudiados, *tablas 4.6 y 4.7*), los resultados obtenidos para esos mismos criterios estadísticos empleando la curva f_2 eran también de los mejores.

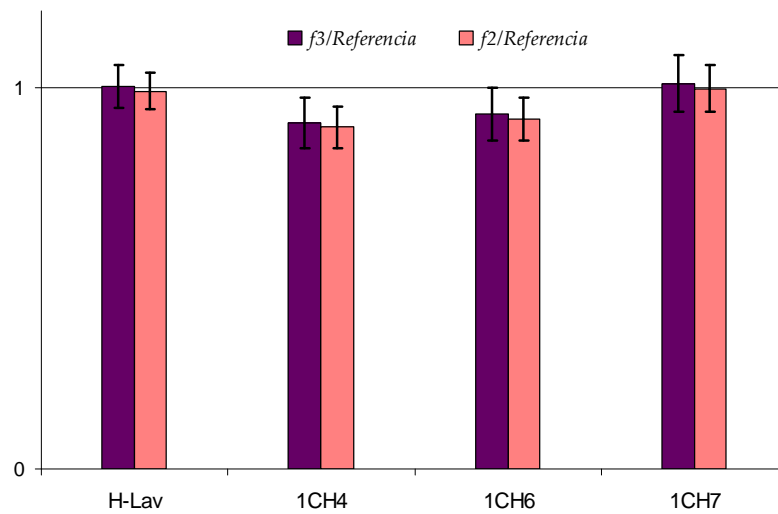


Figura 4.12: Comparación de Actividades determinadas en 1995 con las obtenidas en la actualidad, para cuatro muestras vegetales. Las barras de incertidumbre se corresponden con una sigma.

En la *figura 4.12* se han representado los cocientes entre las actividades calculadas en la actualidad, siguiendo el procedimiento descrito en este capítulo, para cada muestra y en función de cada curva de calibración de la eficiencia en función del color (f_2 y f_3^*), entre el valor de las actividades obtenidas en su día por Vaca (1998). Así, por ejemplo, la primera barra de valores, de color violeta, representa el cociente $A(f_3^*) / A(F. \text{Vaca})$ para la muestra H-Lav.

Puede observarse que los resultados se encuentran muy próximos a la unidad, lo que pone de manifiesto la precisión de la metodología desarrollada. También se observa que los resultados obtenidos empleando las curvas f_3^* y f_2 para corregir la eficiencia de recuento, no difieren significativamente entre sí, encontrándose dentro de la incertidumbre (1σ).

Por otro lado, también se han calculado y comparado las concentraciones de actividad de ^{90}Sr de esas cuatro muestras, corrigiéndose la eficiencia de recuento por cada una de las 7 curvas f . Los resultados se muestran en la *figura 4.13*. Puede observarse claramente que, independientemente de la curva utilizada, los valores de concentración de ^{90}Sr coinciden dentro de la incertidumbre de 1σ , o lo que es lo mismo, no existen diferencias significativas en el cálculo de la concentración de ^{90}Sr en función de la curva utilizada. No obstante, puede observarse también cómo la incertidumbre asociada a los valores obtenidos

mediante el uso de la curva f_3^* , es inferior al resto, lo que unido a que, como se vio anteriormente, se trata de la curva que presenta los mejores valores de los parámetros estudiados, se ha elegido como idónea a la hora de corregir la eficiencia de recuento, por lo que será la curva empleada en el cálculo de las concentraciones de actividad de ^{90}Sr de los ejercicios de intercomparación mostrados a continuación.

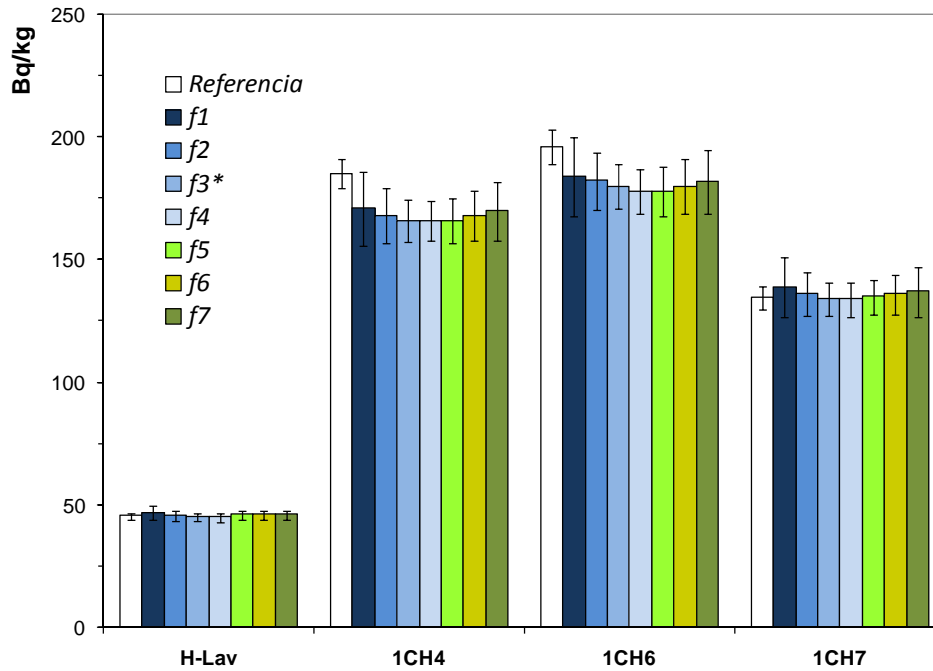


Figura 4.13: Comparación de concentraciones de actividad de ^{90}Sr obtenidas en 1995 (Referencia), con las obtenidas a partir de las 7 curvas de calibración de la eficiencia de recuento. Barras de incertidumbre de 1σ .

4.5.3.- EJERCICIOS DE INTERCOMPARACIÓN

La segunda vía a través de la cual se ha evaluado la metodología empleada en esta memoria para la determinación de ^{90}Sr , ha sido mediante la participación en diferentes ejercicios de intercomparación. Así, en el año 2004 participamos en un ejercicio de intercomparación analítica entre 27 laboratorios de radiactividad ambiental (organizado por el Consejo de Seguridad Nuclear, CSN), para la determinación de la concentración de ^{90}Sr en muestras líquidas. Se trataba de una solución acuosa sintética en medio HCl 0.1M, que contenía radionucleidos con niveles de concentración de actividad ambientales,

preparada y calibrada en el Laboratorio de Metrología de Radiaciones Ionizantes del CIEMAT. Los resultados de este ejercicio se muestran en la *tabla 4.9*.

<i>Valor de referencia (Bq/m³)</i>	<i>Valor Universidad de Huelva (Bq/m³)</i>	<i>Mediana 27 laboratorios (Bq/m³)</i>
187.2 ± 37.4	195 ± 14	195 ± 29

Tabla 4.9: Valores de concentración de actividad de ^{90}Sr en ejercicio de intercomparación CSN 2004.

Nuestro laboratorio fue el único que empleó la extracción líquido – líquido en sus análisis. Puede verse cómo el valor obtenido coincide dentro de la incertidumbre (1σ) con el valor de referencia, siendo además prácticamente idéntico al valor de la mediana obtenido por los 27 laboratorios participantes.

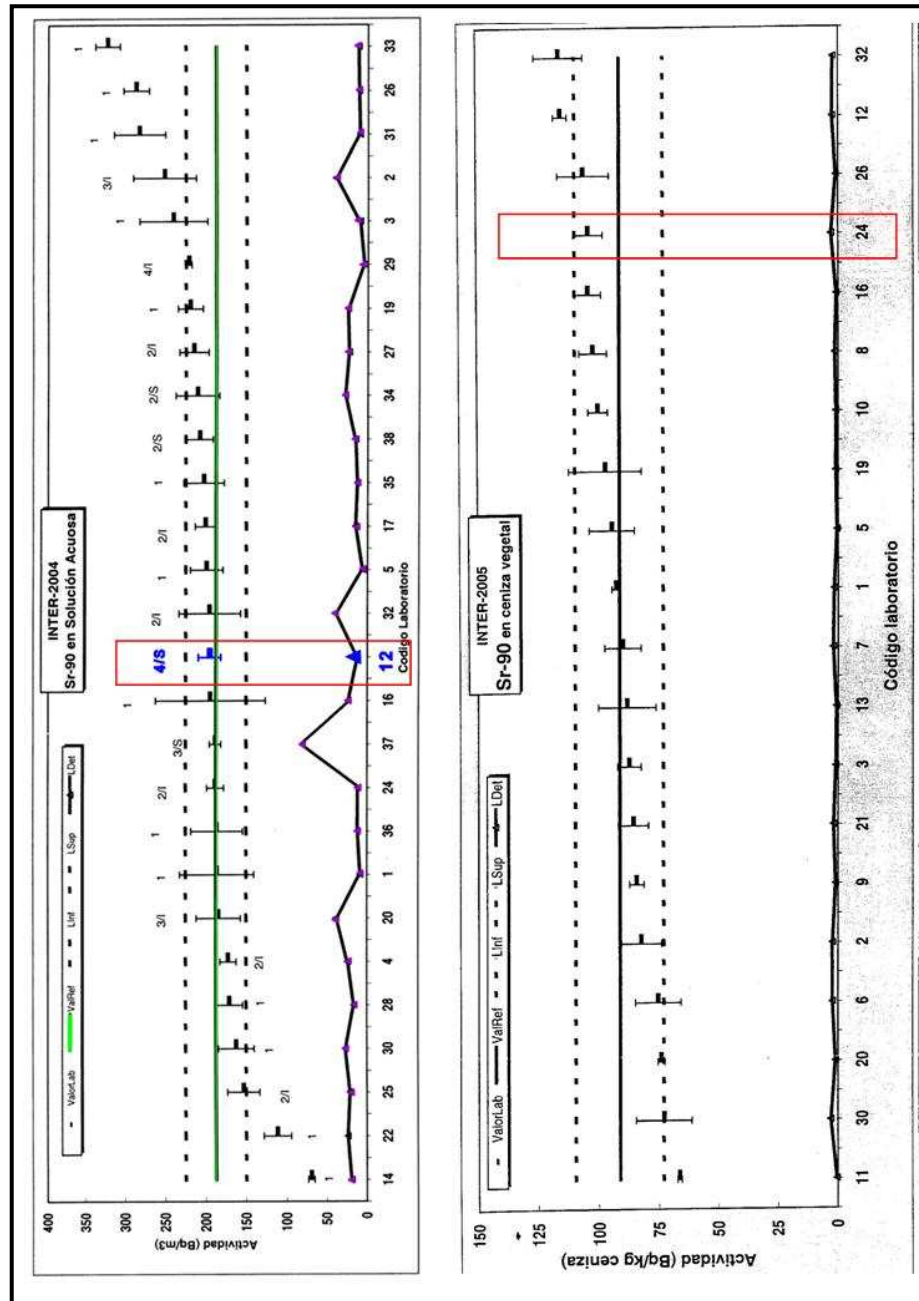
Además, también se participó en un nuevo ejercicio interlaboratorios CSN-CIEMAT, en el año 2005, para la determinación de ^{90}Sr en muestras de cenizas vegetales, en este caso. Estas cenizas proceden de la quema de madera de encina, pino y roble, y poseen radionucleidos con niveles de concentración de actividad ambientales. Además, en el CIEMAT se verificó su estabilidad y homogeneidad mediante espectrometría gamma, estableciéndose los valores de referencia de los radionucleidos objeto de estudio mediante la media ponderada de los resultados obtenidos por tres laboratorios internacionales de acreditada experiencia (IAEA Seibersdorf, IAEA MEL e IRSN-Orsay). Los resultados aparecen reflejados en la *tabla 4.10*.

<i>Valor de referencia (Bq/m³)</i>	<i>Valor Universidad de Huelva (Bq/m³)</i>	<i>Mediana 20 laboratorios (Bq/m³)</i>
91.2 ± 18.2	104 ± 3	91.2 ± 14.8

Tabla 4.10: Valores de concentración de ^{90}Sr en ejercicio de intercomparación CSN 2005.

El valor de referencia fue estimado por el CSN-CIEMAT, mediante la media ponderada de los valores obtenidos por tres laboratorios de referencia de experiencia acreditada, pudiendo verse que coincide, dentro de la incertidumbre, con el obtenido por nuestro

laboratorio. Por otro lado, puede verse que el valor de la mediana obtenido para los 20 laboratorios que participaron en la determinación de ^{90}Sr coincide con el valor de referencia, y dentro de la incertidumbre también con el valor obtenido por nosotros.



A modo de resumen, en la *figura 4.14* se han representado los valores obtenidos por todos los laboratorios participantes en los ejercicios de intercomparación descritos (2004 y 2005). Los valores obtenidos por nuestro laboratorio aparecen encuadrados en rojo (laboratorio 12, año 2004; laboratorio 24, año 2005). En dicha gráfica puede verse que los datos obtenidos por nosotros, en ambos ejercicios, están dentro del área delimitada por σ_p (representado como L_{Inf} y L_{Sup} en la figura), donde σ_p describe la desviación estándar más apropiada para el área de aplicación de los resultados del análisis; por tanto, el requisito de valor óptimo de incertidumbre del resultado del laboratorio quedaría implícito en dicho parámetro. Por último, también se muestran los límites de detección de todos los laboratorios, donde puede verse que el límite de detección de nuestra técnica es similar al obtenido por el resto de participantes.

De esta manera, de los resultados derivados tanto de la evaluación realizada en el apartado anterior, como en los ejercicios de intercomparación mostrados, podemos concluir que la metodología desarrollada para la determinación de ^{90}Sr en muestras ambientales está suficientemente contrastada y validada.

CAPÍTULO V

DETERMINACIÓN DE ^{210}Pb POR RADIACIÓN CERENKOV

5.1.- INTRODUCCIÓN

Es bien conocido que el ^{210}Pb es uno de los radionucleidos naturales al que se le presta mayor atención debido a que, a través de su estudio, se puede obtener una gran información sobre los distintos compartimentos que constituyen el Medio Ambiente, jugando, de esta manera, un papel especialmente relevante como radiotrazador en este campo. Así, por ejemplo se emplea como trazador de procesos que tienen lugar en ambientes marinos (Masqué et al., 2002), en la determinación de tasas de erosión de suelos (Walling et al., 2003), en la determinación de tiempos de residencia troposféricos de aerosoles (Gaffney et al., 2004) y sobre todo en datación de suelos, sedimentos y otros sistemas geológicos (San Miguel et al., 2002). Esto, unido a su relativamente largo período de semidesintegración (22.3 años), a su ubicuidad en la naturaleza y a que, una vez

incorporado al cuerpo humano, tiende a asociarse al tejido óseo y es de una eliminación lenta, hace que su determinación en los diferentes compartimentos de la naturaleza (suelo, agua, aire y biota) ha sido, y sigue siendo, objeto de estudio, derivándose la necesidad de desarrollar técnicas de medida cada vez más rápidas, eficientes y sensibles.

El análisis del ^{210}Pb en muestras ambientales, típicamente involucra la lixiviación o disolución de la muestra (para muestras sólidas) o su preconcentración (para muestras líquidas), seguido de un proceso de purificación química. En la literatura pueden encontrarse diferentes métodos empleados en la purificación química del plomo, entre los que podemos resaltar la utilización de resinas de intercambio iónico (Jia et al., 2000; Deniel and Pin, 2001), la extracción solvente (Möbius et al., 1993) y la precipitación de sulfatos de plomo (Lebecka et al., 1993; Kim et al., 2001), siendo este último uno de los métodos más utilizados. De hecho, para la determinación de ^{210}Pb , en este trabajo, se ha seguido el método de precipitación de sulfatos por su relativa sencillez, rapidez y buenos resultados, midiéndose posteriormente, por radiación Cerenkov a través de las emisiones beta de su descendiente, el ^{210}Bi , con el que alcanza el equilibrio secular en 25 días.

A pesar de la espera de 25 días para permitir el equilibrio secular $^{210}\text{Pb} - ^{210}\text{Bi}$, el recuento por radiación Cerenkov presenta las siguientes ventajas frente al centelleo líquido: para que se genere radiación Cerenkov detectable, el radionucleido en cuestión debe poseer una relativa alta energía beta máxima (superior a 1 MeV, Ross, 1969), de esta manera, se evita la gran mayoría de las posibles interferencias de otros emisores beta que pudieran haber sido co-precipitados con el sulfato de plomo. Por otro lado, al no añadirse centelleador, no aparece *quenching* químico (Elrick y Parker, 1968), y además, no hay incompatibilidades con ácidos fuertes o álcalis como puede ocurrir con el centelleo líquido, por lo que es posible ampliar el rango de posibles procedimientos químicos aplicables. Por último, la muestra podría, en un principio, ser recuperada para otros análisis (Daish et al., 2005).

En este capítulo se presenta la metodología empleada en la determinación del ^{210}Pb por radiación Cerenkov, donde, además de la descripción de la puesta a punto del método de precipitación de sulfatos seguido, se hará especial hincapié en la evaluación del rendimiento químico del proceso, ya que está muy extendida su evaluación por gravimetría, pero como ya se verá, el uso de esta técnica deberá ser revisado. Por último, se

analizarán los resultados obtenidos en la determinación de ^{210}Pb en diferentes matrices ambientales, y se evaluará la metodología desarrollada mediante un exhaustivo estudio comparativo con otras técnicas, como son la espectrometría alfa, gamma, y el recuento por centelleo líquido.

Es necesario destacar también que las determinaciones de ^{210}Pb vía radiación Cerenkov se han llevado a cabo mediante el uso de dos detectores de centelleo líquido de características diferentes, un Tri-Carb 3170 y un Quantulus 1220, lo que ha posibilitado la realización de un estudio comparativo entre ambos.

5.2.- TÉCNICAS RADIOMÉTRICAS DE DETERMINACIÓN DE ^{210}Pb

Históricamente, la concentración de ^{210}Pb ha sido determinada en muestras ambientales, principalmente a través de su descendiente, el ^{210}Po , por espectrometría alfa (El-Daoushy et al., 1991) ó también, aunque menos extendido, a través de su descendiente beta, el ^{210}Bi (Sapozhnikov et al., 1993). No obstante, desde que Gäggeler et al. (1976) propusiera la medida del ^{210}Pb por espectrometría gamma, el uso de esta técnica se ha incrementado de manera notable, favorecido, sobre todo, por la aparición de detectores de Germanio con mayores eficiencias intrínsecas.

Puede hacerse una clasificación de las diferentes vías de determinación del ^{210}Pb diferenciando entre métodos directos, si la determinación se basa en la determinación de las emisiones radiactivas emitidas directamente por el propio ^{210}Pb , o, mediante métodos indirectos, basados en la determinación de las emisiones de alguno de sus descendientes.

Métodos directos

Entre ellos se encuentra la determinación de las emisiones gamma emitidas por el ^{210}Pb (46.5 keV 4%). Su principal ventaja es que no se necesitan métodos radioquímicos de separación como paso previo a la medida, convirtiéndose, ésta, en una técnica directa y no destructiva. Sin embargo, está limitada por la baja probabilidad de emisión gamma (4%), y por tanto por una baja eficiencia de recuento, y por las rigurosas correcciones por

autoabsorción en la matriz de muestra que son necesarias para obtener un resultado exacto (Cannizzaro et al., 1999). Esto, unido a un fondo elevado, hacen que la mínima actividad detectable de esta técnica sea, en general, superior a la requerida para la mayoría de aplicaciones ambientales.

Otra de las alternativas directas de medida de ^{210}Pb , es su determinación a través de sus emisiones beta [$E_{\beta\text{máx}} = 20 \text{ keV}$ (81%), 61 keV (19%)] usando contadores proporcionales (Peck y Smith, 2000). Sin embargo, estos métodos requieren un minucioso cálculo de la eficiencia de recuento, además de que es necesario realizar correcciones asociadas a la baja energía de las emisiones beta. Además, al tratarse de una técnica no espectrométrica, su uso no está muy extendido entre los laboratorios de radioquímica.

El recuento por centelleo líquido es otra técnica directa basada en la medida de las emisiones beta del ^{210}Pb (Kim et al., 2001). Los análisis directos de ^{210}Pb en muestras ambientales, a través de *LSC*, presentan ciertas ventajas sobre otras técnicas, entre las que destacan su alta eficiencia de recuento, relativo bajo fondo y la ausencia de problemas de autoabsorción. Por otro lado, al tratarse de un procedimiento directo, se elimina la necesidad de esperar a que se alcance el equilibrio secular con alguno de sus descendientes. Además, esta técnica permite el análisis simultáneo de ^{210}Po , ^{210}Bi y ^{210}Pb en la misma muestra (Blanco et al., 2004). Sin embargo, debido a la complejidad del esquema de desintegración del ^{210}Pb , el cual incluye partículas beta de baja energía procedentes del ^{210}Pb , de alta energía procedentes del ^{210}Bi , y alfa, procedentes del ^{210}Po , es necesaria una concienzuda calibración del detector si se quiere determinar de una manera fiable el ^{210}Pb (Villa et al., 2007).

Métodos indirectos

La alternativa a la determinación directa del ^{210}Pb , es hacerlo a través de las emisiones de alguno de sus descendientes, lo que se conoce por métodos indirectos. De esta manera, una de las técnicas más empleada, debido a los bajos límites de detección que se consiguen, es su determinación indirecta por espectrometría alfa, vía ^{210}Po (Kim et al., 1999; Miura et al., 1999; Hurtado, et al., 2003). Sin embargo, la desventaja que presenta esta vía de determinación, es que requiere que se establezca el equilibrio secular entre los núcleos

padre e hijo, introduciendo un tiempo de espera, de al menos seis meses, entre la preparación de la muestra y el recuento ($T_{1/2}(^{210}\text{Pb}) = 22.3$ años; $T_{1/2}(^{210}\text{Po}) = 138.4$ días).

Otros métodos indirectos para la determinación de ^{210}Pb están basados en el crecimiento de su descendiente, el ^{210}Bi , determinándose éste posteriormente a través de un contador proporcional (Peck y Smith, 2000), mediante su recuento por centelleo líquido (Wallner, 1997), o finalmente, a través de su recuento por radiación Cerenkov utilizando un detector de centelleo líquido convencional (Al-Masri et al., 1997; Hurtado et al., 2003).

Esta última alternativa; es decir, la determinación de ^{210}Pb a través de las emisiones de su descendiente el ^{210}Bi , es la técnica empleada en esta Tesis para la determinación de ^{210}Pb en matrices ambientales. Cuenta con la ventaja de que los procedimientos radioquímicos son simples, los límites de detección son del mismo orden de magnitud que para LSC, y como ya se explicó en el apartado anterior, al ser necesario que el radionucleido en cuestión presente una considerable energía beta, pueden evitarse muchas de las posibles interferencias causadas por otros radionucleidos. Además, al no ser necesario el uso de un líquido centelleador, la preparación de la muestra presenta muchas menos limitaciones. Su principal desventaja con respecto al LSC es el necesario tiempo de espera que debe transcurrir desde que se aísla el ^{210}Pb hasta que su descendiente, el ^{210}Bi , alcanza el equilibrio secular con éste (25 días aproximadamente).

5.3.- FACTORES QUE AFECTAN A LA MEDIDA DE ^{210}Pb POR RADIACIÓN CERENKOV

Con el objetivo de conseguir las condiciones óptimas con las cuales llevar a nuestro detector de centelleo líquido una muestra de ^{210}Pb , para ser determinado por radiación Cerenkov, nos hemos valido de las conclusiones obtenidas para el caso del ^{90}Sr , que se han descrito previamente en el capítulo IV de esta memoria. Así, al igual que en la determinación de ^{90}Sr , los viales empleados en la determinación de ^{210}Pb por radiación Cerenkov, a través de su descendiente el ^{210}Bi , van a ser también de polietileno, debido a que dispersan la luz de manera más isotrópica y a que, como se comprobó al realizar las medidas de ^{90}Y , presentan un fondo considerablemente menor. Además, de manera

análoga que para el ^{90}Sr , el volumen con el que se han llevado las muestras al detector ha sido el de 20 mL, a fin de disminuir los posibles efectos de la extinción por color.

Por otro lado, teniendo en cuenta la importante influencia que puede ejercer la extinción por color en una medida Cerenkov, se ha verificado que las muestras no presentaban coloración aparente en los viales después de aplicarles el método químico de precipitación de sulfatos. De esta manera, al no observarse color en las muestras de ^{210}Pb , este tipo de extinción no afectará a la eficiencia de recuento, como podía ocurrir en la determinación de ^{90}Sr por el método de extracción solvente con *HDEHP*. Esto se debe, en primer lugar, a que con la precipitación de los sulfatos de bario se consigue eliminar gran parte de las impurezas, y en segundo lugar, a que el precipitado de sulfato de plomo, que es de color blanco, es redissuelto con *EDTA*, amoníaco y agua destilada, que tampoco aportan coloración a la muestra, como podía ocurrir en las muestras de ^{90}Sr , donde el precipitado era redissuelto con ácido nítrico concentrado. No obstante, la posible presencia de color ha sido controlada en cada medida a través del parámetro *SIS* (Índice espectral de la muestra), siendo todos los valores de este parámetro, y para todas las muestras medidas, muy similares a los obtenidos en muestras estándar sin coloración.

5.3.1.- ELECCIÓN DE LA VENTANA DE MEDIDA

En este apartado se va a describir el procedimiento seguido en la elección del intervalo de canales donde queda incluido el espectro Cerenkov generado por el ^{210}Bi , una vez alcanzado el equilibrio secular con el ^{210}Pb presente en una muestra (a partir de ahora, espectro Cerenkov del ^{210}Pb). En un principio, la elección de este intervalo de canales o ventana de medida, puede realizarse de forma visual, observando el espectro Cerenkov de una muestra trazada con ^{210}Pb y eligiendo como ventana el intervalo de canales que contenga la totalidad del espectro Cerenkov del ^{210}Pb . Sin embargo, en este trabajo se ha realizado un estudio de diversos parámetros, como son el fondo, la eficiencia de recuento, la mínima actividad detectable y la figura de mérito, todos ellos en función de varias posibles ventanas de medida, con el objeto de comprobar cuál de ellas es la más adecuada. Este estudio se realizó empleando, tanto el detector de centelleo líquido Tri-Carb 3170,

como el Quantulus 1220, ya que ambos detectores fueron utilizados en la determinación de ^{210}Pb por radiación Cerenkov.

En la realización de estos estudios se utilizó una disolución patrón comercial fabricada por el CIEMAT, de concentración de actividad de 0.1058 Bq/mg, con una incertidumbre del 0.37% y fecha de referencia 12 de noviembre de 1999, diluyendo con agua destilada para obtener una nueva disolución con una concentración de actividad de 5.03 ± 0.02 Bq/mL.

Una vez conocido el intervalo de canales idóneo para la determinación de ^{210}Pb por radiación Cerenkov, puede calcularse la actividad de ^{210}Pb presente en una muestra. De esta manera y a continuación, además del estudio de los parámetros anteriormente mencionados en función de cada posible ventana de medida, para ambos detectores por separado, también se incluye el proceso de obtención de la actividad específica de ^{210}Pb en muestras ambientales, así como un estudio comparativo entre ambos detectores.

5.3.1.1.- Ventana de medida: Tri-Carb 3170 TR/SL

En la *figura 5.1*, se ha representado el espectro Cerenkov de ^{210}Pb de una muestra real, un fondo, y un blanco trazado con ^{210}Pb , obtenidos a través del detector de centelleo líquido Tri-Carb 3170. Como puede observarse, en torno a 10 keV (traducido en canales: canal 20) podría situarse el final de la ventana Cerenkov para el ^{210}Pb . Sin embargo, con el objeto de ser rigurosos en la elección de esta ventana y establecer criterios adecuados, se ha realizado un estudio de varios parámetros en función del canal final de la misma. Los resultados del mismo aparecen reflejados en la *figura 5.2*.

Los parámetros elegidos para este estudio fueron el fondo, B , la eficiencia de recuento, ϵ , la mínima actividad detectable, MDA , y la figura de mérito, FOM , debido a que se trata de parámetros fundamentales a la hora de optimizar la determinación de cualquier radionucleido por radiación Cerenkov (Vaca, 1998). Atendiendo a los espectros obtenidos a partir de blancos trazados con ^{210}Pb , fondos, y muestras reales (*figura 5.1*), se eligieron diferentes ventanas de medida (variando el canal final) tratando de incluir el espectro Cerenkov total del ^{210}Pb . Los resultados aparecen reflejados en la *figura 5.2*.

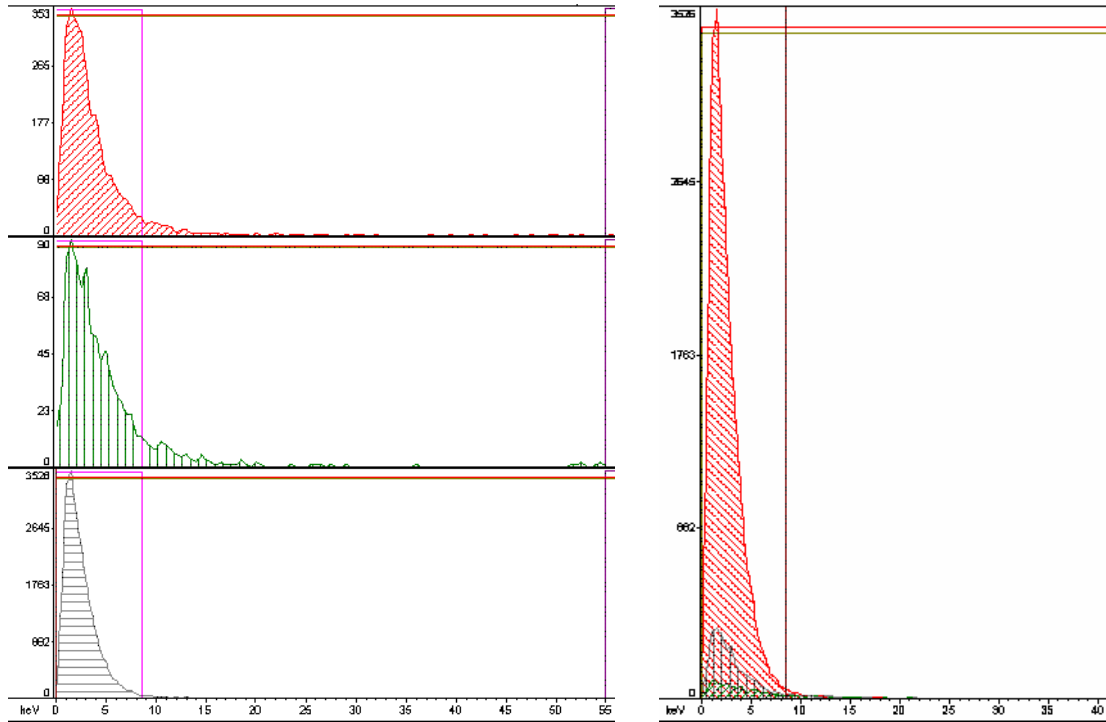


Figura 5.1: Espectro Cerenkov de ²¹⁰Pb obtenido a partir de una muestra real (rojo), fondo (verde) y Standard (gris) en detector de centelleo líquido Tri-Carb 3170. Eje Y en cuentas por segundo.

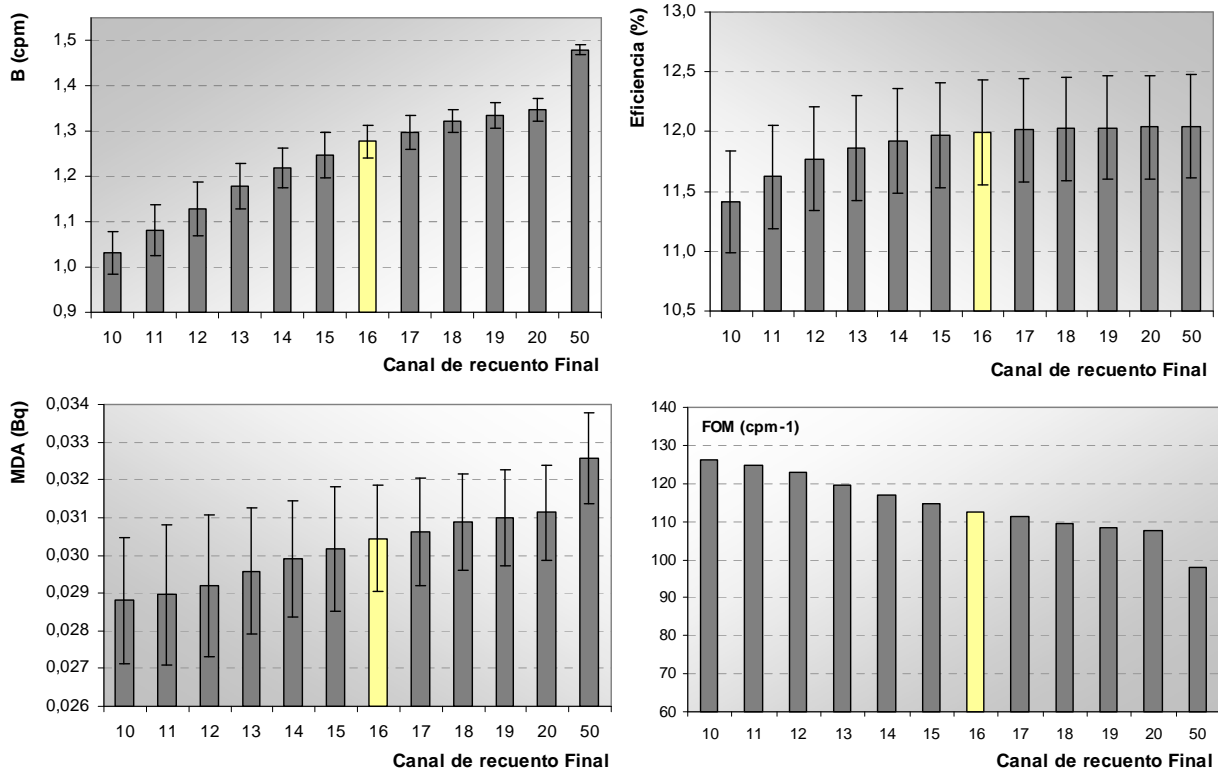


Figura 5.2: Estudio del fondo (B), eficiencia de recuento (ϵ), mínima actividad detectable (MDA) y figura de mérito (FOM) en función del canal final de la ventana de medida (Tri-Carb 3170).

Para el cálculo de la eficiencia de recuento se empleó la siguiente expresión:

$$\varepsilon = \frac{R_S - R_b}{A \cdot 60} \cdot e^{\frac{\text{Ln}2}{T_{1/2}({}^{210}\text{Pb})} \cdot t} \quad (5.1)$$

Donde, R_S es la tasa de recuento Cerenkov del *standard* de ^{210}Pb (cpm)

R_b es la tasa de recuento del fondo del detector (cpm)

A es la actividad de la disolución trazadora de ^{210}Pb (Bq)

$T_{1/2}({}^{210}\text{Pb})$ es el período de semidesintegración del ^{210}Pb (22.3 a.)

t es el tiempo transcurrido desde la fecha de referencia de preparación de la fuente de calibración, hasta la medida de ésta (años)

Al igual que en el capítulo anterior, la *MDA* y el *FOM* fueron calculados a partir de Currie (1968) y Schönhofer (1991), respectivamente.

$$MDA = \frac{2.71 + 4.65 \cdot \sqrt{B \cdot \tau}}{\varepsilon \cdot \tau \cdot 60} \quad FOM = \frac{\varepsilon^2}{B} \quad (5.2)$$

Donde, B es el fondo del detector (cpm)

τ es el tiempo de recuento (600 min.)

La ventana idónea sería la que minimizase el fondo y la *MDA*, y maximizase la eficiencia de recuento y la figura de mérito. Atendiendo a los resultados obtenidos en la *figura 5.2*, puede verse que cuanto menor es el canal final elegido, menor es el fondo. Este resultado es esperable, pues se está eligiendo una región del espectro menor. Esto se traduce en una mínima actividad detectable también menor y en una mayor figura de mérito. Sin embargo, la eficiencia de recuento decrece a medida que la ventana elegida es menor, por lo que ha de buscarse un equilibrio entre ambos parámetros. Éste equilibrio se encuentra entre los canales finales intermedios del rango elegido; es decir, eligiendo como canal final del espectro los canales del 14 al 18. De esta manera, el intervalo de canales 0 – 16 ha sido elegido como el más apropiado para tomarse como ventana de recuento Cerenkov del ^{210}Pb , ya que se obtiene un valor de fondo relativamente bajo, un valor de eficiencia de recuento elevado y una *MDA* y *FOM* de un rango intermedio – alto. Ésta será la ventana

que se utilizará en todas las determinaciones de ^{210}Pb por Cerenkov utilizando el Tri-Carb 3170.

5.3.1.2.- Ventana de medida: Quantulus 1220

El procedimiento seguido para la determinación de la ventana Cerenkov de medida en el caso del Quantulus 1220, ha sido análogo al desarrollado en el apartado anterior para el Tri-Carb 3170. A modo representativo, en la *figura 5.3* se muestra el espectro Cerenkov de una muestra real, un fondo, y un blanco trazado con ^{210}Pb . De esta manera, puede observarse que los tres tipos de espectros quedan incluidos entre los canales 0 y 250.

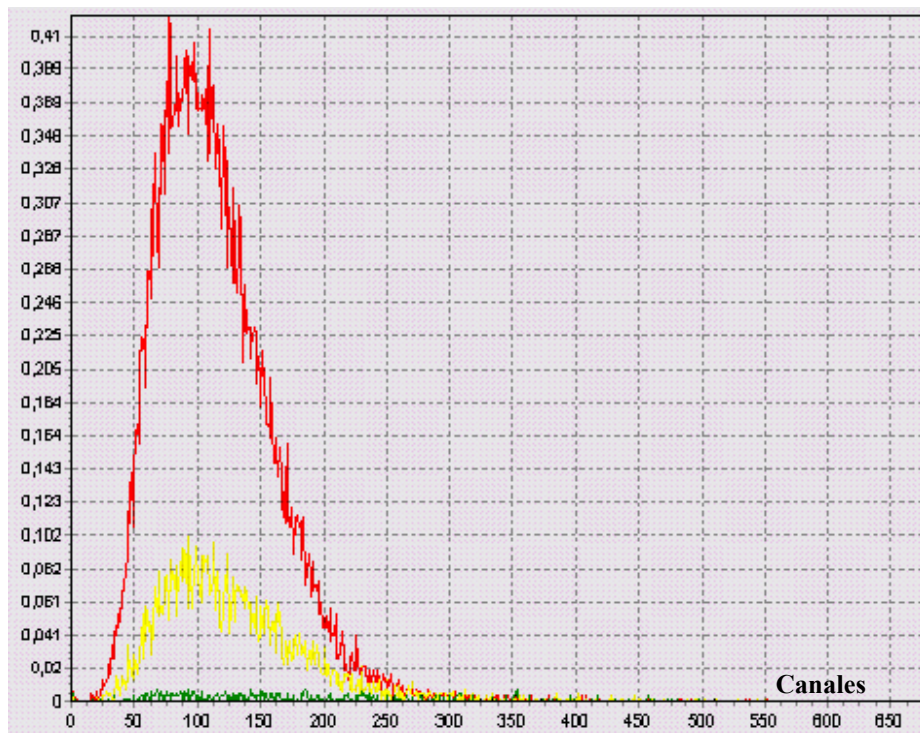


Figura 5.3: Espectro Cerenkov de ^{210}Pb obtenido a partir de una muestra real (amarillo), fondo (azul) y Standard (rojo) en detector de centelleo líquido Quantulus 1220. Eje Y en cuentas por segundo.

Comparando los espectros obtenidos con el Quantulus (*figura 5.3*) con los obtenidos a través del Tri-Carb (*figura 5.1*), puede observarse que la forma de los mismos es diferente. Esto es debido a que el Tri-Carb, en su eje de X, al pasar de keV a canales, lo hace de forma lineal, mientras que el Quantulus lo hace empleando un algoritmo logarítmico, con lo que se consigue que el espectro ocupe una región mayor y su visualización y manipulación sea

más fácil. El criterio seguido a la hora de elegir el intervalo de canales o ventana idónea, también ha sido el mismo que el adoptado para el caso del Tri-Carb. Los resultados han sido plasmados en la *figura 5.4*.

Aquí, las diferencias son menos acusadas que para el caso del Tri-Carb. Cualquiera de los canales elegidos es adecuado. Tan sólo la ventana de recuento con el canal 280 como canal final sería descartable en comparación con las demás, porque es la que presenta un mayor fondo y *MDA*, además de la menor figura de mérito (*FOM*) y una eficiencia de recuento similar a la de las demás ventanas seleccionadas. De esta manera, el intervalo de canales 0 – 250 ha sido el elegido como ventana de medida para todas las determinaciones de ^{210}Pb por Cerenkov utilizando el Quantulus 1220.

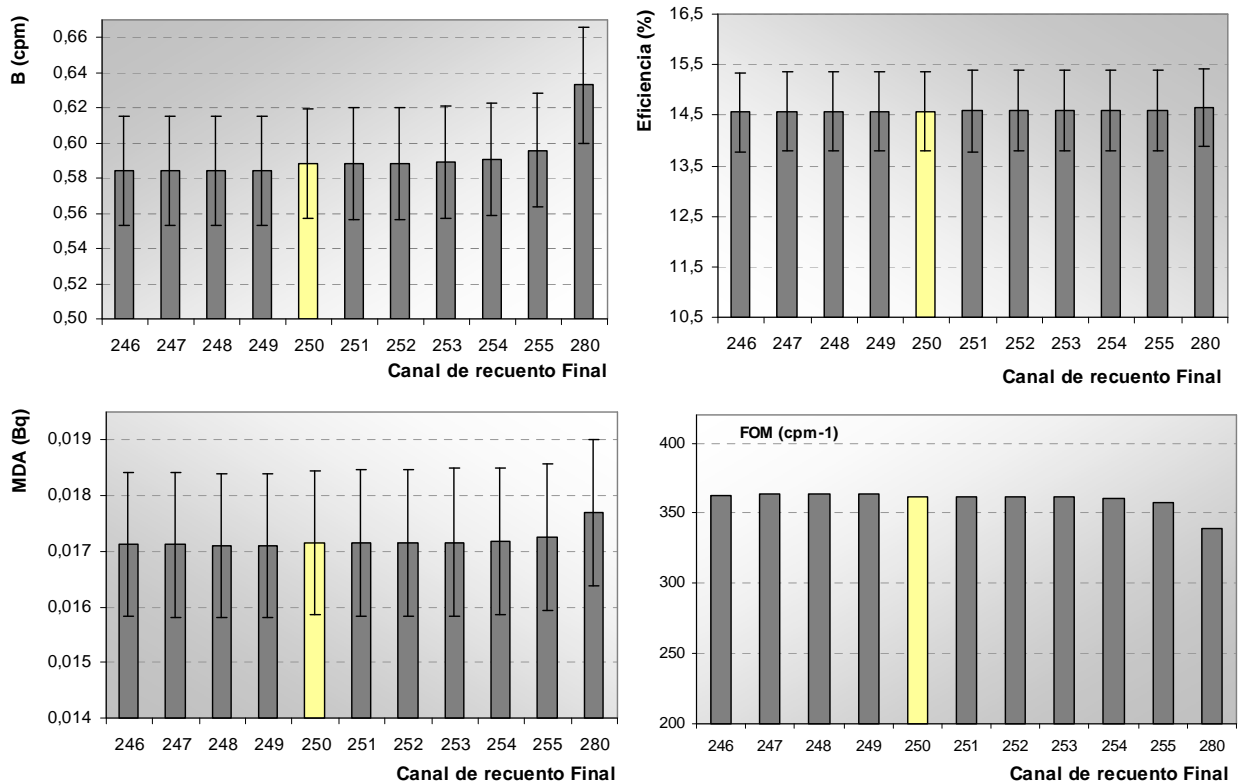


Figura 5.4: Estudio del fondo (*B*), eficiencia de recuento (ϵ), mínima actividad detectable (*MDA*) y figura de mérito (*FOM*) en función del canal final de la ventana de medida (Quantulus 1220).

5.3.1.3- Cálculo de la actividad de ^{210}Pb en muestras ambientales

A la hora de calcular la concentración de actividad de ^{210}Pb en una muestra, debemos tener en cuenta si hay que realizar alguna corrección por la presencia de algún interferente. El procedimiento radioquímico empleado en la determinación del ^{210}Pb , está basado en la precipitación selectiva de sulfatos de plomo, por lo que no solamente precipitará ^{210}Pb , sino también todos los isótopos de éste contenidos en la muestra: ^{214}Pb y ^{212}Pb , ambos de origen natural.

Ambos podrían por sí mismos generar radiación Cerenkov en agua, ya que algunos de sus caminos de desintegración radiactiva involucran emisiones de partículas beta con energías máximas superiores al umbral de producción de luz Cerenkov en este medio (263 keV). En concreto, el ^{212}Pb puede desintegrarse mediante la emisión de partículas beta con $E_{\beta\text{máx}}$ (energía beta máxima) de 573 keV (10%) y 334 keV (85%), y el ^{214}Pb puede hacerlo mediante la emisión de partículas beta con $E_{\beta\text{máx}}$ de 1.02 MeV (6%) o 729 keV (43%). Sin embargo, son sus descendientes, el ^{212}Bi para el ^{212}Pb , y el ^{214}Bi para el ^{214}Pb , los que podrían generar radiación Cerenkov en aguas con mayor eficiencia, ya que sus $E_{\beta\text{máx}}$ superan los 2 MeV y los 3 MeV respectivamente.

No obstante, estos cuatro radionucleidos, debido a sus cortos periodos de semidesintegración, 10.64 h. para el ^{212}Pb , 26.8 min. para el ^{214}Pb , 60.5 min. para el ^{212}Bi y 19.9 min. para el ^{214}Bi , desaparecen de la muestra antes de que ésta sea medida en el detector, ya que el método establece que se debe esperar 25 días desde la preparación de la muestra hasta su medida, para así permitir el equilibrio secular $^{210}\text{Pb} - ^{210}\text{Bi}$. Este tiempo es más que suficiente para que los posibles interferentes hayan desaparecido.

Sabiendo que tras 25 días el único isótopo de plomo que puede presentar la muestra es el ^{210}Pb , la actividad de éste (en Bq/kg), en un sedimento, se calcula como,

$$A = \frac{R_S - R_b}{\varepsilon \cdot m \cdot Rq \cdot 60} \quad (5.3)$$

Donde, R_S es la tasa de recuento de la muestra problema (cpm)

R_b es la tasa de recuento del fondo del detector (cpm)

m es la masa inicial de la muestra.

R_q es el rendimiento químico del procedimiento.

ε es la eficiencia de recuento Cerenkov.

Tanto R_s como R_b son determinados en función de la ventana Cerenkov para el ^{210}Pb elegida, tanto para el Quantulus 1220 como para el Tri-Carb 3170.

5.3.1.4.- Determinación de ^{210}Pb vía Cerenkov. Estudio comparativo *Tri-Carb 3170 versus Quantulus 1220*

En la *tabla 5.1* se muestran los datos correspondientes a la ventana de medida, el fondo (B), la eficiencia de recuento (ε), el límite de detección (L_D), la mínima actividad detectable (MDA) y la figura de mérito (FOM), obtenidos tanto para el Quantulus 1220 como para el Tri-Carb 3170, en la determinación de ^{210}Pb , a través de su descendiente ^{210}Bi en equilibrio secular, por radiación Cerenkov.

	<i>Quantulus 1220</i>	<i>Tri-Carb 3170</i>
Ventana (canales)	0 – 250	0 – 16
B (cpm)	0.58 ± 0.03	1.28 ± 0.04
ε (%)	14.9 ± 0.5	11.9 ± 0.4
L_D (cpm)	0.15	0.22
MDA (Bq/kg)	3.35	6.09
FOM (cpm-1)	0.379	0.112

Tabla 5.1: Ventana de recuento, fondo (B), eficiencia de recuento (ε), límite de detección (L_D , Currie, 1968), mínima actividad detectable (MDA) y figura de mérito (FOM), obtenidos para los detectores *Quantulus 1220* y *Tri-Carb 3170* en la determinación de ^{210}Pb por radiación Cerenkov.

Como puede verse atendiendo a los datos reflejados en la *tabla 5.1*, el espectro Cerenkov del ^{210}Pb obtenido mediante el detector de centelleo líquido *Quantulus 1220*, se encuentra contenido en un intervalo de canales un orden de magnitud superior al obtenido mediante el *Tri-Carb 3170*, por lo que su visualización es mucho más fácil. El *Quantulus* es capaz de

desplegar sus espectros en un rango mayor debido a que, como ya se había adelantado, en el eje X trabaja en escala logarítmica, mientras que el Tri-Carb lo hace de forma lineal. Por otro lado, el Quantulus presenta un menor fondo, gracias sobre todo al mayor blindaje de plomo que rodea los tubos fotomultiplicadores, y posiblemente gracias también al blindaje activo de fotomultiplicadores de guarda funcionando en anticoincidencia.

En consecuencia, al presentar un menor fondo y una mayor eficiencia de recuento, la figura de mérito alcanza valores superiores en este detector. Tanto el L_D como la MDA también son menores en el Quantulus debido al peso que tienen el fondo y la eficiencia de recuento en el cálculo de estos dos parámetros. De esta manera, y a priori, el Quantulus 1220 se muestra como un detector más adecuado que el Tri-Carb 3170 para la determinación de ^{210}Pb por radiación Cerenkov, aunque, dado que las diferencias entre los parámetros estudiados no son significativas, el Tri-Carb también se constituye como un buen detector para este tipo de medidas.

Por otro lado, una vez obtenida la expresión necesaria para calcular la concentración de ^{210}Pb de una muestra, y el intervalo de canales dentro del cual se encuentra incluido el espectro Cerenkov, se ha realizado una comparativa para corroborar que tanto con el Quantulus como con el Tri-Carb se obtienen los mismos valores de actividad de ^{210}Pb para cualquier muestra ambiental, lo que confirmaría la correcta calibración de ambos.

Para ello se prepararon una serie de muestras de sedimentos pertenecientes a los márgenes de los ríos Tinto y Odiel, y se calculó la concentración de ^{210}Pb presente en cada una de ellas, siguiendo el método de precipitación de sulfatos que se describirá en el siguiente apartado. Los datos de concentración de ^{210}Pb se obtuvieron mediante ambos detectores de centelleo líquido, Quantulus y Tri-Carb. Los resultados aparecen reflejados en la *figura 5.5*.

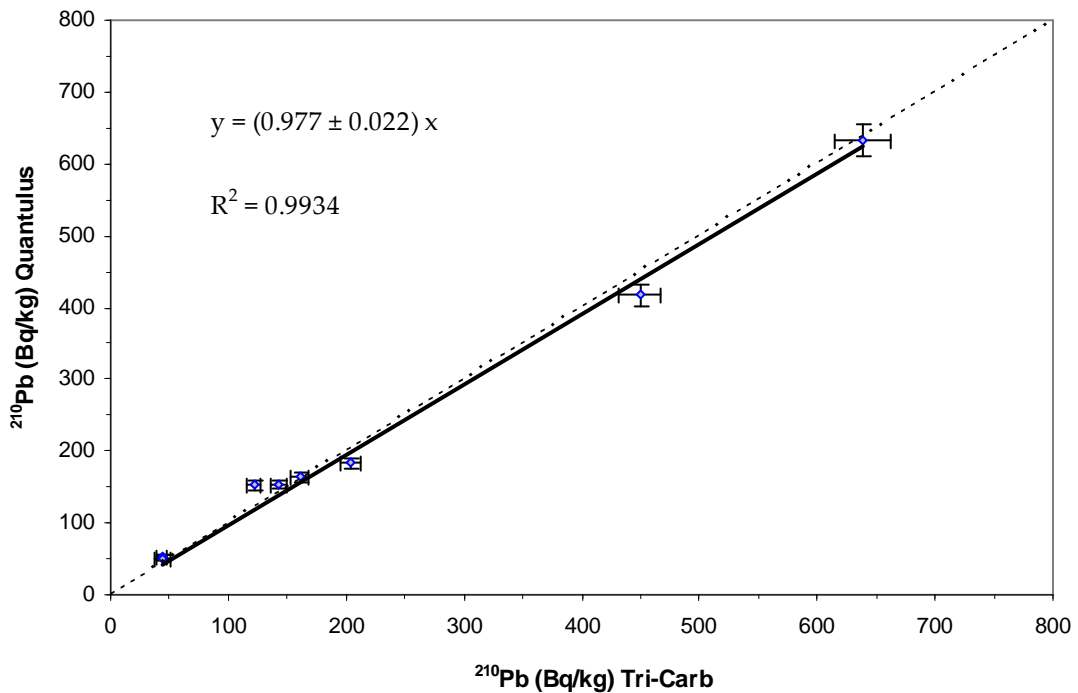


Figura 5.5: Comparación de actividades de ^{210}Pb en muestras reales utilizando un Quantulus 1220 (eje Y) y un Tri-Carb 3170 (eje X). La incertidumbre corresponde a 1σ .

Como puede observarse atendiendo a la figura, los valores de concentración de actividad de ^{210}Pb obtenidos con ambos detectores pueden ajustarse de manera satisfactoria a una recta $y = x$; o más exactamente a,

$$y = (0.98 \pm 0.02) \cdot x \quad (5.4)$$

$$R^2 = 0.993$$

De esta manera, puede decirse que ambos detectores, Quantulus y Tri-Carb, están óptimamente calibrados para la determinación de ^{210}Pb por radiación Cerenkov mediante el método de precipitación de sulfatos, ya que dentro de la incertidumbre, no se encuentran diferencias significativas entre los resultados obtenidos.

5.4.- METODOLOGÍA EMPLEADA EN LA DETERMINACIÓN DE ^{210}Pb

Al igual que para el ^{90}Sr , el principal objetivo planteado, en este caso, relativo a la determinación de ^{210}Pb a través de la radiación Cerenkov, ha sido la optimización de la metodología empleada utilizando, para tal fin, el detector de centelleo líquido Tri-Carb 3170. Las emisiones beta del ^{210}Pb [63 keV (probabilidad del 19.8%) y 16.5 keV (probabilidad del 80.2%)] no tienen la energía suficiente para provocar radiación Cerenkov en agua (umbral Cerenkov = 263 keV), por lo que éste va a ser determinado de manera indirecta a través de las emisiones beta de su descendiente, el ^{210}Bi ($E_{\beta\text{máx}} = 1.2 \text{ MeV}$), con el que alcanza el equilibrio secular en 25 días.

Con el objeto de eliminar posibles interferencias, es necesario emplear un método radioquímico para su separación, aislamiento y posterior determinación. En este caso se ha empleado un método basado en la precipitación selectiva con sulfatos (Lebecka, 1993; Kim et al., 2001; Villa et al., 2003b), optimizado para la medida Cerenkov del ^{210}Bi .

El método de precipitación selectiva con sulfatos puesto a punto, también se empleará en la determinación de ^{226}Ra en sedimentos, ya que se trata de un método secuencial, de separación de ^{226}Ra primero, y ^{210}Pb posteriormente, pudiendo ser, este último, determinado por centelleo líquido así como por radiación Cerenkov (que es el caso que aquí nos ocupa). A continuación se describe el método en detalle, apareciendo esquematizado en la *figura 5.6*.

5.4.1.- MÉTODO RADIOQUÍMICO DE PRECIPITACIÓN CON SULFATOS

El método está basado en el desarrollado por Villa et al (2003b y 2007), para la medida de ^{210}Pb por centelleo líquido. Inicialmente se realiza un ataque ácido a la muestra para, a continuación, provocar una precipitación selectiva, en forma de sulfatos, del radio y el plomo contenidos en la misma (Lebecka, 1993; Kim et al., 2001). Esto se consigue, como veremos a continuación, mediante la adición previa a la muestra de un portador de bario y otro de plomo, y la posterior adición de ácido sulfúrico hasta alcanzar un pH determinado. Como éste es también el método empleado en la determinación del ^{226}Ra en sedimentos por

LSC (capítulo VII), además del portador de plomo, necesario para precipitar el PbSO_4 , es necesario añadir también un portador de bario, para que, al precipitarlo en forma de sulfatos, arrastre consigo también al radio.

El portador de plomo, además de utilizarse como portador, para conseguir la precipitación del ^{210}Pb en forma de sulfatos, también se va a emplear en el cálculo del rendimiento químico del proceso, ya que éste se evalúa por un procedimiento gravimétrico, mediante la pesada del precipitado de sulfato de plomo final y estableciendo la relación con la cantidad de portador añadida inicialmente.

El esquema del método radioquímico se muestra en la *figura 5.6*. Puede dividirse en las siguientes etapas:

- 1.- Calcinación: Se toma una alícuota de 5 g del sedimento, previamente secado y homogeneizado en una cápsula de porcelana y se calcina la muestra durante 12 horas a 550°C .
- 2.- Adición de portadores: Se añade 1 mL de portador de bario (BaCl_2 , con una concentración de Ba^{2+} 25 mg/mL) y 1 mL de portador de plomo ($\text{Pb}_3(\text{NO}_3)_2$, 30 mg/mL de Pb^{2+}).
- 3.- Ataque ácido: Se ha seguido el *Método EPA 3050B* (EPA, 1996): Digestión ácida de sedimentos, lodos y suelos. Para ello, inicialmente se añade a la muestra HNO_3 1:1 (50% en volumen de H_2O destilada, 50% en volumen de HNO_3 al 65%), para posteriormente añadir HNO_3 concentrado en series de 5 mL, hasta que dejen de generarse humos de color marrón (indicativo de que la reacción de oxidación con el nítrico se ha completado). Se evapora hasta 5 mL y se añaden 2 mL de agua destilada y 3 mL de H_2O_2 al 30 %. Comenzará la reacción de peroxidación, con la que se eliminarán los posibles restos de materia orgánica. Por último, se añaden alícuotas de 1 mL de H_2O_2 al 30 % en caliente hasta que la efervescencia sea mínima, o hasta que la apariencia general de la muestra no cambie. Se continúa calentando la digestión ácido-peróxido hasta que el volumen se reduzca aproximadamente a 5 mL. Se deja enfriar y se diluye a 50-70 mL con agua destilada.

Posteriormente, la muestra se filtra con un filtro de celulosa de 15-20 micras de tamaño de poro. La disolución se evapora hasta 10 mL, se añade agua destilada hasta alcanzar 30 mL y se neutraliza la disolución utilizando $\text{NH}_3\text{-NH}_4\text{OH}$ hasta alcanzar un $\text{pH} = 7$.

4.- Precipitación y redisolución del $(\text{Ba-Ra-Pb})\text{SO}_4$: Para precipitar bario y plomo en forma de sulfatos se añaden, una vez caliente la disolución, 10 mL de H_2SO_4 10M, de manera que precipita $(\text{Ba-Ra-Pb})\text{SO}_4$. Se enfría la disolución y se esperan 30 minutos. Se filtra con filtro Millipore, de tamaño de poro 0.45 μm , se recoge el precipitado y se desecha la disolución restante.

El precipitado de $(\text{Ba-Ra-Pb})\text{SO}_4$ se disuelve añadiendo *EDTA* a pH básico en caliente. Concretamente, las proporciones que se deben utilizar en este caso son 2 mL de *EDTA* 0.2 M y 9 mL de NH_4OH 0.2 M (Moreno et al, 2000). Una vez disuelto, se añaden 30 mL de agua destilada.

5.- Extracción de Ra: En caliente, se disminuye el pH de la disolución hasta 4.5, para precipitar únicamente el $(\text{Ba-Ra})\text{SO}_4$ dejando el plomo en disolución. Para conseguir un $\text{pH} = 4.5$ se utilizan unas gotas de ácido acético glacial (CH_3COOH). Se deja enfriar la disolución y se deja en reposo 30 minutos para recoger el $(\text{Ba-Ra})\text{SO}_4$, de nuevo filtrando con un filtro Millipore de 0.45 μm de tamaño de poro. La disolución restante se tratará a continuación para precipitar el plomo.

6.- Precipitación del Pb: La disolución restante contiene plomo, que precipita al disminuir el pH a 3. Esta precipitación se facilita si se emplea H_2SO_4 10M, en lugar de ácido nítrico, para disminuir el pH . El proceso debe realizarse en caliente. Una vez precipitado el PbSO_4 , se deja reposar 30 minutos. Se filtra con un filtro Millipore, de tamaño de poro 0.45 μm , recogiendo el precipitado donde está contenido el plomo. El rendimiento químico se evalúa por gravimetría a partir de la masa de PbSO_4 recogida en el filtro.

7.- Disolución PbSO_4 : Para disolver el PbSO_4 se utilizan de nuevo las proporciones 2 mL de *EDTA* 0.2 M y 9 mL de NH_4OH 0.2 M. Se calienta, se agita suavemente y se retira el filtro. Finalmente, se evapora la disolución hasta alcanzar 20 mL, que se trasvasarán a un vial de polietileno.

Después de 25 días (para permitir que se alcance el equilibrio secular $^{210}\text{Pb} - ^{210}\text{Bi}$) se procede a su medida en el detector de centello líquido.

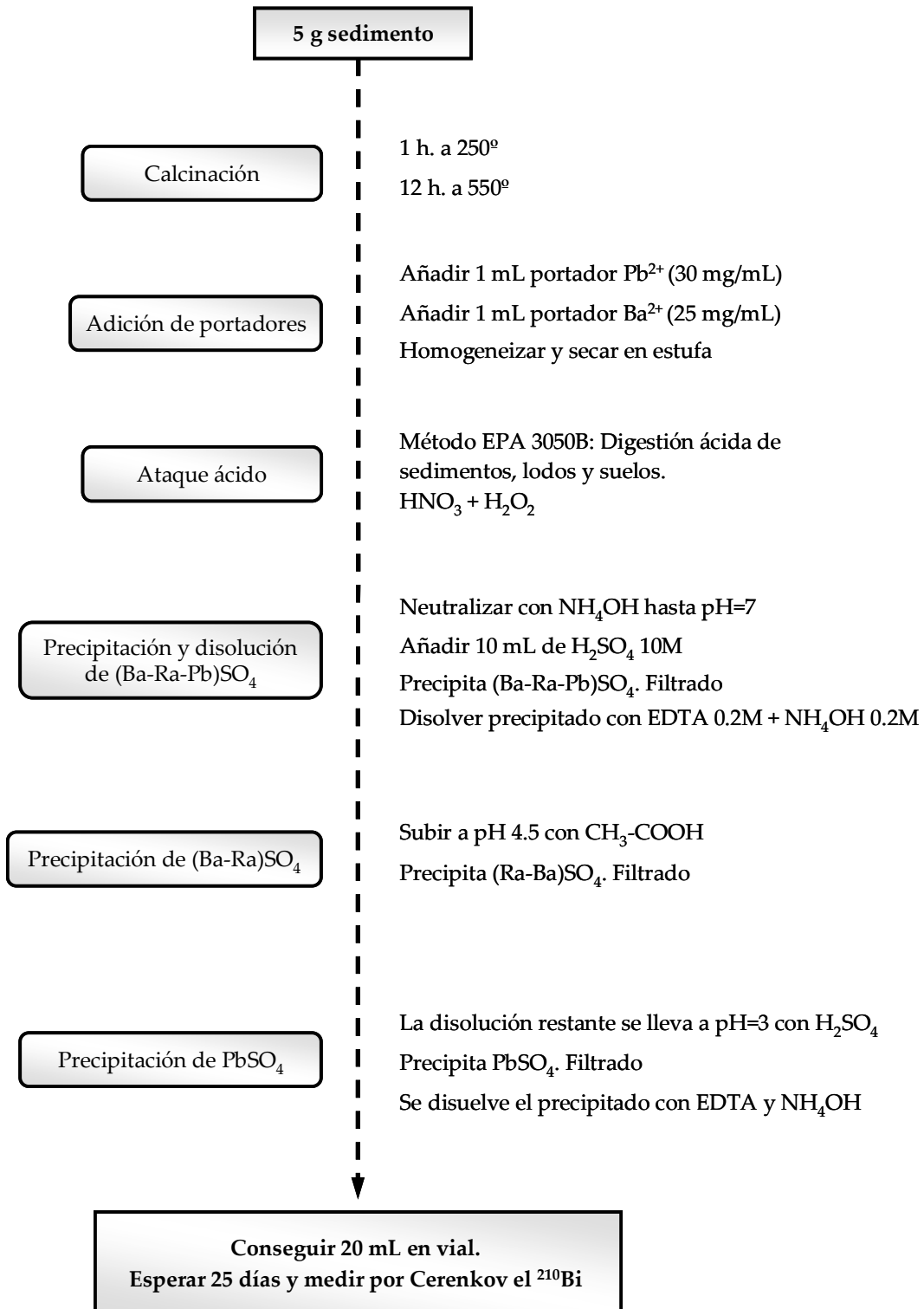


Figura 5.6: Esquema del método radioquímico empleado en la determinación de ^{210}Pb .

5.4.2.- EVALUACIÓN DEL RENDIMIENTO QUÍMICO

En el apartado anterior se ha comentado que el rendimiento químico del procedimiento de determinación de ^{210}Pb , empleando el método de precipitación de sulfatos, se realiza por gravimetría. O lo que es lo mismo, pesando el precipitado de sulfato de plomo que se obtiene en el paso número 6 del método. Posteriormente, estableciendo una relación con la cantidad de portador previamente añadida puede obtenerse el valor del rendimiento químico del proceso.

Sin embargo, es sabido que la determinación del rendimiento químico por gravimetría puede dar lugar a inexactitudes a la hora de evaluar la recuperación del ^{210}Pb tras el proceso químico de extracción. Sobre todo en muestras fosfatadas (fosfato bicálcico, roca fosfática, fosfoyesos...), ya que, por un lado, puede que no todo lo que precipite sean sulfatos de plomo, y por otro, puede que la posterior redisolución de los mismos no sea completa. Por ello, con el objeto de verificar si el procedimiento gravimétrico empleado, es apto para el cálculo del rendimiento químico en el tipo de muestras estudiadas, se decidió realizar una evaluación del mismo mediante su comparación con otros dos procedimientos diferentes de obtención del rendimiento. En primer lugar, se evaluó a través de un procedimiento radiométrico; es decir, a través del rendimiento químico obtenido a partir de muestras reales trazadas con una cantidad conocida de ^{210}Pb . Por último, el segundo procedimiento de evaluación consistió en su comparación con el rendimiento químico obtenido a través de la determinación de plomo estable previamente añadido, mediante ICP-MS (espectrometría de masas de plasma inductivamente acoplado).

5.4.2.1.- Rendimiento químico gravimétrico *versus* rendimiento químico radiométrico

Como ya se ha introducido, una manera de comprobar si el procedimiento de obtención del rendimiento químico del proceso (por vía gravimétrica) es un procedimiento idóneo para tal fin, es evaluarlo mediante su comparación con el rendimiento químico obtenido a través de otra técnica alternativa. En este caso a través del obtenido mediante un proceso radiométrico (rendimiento químico radiométrico); es decir, a partir de muestras reales trazadas con una cantidad conocida de ^{210}Pb (Villa et al, 2007). Para ello se trazó una

muestra con una cantidad conocida de disolución trazadora de ^{210}Pb (además de con los portadores de Ba y Pb) y se siguió con el método anteriormente descrito.

La muestra de sedimento elegida para realizar la comparación del rendimiento químico, obtenido por ambas vías, fue OT5-99 (consultar apartado 5.5.1). Las razones son las siguientes: Se trata de una muestra de sedimentos del estuario de los ríos Tinto y Odiel, recogida en el año 1999, de la que se dispone del dato de actividad específica de ^{210}Pb obtenido por tres vías diferentes: centelleo líquido, espectrometría gamma y espectrometría alfa (este último dato obtenido a través de las emisiones alfa de su descendiente el ^{210}Po , en equilibrio secular).

<i>Muestra</i>	<i>LSC</i>	<i>Espec. γ</i>	<i>Espec. α (^{210}Po)</i>	<i>Valor medio</i>	<i>^{210}Pb añadido</i>
OT5-99	110 ± 11 (Bq/kg)	123 ± 11 (Bq/kg)	116 ± 4 (Bq/kg)	116 ± 5 (Bq/kg)	4.60 ± 0.02 (Bq)

Tabla 5.2: ^{210}Pb (Bq/kg) determinado en la muestra OT5-99 mediante centelleo líquido (LSC), espectrometría gamma y alfa, incluido el valor medio, y ^{210}Pb , en Bq, añadido posteriormente.

Los resultados aparecen reflejados, en Bq/kg, en la tabla 5.2. A la hora de calcular el rendimiento químico radiométrico, además de controlar perfectamente la cantidad de ^{210}Pb añadido, es importante también conocer con la mayor exactitud posible la concentración de ^{210}Pb que de manera natural contenía la muestra. Dicha concentración se conoce mediante su evaluación por tres vías diferentes (LSC, espectrometría gamma y espectrometría alfa) calculándose, posteriormente, el valor medio. Éste se asumirá como concentración de ^{210}Pb presente en la muestra. En la última columna de la tabla también se ha incluido la actividad de ^{210}Pb , en becquerelios (Bq), añadida posteriormente.

El procedimiento seguido para calcular el rendimiento químico del proceso por ambos métodos, gravimétrico y radiométrico, fue el siguiente: se prepararon cuatro alícuotas de aproximadamente 5 gramos de la muestra OT5-99, a las que se le añadieron portadores de bario y plomo estables (éste último necesario para calcular el rendimiento gravimétrico), además de ^{210}Pb (4.60 ± 0.02 Bq), necesario para el posterior cálculo del rendimiento químico radiométrico. Las alícuotas se homogeneizaron y se siguió con el procedimiento

radioquímico de precipitación de sulfatos descrito en el apartado anterior. Una vez terminado el ataque ácido de la muestra y su posterior filtración (paso número 3 del método), cada muestra se dividió en dos alícuotas de volumen diferente. De esta manera, los valores de rendimiento químico obtenidos variarán en un rango más amplio, lo que permitirá posteriormente obtener un buen ajuste lineal entre ambos tipos de rendimientos.

A continuación, se siguió con el método de precipitación con sulfatos y se calcularon los rendimientos químicos por gravimetría, a partir de la masa de PbSO_4 precipitada. Los rendimientos químicos radiométricos se calcularon determinando, por radiación Cerenkov, el ^{210}Pb presente en la muestra. Para ello se empleó la siguiente ecuación:

$$Rq_{\text{radiométrico}} = \frac{R_s - R_b}{\varepsilon \cdot A} \quad (5.5)$$

Donde, R_s es la tasa de recuento obtenida por Cerenkov (cpm)

R_b es la tasa de recuento del fondo del detector (cpm)

A es la actividad de ^{210}Pb presente en la muestra en Bq; es decir, la actividad que por sí sola presentaba la muestra (116 Bq/Kg \sim 0.58 Bq para el caso de muestras de 5 g.), más la actividad con la que había sido trazada (4.60 Bq).

ε es la eficiencia de recuento Cerenkov.

Teniendo en cuenta que la masa de muestra son 5 gramos, la concentración de ^{210}Pb que por sí sola presenta la muestra es de 0.58 Bq, que en comparación con la cantidad de ^{210}Pb añadido posteriormente (4.60 Bq), supone más de un 11 % de la concentración total de ^{210}Pb , lo que confirma que esta cantidad debe ser perfectamente conocida y controlada, como se ha hecho en este caso.

En la tabla 5.3 aparecen reflejados, tanto las muestras y alícuotas empleadas en el cálculo del rendimiento químico, como los valores de rendimientos químicos gravimétricos y radiométricos obtenidos, incluyendo en la columna "alícuota" y entre paréntesis, el porcentaje aproximado de volumen de la misma con respecto a la cantidad total inicial de la muestra.

Muestra	Masa (g)	^{210}Pb añadidos (Bq)	Alícuota	Rq gravimétrico	Rq radiométrico
OT5-99-1	5.0409		a (~20%)	0.0729	0.0560
			b (~80%)	0.4191	0.3739
OT5-99-2	5.0004		a (~50%)	0.1868	0.1837
			b (~50%)	0.1731	0.1622
OT5-99-3	5.0083	4.60 ± 0.02	a (~70%)	0.1071	0.0892
			b (~30%)	0.1298	0.0992
OT5-99-4	5.0038		a (~40%)	0.1253	0.0956
			B (~60%)	0.3098	0.2764

Tabla 5.3: Rq gravimétrico y radiométrico obtenido para las diferentes alícuotas de la muestra OT5-99.

Una vez calculado el Rq por ambas vías, se compararon. En la *figura 5.7* se representa el rendimiento químico obtenido por gravimetría (relacionando la masa de plomo final con la del portador inicialmente añadido) y el obtenido por radiometría (relacionando la cantidad de trazador de ^{210}Pb añadido y el medido por radiación Cerenkov).

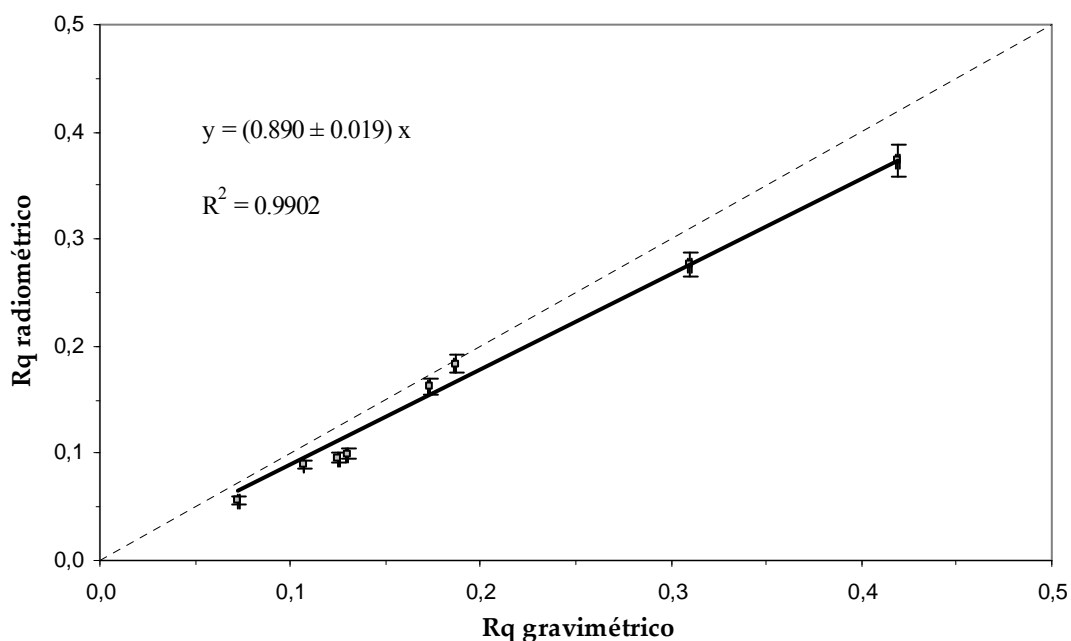


Figura 5.7: Rendimiento químico calculado a partir de la masa de plomo contenido en el precipitado de PbSO_4 final frente al rendimiento químico determinado por la medida de la actividad de ^{210}Pb al final del procedimiento.

En dicha figura puede observarse que el rendimiento gravimétrico es, sistemáticamente, superior al radiométrico. Una posible causa para explicar estos resultados es la de que, a la hora de calcular el rendimiento por gravimetría, se estén pesando otros compuestos distintos al PbSO_4 . Sin embargo, la comparación de ambos rendimientos químicos indica una desviación sistemática en los resultados, como así corrobora también el buen valor obtenido para el coeficiente de correlación del ajuste ($R^2 = 0.9902$). Ante estos resultados, lo conveniente sería realizar algún tipo de corrección que permitiera una obtención del rendimiento químico más fiable.

En esta Tesis, lo que se propone es realizar un ajuste lineal que relacione la masa de precipitado de plomo con el rendimiento químico radiométrico (*figura 5.8*). De esta manera se puede obtener la relación o ecuación matemática necesaria para que, una vez obtenida la masa de plomo presente en el precipitado de PbSO_4 , se pueda obtener el rendimiento químico del proceso.

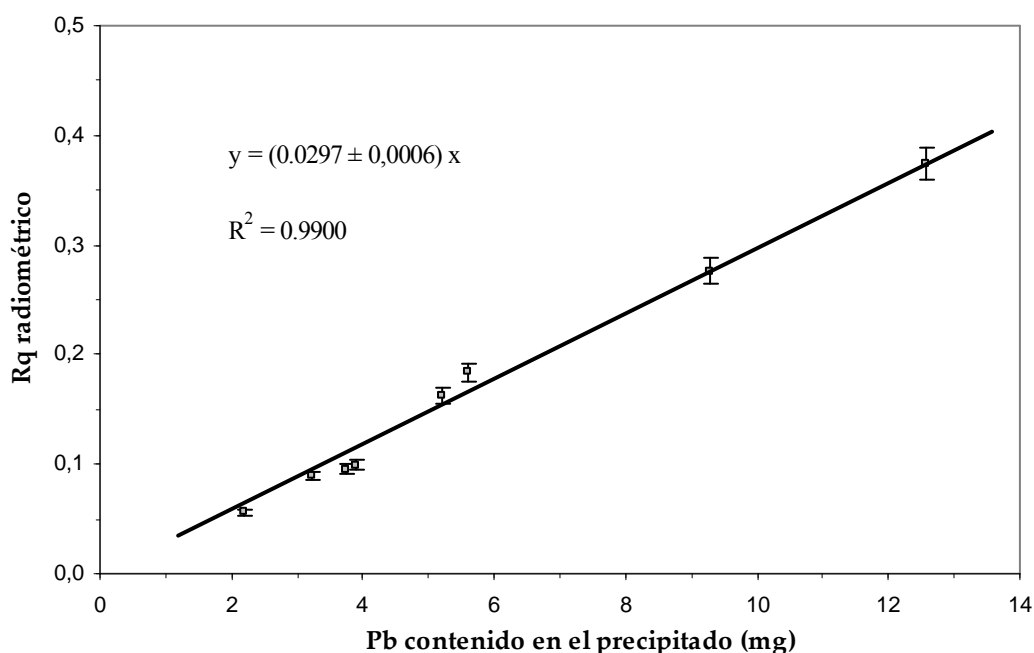


Figura 5.8: Masa de plomo presente en el precipitado de PbSO_4 final frente al rendimiento químico radiométrico del procedimiento y recta de ajuste.

Así, a partir de la *figura 5.8*, se obtiene la siguiente ecuación:

$$Rq = (29.7 \pm 0.6) \cdot 10^{-3} \cdot m_{\text{Pb}} \quad (5.6)$$
$$R^2 = 0.9900$$

donde, Rq es el rendimiento químico del proceso.

m_{Pb} es la masa (g) de plomo contenida en el precipitado de PbSO_4 .

De esta manera, una vez conocida la masa de plomo contenida en el precipitado de PbSO_4 , se puede obtener el rendimiento químico del proceso.

A continuación, para comprobar que la obtención del rendimiento químico mediante el procedimiento gravimétrico (junto con la corrección introducida) puede emplearse con total confianza en el cálculo de la actividad de ^{210}Pb de una muestra real, se ha calculado también el rendimiento químico del proceso a través de la medida, por *ICP-MS*, del plomo contenido en la muestra al final del proceso, y se han comparado los resultados obtenidos por ambas vías.

5.4.2.2.- Rendimiento químico obtenido a través de la medida del plomo por *ICP-MS*

La espectrometría *ICP-MS* (*Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*), es una técnica no radiométrica extremadamente sensible y precisa (Mas et al., 2006; Minnich et al., 2008), capaz de detectar elementos en niveles traza (del orden de $\mu\text{g/L}$ ó menos). Mediante esta técnica, sabiendo la cantidad de plomo estable previamente añadido, puede calcularse el rendimiento químico del proceso. Para ello, se ha introducido un paso adicional en el método radioquímico: en el paso número 7 del método, a la hora de redissolver el precipitado de PbSO_4 , después de añadir 2 mL de *EDTA* 0.2 M, 9 mL de NH_4OH 0.2M y una vez redissuelto el citado precipitado y retirado el filtro, se vuelven a añadir 4 mL de *EDTA* 0.2M y 18 mL de NH_4OH 0.2M, a fin de diluir la muestra y poder tomar una alícuota de 100 μL , que posteriormente será llevada a 20 mL con agua destilada. Esta alícuota será empleada para medir el plomo por la técnica de *ICP-MS*.

Las medidas por *ICP-MS* fueron realizadas por el Dr. José Luis Más Balbuena, utilizando un *ICP-MS* modelo *Agilent 7500c*, ubicado en las dependencias del *CITIUS* (Centro de Investigación, Tecnología e Innovación de la Universidad de Sevilla) y siguiendo el protocolo *U.S.E.P.A 200.8* (U.S.E.P.A., 1994).

Para la evaluación del rendimiento químico a través del obtenido por *ICP-MS*, se emplearon 5 muestras de sedimentos del estuario de los ríos Tinto y el Odiel, recogidas en el año 1999 (consultar apartado 5.5.1). A dichas muestras se les aplicó el método de precipitación con sulfatos, para determinar la actividad de ^{210}Pb .

En la *tabla 5.4* aparecen reflejados los siguientes datos por columnas: En la primera de ellas, el código de la muestra. En la segunda, la masa de plomo, en miligramos, que contenía el precipitado de PbSO_4 . En la siguiente, se ha plasmado el rendimiento químico obtenido a partir de la masa de plomo obtenida en la columna anterior (por gravimetría). A continuación, se ha incluido la ecuación obtenida en el apartado anterior para corregir el rendimiento químico en función de la masa de plomo determinada en el precipitado. Y en las dos últimas columnas se han plasmado los rendimientos químicos obtenidos mediante la corrección propuesta y por *ICP-MS*, respectivamente.

<i>Muestra</i>	<i>Masa Pb</i> (m_{Pb}) en mg.	<i>Rq</i> <i>gravimétrico</i>	<i>Corrección propuesta</i>	<i>Rq grav.</i> <i>corregido</i>	<i>Rq por</i> <i>ICP- MS</i>
T6-99	27,68	0.92 ± 0.03		$0,82 \pm 0.02$	$0,84 \pm 0.04$
O2-99	29,66	0.99 ± 0.03		$0,88 \pm 0.02$	$0,88 \pm 0.04$
O3-99	26,45	0.88 ± 0.03	$Rq = (29.7 \pm 0.6) \cdot 10^{-3} \cdot m_{\text{Pb}}$	$0,78 \pm 0.02$	$0,77 \pm 0.04$
O7-99	21,39	0.71 ± 0.02		$0,63 \pm 0.01$	$0,65 \pm 0.03$
OT1-99	18,38	0.61 ± 0.02		$0,55 \pm 0.01$	$0,54 \pm 0.03$

Tabla 5.4: Comparación entre rendimientos químicos gravimétricos, con y sin usar la corrección obtenida a partir del rendimiento radiométrico; y rendimientos obtenidos a través de la medida del plomo por *ICP-MS*.

Atendiendo a los resultados plasmados en la tabla, puede comprobarse que después de aplicar la corrección propuesta al *Rq gravimétrico*, el nuevo rendimiento químico obtenido

(R_q grav. Corregido) coincide exactamente, dentro de la incertidumbre, con el rendimiento químico obtenido mediante la técnica del ICP-MS.

Con el objeto de mostrar con mayor claridad esta correlación, en la *figura 5.9* se ha representado el rendimiento químico obtenido por ICP-MS frente al obtenido por gravimetría (previamente corregido por la *ecuación 5.6*). Como puede desprenderse del ajuste lineal obtenido, ambos rendimientos concuerdan perfectamente dentro de la incertidumbre (1σ), con lo que podemos concluir que el cálculo del rendimiento químico a través del proceso gravimétrico, a partir de la masa de plomo precipitada y una vez que se le haya aplicado la corrección descrita en la *ecuación 5.6* mediante la que se corrige la desviación sistemática del rendimiento gravimétrico respecto del radiométrico, puede utilizarse con total confianza a la hora de determinar la concentración de ^{210}Pb presente en muestras de sedimentos.

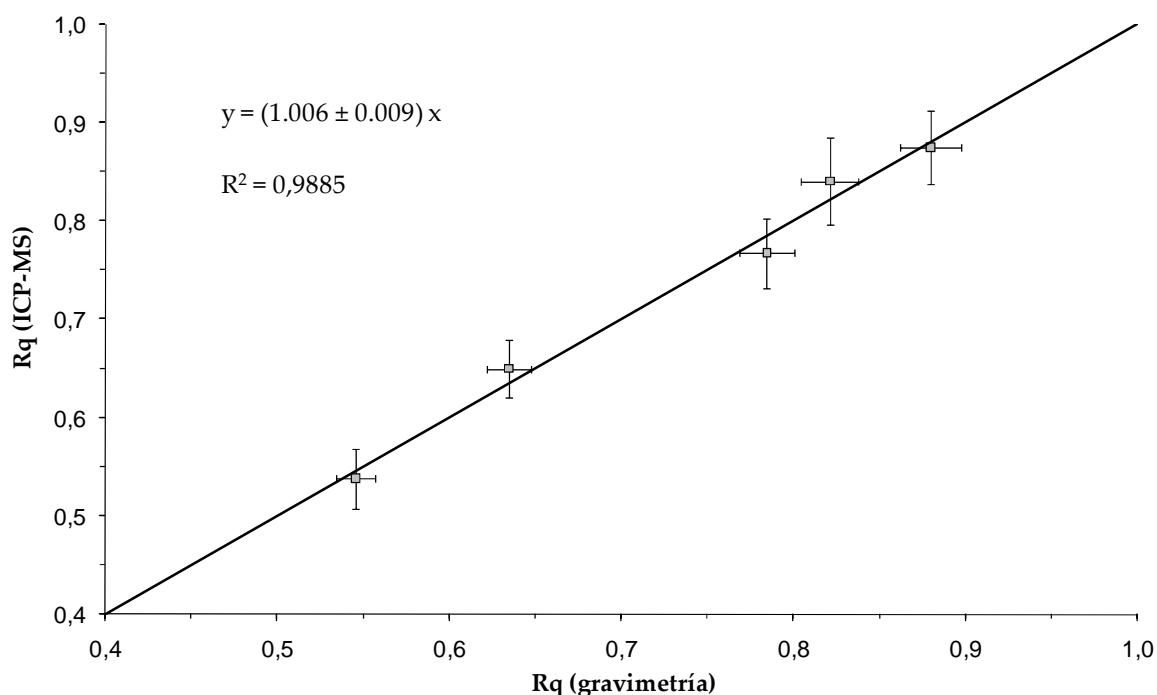


Figura 5.9: Rendimiento químico obtenido a través de la determinación del plomo por ICP-MS, frente al rendimiento químico obtenido por gravimetría (empleando la corrección propuesta en la *ecuación 5.2*)

5.5.- EVALUACIÓN DE LA METODOLOGÍA EMPLEADA EN LA DETERMINACIÓN DE ^{210}Pb

Una vez desarrollada y optimizada la metodología que se va a emplear en la determinación de ^{210}Pb , en muestras ambientales, por radiación Cerenkov, el siguiente paso es su evaluación. En uno de los apartados anteriores, cuando se comparaban las concentraciones de ^{210}Pb obtenidas a partir de los dos detectores empleados para este fin, se estaba realizando una intercomparación de la calibración optimizada para ambos, sin embargo, tanto el método como la técnica eran idénticos. Es en este apartado, sin embargo, es dónde se va a evaluar la metodología de una manera profunda y rigurosa.

De esta manera, en primer lugar se va a determinar, siguiendo la metodología desarrollada, la concentración de ^{210}Pb presente en varias muestras de sedimentos para, posteriormente, comparar los valores de concentración obtenidos, con los valores obtenidos a través de otras técnicas radiométricas. El objetivo es evaluar la exactitud y precisión de los resultados obtenidos mediante la metodología optimizada para la determinación de ^{210}Pb . Los valores de concentración de ^{210}Pb empleados en esta evaluación, y que compararemos con los resultados obtenidos por Cerenkov, se obtuvieron a través de *LSC*, espectrometría gamma, y espectrometría alfa (mediante la determinación de las emisiones alfa del ^{210}Po).

Finalmente, como ya se ha mencionado, el método de precipitación con sulfatos utilizado en la determinación del ^{210}Pb , es un método secuencial, mediante el cual también puede determinarse el ^{226}Ra . En el desarrollo del procedimiento radioquímico, ambos radionucleidos son separados secuencialmente. Esta separación debe ser lo más eficiente posible, pues si en una muestra de ^{210}Pb se encontrase ^{226}Ra , las emisiones beta de alguno de los descendientes beta de este último, como ya veremos, podrían interferir en el correcto recuento del ^{210}Pb . Por ello, se ha empleado la técnica del *ICP-MS* (determinación del bario estable) para verificar si esta separación es total, evaluando en las muestras de plomo, la presencia de ^{226}Ra .

Para todos estos estudios se emplearon muestras de sedimentos del estuario de Huelva, cuyas características y localización se describen en el siguiente apartado.

5.5.1.- DESCRIPCIÓN DE LAS MUESTRAS EMPLEADAS

Las muestras de sedimentos empleadas, tanto en los estudios de evaluación de la metodología que a continuación se presentarán, como en los estudios anteriores de evaluación del rendimiento químico del procedimiento de determinación de ^{210}Pb vía radiación Cerenkov, fueron recogidas en diferentes campañas de muestreo, del fondo sedimentario de los ríos Tinto y Odiel, en los puntos mostrados en la figura 5.10.

Estos ríos se encuentran en el noroeste del Golfo de Cádiz, en la provincia de Huelva, formando un estuario afectado por procesos mareales y que rodea la ciudad de Huelva. Como puede verse en la figura, muy próximas a esta ciudad se encuentran varias industrias dedicadas a la producción de ácido fosfórico. Estas industrias han estado operando en Huelva desde 1968 (Bolívar et al, 1995, 1996 y 2002; San Miguel et al., 2004). En su proceso de producción utilizan roca fosfática, que tratan con ácido sulfúrico, obteniendo así, ácido fosfórico como producto por un lado, y un residuo denominado fosfoyeso (enriquecido en radionucleidos de la serie del uranio, ^{210}Pb entre ellos) por otro (Martín et al., 1995; Bolívar et al., 2000).

Hasta el año 1998, estas industrias estaban vertiendo aproximadamente el 20% del total de sus residuos (fosfoyesos) directamente al estuario (Bolívar et al., 2002; Absi et al., 2004; San Miguel et al., 2004). El 80% restante se almacenaba en pilas o balsas a cielo abierto no lejos de estas factorías, extendiéndose a lo largo de 12 km en las marismas del río Tinto (Bolívar et al., 2002). En 1998 la política de control de residuos que afectaba a estas industrias cambió. Las descargas directas cesaron y se mejoró la impermeabilidad de las nuevas pilas o balsas de fosfoyesos (se rodearon por un canal perimetral), para evitar liberaciones incontroladas o escapes de residuos (filtraciones debidas a disolución o procesos de meteorización, por ejemplo), evitando posibles transferencias de plomo, entre otros elementos, en el Medio Ambiente. Más detalles sobre la contaminación radiactiva en el estuario de Huelva la producción de fosfatos en la zona y el estado actual de la Ría puede encontrarse en (Martín et al., 1995; Bolívar et al, 1995, 1996, 2000 y 2002; Aguado et al., 1998 y 2004; Absi et al., 2004; San Miguel et al., 2004; Mosqueda et al., 2008; Villa et al., 2008 y 2009).

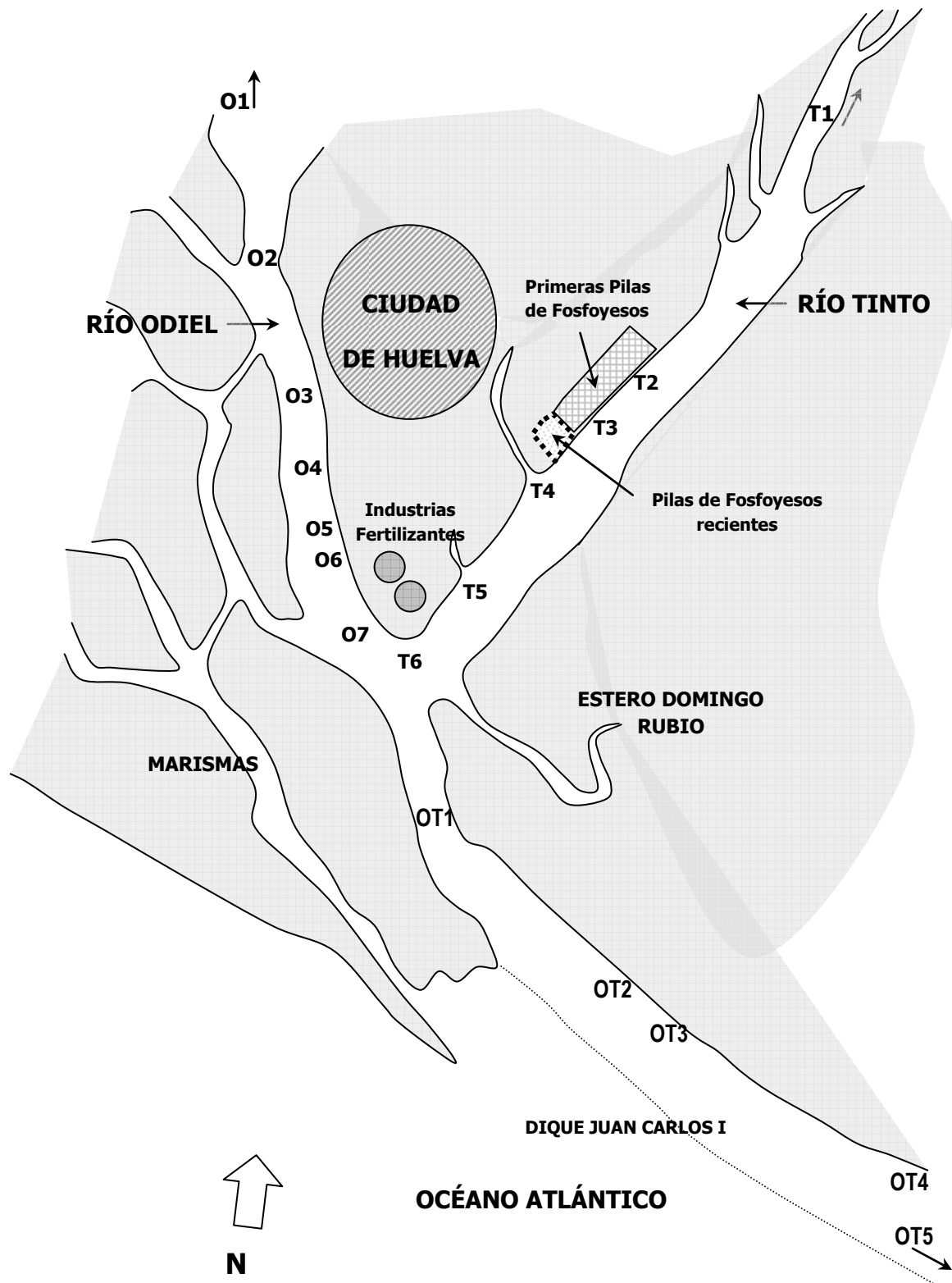


Figura 5.10.- Estuario de los ríos Tinto y Odiel. Puntos de muestreo (Adaptado de Villa et al., 2009).

Además, las cuencas de drenaje de ambos ríos trascurren por la Faja Pirítica Ibérica, uno de los mayores depósitos de sulfuros del mundo, el cual ha sido un importante sector de explotación minera desde hace 5000 años aproximadamente (Davis et al., 2000), lo que hace que sus aguas, discurra con valores de pH muy bajos en las zonas más altas de su curso. Desde el punto de vista dinámico, el estuario tiene una fuerte influencia mareal que controla los procesos de mezcla de agua - sal inducidos en el interior del sistema (Carro et al., 2006). La descarga fluvial en el mismo es marcadamente estacional y con una gran irregularidad interanual. El caudal medio suele ser inferior a los 10 m³/s aunque en las avenidas importantes puede sobrepasar los 400 m³/s (Morales et al., 1997). Todas estas características (influencia mareal, descarga fluvial estacional, acidez de las aguas, etc...) hacen que la concentración de cualquier radionucleido en sus aguas tenga una fuerte dependencia de cuándo y dónde haya sido recogida la muestra.

En la *figura 5.10*, las muestras correspondientes al río Tinto se denotan por la letra "T", mientras que las del Odiel lo hacen por la letra "O". Las muestras recogidas en la confluencia de ambos ríos vienen representadas por "OT". Las campañas de muestreo fueron realizadas en los años 1991, 1999, 2001 y 2005, por lo que se espera ver también una evolución en la concentración de ^{210}Pb de las mismas.

5.5.2.- EVALUACIÓN DE LA PRECIPITACIÓN DEL ^{226}Ra y ^{210}Pb EN FORMA DE SULFATOS

Es conveniente recordar que el método empleado en esta Tesis para la determinación de ^{210}Pb es un método secuencial, de aislamiento de ^{226}Ra primero y de ^{210}Pb después. De esta manera, es importante evaluar si todo el ^{226}Ra presente en la muestra es eliminado totalmente de la disolución al precipitarlo en forma de sulfatos de bario y no interfiere en la medida de ^{210}Pb .

Atendiendo a la *figura 5.11*, si hubiese ^{226}Ra en una muestra de ^{210}Pb , estaría generando ^{214}Pb y ^{214}Bi . Estos dos radionucleidos son emisores beta con $E_{\beta\text{máx}}$ superiores a 1 y 3 MeV, respectivamente, muy superiores al umbral de producción de luz Cerenkov en agua (263 keV). La diferencia entre los períodos de semidesintegración del ^{226}Ra y el $^{214}\text{Pb} - ^{214}\text{Bi}$, hace

que entre ellos se establezca el equilibrio secular en menos de 25 días (tiempo de espera de una muestra de ^{210}Pb antes de ser llevada al detector), de ahí que el ^{226}Ra pueda interferir en el recuento Cerenkov del ^{210}Pb .

$^{226}\text{Ra}(\alpha)$	→	$^{222}\text{Rn}(\alpha)$	→	$^{218}\text{Po}(\alpha)$	→	$^{214}\text{Pb}(\beta)$	→	$^{214}\text{Bi}(\beta)$	→	$^{214}\text{Po}(\alpha)$	→	$^{210}\text{Pb}(\beta)$
1600 a		3.82 d		3.11 min		26.8 min		19.9 min		$1.6 \cdot 10^{-4}$ s		22.3 a

Figura 5.11.- Esquema de desintegración radiactiva del ^{226}Ra .

Como se describía en el apartado dedicado al método de medida, previamente a la precipitación, en forma de PbSO_4 , del ^{210}Pb presente en la muestra, el ^{226}Ra es precipitado en forma de Ra-BaSO_4 . Para ello es necesario que, junto con el portador de plomo (que provoca la precipitación del ^{210}Pb al precipitar el PbSO_4), se añada un portador de bario, el cual, al precipitar en forma de sulfato de bario provocará la co-precipitación, entre otros, del ^{226}Ra . Sin embargo, es conveniente realizar un estudio sobre si esta precipitación es totalmente efectiva, o si por el contrario, parte del ^{226}Ra queda aún disuelto en la muestra. Este ^{226}Ra podría entonces ser co-precipitado junto con el ^{210}Pb en el paso de precipitación del PbSO_4 , interfiriendo en la medida de este último por radiación Cerenkov.

En este trabajo se ha evaluado la posible presencia de radio en las muestras de plomo, a través de la espectrometría de masas. A través de esta técnica se ha determinado el contenido de bario estable presente en el precipitado PbSO_4 una vez redisuelto éste. Para ello, varias muestras del Tinto y Odiel de la campaña de muestreo de 1999 se sometieron al procedimiento radioquímico de precipitación con sulfatos. De cada una de estas muestras se tomó una alícuota de 100 μL después de haber redisuelto el precipitado de PbSO_4 , y se acondicionó para la medida del bario estable por *ICP-MS*. Concretamente, se introdujeron en un vial de polietileno de una capacidad de 22 mL aproximadamente, y se añadieron 20 mL de agua destilada. Al igual que la medida del plomo estable, las determinaciones de bario por esta técnica fueron realizadas por el Dr. José Luis Más Balbuena, utilizando un *ICP-MS* modelo *Agilent 7500c* y siguiendo el protocolo *U.S.E.P.A 200.8* (U.S.E.P.A., 1994).

Una vez obtenida la cantidad de bario presente en cada muestra, y sabiendo la cantidad inicialmente añadida, se calcularon los rendimientos de recuperación de éste en el precipitado de PbSO_4 . Los datos aparecen reflejados en la *tabla 5.5*.

Como puede verse, las trazas de bario detectado en el precipitado de PbSO_4 son inferiores al 0.5% en todos los casos. Esto significa que tan sólo una cantidad despreciable de bario estable se encontraría disuelto en las muestras de ^{210}Pb llevadas al detector.

<i>Muestra</i>	<i>Recuperación de bario estable en el precipitado de PbSO_4 (%)</i>
O2-99	0.124 ± 0.004
O3-99	0.144 ± 0.010
O6-99	0.052 ± 0.003
O7-99	0.255 ± 0.001
T3-99	0.048 ± 0.003
T6-99	0.449 ± 0.023
OT1-99	0.341 ± 0.004

Tabla 5.5.- Rendimiento radioquímico de bario estable recuperado en el precipitado de PbSO_4 , medido a través de ICP-MS.

Asumiendo un comportamiento químico similar entre el bario y el radio, podría decirse que al no haber bario en el precipitado de PbSO_4 , no habría radio, sin embargo, no queda claro que la precipitación del bario, aún siendo completa, arrastre consigo todo el radio presente en la muestra. En el apartado siguiente, sin embargo, cuando se comparen los resultados de concentración de ^{210}Pb obtenidos a través de nuestra metodología, con los obtenidos mediante otras técnicas radiométricas diferentes, como la espectrometría alfa, gamma y el LSC, podrá verse si existen o no diferencias significativas. En el caso de no haberlas, además de verificar que la metodología puesta a punto en esta memoria para la determinación de ^{210}Pb es perfectamente válida, supondrá una prueba más que corroborará la afirmación de que las muestras de plomo no están contaminadas con radio.

5.5.3.- RESULTADOS DE ^{210}Pb : COMPARACIÓN CON OTRAS TÉCNICAS

En la *tabla 5.6* se presentan los resultados de ^{210}Pb obtenidos aplicando la metodología optimizada en este capítulo; es decir, utilizando el método de precipitación con sulfatos y la medida por recuento Cerenkov mediante el detector Tri-Carb 3170 TR/SL. Los datos de concentración de ^{210}Pb pertenecen a muestras de sedimentos del estuario de Huelva (cuyas características pueden consultarse en el apartado 5.5.1), recogidas durante la campaña de muestreos de los años 1999 y 2005.

<i>Muestreo</i>	<i>Muestra</i>	<i>Cerenkov (Bq/kg)</i>	<i>LSC (Bq/kg)</i>	<i>Gamma (Bq/kg)</i>	<i>Alfa (Bq/kg)</i>
1999	O2-99	60 ± 3	114 ± 7	39 ± 10	43 ± 2
	O3-99	172 ± 7	NM	162 ± 14	190 ± 6
	O5-99	206 ± 8	233 ± 24	233 ± 17	217 ± 6
	O6-99	469 ± 18	NM	485 ± 21	410 ± 10
	O7-99	711 ± 26	721 ± 72	741 ± 30	729 ± 21
	T2-99	183 ± 8	104 ± 11	157 ± 12	134 ± 6
	T4-99	171 ± 7	143 ± 15	105 ± 12	146 ± 7
	T5-99	57 ± 4	62 ± 7	59 ± 8	61 ± 3
	OT1-99	162 ± 29	111 ± 11	101 ± 11	132 ± 8
	OT2-99	186 ± 13	168 ± 17	160 ± 10	161 ± 6
	OT4-99	3 ± 2	5 ± 7	NM	8 ± 1
	OT5-99	100 ± 5	110 ± 11	123 ± 11	116 ± 4
2005	O2-05	43 ± 3	47 ± 1	51 ± 26	
	O3-05	71 ± 4	93 ± 1	92 ± 15	
	O6-05	105 ± 5	124 ± 1	130 ± 18	
	O7-05	86 ± 5	112 ± 1	125 ± 19	
	T3-05	186 ± 8	237 ± 2	279 ± 45	
	T4-05	145 ± 7	205 ± 2	235 ± 34	NM
	T5-05	83 ± 5	102 ± 1	114 ± 15	
	T6-05	182 ± 8	180 ± 2	NM	
	OT2-05	69 ± 4	83 ± 1	102 ± 20	
	OT5-05	19 ± 2	23 ± 1	28 ± 8	

Tabla 5.6.- ^{210}Pb , en Bq/kg, determinado en dos campañas diferentes (1999 y 2005) aplicando nuestra metodología (a través de radiación Cerenkov), y determinado a través de LSC, espectrometría gamma y espectrometría alfa. NM = Muestra No Medida.

Se muestran, también en la misma tabla, los valores de ^{210}Pb obtenidos a través de otras técnicas radiométricas diferentes, como el centelleo líquido (*LSC*), la espectrometría gamma y la espectrometría alfa. El objetivo es el de realizar posteriormente una inter-comparación de las distintas técnicas de medida de ^{210}Pb en sedimentos.

El procedimiento de medida de ^{210}Pb por *LSC*, así como por espectrometría gamma, utilizado para el análisis de las muestras del año 1999 puede consultarse en Villa et al. (2007) y Hurtado et al. (2007) respectivamente. Los valores de concentración de ^{210}Pb por *LSC* de las muestras del año 2005 se determinaron durante una estancia de investigación en el Centro de Investigación, Tecnología e Innovación de la Universidad de Sevilla (*CITIUS*), durante los meses de abril y mayo del año 2005 (Mosqueda et al., 2008; Villa et al., 2008).

En todas las determinaciones a través de *LSC*, se siguió también el método de precipitación con sulfatos. El detector de centelleo líquido empleado fue un Quantulus 1220 y como centelleador se utilizó el *Optiphase Hisafe3*. La geometría de recuento muestra/centelleador (en mL) utilizada fue 9/16 (añadiendo centelleador hasta llenar por completo el vial) en vial de vidrio (Villa, 2004; Villa et al., 2005b; Mosqueda et al., 2008; Villa et al., 2007).

Las determinaciones de ^{210}Pb por espectrometría gamma fueron realizadas por J. Mantero, del departamento de Física Aplicada II de la Universidad de Sevilla. En este caso, el detector con el que se llevaron a cabo las medidas fue un detector de Germanio *REGE* (*Reverse Electrode Germanium*) utilizando como geometría de recuento una caja *petri* de dimensiones 44.0 y 15.5 mm de radio y altura, respectivamente (Mantero, 2008).

Por último, la determinación de ^{210}Pb por espectrometría alfa, se llevó a cabo por J. Mantero (Mantero, 2008) y A. Absi (Absi, 2005). En este caso, debido a que transcurrieron más de dos años desde la recogida de las muestras hasta su medida, el equilibrio secular $^{210}\text{Pb} - ^{210}\text{Po}$ estaba garantizado. De esta manera, el ^{210}Pb fue determinado a través de las emisiones alfa del ^{210}Po . El procedimiento radioquímico seguido consistió en provocar la deposición espontánea (o autodeposición) del ^{210}Po en una plancheta de plata pulimentada. Para ello, la plancheta tuvo que introducirse en la disolución de muestra durante 4 horas en un baño a 60^o C. Las medidas se llevaron a cabo utilizando un detector de semiconductor tipo *PIPS* (*Passivated Implanted Planar Silicon*).

En las figuras 5.12, 5.13 y 5.14 se han representado los valores de actividad de ^{210}Pb obtenidos vía recuento Cerenkov (a partir de la metodología optimizada en esta Tesis), frente a cada una de las otras tres técnicas radiométricas, LSC, espectrometría gamma y esp. alfa respectivamente, con las que también se determinó la concentración de ^{210}Pb .

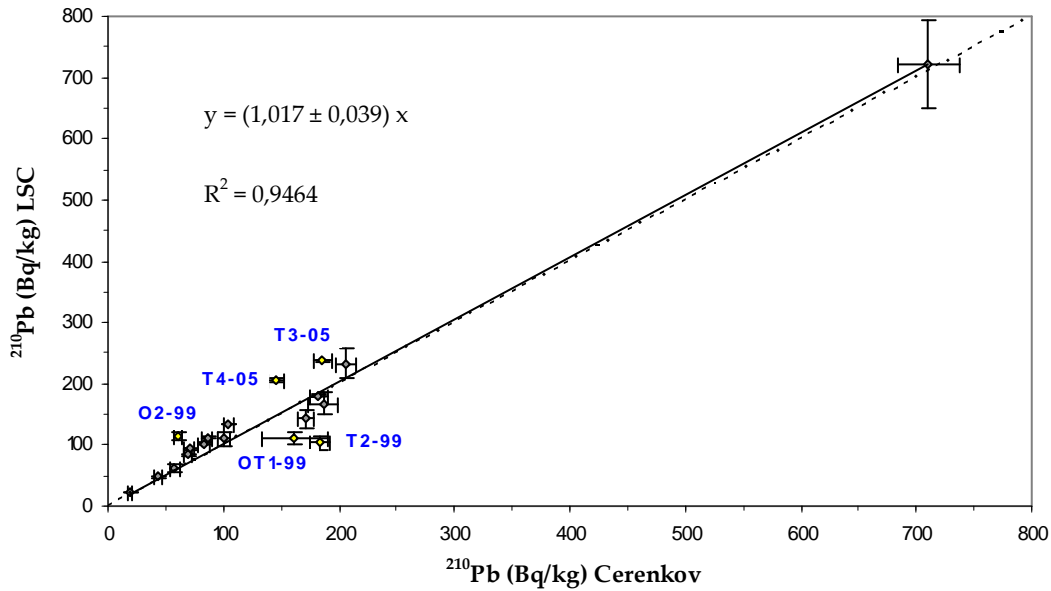


Figura 5.12.- Actividad de ^{210}Pb determinada por recuento Cerenkov, frente a la determinada por centelleo líquido. Muestras de 1999 y 2005. Incertidumbre de 1σ .

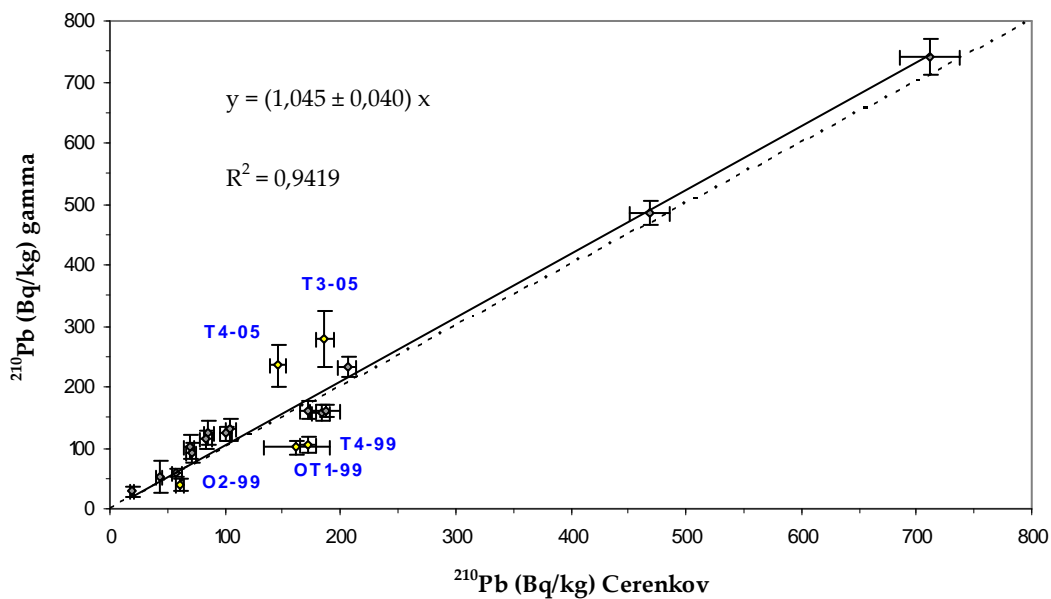


Figura 5.13.- Actividad de ^{210}Pb determinada por recuento Cerenkov, frente a la determinada por espectrometría gamma. Muestras de 1999 y 2005. Incertidumbre de 1σ .

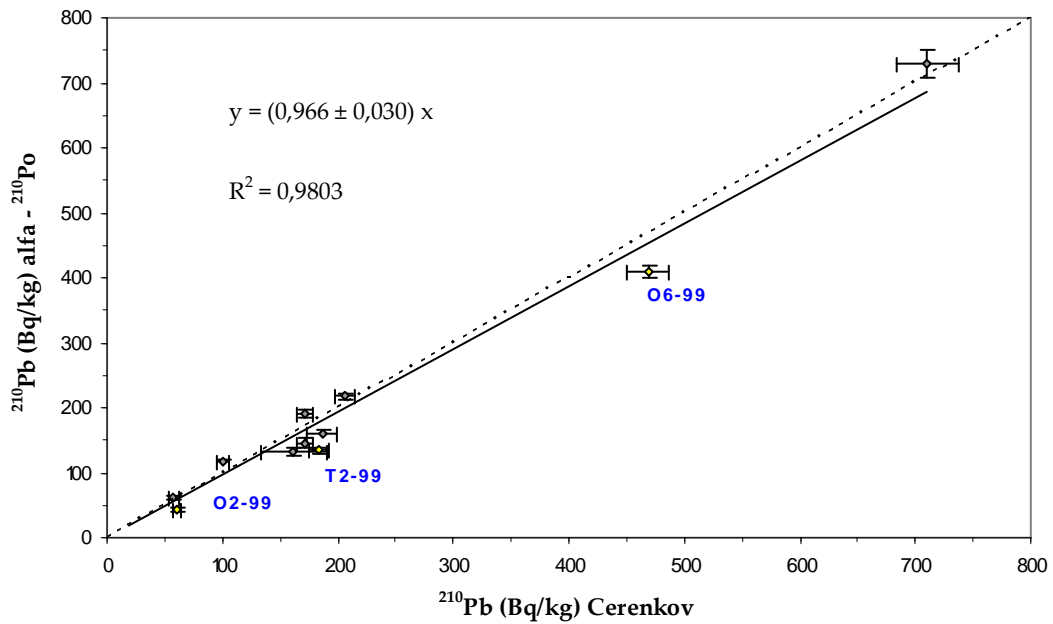


Figura 5.14.- Actividad de ^{210}Pb determinada por recuento Cerenkov, frente a la actividad de ^{210}Po obtenida por espectrometría alfa. Muestreo de 1999. Incertidumbre de 1σ .

Observando las tres gráficas comparativas (figuras 5.12, 5.13 y 5.14), puede verse que los datos de concentración de ^{210}Pb obtenidos a través de la metodología desarrollada en este trabajo (vía recuento Cerenkov), coinciden, dentro de la incertidumbre (1σ), con los obtenidos a través de otras técnicas como el centelleo líquido (figura 5.12), espectrometría gamma (5.13) y espectrometría alfa (5.14), a pesar de que existen algunos puntos de discrepancia. A continuación, se analizan los resultados presentados en estas tres gráficas.

En primer lugar, debe señalarse que la comparación de la técnica de recuento Cerenkov con la de espectrometría gamma no se ha podido realizar en el caso de muestras que presentaban una baja concentración de actividad de ^{210}Pb . Esto es así debido a que la espectrometría gamma presenta un mayor límite de detección (~ 25 Bq/kg) que la técnica de recuento Cerenkov (~ 3 Bq/kg). Este es el caso de la muestra OT4 del año 1999, cuya concentración de ^{210}Pb se pudo determinar mediante radiación Cerenkov (y también mediante LSC y espectrometría alfa), a pesar de su baja actividad (3 – 8 Bq/kg. Ver tabla 5.6), y sin embargo no fue posible hacerlo mediante espectrometría gamma.

En el caso de la muestra *OT1* del año 1999, el rendimiento químico obtenido para esta muestra después de someterla al método de precipitación de sulfatos, fue significativamente bajo, entorno al 4%. Este aspecto parece influir en el resultado final, puesto que los valores de concentración de ^{210}Pb calculados por recuento Cerenkov no coinciden ni con los obtenidos por *LSC*, ni con los obtenidos por espectrometría gamma, lo que confirmaría que el valor de concentración de ^{210}Pb obtenido a partir de una muestra con un rendimiento químico tan bajo no resulta fiable, por lo que no se ha tenido en cuenta en el ajuste.

Los valores de concentración de ^{210}Pb de las muestras *T3* y *T4* del 2005, y *O2* de 1999, difieren entre sí en función de la técnica radiométrica con las que fueron determinados. Por otro lado, el valor de concentración de ^{210}Pb obtenido por recuento Cerenkov para la muestra *O6-99*, coincide con el obtenido por espectrometría gamma, aunque no con el obtenido por espectrometría alfa (por *LSC* no fue determinada), y el valor de ^{210}Pb obtenido para la muestra *T2-99* no coincide con los obtenidos ni por *LSC* ni por espectrometría alfa. Además, para estas muestras y como puede verse en la *tabla 5.6*, la concentración de ^{210}Pb obtenido mediante espectrometría gamma tampoco coincide con la obtenida por espectrometría alfa, ni éstos con el valor de *LSC*.

Para explicar las diferencias que aparecen entre los cuatro métodos de medida, la hipótesis más plausible es la de que las muestras no fueron en su momento homogeneizadas adecuadamente, por lo que la actividad de ^{210}Pb podría variar para alícuotas de una misma muestra. De esta manera, parece necesario mejorar, en el tratamiento de la muestra, el paso de homogeneización previa de los sedimentos, para poder asegurar así que las cuatro técnicas coincidan en sus valoraciones. No obstante, en las tres comparaciones de la determinación de ^{210}Pb por recuento Cerenkov, el ajuste obtenido se aproxima en gran medida a una recta $y = x$, concretamente:

$$y = (1.02 \pm 0.04) \cdot x \quad R^2 = 0.9464 \quad (5.7)$$

Cerenkov versus LSC

$$y = (1.05 \pm 0.04) \cdot x \quad R^2 = 0.9419$$

Cerenkov versus espectrometría gamma

(5.8)

$$y = (0.97 \pm 0.03) \cdot x \quad R^2 = 0.9803$$

Cerenkov versus espectrometría alfa

(5.9)

Estos resultados corroboran la validez del método de medida de ^{210}Pb en sedimentos mediante su recuento por radiación Cerenkov.

Por último, en la *figura 5.15*, se han comparado gráficamente los valores de concentración de ^{210}Pb obtenidos por recuento Cerenkov (donde se utiliza el método de precipitación con sulfatos) con los obtenidos por espectrometría gamma y alfa (dos técnicas radiométricas que no usan precipitación con sulfatos). El objetivo es el de confirmar si el posible efecto de la contaminación por radio en la medida de ^{210}Pb puede considerarse despreciable, como parecía desprenderse de los resultados plasmados en la *tabla 5.5*, donde se incluían los rendimientos de recuperación de bario estable en el precipitado de PbSO_4 , observándose que eran inferiores al 0.5 %.

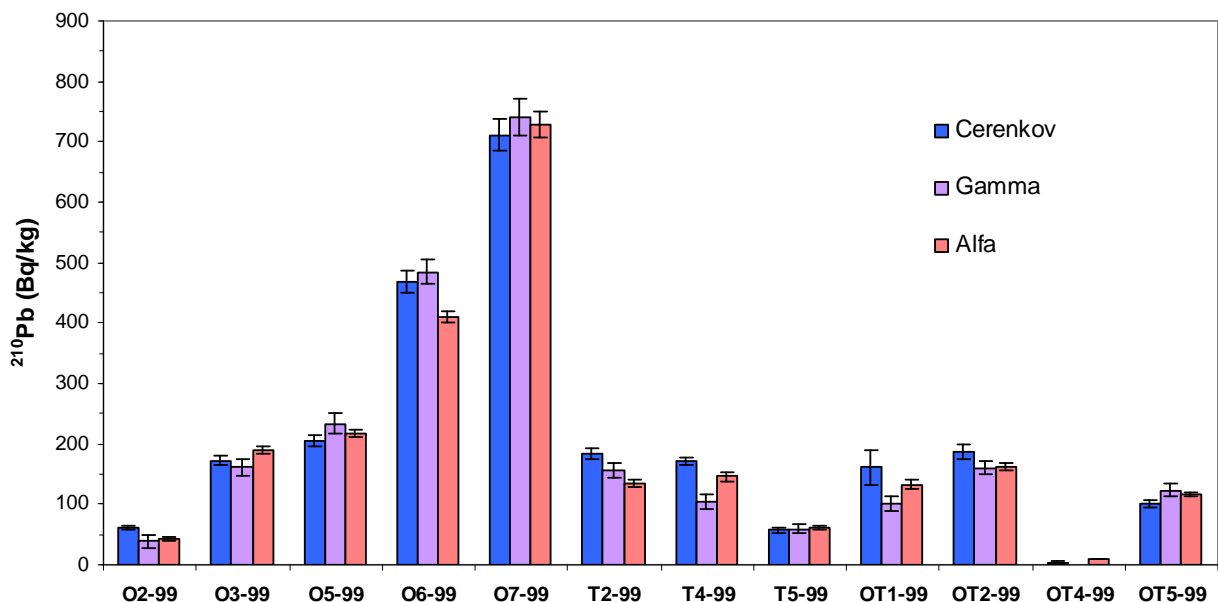


Figura 5.15.- Determinación de ^{210}Pb vía Cerenkov,, espectrometría gamma y alfa. Barras de error de 1σ .

Puede comprobarse que para todas las muestras, con ambas técnicas, se obtienen resultados similares dentro de la incertidumbre (1σ). Esto nos lleva a concluir que en la determinación de ^{210}Pb mediante el método de precipitación de sulfatos, la interferencia del ^{226}Ra , en caso de existir, no influye en el resultado final. Además se pone de manifiesto que es posible aplicar la evaluación gravimétrica en este tipo de muestras.

5.5.4.- EVALUACIÓN EXTERNA. INTERCOMPARACIÓN

Un aspecto fundamental a la hora de contrastar la validez de la metodología desarrollada para la determinación de cualquier radionucleido (en este caso ^{210}Pb), es participar en un ejercicio de intercomparación, y que el dato de concentración obtenido coincida dentro de la incertidumbre con el valor de referencia que se haya propuesto como “verdadero”. Por ello, en este caso, y al igual que ocurriera en la determinación de ^{90}Sr , se tomó parte en el ejercicio de interlaboratorios CSN-CIEMAT de noviembre de 2005, para la determinación, en este caso, de ^{210}Pb en muestras de cenizas vegetales. Los resultados aparecen reflejados en la *tabla 5.7*.

<i>Valor de referencia (Bq/m³)</i>	<i>Valor de la UHU (Bq/m³)</i>	<i>Mediana 32 laboratorios (Bq/m³)</i>
102 ± 20	111 ± 7	87.0 ± 17.5

Tabla 5.7: Valores de concentración de ^{210}Pb en ejercicio de intercomparación CSN 2005.

Puede observarse cómo el valor de concentración de ^{210}Pb obtenido por nuestro laboratorio (empleando el método de precipitación con sulfatos), coincide con el valor de referencia dentro de la incertidumbre asociada (1σ), aunque se aleja ligeramente del valor de la mediana, calculado a partir de los datos de concentración de actividad obtenidos por todos los laboratorios participantes en el citado ejercicio de intercomparación para ^{210}Pb . Esta situación lo que nos indica es que la mayoría de los laboratorios obtuvieron unos valores de concentración de actividad de ^{210}Pb por debajo del valor de referencia (como puede verse en la parte izquierda de la *figura 5.16*), de ahí que el valor de la mediana también se encuentre claramente por debajo del valor de referencia.

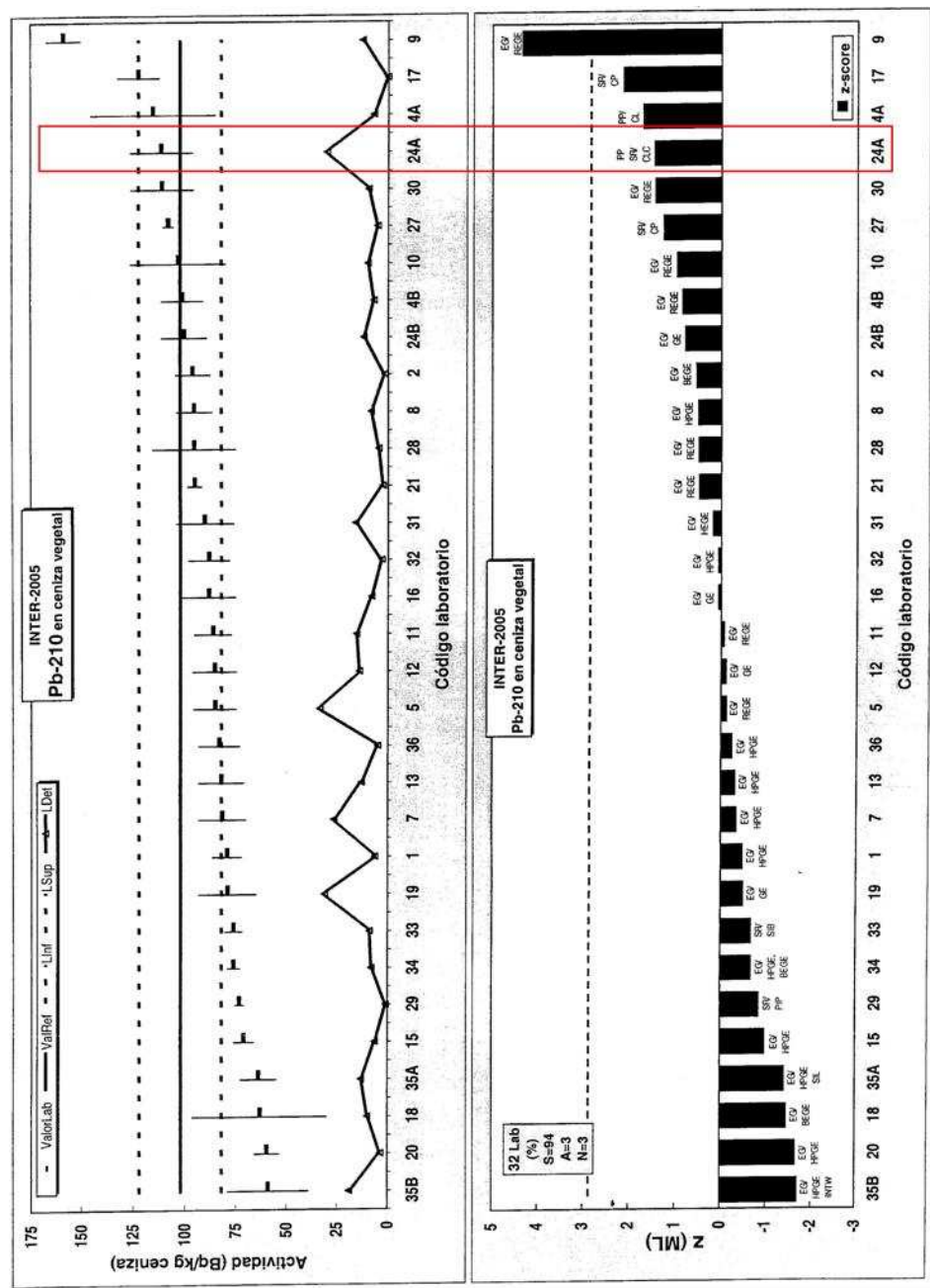


Figura 5.16.- Ejercicio de intercomparación ^{210}Pb CSN-2005. Valores de concentración de actividad de todos los laboratorios e intervalo de σ_p (izquierda); y valores de $z(\text{ML})$ (derecha).

En la figura 5.16 puede verse también cómo el valor obtenido por nuestro laboratorio (laboratorio 24A, enmarcado en rojo en la figura) se encuentra dentro del intervalo delimitado por las dos líneas punteadas (L_{Inf} y L_{Sup}) donde, como ya se había comentado en el capítulo IV, L_{Inf} y L_{Sup} representan gráficamente el parámetro σ_p , que describe la desviación estándar más apropiada para el área de aplicación de los resultados del análisis;

por lo que si el dato del laboratorio se encuentra dentro del citado intervalo, éste puede considerarse como óptimo, como es nuestro caso.

Por otro lado, en la parte derecha de la figura, se han representado también los valores de $z(\text{ML})$ calculados para todos los laboratorios. La clasificación $z(\text{ML})$ se realiza por comparación de la desviación de cada laboratorio (diferencia entre el valor informado por el laboratorio y la mediana) con la desviación estándar robusta para la evaluación de la ejecución del laboratorio “adecuada al fin” (valor establecido como objetivo de calidad para cada análisis/radionucleido). De esta manera, el valor de $z(\text{ML})$ se obtiene mediante la siguiente expresión:

$$z(\text{ML}) = \frac{(x - \text{ML})}{\text{DER}} \quad (5.10)$$

Donde x es el resultado de las determinaciones de los laboratorios

ML es el valor de la mediana obtenido a partir de los valores de todos los laboratorios participantes.

DER es la desviación estándar robusta.

Para la evaluación de los valores de $z(\text{ML})$ obtenidos, se establecen unos niveles de decisión basados en un criterio que asegure que los resultados de rutina producidos por un laboratorio tienen la calidad necesaria requerida para su cometido, de tal manera que si $z(\text{ML})$, en valores absolutos, es ≥ 3 , el resultado es *no satisfactorio*; si se encuentra entre 2 y 3, el resultado es *aceptable*; y si es ≤ 2 , el dato es *satisfactorio*, como ocurre con el valor obtenido por nuestro laboratorio.

De esta manera, teniendo en cuenta los resultados obtenidos en este ejercicio de intercomparación, junto con los datos obtenidos en el apartado anterior, se confirma que la metodología desarrollada para la determinación de las concentraciones de ^{210}Pb en muestras ambientales está suficientemente contrastada y validada.

5.6.- EVOLUCIÓN DE LA CONCENTRACIÓN DE ^{210}Pb EN LA RÍA DE HUELVA

En este apartado se han comparado los niveles de concentración de ^{210}Pb de diversas muestras sedimentarias del estuario de los ríos Tinto y Odiel, pertenecientes a años diferentes. Estos sedimentos fueron afectados por vertidos de fosfoyesos hasta 1998. Los fosfoyesos contienen la mayor parte del ^{210}Pb de la materia prima tratada, por lo que los sedimentos contaminados con estos residuos, bien por vertidos directos, bien por su proximidad a las balsas donde se almacenan los fosfoyesos, tendrán concentraciones de actividad de ^{210}Pb elevadas.

No es el objetivo de esta memoria realizar un estudio exhaustivo de la evolución temporal de los niveles de ^{210}Pb en el estuario de los ríos Tinto y Odiel. Sin embargo, de una manera breve sí es posible estudiar la disminución de los niveles de concentración de ^{210}Pb en el estuario de Huelva desde el cambio de la política de vertidos que comenzó a aplicarse en el año 1998 (Absi et al., 2004; Aguado et al., 2004). O lo que es lo mismo, verificar si los mecanismos de autolimpieza (*self-cleaning*) de mismo actúan eficientemente, entendiéndose como mecanismos de autolimpieza, aquellos fenómenos mediante los cuales los sedimentos contaminados por isótopos radiactivos, como el ^{226}Ra y ^{210}Pb , ven disminuida su concentración de actividad por efecto de los siguientes factores: disolución de los elementos asociados a la fracción más móvil del sedimento, arrastre de los sedimentos contaminados por efecto de las mareas y la corriente, y deposición de nuevas capas de sedimentos limpias de contaminación.

En la *tabla 5.8* se muestran los valores de concentración de ^{210}Pb (Bq/kg) determinados en varias muestras del estuario de Huelva y en diferentes años. Los datos de los años 1999 y 2005 se obtuvieron aplicando la metodología optimizada en este capítulo; es decir, utilizando el método de precipitación con sulfatos, y determinando, posteriormente, el ^{210}Pb a través del recuento Cerenkov del ^{210}Bi mediante el detector Tri-Carb 3170 TR/SL (Datos también incluidos en la *tabla 5.6*).

Muestra	^{210}Pb (Bq/kg) 1991	^{210}Pb (Bq/kg) 1999	^{210}Pb (Bq/kg) 2001	^{210}Pb (Bq/kg) 2005
O2	60 ± 3	60 ± 3	35 ± 4	43 ± 3
O3	624 ± 49	172 ± 7	136 ± 14	71 ± 4
O5	851 ± 39	206 ± 8	279 ± 28	148 ± 7
O6	554 ± 25	469 ± 18	449 ± 45	105 ± 5
O7	NM	711 ± 26	314 ± 32	86 ± 5
T4	NM	171 ± 7	45 ± 2 (*)	145 ± 7
T5	NM	57 ± 4	290 ± 8 (*)	83 ± 5
OT2	NM	186 ± 13	146 ± 15	69 ± 4
OT5	NM	100 ± 5	24 ± 3	19 ± 2

Tabla 5.8.- ^{210}Pb (Bq/kg) determinado en sedimentos del estuario de Huelva. Campañas de muestreo de los años 1991 (Martínez-Aguirre y García-León, 1996), 1999, 2001 (Villa et al., 2007) y 2005. Datos marcadas con (*) obtenidos por espectrometría alfa (Mantero, 2008). NM = No Medido.

En el muestro de año 1991 (Martínez-Aguirre y García-León, 1996) el ^{210}Pb fue determinado a través del ^{210}Po por espectrometría alfa, tras esperar más de dos años desde la recogida de las muestras hasta su medida (se asegura el equilibrio secular $^{210}\text{Pb} - ^{210}\text{Po}$). Las muestras fueron digeridas con agua regia, redisolviéndose, el residuo, posteriormente con HNO_3 8M. Se empleó un método de extracción solvente con *TBP* (Tributil-fosfato) (Morón et al., 1988). Finalmente, el ^{210}Po fue autodepositado en planchetas de plata de 2.2 cm de diámetro y fue determinado mediante un detector de Silicio implantado.

Por último, los datos de concentración de ^{210}Pb del año 2001 fueron obtenidos mediante *LSC* (Villa, 2004; Villa et al., 2007). En este caso, al igual que para las determinaciones de ^{210}Pb por Cerenkov, se utilizó también un método de precipitación con sulfatos. El detector de centelleo líquido empleado fue un Quantulus 1220 y como centelleador se utilizó *Optiphase Hisafe3*. La geometría de recuento muestra/centelleador (en mL) utilizada fue 9/16 (añadiendo centelleador hasta llenar por completo el vial) en vial de vidrio.

Finalmente, debido a que para las muestras *T4* y *T5* del muestreo de 2001 no se disponía de los datos de concentración de ^{210}Pb vía *LSC*, se han incluido los valores de ^{210}Pb obtenidos a través de espectrometría alfa (Absi, 2005).

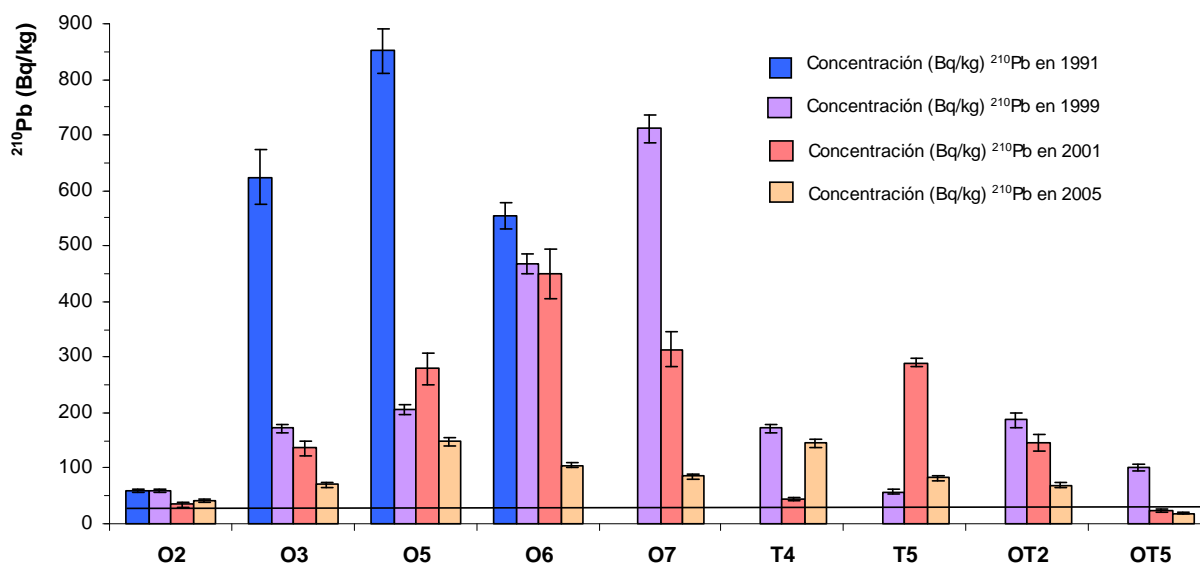


Figura 5.17.- Evolución de la concentración de ^{210}Pb en muestras del estuario de los ríos Tinto y Odiel. Años 1991, 1999, 2001 y 2005. Barras de error de 1σ .

En la *figura 5.17* se han representados los valores de concentración de ^{210}Pb recogidos en la *tabla 5.8*.

En el año 1991, las medidas de control de vertidos de *fosfoyesos* (residuo con cantidades relativamente elevadas de ^{210}Pb) eran escasas, vertiéndose éstos directamente al estuario (Bolívar et al., 1995; Absi et al., 2004), de ahí que las concentraciones en este año sean superiores en comparación con las del resto de los años estudiados.

El año 1999 fue el año siguiente al cambio en la política de vertidos de la zona, a partir del cual ya no se realizaron vertidos directos al estuario. Para las medidas realizadas en muestras recogidas ese año, puede observarse cómo los niveles de ^{210}Pb en muchos lugares aún permanecen elevados. Este es el caso de las muestras *O6* y *O7*, que, como puede verse en la *figura 5.10*, se encontraban muy próximas a las industrias de fertilizantes. Seis años después, en el año 2005, los niveles de actividad de ^{210}Pb en esos mismos puntos de muestreo han disminuido de manera considerable en la mayoría de los casos (Mosqueda et al., 2008; Villa et al., 2008 y 2009).

Atendiendo a los resultados, pueden observarse dos comportamientos claros. Por un lado, la concentración promedio de este radionucleido en el estuario ha ido disminuyendo progresivamente desde valores elevados (año 1991), hasta valores relativamente bajos (año 2005). Por otro lado, puede observarse también, que con el paso del tiempo se ha producido una homogeneización de la concentración de ^{210}Pb en los diferentes puntos de muestreo, de manera que en algunos puntos disminuye considerablemente dicha concentración, mientras que en otros llega incluso a elevarse (*O5*, *T4* y *T5*, por ejemplo). Dicha homogeneización se debe, fundamentalmente, al arrastre y resuspensión de partículas finas por el efecto de las mareas (Villa et al., 2009).

La evolución temporal de disminución de los niveles de radiactividad en el estuario de Huelva sigue un patrón complejo, ya que la dinámica de éste se ve afectada por una gran variedad de parámetros como las mareas, cambios en el pH y salinidad, flujo de corrientes, inundaciones, drenaje ácido de minas, procesos de sedimentación, etc... (Villa et al., 2009). Por otro lado, varios mecanismos naturales han influido, en mayor o menor medida, a que la concentración de ^{210}Pb (o de cualquier otro radionucleido) disminuya, en términos generales, en el estuario: a) disolución del ^{210}Pb asociado a la fracción más móvil del sedimento, b) arrastre de los sedimentos contaminados por efecto de las mareas y la corriente, y c) deposición de nuevas capas de sedimentos limpias de contaminación (Villa et al., 2009).

A pesar de que se escapa del alcance de esta memoria el profundizar sobre cuál es la importancia relativa de cada uno de estos mecanismos en el proceso global de auto-limpieza (*self-cleaning*) del estuario, debido a que el ^{210}Pb es muy reactivo con las partículas y se une fuertemente a los sedimentos, los mecanismos con una mayor influencia habrían sido el arrastre y transporte de partículas finas ($< 63 \mu\text{m}$), junto con la sedimentación de capas limpias. En este sentido, hay que recordar que el tamaño de la mayoría de las partículas del estuario de Huelva presentan un tamaño inferior a $63 \mu\text{m}$, y que la radiactividad tiende a aumentar con la disminución del tamaño de las partículas (Villa et al., 2009).

Finalmente, también resulta interesante poder comparar los valores representados en la *figura 5.17* con un valor de fondo para esta zona. En San Miguel (2004) se recogen los

resultados de las actividades de ^{210}Pb (entre otros radionucleidos) medido en varios perfiles o testigos sedimentarios (*cores*) recogidos en este mismo estuario. Los valores de concentración de ^{210}Pb determinado en las capas profundas de los perfiles o *cores* analizados en dicho trabajo, se encuentran entre 20 y 40 Bq/kg. Este rango podría considerarse como valor de fondo para ^{210}Pb en esa zona, ya que las capas más profundas no están contaminadas. En este sentido, en la *figura 5.17* se ha representado el valor medio de este intervalo (30 Bq/kg). Comparando ese valor medio, considerado como fondo, con los datos obtenidos para las muestras analizadas, puede verse que la mayoría de las muestras aún no han alcanzado este valor, por lo que el tiempo transcurrido desde el cese de los vertidos hasta el año 2005, a pesar de que han disminuido considerablemente los niveles de concentración de ^{210}Pb , no ha sido suficiente para una regeneración completa de la ría.

Con los datos disponibles, mediante los cuales se ha elaborado este estudio, lo que sí se puede afirmar es que existe una clara tendencia decreciente en la concentración de ^{210}Pb en el estuario formado por los ríos Tinto y Odiel, aunque sin llegar todavía a su completa regeneración. Indicativo de que el cambio en la política de vertidos ha sido positivo para el Medio Ambiente del entorno.

CAPÍTULO VI

DETERMINACIÓN DE ^{226}Ra POR LSC MEDIANTE EL MÉTODO DE EXTRACCIÓN SOLVENTE DE ^{222}Rn

6.1.- INTRODUCCIÓN

En el capítulo II se ha realizado una recopilación bibliográfica, donde pueden encontrarse numerosas referencias que reafirman y corroboran la importancia del ^{226}Ra como radiotrazador de procesos naturales. Así, a través de su estudio puede obtenerse una gran información, no sólo a cerca de la estructura de los diferentes sistemas que conforman el Medio Ambiente, sino también sobre los procesos que en él se dan. De esta manera, el ^{226}Ra juega un importante papel como radiotrazador natural de, por ejemplo, procesos oceanográficos (Scott y Moran, 2001; García-Solsona et al., 2008) e hidrogeológicos (Moore, 1992), entre otros. Por otro lado, también se emplea en datación de sistemas geológicos

(Condomines et al., 1999), y en la evaluación del impacto radioecológico provocado por diferentes actividades humanas como la minería (Chalupnik et al., 2001; Madruga et al., 2001), la industria de producción de fertilizantes fosfatados (Aguado et al., 1998; Villa et al., 2005), etc..., de ahí que sea de suma importancia desarrollar, o poner a punto, métodos capaces de determinar dicho radionucleido en niveles muy bajos de radiactividad, lo que se conoce como *low level counting*.

De esta manera, el objetivo principal del capítulo es el de desarrollar una metodología, basada en el recuento por LSC, totalmente apta y apropiada para la determinación de ^{226}Ra en muestras acuosas ambientales; es decir, capaz de determinar niveles de concentración de actividad similares a los del fondo ambiental. Para ello, tras la descripción de las principales técnicas radiométricas que habitualmente se emplean en la determinación de este radionucleido, se describirán, tanto la metodología puesta a punto con la que se ha determinado el ^{226}Ra en aguas, como los diferentes estudios realizados para demostrar que el centelleo líquido, junto con el método de determinación de ^{226}Ra propuesto (método de extracción de ^{222}Rn), es una técnica competitiva con la que pueden lograrse, de manera satisfactoria, resultados exactos y precisos.

La metodología optimizada en esta memoria para la determinación de ^{226}Ra mediante el método de extracción de ^{222}Rn , se fundamenta, como su propio nombre indica, en la extracción del ^{222}Rn en equilibrio secular con el ^{226}Ra , tras haber esperado el tiempo suficiente. Posteriormente, se determina el ^{222}Rn junto con sus descendientes de vida corta (alfas y betas), por recuento alfa/beta, mediante el detector de centelleo líquido Tri-Carb 3170, por lo que también ha sido necesario realizar una calibración de dicha separación.

Además, la metodología desarrollada será evaluada mediante su comparación con una técnica alternativa y específicamente desarrollada para la medida de muestras con bajos niveles de radiactividad, como es la espectrometría alfa. En este sentido, las muestras empleadas en este estudio, al igual que para el caso del ^{210}Pb , proceden del estuario de Huelva.

Por último, y a modo de aplicación, se incluye un estudio que refleja la evolución de la concentración de ^{226}Ra en las aguas del estuario de Huelva, con el objeto de comprobar si se

han alcanzado los niveles de fondo ambiental tras 10 años sin vertidos directos de residuos con una relativamente alta concentración en ^{226}Ra .

6.2.- TÉCNICAS RADIOMÉTRICAS DE DETERMINACIÓN DE ^{226}Ra

En este apartado se resumen las principales técnicas radiométricas empleadas habitualmente en la determinación de ^{226}Ra , tanto en aguas como en sedimentos, haciendo especial hincapié en aquellas en las que se basa la metodología desarrollada en esta memoria para la determinación del citado radionucleido por el método de extracción de ^{222}Rn . La *figura 6.1* muestra el esquema de desintegración radiactivo del ^{226}Ra , donde se reflejan los períodos de semidesintegración y las energías características de las emisiones más relevantes de sus descendientes. Es importante tenerlo presente, ya que éste no solamente se determina directamente a través de sus emisiones alfa, sino también, y en muchas ocasiones como veremos, a través de las emisiones alfas y/o betas de sus descendientes en equilibrio secular.

Cuando lo que se pretende determinar es el ^{226}Ra de muestras cuya concentración es similar a los valores de fondo ambiental (lo que se conoce como *low level counting*), es muy importante disponer de una técnica que presente límites de detección (L_D) muy bajos para así poder determinar concentraciones del orden de unos pocos mBq/L, que como se verá más adelante, es el caso que aquí nos ocupa.

De una manera general, podemos decir que el ^{226}Ra se determina, entre otras muchas técnicas, a través de espectrometría- γ (Bolívar et al., 1996; Köhler, et al., 2002; Narayana et al., 2007), espectrometría- α (Alvarado et al., 1995; Clulow et al., 1998; Aguado et al., 2004), y centelleo líquido (Sato et al., 2000; Villa et al., 2005; Lasheen et al., 2007). De todas ellas, la espectrometría alfa es la técnica que presenta los límites de detección más bajos (Köhler et al., 2002), sin embargo, los procedimientos radioquímicos que involucra son tediosos y prolongados en el tiempo (Blanco Rodríguez et al., 2000; Oliveira y Carvalho, 2006).

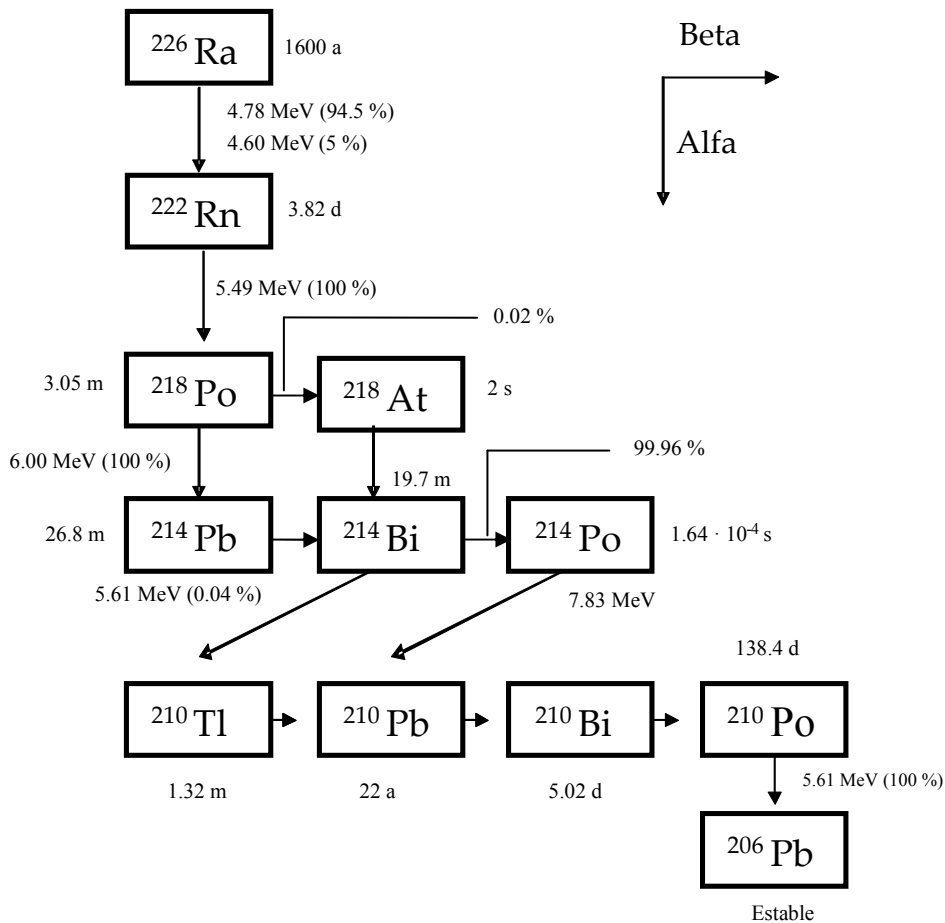


Figura 6.1.- Esquema de desintegración radiactiva del ^{226}Ra .

En espectrometría gamma, para obtener un límite de detección adecuado se necesitan largos tiempos de recuento, siendo necesario, en muchos casos, aplicar numerosos cálculos para corregir los efectos derivados de los procesos de auto-absorción en la muestra (Jhonston y Martin, 1997). Aún así, los altos límites de detección obtenidos mediante espectrometría gamma, hacen que no sea una de las técnicas más indicadas para el recuento de niveles de concentración de actividad de ^{226}Ra próximos a los valores del fondo ambiental.

La determinación de ^{226}Ra por LSC, habitualmente se realiza a través de alguna de estas dos vías: mediante algún método de precipitación con sulfatos (Lebecka, 1993; Chalupnik and Lebecka, 1993; Salonen, 1993; De Oliveira et al., 1998; Blanco Rodríguez et al, 1999; Kim et al., 2001; Villa et al., 2005), o a través de su descendiente, el ^{222}Rn , usando algún tipo de

extracción solvente (Irlweck y Wallner, 1992; Escobar et al., 1996; Zouridakis et al, 2002; Mosqueda et al., 2009).

La posibilidad de medir simultáneamente ^{226}Ra , ^{228}Ra y ^{224}Ra es una de las ventajas de los métodos de precipitación con sulfatos, sin embargo, durante la evaluación del rendimiento químico del proceso, pueden aparecer algunos problemas. En este sentido, una de las técnicas más extendidas para calcular el rendimiento químico en este tipo de métodos se basa, como ya se ha descrito para el caso de la determinación de ^{210}Pb por LSC (capítulo V), en la adición de un portador y la posterior pesada de la cantidad recuperada (lo que se conoce como rendimiento químico gravimétrico). Sin embargo, la evaluación del rendimiento de esta manera, dependiendo del tipo de muestra, puede ser cuestionada (sobre todo para el caso del radio), ya que, como veremos, en ciertas ocasiones, además de radio pueden precipitar otros elementos o compuestos.

Por otro lado, la determinación de ^{226}Ra mediante extracción solvente se puede llevar a cabo, para el caso de muestras líquidas, a través de lo que se denominan métodos de pequeño volumen (*small volume methods*), o a través de métodos de gran volumen (*large volume methods*). Para el primer tipo de ellos, normalmente, se introducen 10 mL de cóctel de centelleo en un vial que contiene 10 mL de muestra (Spaulding and Noakes, 1993; Escobar et al., 1996). Por el contrario, en los *large volume methods*, el ^{222}Rn en equilibrio secular con el ^{226}Ra es extraído de una cantidad de muestra mayor (1 litro, por ejemplo) usando un cóctel de centelleo extractivo, o usando tolueno como agente extractor y mezclándolo posteriormente, en un vial de centelleo, con un cóctel de centelleo miscible (Pates y Mullinger, 2007; Mosqueda et al., 2009). Se trata de métodos sencillos y rápidos que no requieren un tedioso procedimiento químico, y mediante los cuales, puede evitarse el cálculo del rendimiento químico, siendo, los *large volume methods* más aptos que los *small volume methods* para el recuento de bajas concentraciones de actividad, ya que con ellos se consiguen menores L_D .

Para el caso de muestras sólidas, como sedimentos, los métodos basados en la extracción de ^{222}Rn son menos habituales. En primer lugar hay que conseguir, mediante una adecuada digestión ácida de la muestra, poner en disolución el ^{226}Ra . Posteriormente, y ya en el interior de un vial de centelleo, debe añadirse un cóctel de centelleo inmisible con la

muestra, que será el encargado de extraer el ^{222}Rn generado por el ^{226}Ra (Irlweck y Wallner, 1992). Esperando un tiempo necesario que permita que se alcance el equilibrio secular $^{226}\text{Ra} - ^{222}\text{Rn}$, la concentración de radio de la muestra puede determinarse a través de la medida del radón y sus descendientes en equilibrio secular.

En este capítulo nos hemos centrado en el desarrollo y puesta a punto de la metodología radioquímica empleada en la determinación de bajas concentraciones de actividad de ^{226}Ra , en aguas, mediante el método de extracción de ^{222}Rn . Mientras que en el capítulo siguiente, se abordará la determinación de ^{226}Ra , en sedimentos, mediante un método de precipitación con sulfatos.

6.3.- METODOLOGÍA EMPLEADA EN LA DETERMINACIÓN DE ^{226}Ra EN AGUAS

El método de extracción de ^{222}Rn optimizado en esta memoria para la determinación de ^{226}Ra en aguas, está basado en los *large volume methods*. En términos generales, el procedimiento comienza con el almacenamiento de las muestras de agua filtrada en botellas de vidrio durante 30 días, tiempo en el que el ^{226}Ra y el ^{222}Rn alcanzan el equilibrio secular. A continuación, el ^{222}Rn es extraído usando tolueno y transferido a un vial de vidrio, donde es mezclado con líquido centelleador UGLLT. Por último, el ^{226}Ra se determina por LSC a través de la medida del ^{222}Rn y sus descendientes en equilibrio secular, mediante separación alfa/beta.

Los métodos basados en la extracción de ^{222}Rn y su posterior recuento por LSC, generalmente se emplean en la determinación de ^{226}Ra y/o ^{222}Rn en aguas de manantiales y/o aguas subterráneas (Kozłowska et al., 1999), donde su concentración suele ser más elevada que en aguas superficiales. Sin embargo, en este trabajo se va a aplicar esta metodología en la determinación de ^{226}Ra en aguas superficiales, donde su concentración está próxima a los valores de fondo. En este sentido, se realizará una minuciosa puesta a punto del método de extracción de ^{222}Rn desarrollado, y un estudio en profundidad, tanto de los límites de detección conseguidos, como de la exactitud y precisión del método, con el objeto de comprobar que es posible la determinación de bajas concentraciones ^{226}Ra siguiendo este tipo de procedimientos de extracción.

De esta manera, dos variantes del método de extracción de ^{222}Rn , que denominaremos extracción simple y doble, han sido evaluadas a través de sus límites de detección, con el objeto de determinar cuál de ellas es la mejor opción en la determinación de ^{226}Ra en muestras naturales (concentraciones próximas al fondo ambiental). Los resultados de las determinaciones de ^{226}Ra a través de LSC, también han sido comparados con los obtenidos a través de espectrometría alfa, siendo la técnica que por regla general consigue los límites de detección más bajos (Köhler et al., 2002). Como se verá a lo largo del capítulo, estos estudios van a demostrar que el LSC, junto con el método de extracción de ^{222}Rn puesto a punto en esta memoria, es perfectamente adecuado para la determinación de ^{226}Ra en aguas, en niveles de *low level counting*, constituyéndose, esta técnica, en una alternativa competitiva a la determinación de ^{226}Ra por espectrometría alfa.

6.3.1.- MÉTODO DE EXTRACCIÓN DE ^{222}Rn

El método de extracción de ^{222}Rn puesto a punto en esta memoria para la determinación de ^{226}Ra , está basado en el trabajo desarrollado por Pates y Mulliger (2007) para la determinación de ^{222}Rn en muestras acuosas, siendo aplicable a matrices líquidas (normalmente aguas). A continuación se describen detalladamente los pasos del mismo.

1.- Almacenamiento en botellas: En primer lugar, las muestras de agua, previamente filtradas y aciduladas, deben ser almacenadas en botellas de vidrio durante 25 – 30 días, tiempo en el que se alcanza el equilibrio secular ^{226}Ra - ^{222}Rn . Se trata de botellas de borosilicato de una capacidad nominal de 500 mL, siendo su capacidad hasta el borde de aproximadamente 610 mL. El tapón es de propileno de alta densidad, lo que hace que las pérdidas de radón a través de éste sean mínimas. Las botellas deben llenarse hasta su capacidad máxima (hasta el borde), evitando así dejar un espacio con aire donde podría almacenarse el ^{222}Rn emanado, que se perdería. Es necesario anotar el peso de la botella vacía.

2.- Adición de tolueno: Una vez pasados los 25 – 30 días, se anota el peso de la botella llena, se extraen 25 mL de muestra, que se desechan, y se pesa nuevamente la botella (de esta manera se puede calcular la cantidad exacta de muestra en el interior de la misma). Se

añaden 20 mL de tolueno y se agita manualmente durante 6 minutos. Como puede verse, en el interior de cada botella se deja un pequeño hueco de 5 mL no ocupado por el líquido de muestra y el tolueno. Por un lado, este pequeño hueco libre de agua es necesario para poder maniobrar con las pipetas, y por otro, no reduce significativamente la eficiencia de extracción, consiguiéndose, además, un aumento el grado de reproducibilidad de los resultados (Pates y Mullinger, 2007). A partir de aquí se han desarrollado dos variantes del método: extracción simple y extracción doble (Mosqueda et al., 2009).

3.- Extracción simple: Después de agitar, se esperan 5 minutos y se extraen 10 mL de tolueno (contiene el ^{222}Rn). Se transfieren a un vial de centelleo de vidrio en el que previamente se han introducido 10 mL de cóctel de centelleo *Ultima Gold LLT (UGLLT; Perkin Elmer Life Sciences)*. Se trata de un cóctel de centelleo miscible con el agua y basado en el *di-isopropilnaftaleno* como solvente, formulado para una eficiente separación alfa/beta (Pates y Mullinger, 2007).

4.- Extracción doble:

4.1.- Primera extracción: En este caso, y después del paso número 2, se extraen también 10 mL de tolueno de la botella, pero se transfieren a un vial de centelleo que contiene 7 mL de *UGLLT* y no 10, como ocurría en la extracción simple.

4.2.- Segunda extracción: A continuación, se añaden 5 mL más de tolueno a la botella a la cual se le ha hecho la primera extracción, y se agita manualmente durante 4 minutos. Seguidamente, se extraen 5 mL de tolueno de la botella y se transfieren al vial de centelleo que contenía los 10 mL de tolueno y los 7 mL de *UGLLT*. En total, en el vial habrá 22 mL.

Tanto para la extracción simple como para la doble, las botellas y los viales deben permanecer abiertas/os tan sólo el tiempo necesario e imprescindible en su manipulación. Esto debe ser así para evitar pérdidas de ^{222}Rn , ya que éste escaparía junto con el tolueno, que es muy volátil. Por otro lado, se debe tener también especial cuidado a la hora de realizar cualquiera de las extracciones de tolueno, evitando extraer con la pipeta agua de

muestra, pues ésta contiene ^{226}Ra , el cual continuamente estaría generando ^{222}Rn . El esquema completo del procedimiento se muestra en la *figura 6.2*.

Por último, una vez terminado el proceso de extracción del ^{222}Rn , tanto para la extracción simple como para la doble, antes de introducir el vial en el detector de centelleo para su recuento, hay que dejar pasar el tiempo necesario para que el ^{222}Rn alcance el equilibrio secular con sus descendientes de vida corta. Las principales características del ^{222}Rn y sus descendientes (tipo de emisión, energía y periodo de semidesintegración) aparecen reflejadas en la *tabla 6.1*.

<i>Radionucleido</i>	<i>Tipo de emisión</i>	<i>Energías (MeV)</i>	<i>T_{1/2}</i>
^{222}Rn	α	5.49 (99.9%); 4.98 (0.1%)	3.82 d.
^{218}Po	α	6.00 (99.99%); 5.18 (0.01%)	3.11 min.
^{214}Pb	β	0.67 (48.0%); 1.02 (6.3%)	26.8 min.
^{214}Bi	β	1.54 (17.9%); 3.27 (17.2%)	19.9 min.
^{214}Po	α	7.69 (99.99%); 6.89 (0.01%)	$1.6 \cdot 10^{-4}$ s.

Tabla 6.1.- ^{222}Rn y descendientes de vida corta. Se incluye el tipo de emisión (α ó β), periodo de semidesintegración, y energías de emisión.

En la columna de energías y entre paréntesis, se han incluido la probabilidad de emisión para los emisores alfa; mientras que para los emisores beta, al desintegrarse, en este caso, por múltiples caminos de desintegración caracterizados por una energía beta máxima, $E_{\beta\text{máx}}$, tan sólo se ha incluido la vía de desintegración más probable (se ha reflejado la $E_{\beta\text{máx}}$ a la que corresponde) y también la de mayor $E_{\beta\text{máx}}$, ambas con su probabilidad entre paréntesis.

Atendiendo a los periodos de semidesintegración ($T_{1/2}$) del ^{222}Rn y sus descendientes, se deduce que el tiempo necesario que debe transcurrir para que alcancen el equilibrio secular es de 4 horas. Una vez transcurrido ese tiempo, se procede al recuento por LSC, mediante separación alfa/beta, de los citados radionucleidos en equilibrio secular (^{222}Rn , ^{218}Po , ^{214}Pb , ^{214}Bi y ^{214}Po), con el objetivo de obtener la concentración de ^{226}Ra .

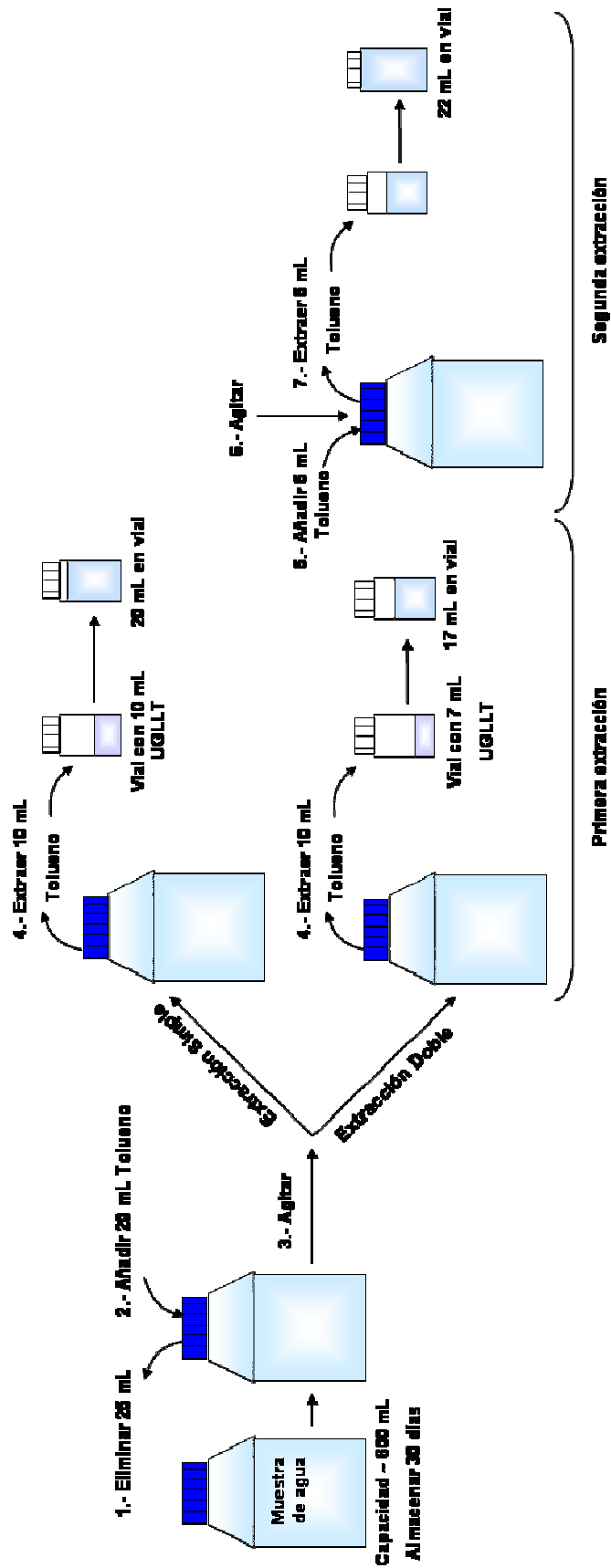


Figura 6.2.- Método de extracción de ^{222}Rn . Extracción simple y doble (Mosqueda et al., 2009).

6.3.2.- CALIBRACIÓN DEL DETECTOR. SEPARACIÓN ALFA/BETA

Al describir el método de extracción de ^{222}Rn en el apartado anterior, se ha visto que en el interior del vial de centelleo líquido, al final del proceso, se encuentra el ^{222}Rn que previamente había alcanzado el equilibrio secular con el ^{226}Ra de la muestra. Este radón inmediatamente va a generar, en el interior del vial, ^{218}Po al desintegrarse, que rápidamente generará, también en su desintegración, ^{214}Pb , y así sucesivamente (consultar *figura 6.1*). Como por LSC resulta imposible determinar de manera aislada el ^{222}Rn (debido a los cortos periodos de semidesintegración de sus descendientes), lo que se hace es esperar cuatro horas para permitir que éste alcance el equilibrio secular con sus descendientes de vida corta (^{222}Rn , ^{218}Po , ^{214}Pb , ^{214}Bi y ^{214}Po). Al tratarse de emisores beta (^{214}Pb , ^{214}Bi) y alfa (^{222}Rn , ^{218}Po y ^{214}Po), para su determinación es necesario utilizar el sistema de separación alfa/beta (PSD) del que está provisto el detector Tri-Carb 3170, por lo que ha sido necesario realizar una optimización o calibración de dicha separación.

La principal característica del sistema de discriminación de eventos alfas y betas PSD (*Pulse Shape Discrimination*), es que permite separar las emisiones alfa de las beta atendiendo a la diferente forma del pulso que poseen ambos tipos de emisión. Esto resulta de gran utilidad cuando en una muestra se encuentran emisores de ambos tipos y lo que se busca es calcular, por ejemplo, la actividad alfa, como es el caso que aquí nos ocupa. Además, la determinación de ^{226}Ra a través del ^{222}Rn utilizando el sistema PSD de separación alfa/beta, reduce sustancialmente el fondo, ya que la mayor parte de éste se registra en el $\text{MCA}\beta$. De esta manera, puede pasarse de un fondo de ~ 20 cpm sin la utilización del PSD, a un fondo de ~ 2.5 cpm con él activado, pudiendo reducirse aún más optimizando la ventana de recuento (Pates y Mullinger, 2007). Para mayor información acerca del funcionamiento de este dispositivo, puede consultarse el capítulo III en su apartado 3.3.3.

En el capítulo III también se señala que la separación alfa/beta depende de la energía de los emisores alfa y beta, de la química de la muestra, etc..., por lo que es necesario calibrar u optimizar esta separación utilizando, siempre que sea posible, patrones puros (alfas ó betas) correspondientes al radionucleido que se pretende determinar en una muestra real (Pates et al., 1998).

Sin embargo, para el caso que aquí nos ocupa, es imposible disponer de un patrón puro alfa de ^{222}Rn , ya que este se desintegra rápidamente generando descendientes alfas, pero también betas. Para solucionar este problema existen dos alternativas. La primera de ellas involucra la utilización de patrones alfa y betas de energías similares a los que se pretenden determinar. Así, por ejemplo, en Villa et al (2005), donde determinan ^{226}Ra y ^{224}Ra por LSC, utilizan ^{40}K y $^{90}\text{Sr} - ^{90}\text{Y}$ como patrones alfa y beta, respectivamente, en la calibración de la separación alfa/beta, obteniendo excelentes resultados. La segunda posibilidad, que es lo que se ha realizado en este trabajo, es emplear *standards* de ^{222}Rn en equilibrio secular con sus descendientes. En este caso, el procedimiento de calibración de la separación alfa/beta difiere totalmente del procedimiento anterior (usando patrones "puros"), pero es válido para la calibración del PSD empleado en la determinación de ^{226}Ra y ^{222}Rn , por ejemplo (Spaulding y Noakes, 1993; Pates y Mullinger, 2007). A continuación, se muestra el procedimiento seguido, en esta memoria, en la calibración de dicha separación, basado en el usado por Pates y Mullinger (2007).

Preparación de los *standards* de ^{226}Ra

El procedimiento fue el siguiente. Se prepararon tres *standards* y un blanco para cada variante del método de extracción (simple y doble) siguiendo el procedimiento químico descrito en el apartado anterior. Es decir, se partió de botellas idénticas a las que se iban a utilizar en la determinación de ^{226}Ra en muestras reales, y se llenaron hasta justo el borde con agua destilada, añadiéndose posteriormente, para el caso de los *standards*, una cantidad conocida de disolución trazadora de ^{226}Ra (~ 6.7 Bq). Para ello se utilizó una disolución patrón comercial fabricada por el PTB (*Physikalisch-Technische Bundesanstalt*), de concentración de actividad de 1.020 kBq/g, con una incertidumbre del 1.4 % y fecha de referencia 1 de enero de 2007, diluyendo en HCl 0.1N para obtener una nueva disolución con una concentración de actividad de 6.67 ± 0.10 Bq/g.

Después de 30 días, se procedió a la extracción del ^{222}Rn con tolueno, y se esperaron cuatro horas para permitir el equilibrio secular entre el radón y sus descendientes de vida corta.

Obtención del *PDD* óptimo

Una vez transcurrido este tiempo, los *standards*, junto con el blanco, se introdujeron en el detector y se procedió a su medida variando el parámetro denominado *PDD* (del inglés *time-based Pulse Decay Discriminator*) (ver apartado 3.3.3 del capítulo III). El sistema *PSD* incorporado en el detector, consigue que los eventos considerados como alfa se almacenen en un multicanal diferente (*MCA α*) a los considerados como beta (*MCA β*), realizándose de esta manera la separación alfa/beta en función del valor de *PDD* que en ese momento hayamos seleccionado.

Para el caso concreto de la determinación de ^{226}Ra , el empleo de este sistema lo que permite es separar los eventos alfa procedentes de los radionucleidos ^{222}Rn , ^{218}Po y ^{214}Po , de los eventos beta, procedentes del ^{214}Pb y el ^{214}Bi , que son los cinco radionucleidos presentes en el vial de muestra, todos ellos en equilibrio secular, y a su vez en equilibrio secular con el ^{226}Ra de la muestra original de la que se extrajo el ^{222}Rn . De ahí la importancia de realizar una óptima separación alfa/beta, ya que la concentración de ^{226}Ra de cada muestra se obtiene a partir de la actividad alfa obtenida de la mencionada separación.

En las *figuras 6.3* y *6.4* se muestra el espectro alfa (color verde), generado por las emisiones del ^{222}Rn , ^{218}Po y ^{214}Po ; y el beta, en rojo, (^{214}Pb y ^{214}Bi), ambos obtenidos a partir de *standards* de ^{226}Ra preparados previamente, a través de la extracción simple (*figura 6.3*) y a través de la extracción doble (*figura 6.4*). Es necesario visualizar dichos espectros con el objeto de definir la ventana de recuento alfa, ya que ésta, como veremos más adelante, será necesaria en la correcta calibración de la separación alfa/beta.

Como puede verse en ambas figuras, el recuento por centelleo líquido (LSC) no tiene la suficiente resolución en energías como para distinguir cada emisor alfa en un pico individual, por lo que se debe definir lo que se denomina *región de interés alfa* ó *ROI* (*Region Of Interest*), que se define como la ventana α en el *MCA α* (Pates y Mullinger, 2007). La región de interés (*ROI*) debe incluir la totalidad del “pico” alfa (generado por las emisiones de los emisores alfa presentes en la muestra: ^{222}Rn , ^{218}Po y ^{214}Po). De esta manera, atendiendo a las *figuras 6.3* y *6.4*, se ha decidido que la ventana alfa, para el caso de la

extracción simple, quede definida dentro del intervalo 230 – 800 keV, mientras que para la extracción doble quede incluida dentro del intervalo 200 – 750 keV.

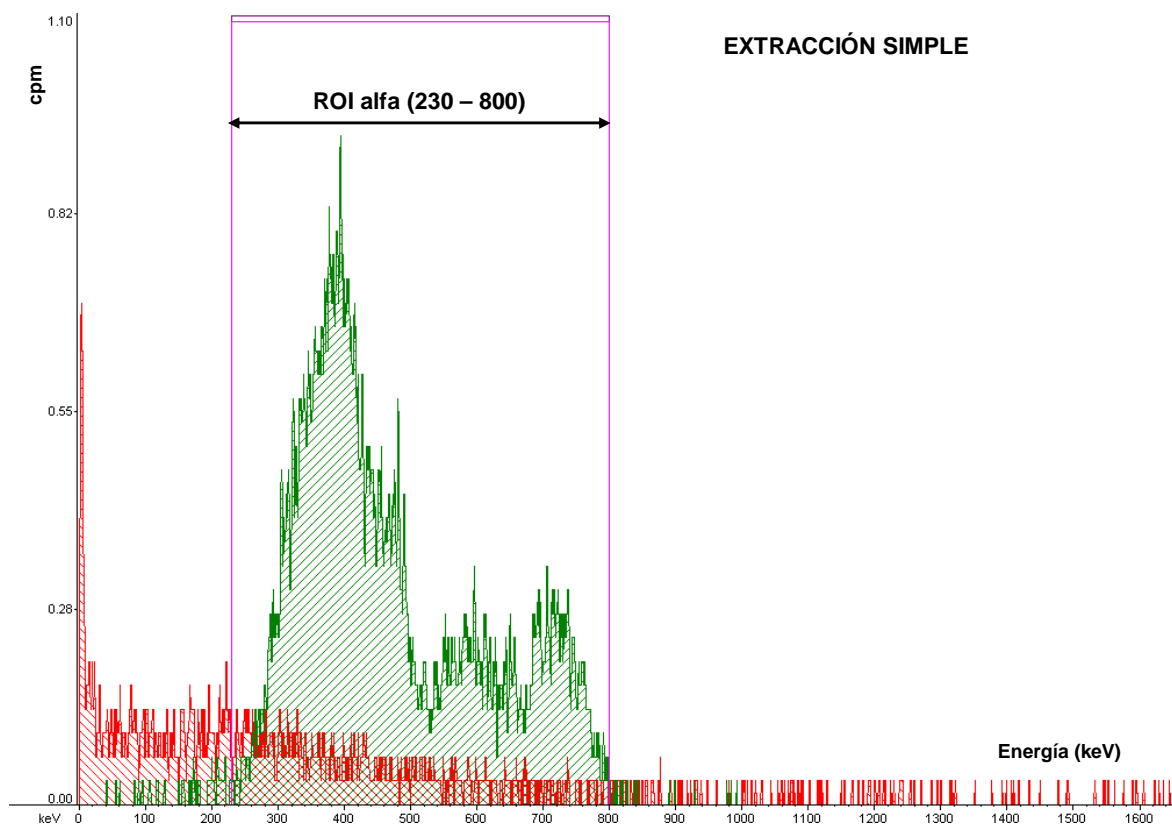


Figura 6.3.- Espectro alfa (verde) y beta (rojo) generado por standard de ^{226}Ra . Se incluye la región de interés (ROI) o ventana alfa seleccionada para la extracción simple.

Una vez elegida la ventana alfa de medida, los *standards* (tres para cada variante del método de extracción) y los fondos, fueron medidos variando el *PDD* desde los valores 90 a 200, en pasos de 5 y 10, con un tiempo de recuento de 30 minutos por vial. Para cada *PDD* seleccionado, se calculó el porcentaje de cuentas netas registradas en la región de interés alfa (*ROI* α) en función del total de cuentas registradas; es decir, en función de las cuentas por minuto (cpm) netas registradas en todo el espectro, tanto en el *MCA* α como en el *MCA* β . Este parámetro ha sido denominado % α (ecuación 6.1).

$$\% \alpha = \frac{\text{cpmNetas}(ROI\alpha)}{\text{cpmNetasTotales}(MCA\alpha + MCA\beta)} \quad (6.1)$$

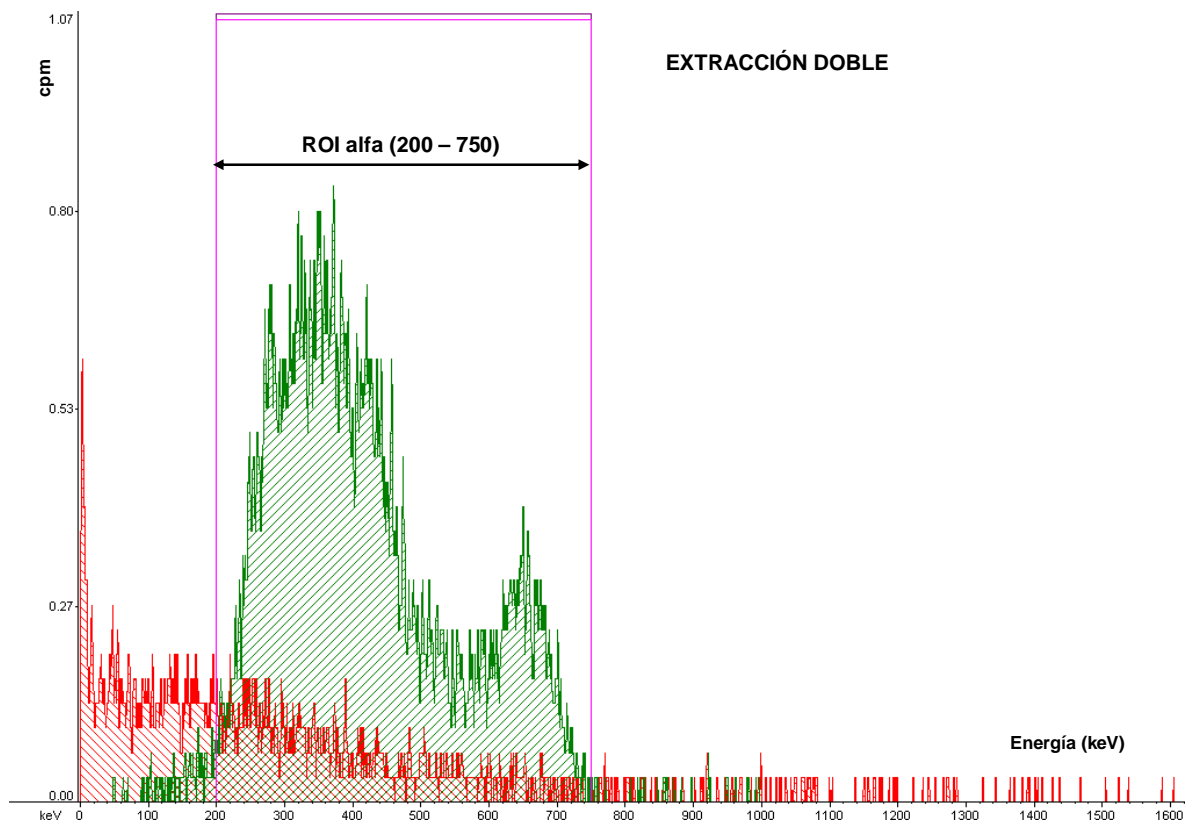


Figura 6.4.- Espectro alfa (verde) y beta (rojo) generado por standard de ^{226}Ra . Se incluye la región de interés (ROI) o ventana alfa seleccionada para la extracción doble.

En la figura 6.5 se ha representado el % α obtenido en función del *PDD* seleccionado, tanto para la extracción simple como para la doble. También se ha incluido el fondo determinado para la ventana alfa (*ROI* α).

Puede observarse cómo en ambas representaciones gráficas, en el ajuste del % α aparece una “meseta” o *plateau*, siendo en esta zona donde debe localizarse el *PDD* óptimo (Spaulding y Noakes, 1993; Pates y Mullinger, 2007). Se trata de una zona o intervalo de *PDDs* donde el % α prácticamente es constante, no sufriendo variaciones (zona de estabilidad), y donde además, el fondo alfa también es prácticamente constante y muy bajo. De esta manera, la eficiencia asociada a cualquier *PDD* incluido dentro de esa zona, será prácticamente la misma. En este sentido, los *PDD* elegidos fueron 150 y 145 para la extracción simple y doble respectivamente (marcados en rojo en la figura), ya que además de encontrarse en la zona de *plateau*, son los que llevan asociados un % α y un fondo alfa

con una menor incertidumbre (Mosqueda et al., 2009). Con estos PDDs se llevarán a cabo todas las determinaciones de ^{226}Ra cuando se emplee el método de extracción de ^{222}Rn .

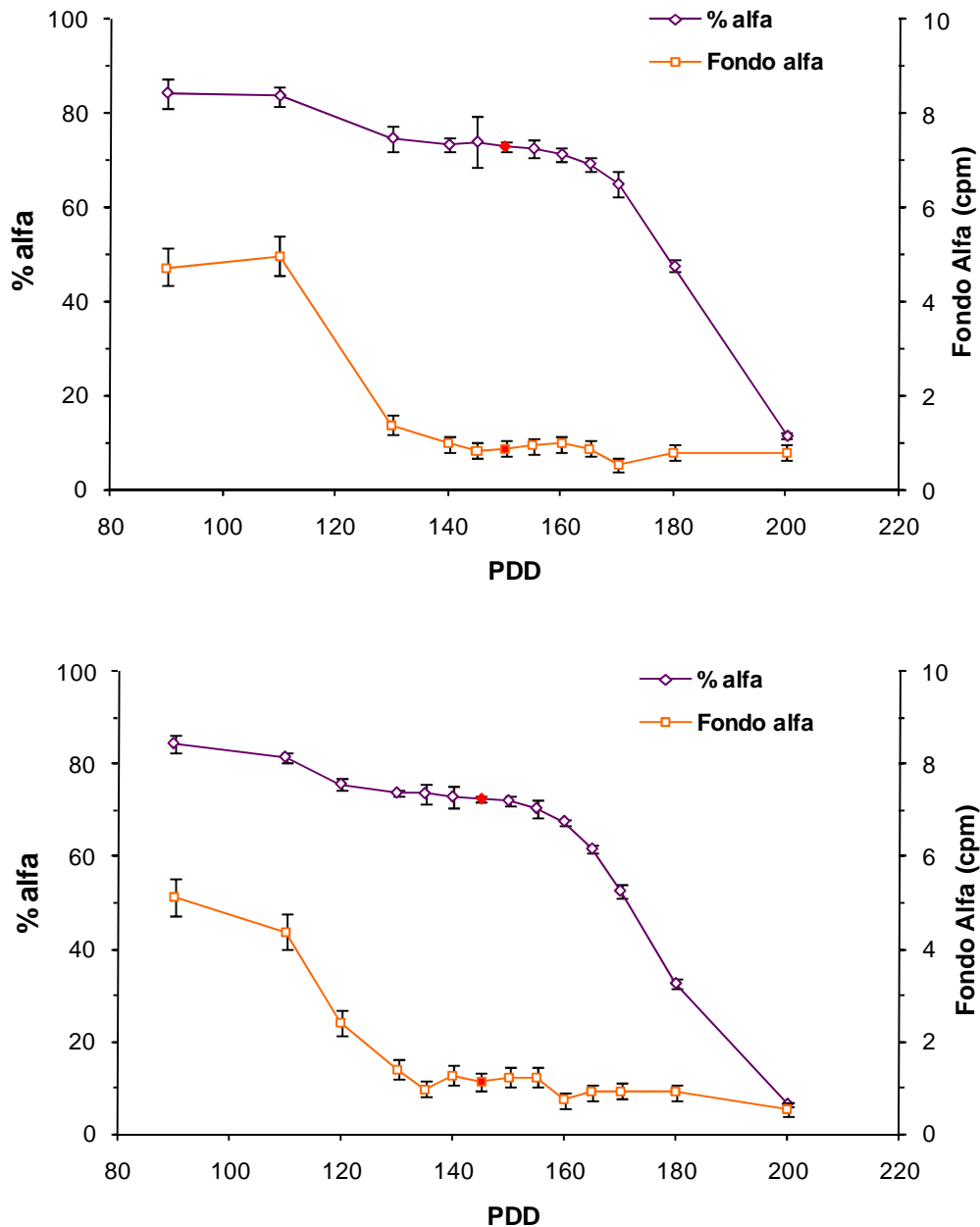


Figura 6.5.- Fondo alfa, y % de eventos registrados en la ventana alfa ($\% \alpha$), para la extracción simple (parte superior) y para la extracción doble (parte inferior) (Mosqueda et al., 2009).

Eficiencia Total

La eficiencia total está referida a los tres emisores alfa en equilibrio secular ($^{222}\text{Rn} + ^{218}\text{Po} + ^{214}\text{Po}$), y no sólo incluye la eficiencia de recuento, sino también el rendimiento o eficiencia de extracción de ^{222}Rn . La eficiencia total se calculó a partir de los PDD elegidos anteriormente (150 para la extracción simple y 145 para la doble), a partir de la siguiente ecuación:

$$\varepsilon = \frac{N \cdot V_1 \cdot e^{\frac{\ln 2}{T} \cdot t}}{A \cdot V_2} \quad (6.2)$$

Donde N son las cps netas obtenidas en la ventana alfa de medida (ROI), a partir de los PDDs 150 y 145 para la extracción simple y doble respectivamente.

A es la cantidad de ^{226}Ra añadida a la botella al inicio del procedimiento (Bq).

V_1 es el volumen de agua con el que se llena la botella inicialmente (hasta el borde, menos 5 mL).

V_2 es el volumen de agua en la botella después de sustraer aproximadamente 20 mL de la misma.

T es el período de semidesintegración del ^{222}Rn (en días).

t es el tiempo transcurrido (en días) desde la extracción del ^{222}Rn hasta 15 minutos después del inicio de la medida en el detector de centelleo líquido (tiempo de recuento = 30 minutos)

Los datos de eficiencia total obtenidos para la extracción simple y doble aparecen reflejados en la *tabla 6.2*.

<i>Método</i>	<i>Eficiencia total (ε total)</i>
Extracción simple	0.87 ± 0.01
Extracción doble	1.14 ± 0.01

Tabla 6.2.- Eficiencias totales obtenidas para la extracción simple y para la doble.

En la literatura existen escasas referencias que incluyan datos de porcentajes de eficiencia de extracción, aunque todos ellos se encuentran entre el 16 y el 36 % para un litro de muestra y utilizando diferentes tipos de extractantes (Purkl y Eisenhauer, 2004; Pates y Mullinger, 2007). En nuestro caso, esta eficiencia no fue calculada, pero puede ser determinada de manera indirecta asumiendo una eficiencia de recuento ($^{222}\text{Rn} + ^{218}\text{Po} + ^{214}\text{Po}$) entorno a 300 %. Aunque se trata de una suposición, la verdadera eficiencia de recuento probablemente no difiera significativamente (Pates y Mullinger, 2007). De esta manera, la eficiencia de extracción sería del 29 y 38 % para la extracción simple y la doble, respectivamente, datos, que como hemos visto, se incluyen en el rango habitual. El hecho de que esta eficiencia sea mayor en la extracción doble (ED) que en la extracción simple (ES) entra dentro de la lógica, pues en la ED se extrae una mayor cantidad de tolueno (15 mL frente a los 10 mL de la ES), extrayéndose, por consiguiente, un mayor porcentaje de ^{222}Rn . Esto explica también que la eficiencia total sea mayor en la ED.

6.4.- EVALUACIÓN DE LA METODOLOGÍA DESARROLLADA EN LA DETERMINACIÓN DE ^{226}Ra EN AGUAS

Uno de los objetivos principales de esta memoria, en lo referente a la determinación de ^{226}Ra , es el de desarrollar y poner a punto una técnica de recuento por centelleo líquido viable y competitiva, en relación a otras técnicas de medida como la espectrometría alfa, dónde se obtienen resultados muy precisos para niveles de actividad muy bajos. En este sentido, los niveles de concentración de radio en aguas de río o de mar, por ejemplo, generalmente se encuentran muy próximos al fondo ambiental, por lo que será necesario evaluar cómo de precisos y cómo de exactos son los resultados obtenidos con nuestra metodología en las mencionadas condiciones de *low level counting*. De esta manera, se compararán los resultados obtenidos a través de nuestra metodología, con los obtenidos por otras técnicas contrastadas y establecidas para la determinación de ^{226}Ra en niveles ambientales, como la espectrometría alfa.

No obstante, en primer lugar y antes de abordar la evaluación propiamente dicha, se van a describir las características de las muestras utilizadas en estos estudios comparativos.

6.4.1.- DESCRIPCIÓN DE LAS MUESTRAS EMPLEADAS

Las muestras de agua empleadas en todos los estudios de evaluación de la metodología que se presentarán a lo largo de este trabajo, fueron recogidas en diferentes campañas de muestreo, en los márgenes de los ríos Tinto y Odiel, como se muestra en la *figura 6.6*. En concreto, se dispone de datos de concentración de actividad de ^{226}Ra de los años 1999, 2001, 2002, 2005 y 2007. Así mismo, debido a que el muestreo del año 2007 se realizó en colaboración con el grupo de investigación de Geología Costera de la Universidad de Huelva, se dispone de datos de nuevos puntos de muestreo no tomados en campañas anteriores, denotados por las siglas *TN* (muestras del Tinto), *OD* (muestras del Odiel), *P* (muestras canal de Punta Umbría) y *M* (muestras de agua de mar).

En el capítulo V, al hablar también de de la zona de muestreo, ya se describían tanto la localización como las características del estuario formado por los ríos Tinto y Odiel. En este apartado se resaltarán los aspectos más relevantes que hacen de esta zona un lugar apropiado para llevar a cabo un estudio de la idoneidad del método de extracción de ^{222}Rn para la determinación de ^{226}Ra , por LSC.

Como ya se mencionó en el capítulo anterior, estos ríos han estado afectados por vertidos directos de fosfoyesos desde 1968 hasta 1998, año en el que cambió la política de gestión de los mismos, y dejaron de verterse directamente a las aguas. Como ya se ha comentado, el fosfoyeso es el residuo originado en el proceso de producción de las industrias de fabricación de fertilizantes fosfóricos que se encuentran ubicadas, en este caso, en el estuario de Huelva. Este residuo se origina al atacar la roca fosfática $[\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2\text{CO}_3\text{Ca}]$ con ácido sulfúrico (H_2SO_4). De esta manera se obtiene como producto, ácido fosfórico (H_3PO_4), y como residuo, fosfoyeso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), como puede verse, rico en calcio.

Las rocas fosfatadas están enriquecidas en uranio y descendientes, ^{226}Ra entre ellos (Martín et al., 1995; Bolívar et al., 1996; Al-Masri et al., 2002; San Miguel et al., 2003; Aguado et al., 2004). El radio, al ser químicamente análogo al calcio, se asocia en un 80% al fosfoyeso (Köster et al., 1992), constituyéndose éste, como un residuo con un alto contenido en este radionucleido. Sin embargo, debido a que desde 1998 ya no se vierte fosfoyeso directamente al estuario, la concentración de ^{226}Ra en la zona ha ido disminuyendo (Absi et

al., 2004), de tal manera que hoy día los niveles que pueden encontrarse estarán próximos a los niveles naturales, lo que obliga a utilizar técnicas más precisas y con menores límites de detección.

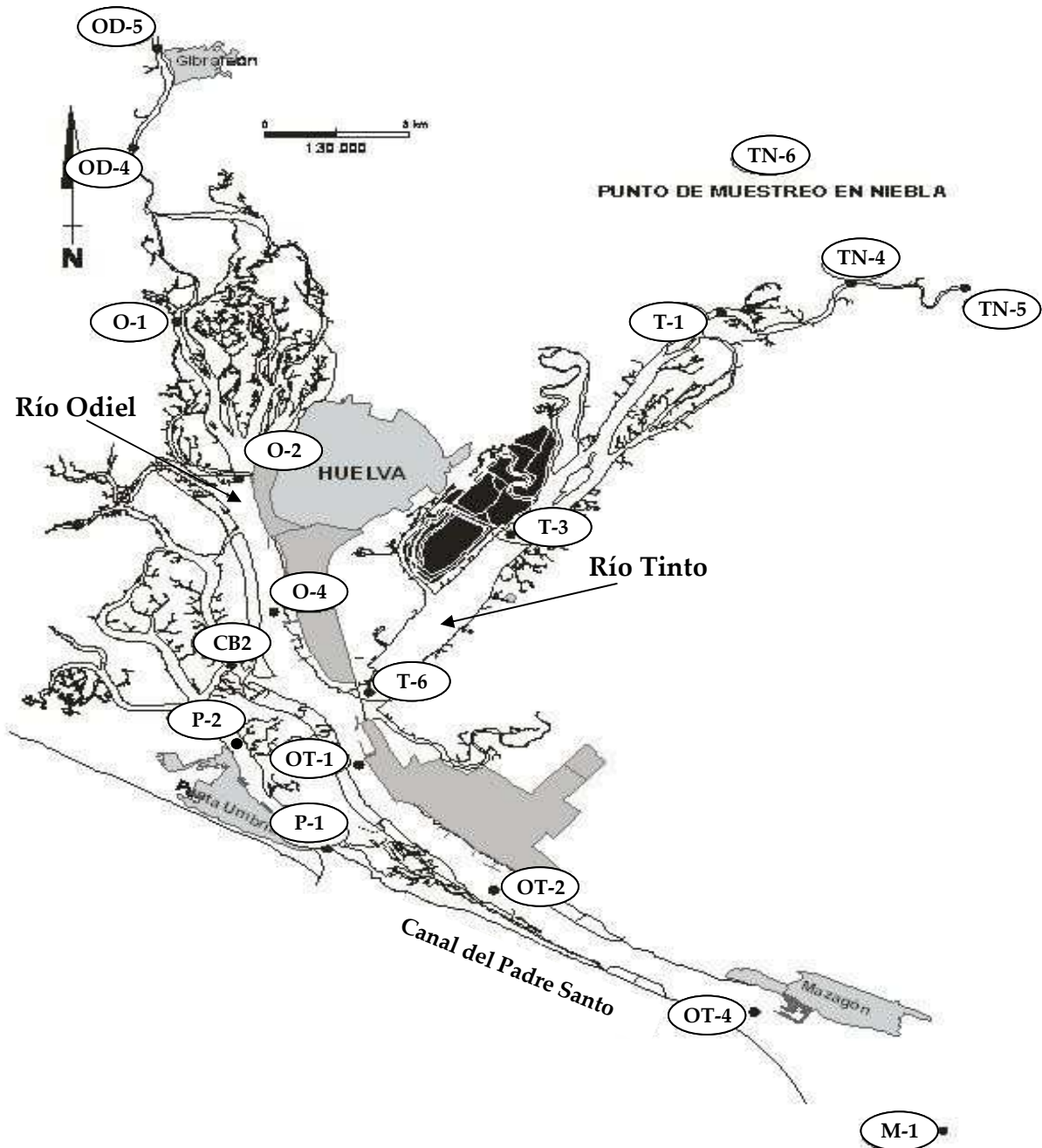


Figura 6.6.- Estuario de los ríos Tinto y Odiel. Puntos de muestreo de aguas (campana del 2007).

En la *figura 6.6*, las muestras correspondientes al río Tinto se denotan por las siglas *T* (siguiendo la nomenclatura adoptada en capítulos anteriores) y *TN* (puntos de muestreo tomados únicamente en el año 2007), mientras que las del Odiel lo hacen por *O* (siguiendo la nomenclatura adoptada en capítulos anteriores) y *OD* (muestras tomadas únicamente en el año 2007). Las muestras recogidas en la confluencia de ambos ríos, vienen representadas por la letra *OT*, mientras que las muestras recogidas en el *Canal de Punta Umbría* se han denotado por la letra *P*, y las recogidas en el mar por *M*. *CB2* corresponde a una muestra recogida en el *Canal del Burro*.

La campaña de muestreo de ^{226}Ra en la que se apoyan los principales estudios plasmados en este capítulo, se realizó en Mayo de 2007, aunque, como también ya se ha indicado, se dispone de datos de otros años: 1999, 2001, 2002 y 2005, por lo que, de manera paralela a los estudios de evaluación de la metodología presentada, aplicada a muestras con muy baja concentración de ^{226}Ra , se ha estudiado también la evolución de la concentración de ^{226}Ra en el estuario de Huelva.

6.4.2.- ESTUDIO DEL LÍMITE CRÍTICO

Como ya se ha comentado anteriormente, cuando se determina, mediante técnicas de centelleo líquido, el ^{226}Ra presente en muestras medioambientales, los niveles de concentración de éste pueden encontrarse muy próximos al límite de detección de la técnica, lo que significa que la concentración de ^{226}Ra es tan baja, que las cuentas obtenidas se encontrarán muy cerca de los valores del fondo. En este sentido, es muy importante saber discriminar entre lo que es fondo y lo que es muestra, por lo que se hace imprescindible conocer los límites de nuestra técnica. A continuación, se presenta un estudio sobre cuál es el efecto reflejado sobre un resultado, si la medida se encuentra cerca del límite de detección.

El primer parámetro que se ha considerado interesante estudiar es el límite crítico. Se trata de un límite a posteriori de la medida, a partir del cual se establece si en la misma se están detectando cuentas procedentes del radionucleido que pretendemos medir (en este caso ^{226}Ra), o si por el contrario se trata de cuentas pertenecientes al fondo. De acuerdo con la

definición de Currie (1968), el límite de decisión o crítico, L_c , nos dice que si éste es superado por la tasa de recuento neta de la muestra, T_n , existe contribución de la muestra.

Puede calcularse a partir de:

$$L_c = 1.64 \cdot \sqrt{\frac{2 \cdot B}{\tau}} \quad (6.3)$$

Donde B es la tasa de recuento del fondo (cpm) y τ es el tiempo de recuento (min.).

Aplicando la ecuación anterior a la medida de una muestra real, si la tasa de recuento neta de dicha muestra es mayor que el límite crítico (si $T_n > L_c$), los impulsos registrados incluyen una contribución de la muestra, con una probabilidad de error del 5%. De acuerdo con este criterio, en ese caso podría decirse que la actividad de la muestra ha sido detectada en la medida.

En nuestro caso, se determinó el ^{226}Ra de varias muestras procedentes del estuario de los ríos Tinto y Odiel (campaña del 2007) siguiendo las dos variantes del método de extracción descritas anteriormente (extracción simple, donde únicamente se realizaba una extracción, y doble, donde eran dos las extracciones con tolueno a las que se sometía la muestra). Los resultados se analizarán de acuerdo a los valores del límite crítico (L_c), con el objeto de discriminar entre fondo y contribución de la muestra. Para ello, en la *figura 6.7* se han representado las tasas de recuento netas alfa obtenidas para cada muestra y se han comparado con el L_c (línea punteada), que para la extracción simple fue de 0.088 cpm y para la doble de 0.092 cpm.

Atendiendo a la *figura 6.7*, puede observarse que la mayoría de los resultados están por encima del L_c , por lo que puede afirmarse que en dichas muestras se ha detectado ^{226}Ra con una probabilidad de error del 5%. Por otra parte, se observa que hay más muestras determinadas a través de la extracción doble cuyas tasas de recuento netas alfa están por debajo del L_c o muy próximos a éste (puntos representados con triángulos). Concretamente, para la extracción doble son cuatro las muestras ($TN4$, $TN5$, $OT4$ y $M2$) cuyas tasas netas de recuento alfa se encuentran por debajo del L_c , y por tanto no podría determinarse el ^{226}Ra de las mismas, y tres muestras ($OD4$, $OD5$, y $TN6$) que se

encontrarían en el límite del L_c , puesto que sus incertidumbres (1σ) coinciden con éste. Sin embargo, para la extracción simple tan sólo hay una muestra ($M2$), cuya tasa neta de recuento alfa se encuentra por debajo del L_c , y dos muestras ($OD5$ y $TN5$) cuyas tasas de recuento alfa podrían encontrarse, en el peor de los casos, por debajo de éste, como así lo indican sus incertidumbres asociadas (1σ).

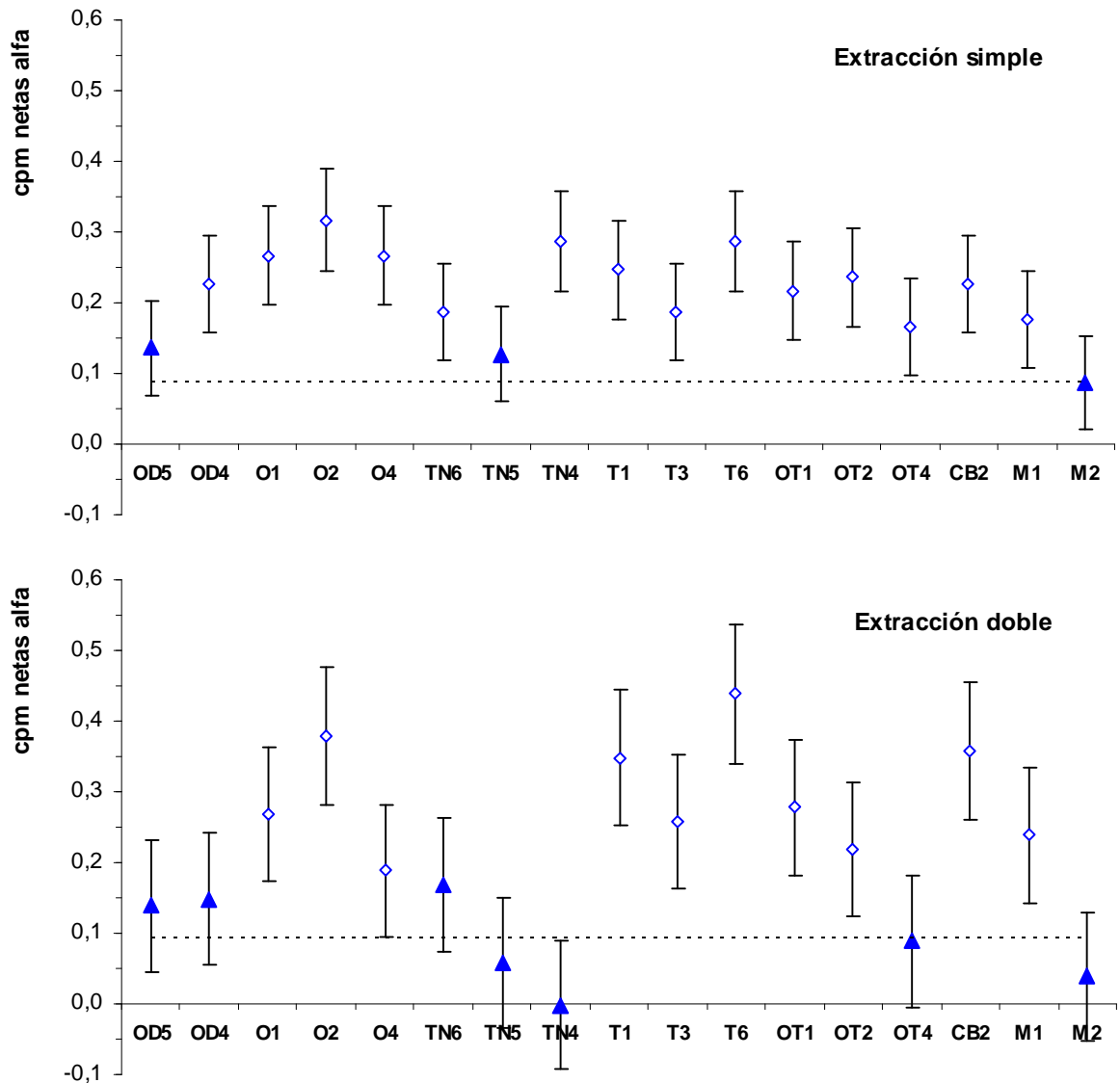


Figura 6.7.- Tasa de recuento neta alfa determinada para cada muestra (2007) vs L_c , para la extracción simple (superior) y doble (inferior). Barras de error de 1σ . (Mosqueda et al., 2009).

Por otro lado, puede observarse también que los resultados obtenidos utilizando la extracción simple (*ES*) y la doble (*ED*) siguen la misma tendencia; es decir, los puntos representados dibujan la misma silueta. Sin embargo en la *ED* las fluctuaciones son más acusadas que en la *ES*, presentando una mayor variabilidad. Estos resultados pueden explicarse teniendo en cuenta que en la *ED* es necesario realizar dos extracciones en lugar de una, como ocurría en la *ES*; es decir, primero, y al igual que en la extracción simple, se extraen 10 mL de tolueno (donde está incluido el ^{222}Rn), realizándose posteriormente una segunda extracción (esta vez de 5 mL). En este sentido, el mayor grado de manipulación al que se someten las muestras realizadas vía extracción doble, provoca que los errores experimentales, como el de *pipeteo* del tolueno, sean mayores (unas veces se extraerá más muestras y otras puede que menos), siendo difíciles de evaluar.

Con el objeto de ampliar la discusión de los resultados reflejados en la *figura 6.7*, se calcularon y compararon, también, los valores de fondo (*B*), eficiencia total (ε *total*) y mínima actividad detectable (*MDA*) obtenidos para la extracción simple y para la doble.

6.4.3.- FONDO, EFICIENCIA TOTAL Y MÍNIMA ACTIVIDAD DETECTABLE

Los resultados obtenidos para estos tres parámetros se muestran en la *tabla 6.3*, donde también se incluyen los valores del límite crítico (*Lc*).

El fondo se calculó a partir de los *standards* descritos anteriormente en el apartado de calibración del detector. Para la extracción simple estaban compuestos por 10 mL de cóctel de centelleo *UGLLT* y 10 mL de tolueno, mientras que para la extracción doble su composición era de 7 mL de *UGLLT* y 15 mL de tolueno. Se prepararon varios *standards* y se midieron 10 veces. El fondo que aparece en la *tabla 6.3* para cada método, es el valor medio obtenido, mientras que la incertidumbre asociada se calculó como la desviación estándar del valor medio. Entre paréntesis se ha incluido la incertidumbre relativa del mismo (en %), donde puede verse que es más del doble para la *ED*, siendo la responsable de que las barras de incertidumbre de los datos representados en la *figura 6.7* sean considerablemente mayores para la *ED*.

Método	B (cpm)	ε total	L_c (cpm)	MDA (mBq/L)
Extracción simple	0.86 ± 0.03 (3 %)	0.87 ± 0.01	0.088	5.7 ± 0.3
Extracción doble	0.94 ± 0.07 (7 %)	1.14 ± 0.01	0.092	4.5 ± 0.3

Tabla 6.3.- Fondo (B), eficiencia total (ε total), límite crítico (L_c) y mínima actividad detectable (MDA), obtenidos para la extracción simple y doble.

La eficiencia total, que como ya se ha comentado, incluye tanto la eficiencia de recuento como la eficiencia o rendimiento de extracción del ^{222}Rn , es mayor en la ED que en la ES puesto que en la ED se extrae una mayor cantidad de tolueno, y por consiguiente, de radón.

La MDA (mBq/L) se calculó a partir de Currie (1968):

$$MDA = \frac{2.71 + 4.65 \cdot \sqrt{B \cdot \tau}}{\varepsilon \cdot V \cdot 60} \cdot 1000 \quad (6.4)$$

Donde V es el volumen de muestra (0.610 L), ε es la eficiencia total, y τ es el tiempo de recuento del fondo, el cual, en este caso, ha sido el mismo que el tiempo de recuento de cada muestra (18000 s).

Como puede verse en la *tabla 6.3*, la extracción doble mejora tanto la eficiencia total como la mínima actividad detectable. Sin embargo, el fondo se incrementa un 7%. Este incremento, en muestras con niveles de ^{226}Ra muy próximas a los valores de fondo puede ser significativo y, en este caso en concreto, es más decisivo que la disminución en la MDA, como puede verse en la *figura 6.7*, donde son muchas más las muestras cuyas tasas de recuento netas alfa no superan el L_c , o lo que es lo mismo, no son detectadas. Además, este incremento del fondo es el responsable de que las incertidumbres asociadas a las tasas netas de recuento alfa obtenidas para la ED sean significativamente mayores que las obtenidas para la ES, como puede verse en la *figura 6.7*.

Para concluir, a pesar de que se consiguen mejores valores de MDA (más bajos) para la ED, y también una mayor eficiencia total, el mayor fondo que ésta presenta, y aún más

importante, las mayores incertidumbres experimentales asociadas a la misma, provocan una gran dispersión en los resultados y mayores incertidumbres, lo que conduce a un mayor número de muestras cuyas tasas netas de recuento alfa están por debajo del L_c , y por tanto sus concentraciones de ^{226}Ra no pueden ser determinadas. De esta manera, puede afirmarse que con la extracción simple se obtienen mejores resultados que con la extracción doble cuando los niveles de concentración de actividad de ^{226}Ra se encuentran próximos a los niveles del fondo radiactivo natural, siendo por tanto un método más apto y robusto para el recuento de bajos niveles de actividad (*low level counting*) (Mosqueda et al., 2009).

6.4.4.- COMPARACIÓN CON OTRAS TÉCNICAS

Una vez estudiada la precisión de la técnica optimizada para la determinación de ^{226}Ra por LSC utilizando el método de extracción de ^{222}Rn , en este apartado se evaluará la exactitud de la misma, comparándola con otras técnicas de medida independientes. En este sentido y como ya comentamos, como técnica comparativa se ha utilizado la espectrometría alfa, por ser la técnica radiométrica que consigue la menor MDA, siendo además de las más precisas.

Espectrometría alfa

Se han empleado dos metodologías diferentes, basadas en la espectrometría alfa, para evaluar la metodología de extracción de ^{222}Rn optimizada en esta Tesis. Se trata, en primer lugar, de un método cromatográfico de extracción secuencial (Oliveira y Carvalho, 2006), y de un método basado en el *tributil fosfato* (TBP) como extractante (Martin y Hancock, 1992).

Método cromatográfico de extracción secuencial:

Este método se aplicó durante una estancia de un mes de duración (abril de 2008) en el Departamento de Protección Radiológica y Seguridad Nuclear (DPRSN) del *Instituto Tecnológico e Nuclear* (ITN) de Portugal (Sacavém). Se trata de un proceso cromatográfico de extracción secuencial que permite el aislamiento y purificación del uranio, torio, radio, plomo y polonio contenidos en la muestra. Este método fue desarrollado en sus orígenes

por Oliveira y Carvalho (2006), y validado mediante el análisis de material certificado de referencia de la IAEA (Agencia Internacional de la Energía Atómica). Para muestras acuosas, que es el caso que aquí nos ocupa, en primer lugar se realiza una co-precipitación de los radionucleidos disueltos con $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (0.3M) y KMnO_4 (0.2M), para posteriormente proceder a la extracción y purificación de los radionucleidos de interés con el uso combinado de resinas ya preparadas (*pre-packed*) de intercambio iónico UTEVA (Eichrom®), y columnas compuestas por resinas Bio-Rad, de intercambio aniónico (AG1×8, 100-200 *mesh*) y de intercambio catiónico (AG 50W×12, 200-400 *mesh*). Más detalles sobre el método pueden encontrarse en Oliveira y Carvalho (2006).

Todos los radioisótopos aislados secuencialmente con este método, excepto el polonio, son electrodepositados en planchetas de acero inoxidable. Mientras que el polonio es auto-depositado espontáneamente en planchetas o discos de plata. Finalmente, el ^{226}Ra depositado en las planchetas se determinó usando detectores de barrera de superficie de silicio de alta resolución (R-Type) ubicados en el ITN.

Método de extracción secuencial con TBP:

Se trata de un método de extracción secuencial de polonio, uranio, torio y radio, puesto a punto por Esther Borrego para nuestro grupo de investigación, a partir del método desarrollado por Martin y Hancock (1992) donde, en primer lugar, el polonio es autodepositado en planchetas de plata para, a continuación y después de acondicionar la muestra, extraer el uranio con *tributil fosfato* (TBP). Posteriormente, el torio y el radio son separados y aislados mediante el uso de columnas de intercambio aniónico (*Dowex*, 1x8) y catiónico (*Bio-Rad*, 50w-x12). Finalmente, el radio es electrodepositado en planchetas de acero, determinándose la concentración de actividad de ^{226}Ra por espectrometría alfa, utilizando para ello detectores de semiconductor de implantación iónica modelo EG&G ORTEC SOLOIST-U0450.

Comparación 1: Datos muestreo del 2007

<i>Muestra</i>	<i>ES</i> (mBq/L)	<i>ED</i> (mBq/L)	α (mBq/L)	<i>Media</i> (mBq/L)	<i>ES-Bias</i>	<i>ED-Bias</i>	α - <i>Bias</i>
OD5	4.6 ± 0.3	3.5 ± 0.2	2.4 ± 0.3	3,5	31	1	-32
OD4	7.6 ± 0.5	3.8 ± 0.2		5,7	33	-33	
O1	8.9 ± 0.5	6.8 ± 0.4		7,8	14	-14	
O2	10.3 ± 0.6	9.4 ± 0.5	9.3 ± 0.9	9,7	7	-3	-4
O4	8.6 ± 0.5	4.7 ± 0.3		6,7	29	-29	
TN6	6.2 ± 0.4	4.3 ± 0.3		5,3	18	-18	
TN5	4.2 ± 0.3	<Lc	3.7 ± 0.6	3,9	7		-7
TN4	9.6 ± 0.6	<Lc					
T1	8.1 ± 0.5	8.7 ± 0.5		8,4	-4	4	
T3	6.1 ± 0.4	6.4 ± 0.4		6,3	-2	2	
T6	9.3 ± 0.5	11.0 ± 0.6	5.6 ± 0.5	8,6	8	27	-35
OT1	7.1 ± 0.4	6.9 ± 0.4		7,0	2	-2	
OT2	7.7 ± 0.5	5.4 ± 0.3		6,5	18	-18	
OT4	5.5 ± 0.3	<Lc					
CB2	7.4 ± 0.4	8.9 ± 0.5		8,1	-9	9	
M1	5.7 ± 0.4	6.0 ± 0.3		5,9	-2	2	
M2	<Lc	<Lc					

Tabla 6.4.- Valores de concentración de actividad de ^{226}Ra , en mBq/L, obtenidos a través de la extracción simple (ES), doble (ED) y espectrometría alfa (α). Valor medio y desviación con respecto a éste (Bias) también incluidos. (Mosqueda et al., 2009).

En la *tabla 6.4* se muestran los valores de concentración de ^{226}Ra (en mBq/L) determinados en diferentes muestras acuosas del estuario de Huelva (muestreo de 2007), a través del método de extracción de ^{222}Rn (extracción simple, ES, y doble, ED) y a través de espectrometría alfa (α), en este caso siguiendo el método cromatográfico de extracción secuencial (Oliveira y Carvalho, 2006), aprendido durante la estancia en el *Instituto Tecnológico e Nuclear (ITN)* de Sacavém (Portugal), donde se determinó el ^{226}Ra de varias muestras (OD5, O2, TN5 y T6). Así mismo, se incluyen los datos de valor medio calculado (*Media*) y la desviación (*Bias*), en %, de cada uno de los resultados con respecto al valor medio, calculada como:

$$\text{Bias} = \frac{\text{Valor} - \text{Media}}{\text{Media}} \cdot 100 \quad (6.5)$$

Por otro lado, en la *figura 6.8* se han representado los valores de concentración de ^{226}Ra (en mBq/L) incluidos en la *tabla 6.4*, obtenidos a través de la extracción simple y doble y a través de espectrometría alfa. Atendiendo a la gráfica, podemos afirmar que para la mayoría de las muestras comparadas tanto por LSC como por espectrometría alfa, la concordancia es satisfactoria, incluso para muestras cuyos valores obtenidos a través del método de extracción de ^{222}Rn podrían encontrarse, atendiendo a su incertidumbre asociada (1σ) y en el peor de los casos, por debajo del límite crítico, como ocurre con *TN5* (ver *figura 6.7*). Esta última apreciación nos puede dar una idea de lo robusto y exacto que puede ser el método de extracción de ^{222}Rn para *low level counting*.

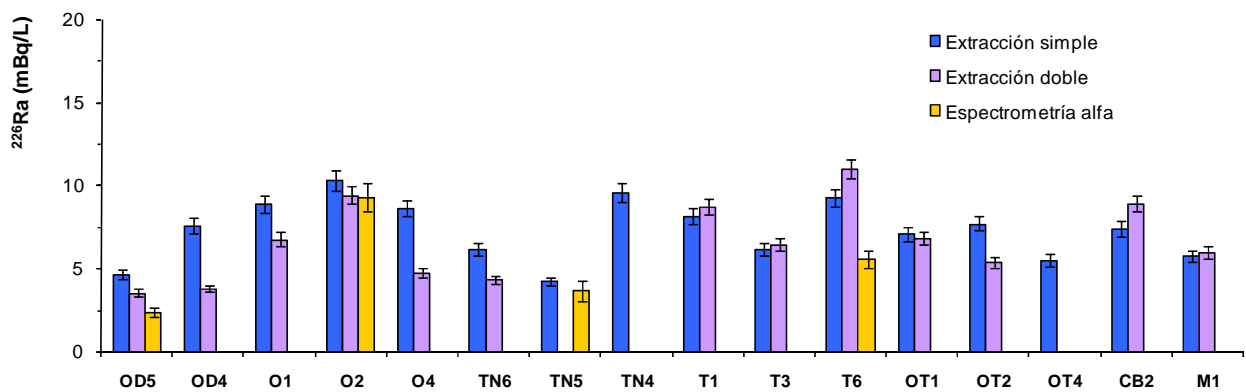


Figura 6.8.- ^{226}Ra determinado a través del método de extracción de ^{222}Rn (extracción simple y doble) y a través de espectrometría alfa. Incertidumbres asociadas de 1σ . (Mosqueda et al., 2009).

Comparación 2: Datos muestreo del 2005 y 2007

Por otro lado, se ha realizado una comparación de las concentraciones de ^{226}Ra obtenidas a través del método de extracción de ^{222}Rn (extracción simple), con las obtenidas, para las mismas muestras pero en campañas de muestreo diferentes, por espectrometría alfa. Estas campañas de muestreo se realizaron únicamente en el río Tinto, durante el invierno, la primavera y el verano del año 2005. Los valores de concentración de actividad de ^{226}Ra obtenidos por espectrometría alfa, para las muestras de estas campañas de muestreo, han

sido facilitados por Esther Borrego, utilizando el método de extracción secuencial con *TBP* (Martin y Hancock, 1992). Este estudio comparativo se muestra en la *figura 6.9*.

El objetivo de esta comparación es el de poner de manifiesto si los niveles de concentración de ^{226}Ra en el estuario, determinados normalmente mediante espectrometría alfa, pueden ser determinados mediante el método de extracción de ^{222}Rn , obteniéndose resultados igualmente exactos y precisos. No obstante, debido a que se trata de muestreos realizados en épocas diferentes, incluso en años diferentes, no se espera encontrar idénticos resultados en los niveles de ^{226}Ra . Sin embargo, estos datos se han comparado, además, con el objeto de encontrar una tendencia entre las variaciones de los niveles de concentración de ^{226}Ra que se alcanzan en las aguas del estuario en los años 2005 y 2007.

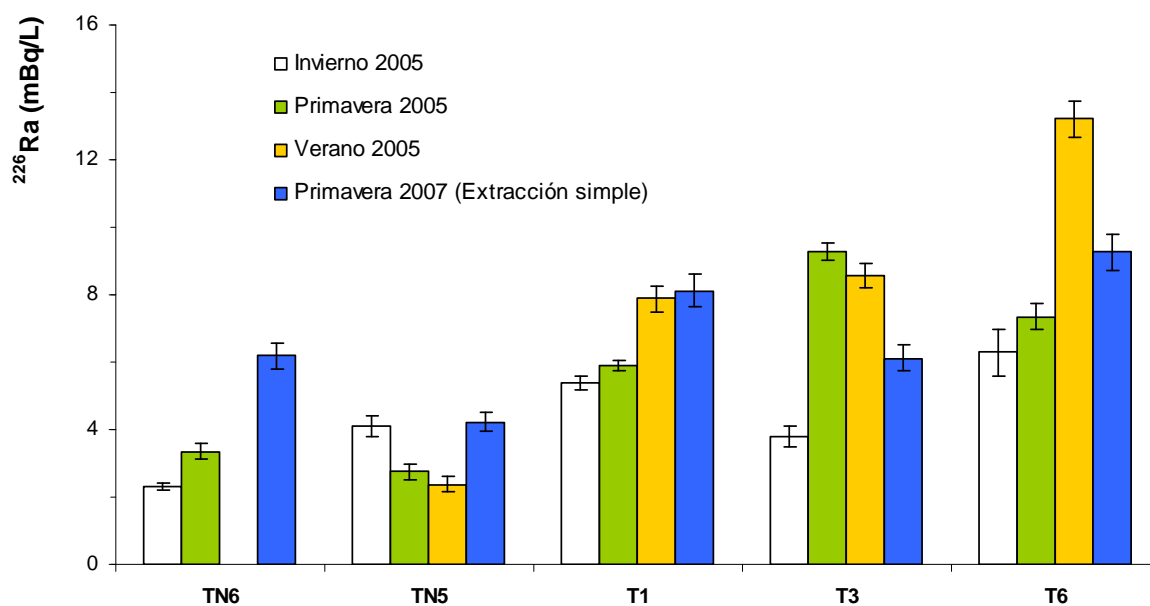


Figura 6.9.- ^{226}Ra determinado en primavera de 2007 (método de extracción simple) y ^{226}Ra determinado en invierno, primavera y verano de 2005. Datos correspondientes al río Tinto. Incertidumbres de 1σ .

Como puede verse, dentro de un mismo año (2005), la concentración de ^{226}Ra en estas aguas puede variar considerablemente en función de la estación en la que esa muestra fue tomada, debido fundamentalmente a las características hidrodinámicas de la zona (Carro et al., 2006), que junto con las características físico-químicas del agua en el momento en el que se realizó el muestreo, determinan los niveles de concentración de actividad de ^{226}Ra

disuelto en aguas (Nozaki et al., 2001). Por ejemplo, en T6, la concentración se duplica en verano, en comparación con el invierno, al igual que pasa en T3, donde incluso en primavera la concentración es mayor que en invierno. Los datos no reflejan una tendencia clara, ya que a pesar de que las muestras T6 y T1 parecen seguir la misma tendencia (dentro del año 2005 la concentración de ^{226}Ra aumenta progresivamente), la concentración de ^{226}Ra encontrada en TN5 varía totalmente al contrario (disminuyendo progresivamente).

Por otro lado, puede verse también que los valores de concentración de ^{226}Ra obtenidos para el año 2007 en estos mismos puntos, unas veces están por encima de los datos de 2005 y otras veces por debajo, pero siempre dentro del mismo orden de magnitud, lo que nos da una idea de que los resultados obtenidos mediante el método de extracción de ^{222}Rn (extracción simple) son fiables. Sin embargo, con el objeto de poder establecer una relación más concreta entre los datos obtenidos mediante espectrometría alfa (^{226}Ra determinado en 2005) y mediante el método de extracción simple desarrollado en esta memoria (^{226}Ra determinado en 2007), se ha elaborado la *figura 6.10*.

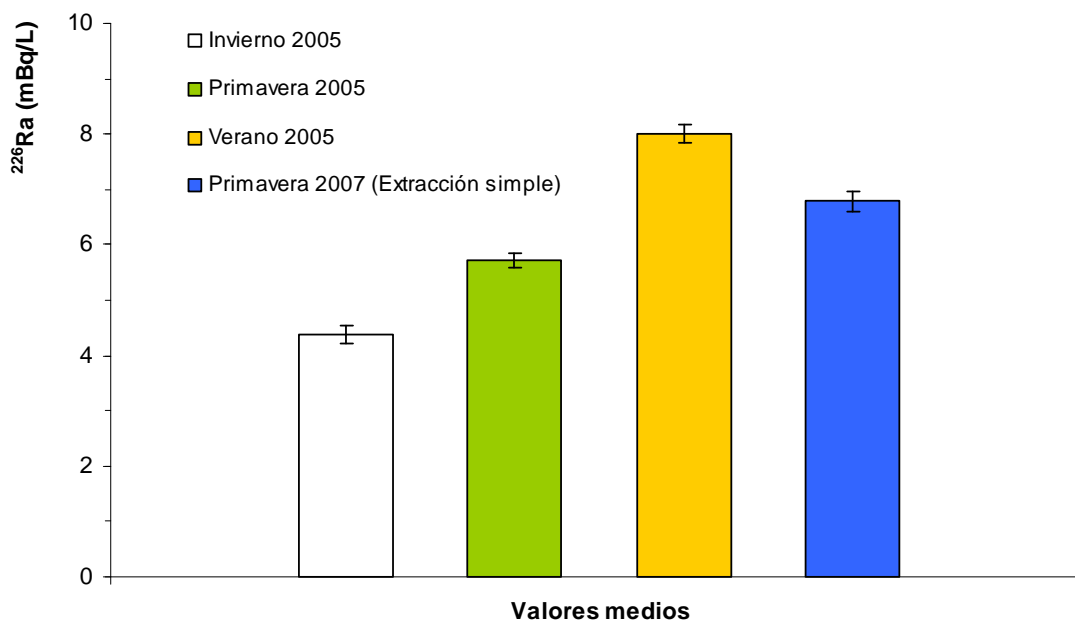


Figura 6.10.- Valores medios de ^{226}Ra , obtenidos para el río Tinto, determinados por espectrometría alfa (invierno, primavera y verano de 2005) y por el método de extracción simple (primavera de 2007). (Mosqueda et al., 2009).

En la *figura 6.10*, a partir de los valores de concentración de ^{226}Ra mostrados en la *figura 6.9*, se han calculado y representado los valores medios de concentración de este radionucleido obtenidos para cada campaña de muestreo.

La figura muestra que los datos obtenidos a través de nuestra metodología; es decir, mediante el método de extracción simple de ^{222}Rn y la posterior determinación del ^{226}Ra por LSC en modo de recuento alfa/beta, presentan el mismo orden de magnitud que los valores de ^{226}Ra obtenidos a través de espectrometría alfa, obteniéndose valores con una precisión de un 2.8 %, comparable a la obtenida por espectrometría alfa (2.7 %).

De esta manera, los resultados mostrados en las *figuras 6.9* y *6.10*, junto con los mostrados anteriormente en la *figura 6.8*, demuestran que el método de extracción de ^{222}Rn es perfectamente válido para la medida rutinaria de concentraciones de ^{226}Ra en niveles naturales próximos al fondo ambiental, obteniéndose resultados tan precisos y exactos como por espectrometría alfa (Mosqueda et al., 2009).

6.5.- EVOLUCIÓN DE LA CONCENTRACIÓN DE ^{226}Ra EN AGUAS DEL ESTUARIO DE HUELVA

A continuación, se muestra un ejemplo de aplicación de la metodología desarrollada: el estudio de la evolución de los niveles de concentración de ^{226}Ra en las aguas del estuario de Huelva.

Como ya se ha comentado al describir la zona de muestreo, las aguas de este estuario han estado sufriendo vertidos directos de fosfoyesos, residuos con una relativamente alta concentración de ^{226}Ra entre otros radionucleidos (Köster et al., 1992; Bolívar et al., 2000; Al-Masri et al., 2002; San Miguel et al., 2003; Aguado et al., 2004), hasta 1998. A partir de esa fecha, la legislación cambió y cesaron los vertidos. De esta manera, el residuo generado comenzó a ser almacenado íntegramente en balsas perfectamente impermeabilizadas, por lo que en teoría y a partir de ese año, no se habría producido ningún aporte de ^{226}Ra , procedente de la actividad de las industrias adyacentes al estuario, a las aguas del mismo.

Debido, entre otras cosas, al propio fluir de las aguas y a la fuerte influencia mareal que domina la zona (Carro et al., 2006), el estuario ha seguido un proceso de auto-limpieza o *self-cleaning* (Absi et al., 2004) mediante el cual la concentración de este radionucleido en sus aguas ha descendido progresivamente.

En este sentido, es importante conocer de qué manera ha evolucionado la concentración de ^{226}Ra en las aguas del estuario una vez que los vertidos de fosfoyesos a la ría cesaron. Para ello, se determinó, mediante la metodología descrita en este capítulo, el ^{226}Ra (muestreo de 2007) de las aguas próximas a los lugares de localización de las industrias de producción de ácido fosfórico (responsables de la generación de los residuos de fosfoyesos), próximas también a las “balsas” de fosfoyesos, y aguas abajo de estos lugares. Atendiendo a la figura 6.6, estos puntos son (O2, O4, T3, T6, OT1, OT2, OT4 y CB2).

Los datos obtenidos a través del método de extracción de ^{222}Rn (primavera del 2007), fueron comparados con los datos disponibles de otras campañas de muestreo de años anteriores (1999, 2001 y 2002). Estos datos fueron obtenidos por Absi et al. (2004), donde el ^{226}Ra fue aislado para su medida mediante un método de precipitación con sulfatos, siendo determinado posteriormente por LSC, utilizando *Optiphase Hisafe3* como centelleador líquido, en un Quantulus 1220. Los resultados aparecen reflejados en la figura 6.11.

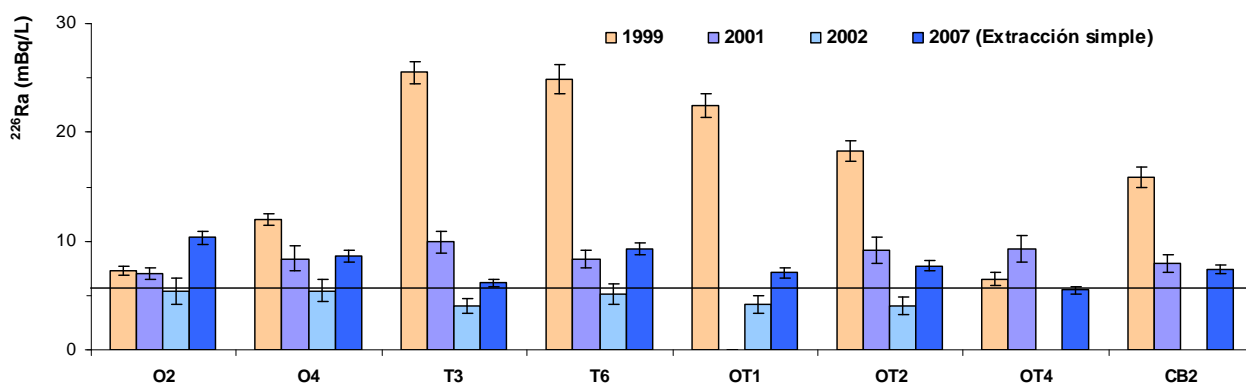


Figura 6.11.- Concentración de ^{226}Ra en aguas del estuario de Huelva (años 1999, 2001, 2002 y 2007).

Atendiendo a la figura 6.11, puede verse que, para la mayoría de las muestras analizadas, la concentración de actividad de ^{226}Ra ha disminuido progresivamente desde 1999 (primer año con la nueva política de tratamiento de residuos) (Absi et al., 2004), por lo que puede

considerarse, en primera aproximación, que el estuario está siguiendo un proceso de auto-limpieza (*self-cleaning*). También puede verse que los niveles de ^{226}Ra de algunas muestras determinadas en 2007 están por encima de los niveles de años previos. Sin embargo, este comportamiento puede ser coherente, ya que los niveles de ^{226}Ra en el estuario dependen fuertemente del periodo del año, como se muestra en las *figuras* 6.9 y 6.10, e incluso de las mareas (Carro et al., 2006). Por otra parte, también es posible que esté ocurriendo un fenómeno de lixiviación en las balsas de fosfoyesos, tanto en las antiguas balsas (que no poseen ningún método de aislamiento entre éstas y el río Tinto), como en las actuales, donde es posible que existan filtraciones a pesar de encontrarse aisladas del río mediante un circuito de agua dulce que las rodea, lo que podría también explicar que los valores de concentración de actividad de ^{226}Ra de algunas muestras determinadas en 2007 estén por encima de los niveles de años previos.

Por otro lado, sería interesante poder comparar estos valores con un valor de fondo representativo de la zona. Sin embargo, debido a que no es posible disponer de valores de agua no afectados por los vertidos de las industrias ubicadas en la zona del estuario (habría que remontarse antes del inicio de la actividad de producción del ácido fosfórico, años 60), lo que se ha hecho en este caso ha sido aproximar un valor de fondo de ^{226}Ra , tomando como referencia los datos de concentración de este radionucleido aguas arriba de la zona más influenciada por la actividad de las industrias de fertilizantes. Por ello, se han escogido los puntos *OD4*, *OD5*, *TN5* y *TN6*, por tratarse de los puntos de muestreo más alejados de la zona de influencia de las industrias de producción de fertilizantes (*ver figura* 6.6), y se ha calculado la media aritmética junto con su incertidumbre (desviación estándar) (*Tabla* 6.5).

<i>Muestra</i>	^{226}Ra (mBq/L)	<i>Incertidumbre</i>	<i>Media (Fondo) mBq/L</i>	<i>Desviación estándar</i>
OD4	7,5	0,5		
OD5	4,6	0,3		
TN5	4,2	0,3	5.6	1.5
TN6	6,2	0,4		

Tabla 6.5.- Muestras elegidas en el cálculo del fondo ambiental para ^{226}Ra en el estuario de Huelva, y fondo ambiental calculado.

Este valor, a pesar de que las características físico-químicas (pH, caudal, conductividad, etc...) de las aguas en esa zona son diferentes, y de que la concentración de ^{226}Ra disuelto en agua depende de dichas características (Nozaki et al., 2001), se ha tomado como una primera aproximación del fondo ambiental para todo el estuario. Este fondo aparece representado a modo de línea horizontal en la *figura 6.11*. Atendiendo a la citada *figura*, puede observarse que los datos de actividad del año 2007, e incluso también ciertos datos de concentración de actividad de ^{226}Ra obtenidos para el año 2001 y 2002, están muy próximos al valor de 5.6 ± 1.5 mBq/L, tomado como fondo, por lo que puede afirmarse que las aguas del estuario de Huelva, en lo que se refiere al ^{226}Ra , están alcanzando niveles de fondo natural.

CAPÍTULO VII

DETERMINACIÓN DE ^{226}Ra POR LSC MEDIANTE SEPARACIÓN SELECTIVA POR SULFATOS

7.1.- INTRODUCCIÓN

El presente capítulo aborda la determinación del ^{226}Ra , por centelleo líquido, mediante el empleo de un método de precipitación con sulfatos para su aislamiento. Anteriormente, tanto en el capítulo II de una manera más extensa, como en capítulo VI (sobre la determinación de este mismo radionucleido, aunque por otro método diferente) de una manera más somera, se argumentaba la necesidad de disponer, o poner a punto, técnicas radiométricas de determinación de ^{226}Ra más precisas y exactas, debido al importante papel que juega éste como radiotrazador de múltiples procesos que ocurren en el Medio Ambiente (Moore, 1992; Aguado et al., 1998; Condomines et al., 1999; Chalupnik et al., 2001; Scott y Moran, 2001; Villa et al., 2005; García-Solsona et al., 2008).

En este sentido, y siguiendo la línea del capítulo anterior, el objetivo principal de éste, es el de poner a punto una metodología de medida de ^{226}Ra en sedimentos, basada en su

determinación por LSC (separación alfa/beta) empleando, en este caso, un método de precipitación con sulfatos. Así, en primer lugar se describirá el citado método, haciendo especial hincapié en la necesidad de evaluar correctamente el rendimiento químico del proceso. A continuación, y debido a que el ^{226}Ra va a ser determinado aprovechando las ventajas de la separación alfa/beta, también se incluirá el proceso de optimización de la misma. Por último, la metodología descrita será evaluada de una manera global, a través de su comparación con la espectrometría gamma; evaluándose, también, el proceso de obtención del rendimiento químico con el objeto de buscar el procedimiento idóneo para calcularlo.

En este capítulo no se ha incluido un apartado dedicado a describir las principales técnicas radiométricas que habitualmente se emplean en la determinación del ^{226}Ra , por encontrarse ya redactado en el capítulo anterior. Directamente se presentará la metodología basada en el método de precipitación con sulfatos, que se ha optimizado para la determinación de ^{226}Ra .

7.2.- METODOLOGÍA EMPLEADA EN LA DETERMINACIÓN DEL ^{226}Ra

Como hemos comentado en esta memoria, la determinación de ^{226}Ra se ha realizado a través de dos procedimientos diferentes: mediante un método de extracción y medida de ^{222}Rn , y a través de la precipitación de radio con sulfatos y su posterior medida por LSC. El primero de ellos fue descrito en el capítulo anterior, donde se aplicó con éxito a muestras de agua del estuario de Huelva. Mientras que el segundo, basado en la precipitación con sulfatos, será objeto de descripción, estudio y optimización en este capítulo, donde será aplicado a la determinación de ^{226}Ra en muestras de sedimentos procedentes del mismo estuario.

El método de precipitación selectiva con sulfatos es un método altamente contrastado para la determinación de ^{226}Ra y ^{210}Pb (Lebecka et al, 1993; Kim et al., 2001; Villa et al., 2003b; Villa et al., 2005). En este trabajo se ha utilizado en la determinación de ^{210}Pb , como se describe en el capítulo V, y va a ser empleado también aquí, en la determinación de ^{226}Ra .

Sin embargo, al igual que para el caso del ^{210}Pb , el procedimiento gravimétrico empleado en el cálculo del rendimiento químico debe ser revisado con atención.

En la determinación de ^{210}Pb , utilizando plomo estable como portador, se demostró que era necesario introducir una corrección a la hora de calcular el rendimiento químico de manera gravimétrica. En este sentido, en la determinación de la concentración de ^{226}Ra es posible que se encuentren también inexactitudes derivadas del cálculo del rendimiento químico siguiendo este procedimiento, ya que el portador empleado, en este caso, es bario, que aún teniendo un comportamiento químico similar al radio, se trata de un elemento químico diferente. De esta manera, uno de los objetivos centrales del presente trabajo será la evaluación del rendimiento químico del procedimiento gravimétrico, mediante su comparación con el obtenido a través de otro portador o trazador, como el ^{133}Ba , o por otras técnicas, como la espectrometría de masas (*ICP-MS*).

7.2.1.- MÉTODO RADIOQUÍMICO DE PRECIPITACIÓN SELECTIVA CON SULFATOS

El procedimiento optimizado en esta memoria está basado en lo publicado en otros trabajos (Lebecka et al, 1993; Kim et al., 2001; Villa et al, 2003b; Villa et al., 2005). Como se ha introducido anteriormente, el método de precipitación selectiva con sulfatos, se empleó también en la determinación de ^{210}Pb (capítulo V) por tratarse de un método secuencial de determinación de ^{226}Ra primero y ^{210}Pb después. Por lo tanto, y para no entrar en repeticiones, en este apartado tan sólo se van a subrayar los aspectos más importantes de dicho procedimiento en lo que se refiere a la determinación de ^{226}Ra (*figura 7.1*). Para una mayor información acerca de los pasos del método, puede consultarse el apartado 5.4.1 del capítulo V. Los aspectos más relevantes del mismo se plasman a continuación:

Tras un proceso de 12 horas de calcinación a $550\text{ }^{\circ}\text{C}$, se añaden a la muestra (normalmente 5 g.) los portadores de plomo ($\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$) y bario (BaCl_2); exactamente 30 mg de Pb^{2+} y 25 mg de Ba^{2+} . En el ataque ácido se ha seguido el Método EPA 3050B (EPA, 1996), con el que se consigue que todos los iones se encuentren en disolución. Posteriormente se utiliza ácido

sulfúrico, gracias al cual se forman sulfatos de plomo y bario, que al precipitar arrastrarán consigo al ^{210}Pb y ^{226}Ra presentes en la muestra.

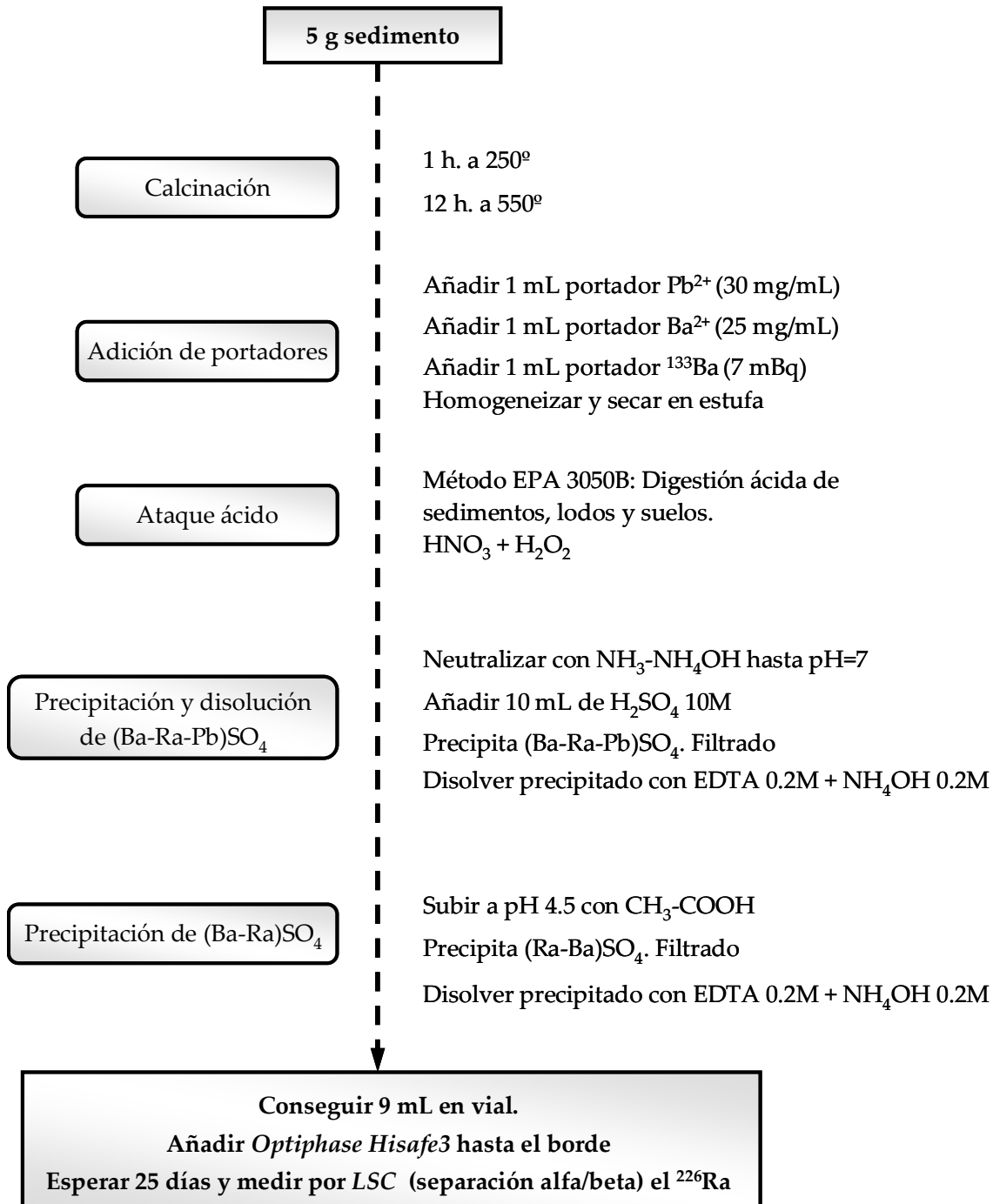


Figura 7.1.- Método radioquímico de precipitación selectiva con sulfatos. Sólo se incluyen los pasos hasta la determinación de ^{226}Ra .

A continuación, el precipitado de $(\text{Ba-Ra-Pb})\text{SO}_4$ se disuelve en *EDTA* a pH básico (en medio amónico). Con el objeto de separar el ^{226}Ra del ^{210}Pb , se provoca la precipitación selectiva del primero disminuyendo el pH de la disolución hasta 4.5. De esta manera únicamente precipitará el $\text{Ba}(\text{Ra})\text{SO}_4$ dejando el plomo en disolución. El pH = 4.5 se consigue añadiendo algunas gotas de ácido acético glacial (CH_3COOH). El precipitado de $\text{Ba}(\text{Ra})\text{SO}_4$ se recoge filtrando con Millipore de 0.45 micras de tamaño de poro.

Posteriormente, para redissolver el $\text{Ba}(\text{Ra})\text{SO}_4$ se utilizan, 2 mL de *EDTA* 0.2 M y 9 mL de NH_4OH 0.2 M. Finalmente, se evapora la disolución hasta alcanzar 9 mL, se trasvasa a un vial de vidrio y se añade cóctel centelleador *Optiphase Hisafe3* hasta el borde mismo del vial. De esta manera se evita que el descendiente gaseoso del ^{226}Ra , el ^{222}Rn , quede en el hueco de aire existente entre el líquido centelleador y el tapón del vial, no alcanzándose de manera completa el equilibrio secular $^{226}\text{Ra} - ^{222}\text{Rn}$ por las pérdidas de este último.

Una vez transcurridos 25 días desde la preparación de las muestras (tiempo necesario que debe transcurrir para que se alcance el equilibrio secular $^{226}\text{Ra} - ^{222}\text{Rn} - ^{218}\text{Po} - ^{214}\text{Pb} - ^{214}\text{Bi} - ^{214}\text{Po}$), éstas son medidas en el detector Tri-Carb por centelleo líquido mediante separación alfa/beta. Por ello, y antes de abordar las diferentes evaluaciones de la metodología desarrollada (entre ellas la evaluación del procedimiento radioquímico), se va a detallar el proceso seguido en la optimización o calibración de la separación alfa/beta, necesario para un recuento óptimo del ^{226}Ra en sedimentos mediante el método de precipitación por sulfatos.

7.2.2.- CALIBRACIÓN DEL DETECTOR. SEPARACIÓN ALFA/BETA

Como ya se ha visto al describir el método de precipitación con sulfatos, al final del proceso y después de haber esperado 25 días, en el interior del vial de centelleo líquido, además del ^{226}Ra , debido a sus cortos periodos de semidesintegración (*figura 6.1* y *tabla 6.1*, en capítulo VI) se encontrarán, también, en equilibrio secular con éste, el ^{222}Rn ($T_{1/2} = 3.82$ d), el ^{218}Po ($T_{1/2} = 3.11$ m.), el ^{214}Pb ($T_{1/2} = 26.8$ m.), el ^{214}Bi ($T_{1/2} = 19.9$ m.) y el ^{214}Po ($T_{1/2} = 1.6 \cdot 10^{-4}$ s.). Al tratarse de emisores alfas y betas (*tabla 6.1*), la única manera de determinar el ^{226}Ra por LSC es realizando una correcta separación alfa/beta (utilizando para ello el

sistema *PSD* del que está provisto el detector Tri-Carb). De esta manera, calculando en primer lugar la eficiencia de recuento alfa ($^{226}\text{Ra} + ^{222}\text{Rn} + ^{218}\text{Po} + ^{214}\text{Po}$) podrá, posteriormente, calcularse la concentración de actividad de ^{226}Ra presente en cualquier muestra.

Para calcular dicha eficiencia, primero debe optimizarse la separación alfa/beta. Tanto el mecanismo de este proceso como sus ventajas ya fueron descritos en capítulos anteriores (capítulo III en su apartado 3.3.3 y capítulo VI, apartado 6.3.2). En esta ocasión, la optimización de este proceso de separación se ha realizado de forma análoga al realizado en el capítulo VI; es decir, utilizando *standards* de ^{226}Ra en equilibrio secular con sus descendientes, ya que se ha demostrado que dichos *standards* pueden usarse en la calibración de la separación alfa/beta (Spaulding y Noakes, 1993; Pates y Mullinger, 2007).

De esta manera, se prepararon tres *standards* de ^{226}Ra y una muestra de fondo. Para ello se siguió la geometría de recuento descrita en párrafos anteriores; es decir, se añadieron a cada vial de vidrio 2 mL de *EDTA* 0.2 M y 9 mL de NH_4OH 0.2 M, y fueron trazados con aproximadamente 18 mBq de ^{226}Ra y 7 mBq de ^{133}Ba (que como veremos, será necesario para la posterior evaluación del rendimiento químico). Posteriormente se procedió a evaporar ligeramente hasta conseguir 9 mL en cada vial. Finalmente se añadió cóctel de centelleo *Optiphase Hisafe3* hasta el borde mismo del vial. En la elaboración del fondo, el procedimiento seguido fue exactamente el mismo, solo que sin la adicción de ningún tipo de trazador (ni ^{226}Ra ni ^{133}Ba).

Para trazar con ^{226}Ra se utilizó una disolución patrón comercial fabricada por el *CIEMAT*, de concentración de actividad de 35.84 Bq/g, con una incertidumbre del 0.70 % y fecha de referencia 5 de noviembre de 2004, diluyendo en HNO_3 1M para obtener una nueva disolución con una concentración de actividad de 250.77 ± 1.75 mBq/g. El patrón de ^{133}Ba también fue elaborado por el *CIEMAT*, con una concentración de actividad de 6.92 Bq/g (incertidumbre del 0.72 %) y fecha de referencia 22 de noviembre de 2005.

Tras la preparación de estos *standards*, y después de esperar 25 días, cada uno de ellos, junto con el fondo de muestra, se midieron en el Tri-Carb variando el *PDD* (*time-based Pulse Decay Discriminator*) con el objeto de encontrar el valor mediante el cual se consiga una

correcta separación alfa/beta; es decir, aquella que por un lado almacene en el multicanal alfa ($MCA\alpha$) únicamente las cuentas procedentes del $^{226}\text{Ra} + ^{222}\text{Rn} + ^{218}\text{Po} + ^{214}\text{Po}$, y en el multicanal beta ($MCA\beta$) las cuentas procedentes de los emisores beta ($^{214}\text{Pb} + ^{214}\text{Bi}$). No obstante, es necesario visualizar los espectros obtenidos al medir dichos *standards* por LSC, ya que se debe definir la ventana de recuento alfa, que como veremos más adelante (y como se ya se vio en el capítulo anterior), será necesaria en la correcta calibración de la separación alfa/beta.

En la *figura 7.2* se muestra el espectro alfa generado por un *standard* de ^{226}Ra preparado previamente. La ventana o región de interés alfa (*ROI*) seleccionada, que debe abarcar la totalidad del espectro alfa (Pates y Mulliger, 2007) se ha definido, como se muestra en la figura, dentro del intervalo 55 – 320 keV.

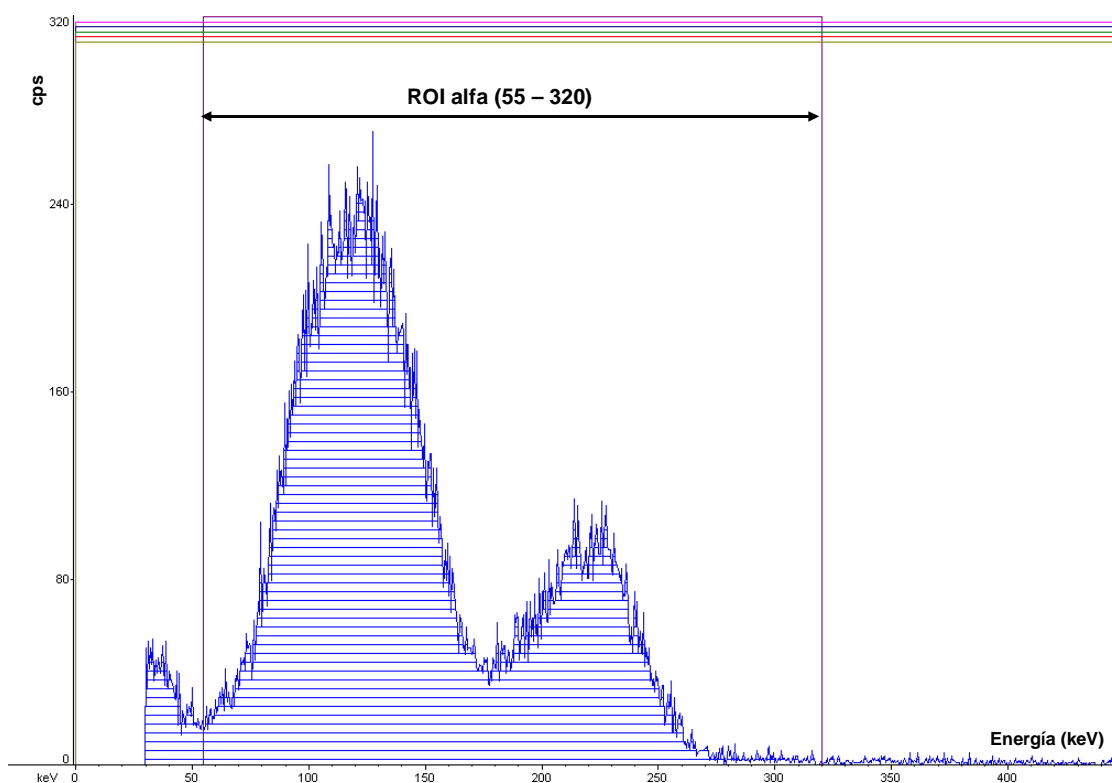


Figura 7.2.- Espectro alfa generado por un *standard* de ^{226}Ra . Región de interés (*ROI*) o ventana alfa seleccionada para la determinación de ^{226}Ra por LSC mediante el método de precipitación con sulfatos.

Una vez elegida la ventana alfa, los *standards* y el fondo fueron medidos variando el PDD desde el valor de 60 a 190, con un tiempo de recuento de 120 minutos por vial. Y al igual

que en la determinación de ^{226}Ra por el método de extracción de ^{222}Rn , para cada *PDD* seleccionado, se calculó el porcentaje de cuentas netas registradas en la región de interés alfa (*ROI* α) en función del total de cuentas registradas; es decir, en función de las cuentas por minuto (cpm) netas registradas en todo el espectro, tanto en el *MCA* α como en el *MCA* β . Este parámetro fue denominado % α (ecuación 6.1, en capítulo VI). Además, de manera análoga se definió otro parámetro, % β , donde en el numerador, en lugar de las cuentas netas registradas en el *MCA* α en la región de interés (*ROI*), se utilizaron las cuentas netas registradas en el *MCA* β en la misma *ROI* (ecuación 7.1). Ambos parámetros, % α y % β , se utilizarán en el proceso de obtención del *PDD* óptimo.

$$\% \beta = \frac{\text{cpmNetas}(\text{ROI}\beta)}{\text{cpmNetasTotales}(\text{MCA}\alpha + \text{MCA}\beta)} \quad (7.1)$$

En la *figura 7.3* se han representado, el % α , el % β , el fondo determinado para la ventana alfa (*ROI* α), y la eficiencia de recuento para el ^{226}Ra , todos ellos obtenidos en función del *PDD* seleccionado.

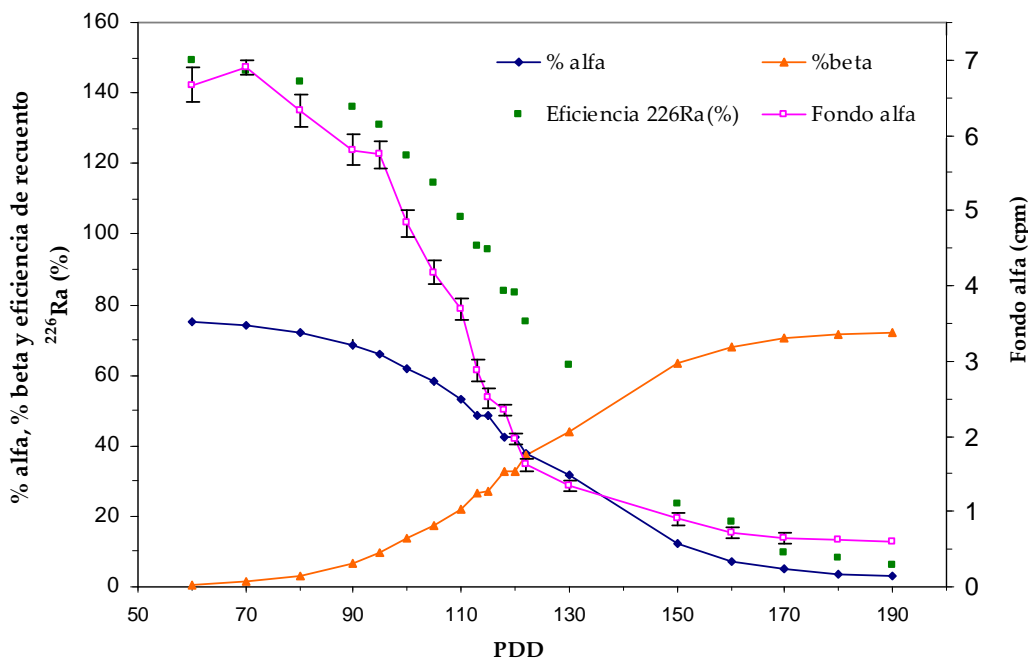


Figura 7.3.- Fondo alfa, % α , % β y eficiencia de recuento para el ^{226}Ra (%) en función del *PDD*.

La eficiencia de recuento para el ^{226}Ra se calculó a partir de la eficiencia de recuento alfa ($^{226}\text{Ra} + ^{222}\text{Rn} + ^{218}\text{Po} + ^{214}\text{Po}$, todos ellos en equilibrio secular) siguiendo la siguiente expresión:

$$\varepsilon = \frac{R_{std}(ROI\alpha) / 4}{A_{226Ra}} \cdot 100 \quad (7.2)$$

Donde, $R_{std}(ROI\alpha)$ es la tasa de recuento alfa (cps) del *standard* de ^{226}Ra en la ROI (Tasa de recuento de los cuatro emisores alfa en equilibrio secular, de ahí que sea necesario dividir por cuatro).

A_{226Ra} es la concentración de ^{226}Ra añadida (~2 Bq)

El *PDD* óptimo; es decir, aquel que separa correctamente los eventos alfa de los beta, puede elegirse siguiendo varios criterios. Como ya vimos en el capítulo anterior, uno de los criterios más utilizados es aquel que busca un *plateau* para el % α , es decir, un rango de *PDD* donde este parámetro permanece constante (al igual que la eficiencia de recuento). Sin embargo, podemos observar en la *figura 7.3* que para esta geometría y centelleador no existe tal *plateau*, por lo que se ha empleado un criterio diferente. Así, se ha buscado un compromiso con el que obtener una eficiencia de recuento alfa suficientemente elevada (disminuyendo la interferencia alfa), junto con un fondo alfa lo más bajo posible (disminuyendo la interferencia beta). En este sentido, se han utilizado los parámetros % α y % β como referencia, de manera que el lugar donde coinciden ambos parámetros, corresponde también al punto de menor fondo alfa para una máxima eficiencia. Así pues, el *PDD* elegido es 120, que será el utilizado para llevar a cabo todas las determinaciones de ^{226}Ra por el método de precipitación con sulfatos.

De esta manera, la eficiencia de recuento para el ^{226}Ra , ε (*ecuación 7.2*) y el fondo alfa conseguidos con el *PDD* 120 son, 83.5 ± 0.6 y 1.97 ± 0.13 cpm respectivamente.

Cálculo de la actividad de ^{226}Ra en muestras ambientales

Conociendo la eficiencia de recuento (ε), la actividad específica de ^{226}Ra (A) de una muestra ambiental, en Bq/kg, puede calcularse a partir de la siguiente expresión:

$$A = \frac{(R_s - R_b) / 4}{\varepsilon \cdot m \cdot Rq \cdot 60} \quad (7.3)$$

Donde, R_s es la tasa de recuento de la muestra problema (cpm)

R_b es la tasa de recuento del fondo del detector (1.97 ± 0.13 cpm)

m es la masa inicial de la muestra (kg).

Rq es el rendimiento químico del procedimiento.

ε es la eficiencia de recuento alfa (83.5 ± 0.6).

Siendo, tanto R_s como R_b determinados en función de la ventana de medida alfa ó ROI alfa (55 – 320, figura 7.2), donde las cuentas proceden del ^{226}Ra y sus descendientes emisores alfa en equilibrio secular (^{226}Ra , ^{222}Rn , ^{218}Po y ^{214}Po), de ahí que tengan que dividirse por cuatro.

7.3.- EVALUACIÓN DE LA METODOLOGÍA DESARROLLADA PARA LA DETERMINACIÓN DE ^{226}Ra

Una vez puesto a punto el método de precipitación de sulfatos para la determinación de ^{226}Ra por LSC, y calibrado el procedimiento de separación alfa/beta (PSD) del detector de centelleo líquido TriCarb 3170 para tal fin, se procedió a la evaluación de la metodología puesta a punto, empleando, en este caso, muestras de sedimentos.

En primer lugar se evaluó el proceso de obtención del rendimiento químico del método de precipitación con sulfatos, que en un principio se obtiene por gravimetría. Esta evaluación se ha realizado mediante la comparación de los rendimientos químicos obtenidos a través de este procedimiento, con el obtenido por otras vías, en este caso mediante la determinación, por espectrometría de masas (ICP-MS), del bario estable añadido; y mediante la determinación por LSC del ^{133}Ba , previamente añadido también. Estos estudios demostrarán si el proceso gravimétrico de obtención del rendimiento químico es adecuado, o si por el contrario es necesario evaluarlo a través de una de las otras dos vías alternativas.

Por otro lado, y debido a que el método de determinación de ^{226}Ra puesto a punto es un método secuencial, donde, además del propio ^{226}Ra también se determina posteriormente el ^{210}Pb , se ha empleado la espectrometría de masas para verificar si esta separación es total, evaluando en las muestras de radio la presencia de plomo estable, y por tanto, de ^{210}Pb en la medida de ^{226}Ra ; aspecto importante, pues las emisiones beta del ^{210}Pb influyen en el cálculo del rendimiento químico si éste se realiza a través de la determinación de ^{133}Ba , como se verá posteriormente.

Por último, con el objeto de verificar que la determinación de concentraciones de actividad de ^{226}Ra mediante LSC, a través del método de precipitación con sulfatos, es una técnica apta, viable, exacta y competitiva, se ha realizado una evaluación global de esta metodología puesta a punto, mediante la comparación de los resultados de ^{226}Ra obtenidos por la misma, con los obtenidos por otras técnicas radiométricas contrastadas, como la espectrometría gamma.

Las muestras empleadas en todos estos estudios, comparaciones o evaluaciones, proceden de dos muestreos realizados en 1999 y 2005 en el estuario de Huelva. Estas muestras (sedimentos del lecho del estuario) ya fueron empleadas en el capítulo V en la determinación de ^{210}Pb a través del método de precipitación con sulfatos. Para una mayor información acerca de las características de las mismas y de la zona de muestreo, puede consultarse el apartado 5.5.1 del citado capítulo.

7.3.1.- EVALUACIÓN DEL RENDIMIENTO QUÍMICO

En la bibliografía consultada, se encuentra que el cálculo del rendimiento químico del proceso de determinación de ^{226}Ra , mediante el método de precipitación con sulfatos, suele realizarse por gravimetría; es decir, mediante la pesada del precipitado de sulfato de bario, estableciendo posteriormente una relación con la cantidad de portador de bario previamente añadida. Sin embargo, al calcular el rendimiento químico del proceso de esta manera, puede ocurrir que, por ejemplo, no todo lo que precipite sean sulfatos de bario (sobrestimándose el rendimiento químico), o que la posterior redisolución de los mismos, con EDTA en medio amónico, no sea completa (subestimándose en este caso).

Además, un aspecto importante a tener en cuenta es que el bario, a pesar de presentar un comportamiento químico muy parecido al del radio, es un elemento diferente a éste, por lo que asumir que todo el radio presente en la muestra (incluido el ^{226}Ra) va a precipitar al hacerlo el sulfato de bario, puede no ser del todo acertado.

En este trabajo, el procedimiento gravimétrico de obtención del rendimiento químico va a ser evaluado, mediante su comparación con el obtenido través de la determinación por LSC del ^{133}Ba previamente añadido, y mediante la determinación de bario estable por espectrometría de masas (*ICP-MS*). Como puede verse, de una u otra manera, las dos alternativas propuestas involucran la utilización de bario (^{133}Ba ó Ba estable) y su posterior determinación por diferentes técnicas (*LSC* ó *ICP-MS*). De esta manera sólo se podrá evaluar si el procedimiento gravimétrico de obtención del rendimiento químico es o no adecuado, pero no podrá evaluarse la idoneidad del bario como portador en la obtención del rendimiento químico del proceso. No obstante, mediante la comparación de los resultados de concentración de ^{226}Ra obtenidos a través de nuestra técnica, con los obtenidos por espectrometría gamma, de una manera indirecta sí podrá evaluarse este aspecto, comprobándose, por tanto, si el bario es apto, o no, como portador en el cálculo del rendimiento de recuperación de ^{226}Ra .

7.3.1.1.- Rendimiento químico obtenido por espectrometría de masas (*ICP-MS*)

La técnica de la espectrometría de masas ya ha sido empleada, en esta memoria, para evaluar el procedimiento gravimétrico de obtención del rendimiento químico en la determinación de ^{210}Pb (capítulo V), donde se empleó también el método de precipitación con sulfatos. En este sentido, y debido a los buenos resultados obtenidos, esta técnica también se ha empleado en la evaluación del rendimiento químico obtenido para las muestras de ^{226}Ra , cuando éste se determina mediante la pesada de la masa de bario estable recuperado (método gravimétrico). Mediante esta técnica, sabiendo la cantidad de bario estable previamente añadido, puede calcularse el rendimiento químico. Para ello, y de manera análoga a lo realizado en la determinación de ^{210}Pb , se ha introducido una pequeña modificación en el procedimiento radioquímico: a la hora de redissolver el precipitado de $\text{Ba}(\text{Ra})\text{SO}_4$, después de añadir los 2 mL de *EDTA* 0.2 M, los 9 mL de NH_4OH 0.2M y una vez redissuelto el citado precipitado y retirado el filtro, se diluye con agua MilliQ hasta

aproximadamente 20 ml, a fin de diluir la muestra y poder tomar una alícuota de 100 μL , que posteriormente será llevada a 20 mL con agua destilada para la determinación, por espectrometría de masas, del bario estable presente en la muestra.

Las medidas de bario por ICP-MS, al igual que las de plomo (capítulo V), fueron realizadas por el Dr. José Luis Más Balbuena, utilizando un ICP-MS modelo Agilent 7500c, ubicado en las dependencias del CITIUS (Centro de Investigación, Tecnología e Innovación de la Universidad de Sevilla) y siguiendo el protocolo *U.S.E.P.A Method 200.8* (U.S.E.P.A., 1994).

En la evaluación del rendimiento químico a través del obtenido por ICP-MS, se emplearon 13 muestras de sedimentos del estuario de los ríos Tinto y el Odiel, recogidas en el año 1999. A dichas muestras se les aplicó el método de precipitación con sulfatos para determinar la actividad de ^{226}Ra , determinándose el rendimiento químico del proceso gravimétricamente, y mediante la determinación del bario estable por espectrometría de masas. Dichos rendimientos aparecen reflejados en la *tabla 7.1*.

<i>Muestra</i>	<i>Rq gravimétrico (%)</i>	<i>Rq por ICP-MS (%)</i>
T2-99	62 \pm 1	52 \pm 2
T3-99a	12.8 \pm 0.3	5.7 \pm 0.1
T3-99b	63 \pm 1	51 \pm 1
T4-99	59 \pm 1	53 \pm 1
T5-99a	16.2 \pm 0.4	6.0 \pm 0.2
T5-99b	67 \pm 1	53 \pm 1
T6-99	5.4 \pm 0.1	13.7 \pm 0.5
O2-99	2.2 \pm 0.1	8.1 \pm 0.1
O3-99	3.4 \pm 0.1	10.4 \pm 0.3
O5-99	16.4 \pm 0.4	19.5 \pm 0.3
O6-99	60 \pm 1	58 \pm 1
O7-99	44 \pm 1	23 \pm 1
OT1-99	39 \pm 1	44 \pm 1

Tabla 7.1.- Muestras empleadas en la comparación. Rendimiento químico obtenido por vía gravimétrica y mediante ICP-MS.

Los datos reflejados en la *tabla 7.1* se han representado gráficamente para una mejor comparación de los resultados. En este sentido, se han representado los valores de rendimiento químico obtenido por ICP-MS frente a los obtenidos por gravimetría (*figura 7.4*) y se han ajustado a una recta que pasa por el origen. De esta manera, puede observarse que el rendimiento químico obtenido siguiendo ambos procedimientos no coincide, encontrándose una gran dispersión en los resultados (se obtiene un coeficiente de correlación relativamente bajo, $R^2 = 0.8854$). Además, la pendiente de la recta no es igual a uno, sino menor, lo que indica que, en promedio, el rendimiento químico gravimétrico está sobreestimado.

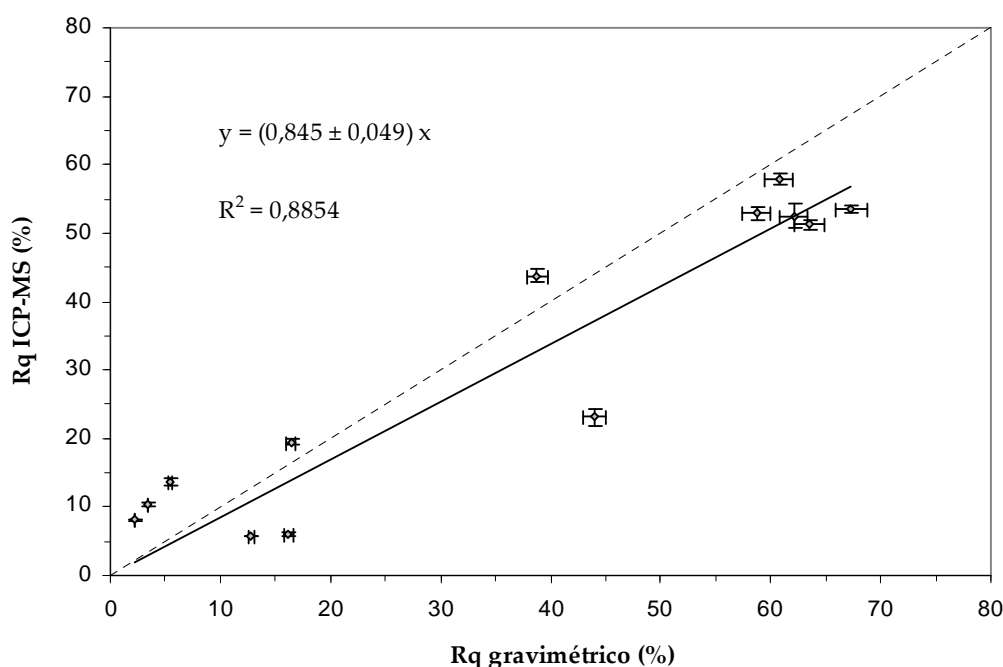


Figura 7.4.- Rendimiento químico (%) obtenido a través de la determinación del bario estable por ICP-MS, frente al rendimiento químico (%) obtenido por gravimetría.

Partiendo de la base de que la determinación de bario por espectrometría de masas es un procedimiento exacto y preciso (Mas et al., 2006b; Minnich et al., 2008), los resultados obtenidos sugieren que la determinación del rendimiento químico a través de la pesada del precipitado final de bario no es el procedimiento idóneo con el que obtener el Rq. Las causas que pueden estar provocando esta situación son múltiples. Para ciertas matrices, con la precipitación del sulfato de bario pueden precipitar, además, otros compuestos, con la consiguiente sobreestimación del rendimiento químico. Por otro lado, existe el riesgo de

que la posterior redisolución del precipitado sea incompleta, lo que provocará que, cuando se calcule el Rq por gravimetría, éste sea menor.

Con el objeto de confirmar la conclusión de que el procedimiento gravimétrico, en este caso, no es una técnica suficientemente precisa y rigurosa para el cálculo del rendimiento químico del proceso, a continuación, se procederá también a su evaluación mediante su comparación con el rendimiento químico obtenido por otra vía: la determinación de ^{133}Ba por LSC.

7.3.1.2.- Rendimiento químico obtenido mediante la determinación de ^{133}Ba por LSC

En este caso, se va a utilizar ^{133}Ba como trazador interno para la determinación del rendimiento químico del ^{226}Ra . Recordemos que el uso de patrón interno para cualquier tipo de determinación es el procedimiento de evaluación ideal para establecer una recuperación. En este sentido, las muestras fueron trazadas, además de con bario estable, con ^{133}Ba (~ 7 mBq). El ^{133}Ba es un radionucleido que además de ser un emisor gamma, también se desintegra por conversión interna; en definitiva, emitiendo electrones que serán clasificados por el sistema PSD de separación alfa/beta, como partículas beta, almacenándose, por tanto, en el $\text{MCA}\beta$, concretamente en la zona de bajas energías del espectro beta (*figura 7.5*) (Villa, et al., 2005). Actuará, por tanto, como trazador interno, y debido a que sus cuentas se registran en el espectro beta, no interferirá en el recuento del ^{226}Ra , ya que las cuentas de este último se registran en el espectro alfa.

De esta manera, el rendimiento de recuperación de ^{226}Ra de una muestra puede calcularse a partir de la cantidad de ^{133}Ba medido por LSC tras el proceso radioquímico. En este sentido, también es necesario el empleo de un *standard* de ^{133}Ba ; es decir, de una muestra con la siguiente composición y geometría: vial de vidrio + 2 mL de EDTA 0.2 M y 9 mL de NH_4OH 0.2 M. + 7 mBq de ^{133}Ba (misma actividad de ^{133}Ba con las que son trazadas las muestras reales), evaporándose ligeramente hasta conseguir 9 mL en el vial. Finalmente se añade cóctel de centelleo *Optiphase Hisafe3* hasta el borde.

Previamente, debe definirse lo que denominaremos ventana de recuento para el ^{133}Ba . Entendiéndose ésta como la región del espectro beta donde se registran las cuentas

generadas por las desintegraciones de este radionucleido. Esta ventana se ha definido a partir de la visualización del espectro beta generado por un *standard* de ^{133}Ba , y una muestra de fondo.

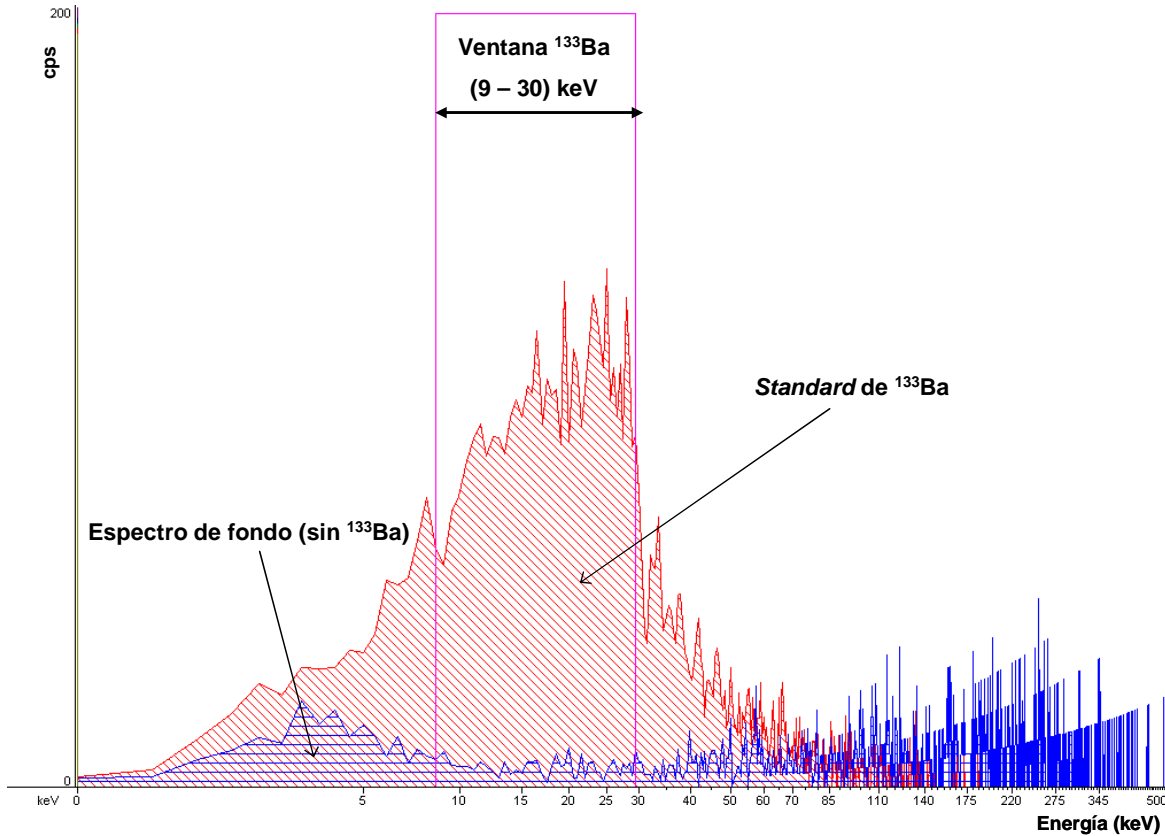


Figura 7.5.- Espectros beta (originados en el MCA β) de muestra de fondo sin ^{133}Ba (azul) y de fondo con ^{133}Ba (rojo). Ventana de ^{133}Ba , empleada para el cálculo del Rq del proceso. Eje X en escala logarítmica.

En la *figura 7.5* se representa la ventana de ^{133}Ba definida para el cálculo del rendimiento químico del procedimiento. Se ha tomado el intervalo 9 – 30 keV, ya que al solapar los espectros beta generados por el fondo y el *standard* de ^{133}Ba , puede verse que es en esa zona donde se registran la mayor parte de las cuentas generadas por las emisiones del ^{133}Ba .

De esta manera, el rendimiento químico de una muestra puede calcularse atendiendo a la siguiente ecuación:

$$Rq = \frac{M - B}{Std - B} \quad (7.4)$$

Donde M son las cpm de ^{133}Ba (trazada con la misma cantidad de ^{133}Ba que el *standard*) registradas en el espectro beta de la muestra, en la ventana 9 – 30 keV.

B son las cpm, del fondo, registradas en el espectro β en la ventana 9 – 30 keV.

Std son las cpm, generadas por el *standard* de ^{133}Ba , registradas en la misma ventana del espectro β .

Siguiendo el mismo procedimiento aplicado en la comparación de los rendimientos químicos por gravimetría *versus* ICP-MS, en la *figura 7.6* se han enfrentado los rendimientos químicos obtenidos por el método gravimétrico, frente a los obtenidos a través del recuento del ^{133}Ba (*ecuación 7.4*). Estos rendimientos de recuperación se obtuvieron a partir de un total de 23 muestras de sedimentos del estuario de Huelva.

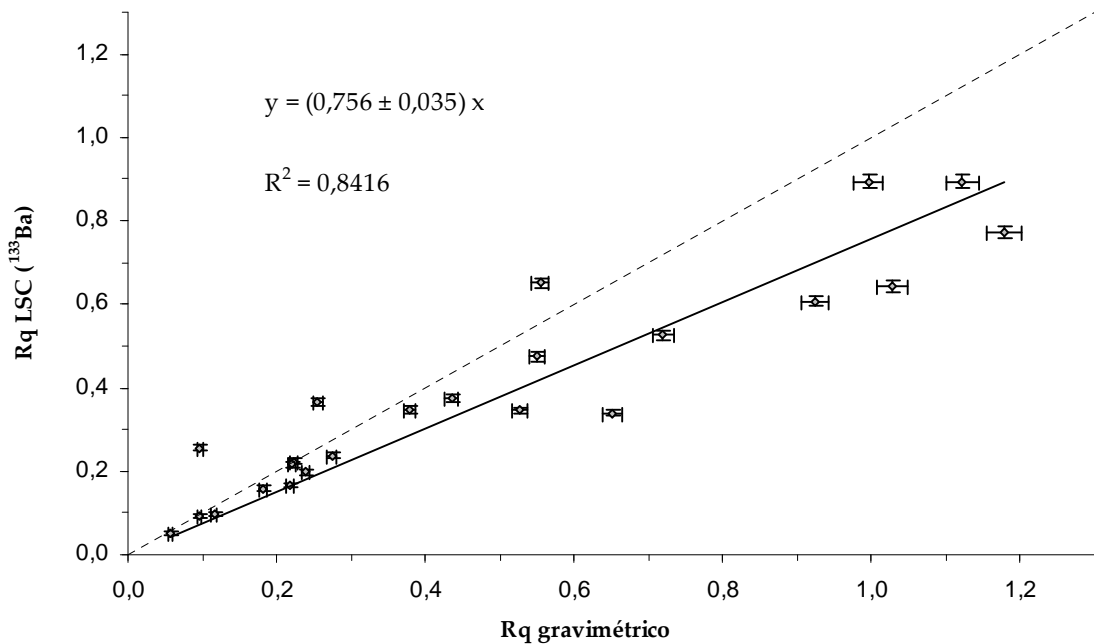


Figura 7.6.- Rendimiento químico obtenido a través del ^{133}Ba vs rendimiento químico gravimétrico. Línea punteada: $y = x$.

A partir de la *figura 7.6* y atendiendo al ajuste lineal obtenido:

$$y = (0.756 \pm 0.035) x \quad (7.5)$$

$$R^2 = 0.8416$$

puede deducirse que ambas técnicas se encuentran lejos de coincidir en sus resultados, lo que reforzaría aún más la idea de que el procedimiento gravimétrico, basado en la pesada del sulfato de bario, no es el mecanismo ideal para la obtención del rendimiento químico del proceso. Además, al igual que ocurría cuando se comparaban el rendimiento químico (Rq) obtenido por *ICP-MS* con el obtenido por gravimetría, también se observa que con este último se obtienen, por lo general, valores de Rq ligeramente superiores, lo que hace pensar que además de sulfato de bario están precipitando otros compuestos diferentes que son los responsables de este ligero aumento.

De las conclusiones obtenidas tras la evaluación del Rq por *ICP-MS* y a través del ^{133}Ba por LSC, se ha decidido calcular el Rq de todas las muestras sedimentarias a través de esta última vía; es decir, a través de la determinación de las emisiones del ^{133}Ba por centelleo líquido. Esta decisión está motivada debido a que, a pesar de que el cálculo del Rq a través de la medida de bario estable por espectrometría de masas es también una técnica precisa, el trabajo extra de laboratorio que involucraría su aplicación a todas las muestras, hacen que esta vía sea menos atractiva que la determinación por LSC del ^{133}Ba . Por otra parte, el empleo de ^{133}Ba , en este caso como trazador interno (preferible siempre que se realiza un procedimiento radioquímico de extracción), presenta, además, la ventaja de que no es necesario realizar ninguna otra medida adicional para calcularlo, ya que tanto éste como la concentración de actividad de ^{226}Ra se obtienen con una sola determinación por LSC en un detector de centelleo líquido, Tri-Carb 3170 en este caso.

Finalmente, en el apartado dedicado a la comparación de los resultados obtenidos a través de la metodología desarrollada para la determinación de ^{226}Ra en sedimentos, con los obtenidos por espectrometría gamma, se comprobará si la decisión de emplear el ^{133}Ba para el cálculo del rendimiento de recuperación del proceso ha sido acertada.

7.3.2.- EVALUACIÓN DE LA PRESENCIA DE PLOMO EN EL PRECIPITADO DE RADIO

Como ya se ha mencionado, la determinación de ^{226}Ra y de ^{210}Pb , mediante el método de precipitación con sulfatos, es una determinación secuencial, mediante la cual, en primer

lugar se separa el ^{226}Ra y posteriormente el ^{210}Pb . En el capítulo V ya se demostró que en las muestras de plomo, la cantidad de radio era despreciable. Ahora, es importante conocer si el procedimiento de separación del radio es suficientemente selectivo y no arrastra consigo parte del plomo.

Es importante recordar que en la primera fase del método de precipitación con sulfatos, se provoca la precipitación conjunta del plomo y el radio presentes en la muestra (Pb-Ba(Ra)SO_4). Éstos, posteriormente son redissueltos, por lo que los isótopos de ambos elementos, radio y plomo, se encontrarán en la misma disolución. A continuación, tras precipitar el radio en forma de sulfatos (Ba(Ra)SO_4), mediante la adición de ácido acético glacial hasta pH 4.5, existe la posibilidad de que precipiten, junto con el radio, parte de los isótopos radiactivos del plomo. De todos ellos, tan sólo el ^{210}Pb presenta un periodo de desintegración lo suficientemente elevado (22.3 años) como para estar presente en la muestra después de 25 días (tiempo que las muestras permanecen almacenadas antes de su medida). Este radionucleido (^{210}Pb) se desintegra por emisiones beta de baja energía (20 keV -81%-, y 61 keV -19%- de energía beta máxima), por lo que éstas podrían generar cuentas en la ventana del ^{133}Ba (*figura 7.5*), interfiriendo de esta manera en el cálculo del rendimiento químico (calculado, éste, vía ^{133}Ba , *ecuación 7.4*).

Por otro lado, no sólo las emisiones beta del ^{210}Pb podrían interferir, sino también las del ^{210}Bi , su descendiente beta con el que en el plazo de un mes se encontraría en equilibrio secular. Es, por tanto, importante conocer si el procedimiento de separación radio – plomo es totalmente selectivo y eficiente y nada de plomo es capaz de pasar a las muestras de radio. De esta manera, se ha realizado una evaluación de la presencia de plomo en el precipitado de Ba(Ra)SO_4 una vez redissuelto, mediante la determinación del plomo estable añadido como portador en las alícuotas tomadas de las muestras de ^{226}Ra . Así, por espectrometría de masas se ha determinado, conjuntamente, tanto el plomo estable como el bario estable (éste último para determinar el rendimiento de recuperación del ^{226}Ra , capítulo V) presentes en la muestra.

En este sentido, varias muestras del estuario de Huelva de la campaña de muestreo de 1999 se sometieron al procedimiento secuencial de precipitación con sulfatos (donde previamente se habían añadido portadores de plomo y bario estables). De esta manera, y

como ya se ha explicado, tras la redisolución del precipitado de $\text{Ba}(\text{Ra})\text{SO}_4$ con *EDTA* se tomó una alícuota de 100 μL , y se determinó la cantidad de plomo y bario estables mediante espectrometría de masas (detector *ICP-MS* Agilent 7500c). Una vez medida la cantidad de plomo presente en el precipitado de BaSO_4 , y sabiendo la cantidad inicialmente añadida, es posible calcular el porcentaje de plomo estable, en relación con la cantidad añadida, que coprecipita con el bario. Los datos aparecen reflejados en la *tabla 7.2*.

<i>Muestra</i>	<i>Recuperación de plomo estable en el precipitado de $\text{Ba}(\text{Ra})\text{SO}_4$ (%)</i>
O2-99	0.060 ± 0.003
O3-99	0.043 ± 0.002
O5-99	0.035 ± 0.002
O6-99	0.054 ± 0.004
O7-99	0.25 ± 0.01
T2-99a	0.029 ± 0.001
T2-99b	0.024 ± 0.003
T3-99a	0.05 ± 0.01
T3-99b	0.030 ± 0.001
T4-99	0.032 ± 0.001
T5-99a	0.041 ± 0.003
T5-99b	0.030 ± 0.001
T6-99	0.12 ± 0.01
OT1-99	0.10 ± 0.01

Tabla 7.2.- *Porcentaje de plomo estable recuperado en el precipitado de $\text{Ba}(\text{Ra})\text{SO}_4$, determinado a través de ICP-MS.*

Como puede verse, las trazas de plomo detectado en el precipitado de $\text{Ba}(\text{Ra})\text{SO}_4$ son inferiores al 0.05% en la mayoría de los casos, e inferiores al 0.3% en todos ellos. Esto significa que la cantidad de plomo estable, y consecuentemente de ^{210}Pb , presente en el sulfato de bario y que podría encontrarse disuelto en las muestras de ^{226}Ra llevadas al detector, es despreciable. Por lo que éste no interferirá en la determinación del rendimiento químico a través del recuento por LSC del ^{133}Ba .

7.4.- RESULTADOS ^{226}Ra : INTERCOMPARACIÓN CON ESPECTROMETRÍA GAMMA

Con el objeto de evaluar la metodología desarrollada; es decir, de comprobar si la determinación de ^{226}Ra por LSC, empleando el método de precipitación de sulfatos (y calculando el Rq a través del ^{133}Ba), es una técnica exacta y robusta, se han comparado los resultados obtenidos a través de dicha metodología, con los obtenidos a través de espectrometría gamma para las mismas muestras. Se trata de muestras de sedimentos del estuario de Huelva recogidas en el año 2005. A continuación, y brevemente, se va a describir la metodología empleada en el recuento gamma del ^{226}Ra .

La determinación de ^{226}Ra en sedimentos a través de espectrometría gamma se desarrolló en el *Lancaster Environment Centre, Lancaster University* (Reino Unido), en el transcurso de una estancia de dos meses de duración (Octubre – Noviembre de 2006), bajo la supervisión de la Doctora Jacqueline Pates, siguiendo el procedimiento de medida desarrollado en dicho laboratorio.

Para ello se utilizaron *discos de Petri* de plástico con un diámetro de 6 cm. En todas las muestras se mantuvo idéntica geometría, para lo que se utilizó un sistema de prensado (*figura 7.7*). De esta manera, siempre se obtienen muestras con las mismas dimensiones, lo que asegura el mismo ángulo sólido entre la muestra y el detector, manteniéndose, por tanto, la misma eficiencia geométrica.

A continuación, las muestras ya compactadas se introducían en los *discos de Petri*. Posteriormente se sellaban con una mezcla de resinas y endurecedor “epoxy” con el objeto de que el gas radón no escapara de su interior y se pudiera conseguir, dentro del propio disco, el equilibrio secular entre el ^{226}Ra y sus descendientes.

Las muestras, una vez prensadas, y en el interior de los *discos de Petri* ya sellados, se almacenaron durante cuatro semanas, tiempo suficiente durante el cual el ^{226}Ra alcanza el equilibrio secular con sus descendientes de vida corta ($^{222}\text{Rn} - ^{218}\text{Po} - ^{214}\text{Pb} - ^{214}\text{Bi} - ^{214}\text{Po}$). De esta manera, el ^{226}Ra fue determinado a través del *fotopico* gamma generado por las emisiones de su descendiente, el ^{214}Pb a 351.9 keV. El detector gamma empleado en todas las medidas fue de tipo Coaxial de Germanio Híper-Puro (HPGe), modelo GEM-15190.

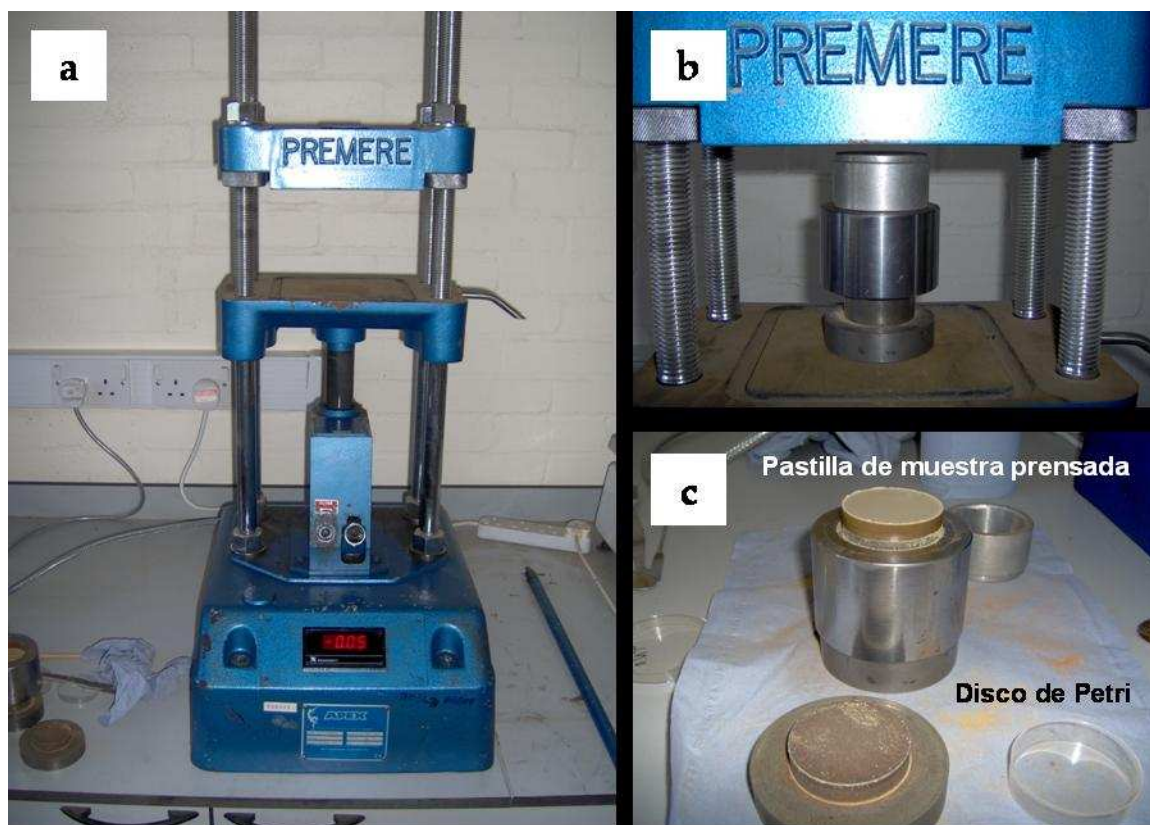


Figura 7.7.- Sistema de prensado utilizado en la preparación de las muestras para su medida por espectrometría gamma. **a)** Prensa. **b)** Sistema de prensado con muestra en su interior. **c)** Disco de Petri y muestra prensada.

7.4.1.- EVALUACIÓN DE LA METODOLOGÍA EMPLEADA EN LA DETERMINACIÓN DE ^{226}Ra POR ESPECTROMETRÍA GAMMA

Antes de abordar la evaluación, a través de la espectrometría gamma, de los resultados de ^{226}Ra obtenidos mediante LSC, previamente se ha realizado una evaluación de la metodología gamma descrita en los párrafos anteriores. En este sentido, se ha comparado la metodología gamma desarrollada en el *Lancaster Environment Centre*, con la metodología gamma utilizada habitualmente en nuestro laboratorio (Universidad de Huelva), ya que se trata de una metodología suficientemente contrastada (San Miguel et al., 2002, 2003 y 2004) y validada mediante la participación en diversos ejercicios de intercomparación, como por ejemplo en el de la IAEA 2006 (*The IAEA-CU-2006-03 World-wide open proficiency test on the determination of gamma emitting radionuclides*) con resultados satisfactorios.

En este sentido, se determinó la concentración de actividad de ^{226}Ra , a través de la metodología gamma descrita, de varias secciones de un testigo sedimentario recogido en los márgenes del río Odiel, y se compararon con los resultados obtenidos, para esas mismas muestras, por E.G., San Miguel (grupo de Investigación Física de las Radiaciones y Medio Ambiente, FRYMA, de la Universidad de Huelva), también por espectrometría gamma, y utilizando un detector, una geometría y una calibración diferentes (San Miguel et al., 2004). Los resultados de esta comparación se muestran en la *figura 7.8*.

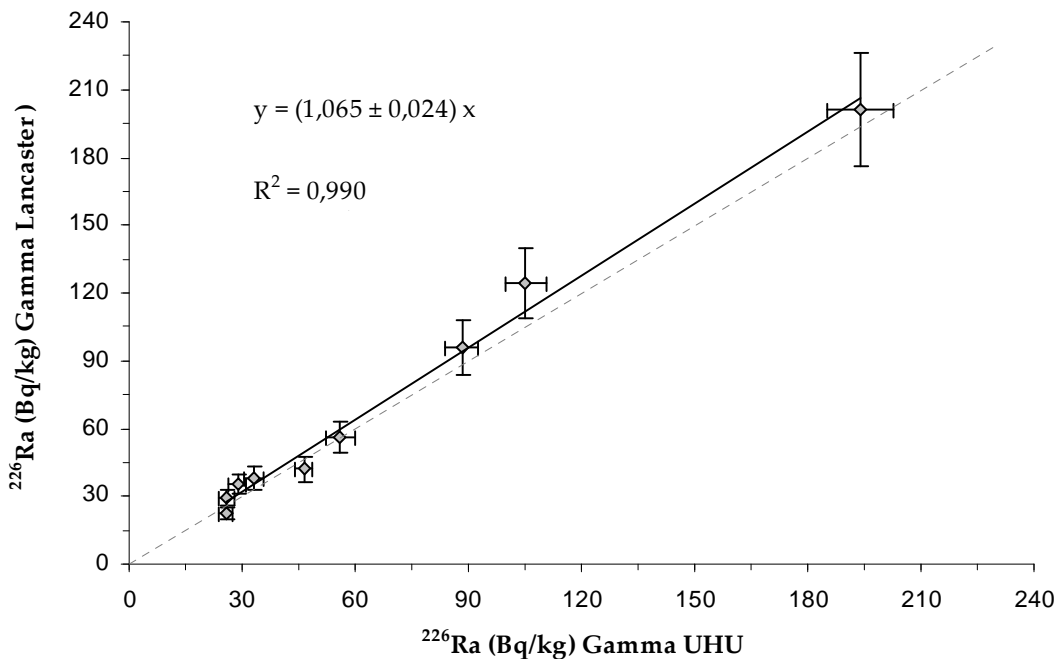


Figura 7.8.- ^{226}Ra , en Bq/kg, obtenido a través del recuento gamma de las emisiones del ^{214}Pb (351.9 keV) vs ^{226}Ra (Bq/kg) obtenido por el Dr. E. San Miguel. Incertidumbres de 1σ .

Puede verse que los valores obtenidos con ambas técnicas coinciden dentro de la incertidumbre (1σ), obteniéndose el siguiente ajuste lineal:

$$y = (1.065 \pm 0.024) x \quad (7.6)$$

$$R^2 = 0.990$$

Estos resultados confirman la validez de la metodología gamma de determinación de ^{226}Ra que va a ser empleada en la validación de la metodología de determinación de ^{226}Ra , por LSC, a través del método de precipitación con sulfatos.

7.4.2.- RESULTADOS DE LA COMPARACIÓN ^{226}Ra A TRAVÉS DE LSC VERSUS ESPECTROMETRÍA GAMMA

Una vez contrastada la metodología gamma que se va a emplear en la evaluación de la metodología, optimizada en esta memoria, para determinación de ^{226}Ra por LSC (mediante el método de precipitación con sulfatos), se ha elaborado la *tabla 7.3*, donde se han incluido los valores de concentración de actividad de ^{226}Ra obtenidos por LSC, así como los obtenidos, para las mismas muestras, a través del procedimiento de espectrometría gamma evaluado en la sección anterior. Se trata de muestras de sedimentos pertenecientes al estuario de Huelva, campaña del 2005 (ver *figura 5.10*, capítulo V).

<i>Muestra</i>	^{226}Ra (Bq/kg) LSC	^{226}Ra (Bq/kg) Gamma.
O2-05a	31 ± 1	30 ± 4
O2-05b	30 ± 1	30 ± 4
O3-05	48 ± 1	52 ± 7
O7-05	71 ± 2	60 ± 8
T5-05	45 ± 1	49 ± 6
OT1-05	71 ± 2	60 ± 7
OT3-05	43 ± 2	42 ± 5
OT5-05	18 ± 1	21 ± 3

Tabla 7.3: ^{226}Ra (Bq/kg) determinado a través de LSC y espectrometría gamma.

A partir de esta tabla, y con el objeto de realizar una comparación de los resultados obtenidos por ambas metodologías, se ha elaborado la *figura 7.9*.

En la misma, y a modo de columnas, se han representado los valores de concentración de actividad de ^{226}Ra reflejados en la *tabla 7.3*.

Puede observarse cómo con ambas técnicas, y dentro de la incertidumbre de 1σ , se obtienen los mismos resultados. De esta manera, puede concluirse que la metodología desarrollada, en esta memoria, para la determinación de ^{226}Ra en sedimentos, que englobaría, tanto la calibración de las determinaciones, separación de los espectros alfa y

beta y cálculo de la eficiencia de recuento, como la separación radioquímica llevada a cabo y la evaluación de la recuperación de ^{226}Ra mediante la medida del ^{133}Ba en el espectro beta de la muestra, queda validada.

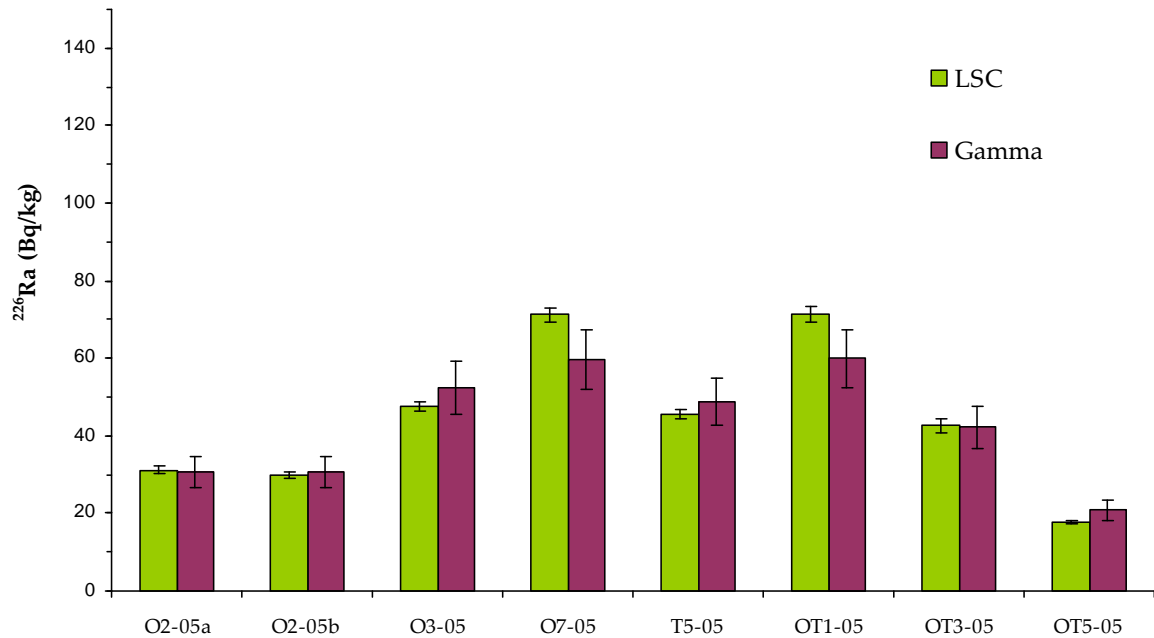


Figura 7.9.- ^{226}Ra determinado vía LSC (método de precipitación con sulfatos) y vía espectrometría gamma (emisión 351.9 keV del ^{214}Pb). Incertidumbres de 1σ .

CAPÍTULO VIII

RESUMEN Y CONCLUSIONES

El objetivo general del presente trabajo es el de desarrollar y poner a punto diversos procedimientos para la determinación de diferentes radioisótopos (^{90}Sr , ^{210}Pb y ^{226}Ra) en muestras ambientales, mediante técnicas de bajo recuento, como son el centelleo líquido y la radiación Cerenkov, empleándose, para ello, dos espectrómetros de centelleo líquido diferentes, Tri-Carb 3170 TR/SL y Quantulus 1220. Partiendo de este objetivo, en este capítulo se resumen los resultados obtenidos más destacados, y se exponen las conclusiones más relevantes.

Así, en primer lugar, después de comparar tanto cualitativa, como cuantitativamente los dos sistemas detectores, Tri-Carb 3170 y Quantulus 1220, empleados en las determinaciones radiactivas de los isótopos estudiados, las conclusiones obtenidas han sido las siguientes:

- 1) Los valores de fondo obtenidos con el Quantulus son, gracias a su sistema de detectores de guarda y al mejor diseño del blindaje de plomo que recubre los tubos

fotomultiplicadores, tres veces inferiores a los obtenidos con el Tri-Carb. De esta manera, con el primero de ellos se consiguen límites de detección más bajos. Por otro lado, los valores de eficiencia de recuento obtenidos por ambos son semejantes, por lo que con el Quantulus, al presentar un menor fondo, se obtienen valores de figura de mérito más elevados y una mínima actividad detectable, menor. Estos resultados posicionan al Quantulus como un sistema detector con mejores prestaciones en el recuento de muestras con muy poca actividad (*Ultra Low Level Counting*).

En lo relativo a la determinación de ^{90}Sr , se ha puesto a punto un método radioquímico para la separación y aislamiento del ^{90}Y (en equilibrio secular con el ^{90}Sr), verificándose su buen funcionamiento, obteniéndose rendimientos químicos por encima del 75%. Además, se ha realizado un minucioso estudio de los factores que afectan a su determinación: fondo en función del tipo de vial (polietileno y vidrio), y en función también del volumen de muestra. No obstante, el objetivo fundamental estuvo centrado en la necesaria optimización del método de la razón de canales (CR) para corregir la eficiencia de recuento (ϵ), de muestras ambientales, en presencia de color. Las conclusiones fueron las siguientes:

- 1) Los viales más adecuados para este tipo de recuento son los de polietileno, por su menor fondo, como así también se refleja en la bibliografía consultada. Por otro lado, se ha concluido que el volumen idóneo con el que llevar las muestras al detector para ser medidas es el de 20 mL, pues diluye el color de la muestra, minimizando de esta manera la extinción por color.
- 2) A la hora de determinar el ^{90}Sr , es necesario calcular la eficiencia de recuento de cada muestra, ya que depende de la extinción por color. Para ello se ha utilizado el método de la razón de canales (CR), siendo necesario definir dos ventanas de recuento, A y B . En este sentido, se han propuesto 7 ventanas B diferentes, obteniéndose, por tanto, 7 curvas de calibración de la eficiencia en función de la extinción por color. Estas curvas se han analizado en función de varios parámetros: error estándar del ajuste, S , coeficiente de correlación, R^2 , Chi-cuadrado reducida, χ^2_R , e intervalo de validez del ajuste. Los resultados reflejan que la curva que utiliza la ventana con intervalo de canales 6 – 47, presenta los mejores valores: el S más pequeño, el R^2 más próximo a la unidad, el segundo valor de χ^2_R que más se acerca al valor tabulado (ideal) y el

intervalo de validez del ajuste más amplio, por lo que ha sido la curva elegida como idónea para corregir la eficiencia de recuento.

- 3) Dicha curva se ha empleado en la determinación de la concentración de actividad de ^{90}Sr en diferentes muestras de vegetales que previamente habían sido medidas por otro autor, con otro detector y por un método validado. Los resultados coinciden dentro de la incertidumbre (1σ). No obstante, se han calculado y comparado las concentraciones de actividad de ^{90}Sr de varias muestras vegetales, donde la eficiencia de recuento fue corregida utilizando cada una de las 7 curvas de calibración propuestas. Los resultados reflejan que, independientemente de la curva utilizada, los valores de concentración de ^{90}Sr coinciden dentro de la incertidumbre de 1σ , o lo que es lo mismo, no existen diferencias significativas en el cálculo de la concentración de ^{90}Sr en función de la curva utilizada.
- 4) Los resultados obtenidos en dos ejercicios de intercomparación (CSN-CIEMAT), utilizando la curva de calibración de la eficiencia que presentaba los mejores valores de los parámetros estudiados (ventana B_3), validan la metodología desarrollada, ya que coinciden, dentro de la incertidumbre (1σ), con los valores de referencia dados.

Se presentan, a continuación, las principales conclusiones relativas a la determinación de ^{210}Pb , donde se ha puesto a punto una metodología radioquímica, basada en la precipitación con sulfatos de plomo, para la separación y aislamiento de este radionucleido en muestras ambientales, y la posterior determinación de ^{210}Bi , en equilibrio secular, por radiación Cerenkov (empleándose tanto el TriCarb 3170 TR/SL como el Quantulus 1220). El objetivo fundamental se ha centrado en la necesaria evaluación del proceso de obtención del rendimiento químico (rendimiento gravimétrico), mediante su comparación con otros dos procedimientos diferentes: a través del rendimiento químico obtenido a partir de sedimentos trazados con una cantidad conocida de ^{210}Pb (rendimiento radiométrico), y mediante el rendimiento químico obtenido a través de espectrometría de masas (ICP-MS). Por otro lado, se ha determinado la concentración de actividad de ^{210}Pb en sedimentos del estuario de Huelva, evaluándose la metodología empleada mediante su comparación con otras técnicas radiométricas. Las conclusiones obtenidas son las siguientes:

- 1) Los intervalos de canales 0 – 16 y 0 – 250, para el Tri-Carb y Quantulus respectivamente, son los más adecuados a la hora de registrar las cuentas generadas por las emisiones beta del ^{210}Bi en función de los estudios de fondo, ϵ , MDA y FOM realizados, todos ellos en función de varias posibles ventanas de medida.
- 2) Los espectros Cerenkov obtenidos con el detector de centelleo líquido Quantulus 1220, se encuentran incluidos en un intervalo de canales un orden de magnitud superior a los obtenidos mediante el Tri-Carb 3170, por lo que su visualización es mucho más fácil. Por otro lado, el Quantulus 1220 se postula como un detector más adecuado que el Tri-Carb 3170 para la determinación de ^{210}Pb por radiación Cerenkov, puesto que presenta un menor fondo, L_D y MDA , y una mayor ϵ y FOM , aunque las diferencias no son significativas.
- 3) El rendimiento químico obtenido de forma gravimétrica es sistemáticamente superior al radiométrico. Con el objeto de corregir este efecto, se ha relacionado la masa de precipitado de plomo con el rendimiento químico radiométrico. De esta manera, se ha obtenido la ecuación matemática necesaria para, una vez obtenida la masa de plomo presente en el precipitado de PbSO_4 , poder obtener el rendimiento químico del proceso.
- 4) Para evaluar la corrección propuesta en el rendimiento químico, se ha comparado éste, tras su corrección, con el obtenido mediante la determinación, por $ICP-MS$, del plomo presente en la muestra. Ambos rendimientos coinciden con exactitud [$y = (1.006 \pm 0.005) \cdot x$], lo que indica que el empleo del R_q gravimétrico (junto con la corrección propuesta), es perfectamente válido a la hora de determinar la concentración de ^{210}Pb presente en muestras ambientales.
- 5) Se ha empleado la espectrometría de masas para verificar si la separación $^{210}\text{Pb} - ^{226}\text{Ra}$ es total, evaluando en las muestras de plomo, la presencia de bario, comprobándose que las trazas de bario detectadas son inferiores al 0.5% en todos los casos. Esto significa que solamente una cantidad mínima de bario (y consecuentemente de ^{226}Ra) se encontrará disuelto en las muestras de ^{210}Pb llevadas al detector.

- 6) Los valores de concentración de actividad de ^{210}Pb determinados mediante la metodología desarrollada, coinciden, dentro de la incertidumbre (1σ), con los valores obtenidos a través de *LSC*, espectrometría gamma y alfa. Este hecho corrobora la validez del método de medida de ^{210}Pb en sedimentos mediante su recuento por radiación Cerenkov, y confirma que el posible efecto de la contaminación por radio en la medida de ^{210}Pb puede considerarse despreciable.
- 7) El valor de ^{210}Pb obtenido en un ejercicio de intercalibración del *CSN-CIEMAT* coincide, dentro de la incertidumbre (1σ), con el valor de referencia dado. Este hecho, junto con las conclusiones derivadas de las evaluaciones anteriores, confirman que la metodología desarrollada para la determinación de las concentraciones de ^{210}Pb , en muestras ambientales, está suficientemente contrastada y validada.
- 8) Las conclusiones que se derivan del estudio de la evolución de los niveles de concentración de actividad de ^{210}Pb en sedimentos del estuario de Huelva, son las siguientes: la concentración de ^{210}Pb en los sedimentos analizados ha disminuido considerablemente, lo que significa que el cambio de política de vertidos ha supuesto una mejora medioambiental considerable para el entorno. Sin embargo, para la mayoría de los puntos de muestreo, se obtienen resultados por encima del fondo para la zona, por lo que el tiempo transcurrido desde el cese de los vertidos, no ha sido suficiente para una regeneración completa de la ría.

A continuación, se incluyen las principales conclusiones relativas a la optimización de la metodología empleada en la determinación de bajos niveles de actividad de emisores alfa en presencia de emisores beta, como es el caso del ^{226}Ra . Para ello se han optimizado dos metodologías diferentes: método de extracción de ^{222}Rn (aplicado a muestras de agua del estuario de Huelva) y método de precipitación con sulfatos (aplicado a sedimentos del mismo estuario). En ambos casos, se ha calibrado el detector de centelleo líquido Tri-Carb 3170 para una correcta separación de los eventos alfa y beta. Sin embargo, mientras que para la determinación de ^{226}Ra en aguas, por el método de extracción de ^{222}Rn , el objetivo de la investigación estuvo centrado en desarrollar un método competitivo para el recuento de muy bajas concentraciones (*low level counting*), para la determinación de ^{226}Ra en sedimentos, por el método de precipitación con sulfatos, el objetivo se centró en la correcta

obtención del rendimiento químico del proceso. El resumen de los resultados y conclusiones se analizan, para cada metodología, por separado:

En cuanto al método de extracción de ^{222}Rn (determinación de ^{226}Ra en aguas), dos han sido las variantes optimizadas, extracción simple (*ES*) y extracción doble (*ED*), con el objetivo final de dilucidar cuál de ellas es la más adecuada para el recuento de niveles de concentración de actividad de ^{226}Ra próximos a los valores de fondo. Las conclusiones son las siguientes:

- 1) Se ha determinado que las ventanas de recuento alfa óptimas son: 230 – 800 keV, para la *ES*, y 200 – 750 keV para la *ED*, por ser los intervalos de canales que engloban completamente el espectro alfa generado por los descendientes alfa del ^{226}Ra . Mientras que los *PDD* óptimos elegidos, con los que conseguir una correcta separación alfa/beta, son 150 y 145 para la extracción simple y doble respectivamente.
- 2) Tras un minucioso estudio del límite crítico (*Lc*), los resultados obtenidos revelan que la *ES* es un método más adecuado para el recuento de bajos niveles de concentración de actividad de ^{226}Ra , puesto que son más las muestras, determinadas a través de la *ED*, cuyas tasas de recuento están por debajo del *Lc*.
- 3) La *ED*, en comparación con la *ES*, presenta una *MDA* menor y una eficiencia total mayor. Sin embargo, el fondo es superior en un 7%, lo que supone que sean muchas más las muestras que no pueden ser detectadas. Por esta razón, con la *ES* se obtienen mejores resultados que con la *ED* cuando los niveles de concentración de actividad de ^{226}Ra se encuentran próximos a los niveles del fondo radiactivo natural.
- 4) Existe una excelente concordancia entre los valores de concentración de actividad de ^{226}Ra determinados a través del método de extracción de radón y por espectrometría alfa (método cromatográfico de extracción secuencial), en aguas del estuario de Huelva, incluso para las muestras cuyos valores obtenidos a través del método de extracción de ^{222}Rn se encuentran muy próximas al límite crítico, lo que pone de manifiesto la robustez y exactitud del método de extracción de ^{222}Rn para *low level counting*.

- 5) Los valores de ^{226}Ra obtenidos mediante el método de extracción de ^{222}Rn (año 2007), presentan el mismo orden de magnitud que los valores de ^{226}Ra obtenidos a través de espectrometría alfa (diferentes estaciones del año 2005). Hecho que reafirma la conclusión de que el método de extracción de ^{222}Rn es perfectamente válido para la medida rutinaria de concentraciones de ^{226}Ra en niveles naturales próximos al fondo ambiental, obteniéndose resultados tan precisos y exactos como por espectrometría alfa.
- 6) Se ha realizado un estudio de la evolución de los niveles de concentración de ^{226}Ra en las aguas del estuario de Huelva (años 1999, 2001, 2002 y 2007) y se ha calculado el nivel de fondo ambiental para la zona. De estos estudios puede concluirse que los niveles de ^{226}Ra en las aguas del estuario han ido disminuyendo progresivamente desde 1999 (primer año con la nueva política de tratamiento de residuos), lo que indica que el estuario está siguiendo un proceso de auto-limpieza, alcanzándose, en algunos casos, los niveles de fondo ambiental.

Las conclusiones derivadas de la determinación de ^{226}Ra en sedimentos, donde la metodología de medida optimizada se basa en su determinación por LSC (separación alfa/beta) empleando, en este caso, un método de precipitación con sulfatos, son las siguientes:

- 1) Se ha determinado que la ventana de recuento alfa óptima (aquella en la que se registran las cuentas procedentes del ^{226}Ra y sus descendientes alfa en equilibrio secular) es 55 – 320 keV. Por otro lado, tras un estudio del fondo, ϵ , % α y % β , el discriminador de eventos alfa/beta elegido como más adecuado ha sido 120.
- 2) La falta de coincidencia entre los resultados obtenidos tras comparar los valores de rendimiento químico por gravimetría, con los obtenidos por espectrometría de masas, primero, y a través de la determinación de las emisiones del ^{133}Ba por LSC, después, prueban que la determinación del rendimiento químico a través de la pesada del precipitado final de bario no es el procedimiento más idóneo con el que obtener el Rq del proceso.

- 3) Tras los resultados obtenidos en los estudios anteriores, se decidió calcular el Rq de todas las muestras de ^{226}Ra a través de la determinación por *LSC* del ^{133}Ba : técnica precisa, no involucra trabajo de laboratorio extra y presenta la ventaja de que no es necesario realizar ninguna otra medida adicional para calcularlo, ya que tanto éste como la concentración de actividad de ^{226}Ra se obtienen con una sola determinación por *LSC*.
- 4) Como una cuestión importante que evaluar, se ha comprobado que la separación radio – plomo es total, no existiendo interferencias significativas (todas ellas inferiores al 0.3%) de ninguno de los isótopos radiactivos de plomo (o sus descendientes) en las muestras de ^{226}Ra llevadas al detector.
- 5) Se han comparado los resultados de ^{226}Ra obtenidos mediante el método de precipitación con sulfatos, con los obtenidos por una metodología gamma previamente validada. La satisfactoria coincidencia entre los resultados comparados, validan la determinación de ^{226}Ra , en muestras ambientales, a través de la metodología desarrollada en este trabajo.

SUMMARY AND CONCLUSIONS

The general aim of this work is to develop and fine-tune several procedures for the determination of different radioisotopes (^{90}Sr , ^{210}Pb and ^{226}Ra) in environmental samples through low level techniques (liquid scintillation counting and Cerenkov radiation), using two different liquid scintillation spectrometers, the Tri-Carb 3170 TR/SL and the Quantulus 1220. The main results and the most relevant conclusions are presented in this chapter.

Following a qualitative and quantitative comparison of the Tri-Carb 3170 and Quantulus 1220 system detectors used in the radioactive determination of the isotopes studied, the conclusions are:

- 1) The background values obtained using Quantulus are three times lower than those from Tri-Carb, thanks to its system of guard detectors and the superior design of the lead casing of the photomultiplier tubes. Hence, the former reaches lower detection limits although the counting efficiency levels are similar in both. Therefore, with Quantulus presenting a lower background, higher figure of merit values are achieved together with lower minimum detectable activity. These results make Quantulus a better-performing detection system in ultra low level counting.

Regarding the determination of ^{90}Sr , a radiochemical method was fine-tuned for the separation and isolation of ^{90}Y (in secular equilibrium with ^{90}Sr), verifying its good functioning and achieving chemical recoveries of more than 75%. In addition, a detailed study was carried out of the factors that affect its determination: background according to type of vial (polyethylene and glass) and to sample size. Nevertheless, the fundamental aim was the necessary optimization of the channel ratio (CR) method to correct the counting efficiency (ϵ) of environmental samples with colour present. The conclusions were:

- 1) Polyethylene vials are the most appropriate for this type of counting due to their lower background, as is reflected in the bibliography consulted. Also, it was concluded that the ideal volume for the samples to be measured in the detector was 20 mL, as it dilutes the colour of the sample thus minimizing colour quenching.
- 2) When determining ^{90}Sr , it is necessary to calculate the counting efficiency of each sample as this depends on the colour quenching. So, the channel ratio method was used, it being necessary to define two counting windows, *A* and *B*. Therefore, seven different *B* windows were proposed, resulting in seven calibration curves of the efficiency according to the colour quenching. These curves were analysed according to various parameters: standard deviation of the fit, *S*, correlation coefficient, R^2 , Chi-Square reduced, χ^2_R , and range of acceptance of the fit. The results show that the curve that used the window with channel range 6 – 47, presented the best values: the smallest *S*, the R^2 closest to the unit, the second χ^2_R value closest to the tabulated value (ideal) and the widest range of the acceptance of the fit, making it the most suitable curve for correcting counting efficiency.
- 3) This curve was used in determining the concentration of ^{90}Sr activity in various vegetable samples previously measured by another author using a different detector and a validated method. The results coincide within uncertainty (1σ). Nevertheless, the concentrations of ^{90}Sr activity in various vegetable samples were calculated and compared, in which the counting efficiency was corrected using each of the seven calibration curves proposed. The results show that regardless of the curve used, the ^{90}Sr concentration values coincide within uncertainty of 1σ , or put another way, there are

no significant differences in the calculation of ^{90}Sr concentration in terms of the curve used.

- 4) The results from the two comparison exercises (CSN-CIEMAT), using the calibration curve of efficiency that showed the best values of the parameters studied (window B_3), validate the methodology developed as they coincide, within uncertainty (1σ), with the reference values given.

The main conclusions regarding the determination of ^{210}Pb are now presented, in which a radiochemical methodology was fine-tuned based on precipitation with lead sulphates for the separation and isolation of this radionuclide in environmental samples, and the later determination of ^{210}Bi , in secular equilibrium, by Cerenkov radiation (using the Tri-Carb 3170 TR/SL and the Quantulus 1220). The fundamental aim was the necessary evaluation of the process of obtaining the radiochemical yield (gravimetric recovery) via its comparison with two other different procedures: recovery from sediments traced with a known quantity of ^{210}Pb (radiometric recovery), and recovery from mass spectrometry (ICP-MS). Aside from this, the concentration of ^{210}Pb activity in sediments from the Huelva estuary was determined, the methodology employed being evaluated by its comparison with other radiometric techniques. The conclusions are as follows:

- 1) The channel ranges 0 – 16 and 0 – 250, for the Tri-Carb and Quantulus respectively, are the most appropriate when registering the counts generated by the ^{210}Bi beta emissions according to the ϵ , MDA and FOM background studies performed, all on the basis of various possible measurement windows.
- 2) The Cerenkov spectra obtained from the detector of the Quantulus 1220 liquid scintillation spectrometer are included in a channel range whose magnitude exceeds those from the Tri-Carb 3170, so they are easier to see. On the other hand, the Quantulus 1220 is deemed to be a more appropriate detector than the Tri-Carb 3170 when determining ^{210}Pb by Cerenkov radiation as it presents a lower L_D and MDA background and greater ϵ and FOM , although the differences are not significant.

- 3) The radiochemical yield obtained gravimetrically is systematically higher than the radiometric recovery. In order to correct this effect, the mass of the lead precipitate was related to the radiometric chemical recovery. Thus, the necessary mathematical equation was made in order to obtain the chemical recovery of the process, once the lead mass in the PbSO_4 precipitate had been taken.
- 4) In order to evaluate the correction proposed in the chemical recovery, this recovery was compared, following correction, to the one achieved via the determination by *ICP-MS* of the lead in the sample. Both recoveries coincide exactly [$y = (1.006 \pm 0.005) \cdot x$], which indicates that the use of the R_q gravimetric (together with the correction proposed) is perfectly valid when determining the concentration of ^{210}Pb in environmental samples.
- 5) Mass spectrometry was used to verify whether the $^{210}\text{Pb} - ^{226}\text{Ra}$ separation was total, evaluating the presence of barium in the lead samples by checking that the traces of barium detected were less than 0.5% in all cases. This means that only a minimum quantity of barium (and consequently of ^{226}Ra) will be found dissolved in samples of ^{210}Pb taken to the detector.
- 6) The concentration of ^{210}Pb activity values determined using the methodology developed coincide, within uncertainty (1σ), with the values obtained through *LSC*, alpha and gamma spectrometry. This fact corroborates the validity of the ^{210}Pb method of measurement in sediments via its counting by means of Cerenkov radiation, and confirms that the possible effect of contamination by radium in the ^{210}Pb measurement can be considered negligible.
- 7) The ^{210}Pb value obtained in the *CSN-CIEMAT* calibration exercise coincides with the reference value given, within uncertainty (1σ). This fact, together with the conclusions drawn from previous evaluations, confirms that the methodology developed for the determination of ^{210}Pb concentrations in environmental samples is sufficiently contrasted and validated.

- 8) The conclusions drawn from the study of the evolution of the levels of concentration of ^{210}Pb activity in sediments from the Huelva estuary are the following: the concentration of ^{210}Pb in the sediments analysed has reduced considerably, which means that the change in policy relating to the dumping of waste has brought about a considerable improvement in the environment. However, the majority of samples presented results that were above the background for the zone, meaning that the time passed since the dumping ban has not been sufficient for the complete regeneration of the estuary.

The main conclusions that now follow relate to the optimization of the methodology used in the determination of low levels of activity of alpha emitters in the presence of beta emitters, as in the case of ^{226}Ra . Two different methodologies were optimized for this reason: the ^{222}Rn extraction method (applied to water samples from the Huelva estuary) and the precipitation method with sulphates (applied to sediments from the estuary). In both cases, the Tri-Carb 3170 liquid scintillation detector was calibrated for a correct separation of alpha and beta events. However, while the aim of the investigation was the development of a competitive method for low level counting for the determination of ^{226}Ra in water using the ^{222}Rn extraction method, for the determination of ^{226}Ra in sediments by the method of precipitation by sulphates the objective was the correct obtaining of the chemical recovery of the process. The summary of the results and conclusions are analysed separately according to methodology.

In terms of the ^{222}Rn extraction method (determination of ^{226}Ra in waters), the optimized variables were two, single extraction (*SE*) and double extraction (*DE*), with the objective being to clarify which of the two was the most appropriate for counting levels of concentration of ^{226}Ra activity close to the background values. The conclusions are as follows:

- 1) It was determined that the windows for alpha counting were 230 – 800 keV for the *SE* and 200 – 750 keV for the *DE*, these being the channel ranges that take in the entire alpha spectrum generated by the alpha descendants of ^{226}Ra . Meanwhile, the optimum *PDDs* chosen for achieving a correct alpha/beta separation were 150 and 145 for the single and double extraction respectively.

- 2) Following a detailed study of the critical level (*CL*), the results reveal that the *SE* method is more appropriate for counting low levels of concentration of ^{226}Ra activity, as there are more samples, determined via *DE*, whose net counting rates are below the *CL*.
- 3) When comparing *SE* to *DE*, *DE* shows an inferior *MDA* and greater overall efficiency. However, at 7% the background is higher, which assumes that there are a lot more samples that cannot be detected. Hence, better results are obtained with *SE* than with *DE* when the levels of concentration of ^{226}Ra activity are close to natural radioactive background levels.
- 4) There is total agreement between the values of the concentration of ^{226}Ra activity determined by the radon extraction method and by alpha spectrometry (chromatographic method of sequential extraction) in the water samples of the Huelva estuary, even for those samples whose values obtained via the ^{222}Rn extraction method were close to the critical level. All of which demonstrates the robustness and accuracy of the ^{222}Rn extraction method for low level counting.
- 5) The ^{226}Ra values gained via the ^{222}Rn extraction method (2007) reveal the same order of magnitude as the ^{226}Ra values obtained through alpha spectrometry (from different seasons in 2005). This reaffirms the conclusion that the ^{222}Rn extraction method is perfectly valid for routine measurements of ^{226}Ra concentrations in natural levels close to the environmental background, achieving results that are as accurate as those via alpha spectrometry.
- 6) A study was made of the evolution of the levels of ^{226}Ra concentration in the water samples from the Huelva estuary (1999, 2001, 2002 and 2007) and the level of environmental background for the zone was calculated. The conclusion drawn from these studies is that the ^{226}Ra levels in the estuary have diminished progressively since 1999 (the first year of the new waste treatment policy), which indicates that the estuary is undergoing a self-cleaning process, sometimes reaching environmental background levels.

The conclusions drawn from the determination of ^{226}Ra in sediments, in which the optimized measurement methodology is based on its determination via *LSC* (alpha/beta separation), in this case with the use of a precipitation method with sulphates, are the following:

- 1) The optimum alpha counting window (in which the counts from ^{226}Ra and its alpha descendents in secular equilibrium were registered) was fixed at 55 – 320 keV. Also, following a study of background, ε , % α and % β , the most appropriate discriminator of alpha/beta events was found to be 120.
- 2) The lack of coincidence between the results obtained after comparing chemical recovery values via gravimetry with those via mass spectrometry first, and then via the determination of ^{133}Ba emissions by *LSC*, shows that the determination of chemical recovery by weighing the final barium precipitate is not the most suitable procedure for obtaining the recovery of the process.
- 3) Following the results obtained in the previous studies, it was decided to calculate the Rq of all the samples of ^{226}Ra via determination by *LSC* of ^{133}Ba : an accurate technique, it does not involve additional laboratory work and has the advantage that no further measurement is needed for its calculation, since this and the concentration of ^{226}Ra are obtained by means of a single determination by *LSC*.
- 4) An important question to solve, was if the radium – lead separation was total using this separation procedure. We concluded that this discrimination was efficient as there were no significant interferences (all under 0.3%) from any of the radioactive isotopes of lead (or its descendents) in the samples of ^{226}Ra taken to the detector.
- 5) The results of ^{226}Ra obtained via the precipitation of sulphates method were compared to those obtained via a previously validated gamma methodology. The satisfactory coincidence between the results compared validates the determination of ^{226}Ra in environmental samples using the methodology developed in this work.

CAPÍTULO IX

REFERENCIAS

A handbook of radioactivity measurements procedures (1985). NCRP report. nº 58.

Aarkrog, A. *The radiological impact of the Chernobyl debris compared with that from nuclear weapons fallout.* Journal of Environmental Radioactivity 6 (1988) 151 – 162.

Aarkrog, A., Dahlgaard, H., Frissel, M., Fourlquier, L. Hulikov, N. V.; Mplchanova, I.V., Myttenaere, C., Nielsen, S.P., Pliharpov, G.G., y Yushkov, P.I. *Sources of anthropogenic in the southern Urals.* Journal of Environmental Radioactivity 15 (1992) 69 – 80.

Absi, A., Villa, M., Moreno, H.P., Manjón, G. y Periañez, R. *Self-cleaning in an estuarine area formerly affected by ²²⁶Ra anthropogenic enhancement.* Science of the Total Environment 329 (2004) 183 – 195.

Absi, A. *Evolución del Impacto Radiactivo Ambiental en la Ría de Huelva tras el cambio en la Gestión de los Residuos de las Industrias de Producción de Ácido Fosfórico.* Ph.D. Thesis, Universidad de Sevilla (in Spanish) (2005).

AENOR. UNE 73350-3. *Procedimiento para la determinación de la radiactividad ambiental.* Equipos de medida: Centelleo líquido (2003).

Aguado, J.L., Bolívar, J.P., García-Tenorio, R., y García-León, M. *Behaviour and levels of natural radioactivity in sediments from the Odiel river.* Verh. Internat. Vrein. Limnol 26 (1998) 893.

Aguado, J.L. *Aplicaciones de la Espectrometría Alfa en la Caracterización de Isótopos de Ra y U en Residuos Industriales y Matrices Ambientales.* Tesis Doctoral, Departamento de Física Atómica, Nuclear y Molecular, Universidad de Sevilla, Sevilla (2003).

Aguado, J.L., Bolívar, J.P., y García-Tenorio, R. *Sequential extraction of ^{226}Ra in sediments from an estuary affected historically by anthropogenic inputs of natural radionuclides.* Journal of Environmental Radioactivity 74 (2004) 117–126.

Aguado, J.L., Bolívar, J.P., San Miguel, E.G., y García-Tenorio, R. *Ra and U isotopes determination in phosphogypsum leachates by alpha-particle spectrometry.* Radioactivity in the Environment 7 (2005) 160 – 165.

Aleissa, K.A., Almasoud, F.I., Islam, M.S., L'Annunziata, M.F. *Radium-228 analysis of natural waters by Cherenkov counting of Actinium-228.* Applied Radiation and Isotopes 66 (2008) 1954 – 1963.

Al-Masri, M.S., y Blackburn, R. *Application of Cerenkov radiation for the assay of ^{226}Ra in natural water.* The Science of the Total Environment 173/174 (1995) 53 – 59.

Al-Masri, M.S., Hamwi, A., y Mikhlallaty, H. *Radiochemical determination of lead-210 in environmental water samples using Cerenkov counting.* Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry. Vol 219, No. 1 (1997) 73 – 75.

Al-Masri, M.S., Mamish, S., y Budeir, Y. *The impact of phosphate loading activities on near marine environment: The Syrian coast.* Journal of Environmental Radioactivity 58 (2002) 35 – 54.

Al-Masri, M.S., Al-Akel, B., Nashawani, A., Amin, Y., Khalifa, K.H., y Al-Ain, F. *Transfer of ^{40}K , ^{238}U , ^{210}Pb , and ^{210}Po from soil to plant in various locations in south of Syria*. Journal of Environmental Radioactivity 99 (2008) 322 – 331.

Alvarado, J.S., Orlandini, K.A., y Erickson, M.D. *Rapid determination of radium isotopes by alpha spectrometry*. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry 194 (1995) 163 – 168.

Alvarez, A., Navarro, N., y Salvador, S. *New method for ^{90}Sr determination in liquid samples*. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry. 191 (1995) 315 – 322.

Anderson, D.W. Absorption of ionising radiation. University Park Press, Baltimore (1984).

Askbrant, S., Melin, J., Sandalls, J., Rauret, G., Vallejo, R., Hinton, T., Cremers, A., Vandesatelle, C., Lewyckyj, N., Ivanov, Y.A., Firsakova, S.K., Arkhipov, N.P., y Alexkhin, R.M. *Mobility of radionuclides in undisturbed and cultivated soils in Ukraine, Belarus and Russia six years after the Chernobyl fallout*. Journal of Environmental Radioactivity 31 (1996) 287 – 312.

Aslani, M.A.A., Akyil, S., Aytas, S., Gurboga, G., y Eral, M. *Activity concentration of ^{210}Pb (^{210}Po) in soils taken from cultivated lands*. Radiation Measurements 39 (2005) 129 – 135.

Baillie, L.A. *Determination of liquid scintillation counting efficiency by pulse height shift*. Int. Journal of Applied Radiation and Isotopes 8 (1960) 1 – 7.

Baradacs, E., Hunyadi, I., Dezso, Z., Csige, I., y Szerbin, P. *^{226}Ra in geothermal and bottled mineral waters of Hungary*. Radiation Measurements 34 (2001) 385 – 390.

Baratta E.J., y Reavy, T.C. *Rapid determination of strontium-90 in tissue, food, biota, and other environmental media by tributyl phosphate*. Journal of Agric. Food Chem. 17 (1969) 1337 – 1339.

Barisic, D., Lulic, L., y Miletic, P. *Radium and uranium in phosphate fertilizers and their impact on the radioactivity of waters*. Wat. Res. Vol. 26 No 5 (1992) 607 – 611.

Bautista Sánchez, A. *Nuevos métodos luminiscentes para la determinación de pesticidas en aguas.* Tesis Doctoral (2001). Departamento de química analítica, Universidad de Extremadura, Facultad de Ciencias, Badajoz.

Beasley, T.M. y Palmer, H.E. *Lead-210 and Polonium-210 in biological samples from Alaska.* Science 152 (1966) 1062 – 1073.

Becon, M.P., Spenser, D.W., y Brewer, P.G. *Pb-210/Ra-226 and Po-210/Pb-210 disequilibria in seawater and suspended particulate matter.* Earth and Planetary Science Letters 32 (1976) 277 – 296.

Beek, P.V., Francois, R., Conte, M., Reyss, J.-L., Souhaut, M., y Charette, M. *$^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$ and $^{226}\text{Ra}/\text{Ba}$ ratios to track barite formation and transport in the water column.* Geochimica et Cosmochimica Acta 71 (2007) 71 – 86.

Bergeijk, K.E., Noordijk, H., Lembrechts, J., y Frisel, M.J. *Influence of pH, soil type and soil organic matter content on soil-to-plant transfer of radiocaesium and strontium as analyzed by nonparametric method.* Journal of Environmental Radioactivity 15 (1992) 265 – 276.

Bevington, P.R., y Robinson, D.K. *Data reduction and error analysis for the physical sciences.* Ed: McGraw-Hill, Inc. Second edition (1992). Printed in Singapore.

Birks. *Liquid scintillator solvents.* En el libro: Organic Scintillators and Liquid Scintillation Counting, Proceedings of the International Conference on Organic Scintillator and Liquid Scintillation Counting, University of California, San Francisco, 1970. Editado por Donald L. Horrocks and Chin-Tzu Peng. Academic Press, New York (1971) 3 – 22.

Bjørnstad, H.E., Lien, H.N., Yu-Fu, Y., y Salbu, B. *Determination of ^{90}Sr in environmental and biological materials with combined HDEHP solvent extraction low liquid scintillation counting technique.* Journal of Radioanal. Nuclear Chemistry 156 (1992) 165 – 173.

Blanco Rodríguez, M.P., Vera Tomé, F., Lozano, J.C., y Gómez Escobar, V. *Sequential method for the determination of uranium, thorium and ^{226}Ra by liquid scintillation alpha spectrometry.* Applied Radiation and Isotopes 52 (2000) 705 – 710.

Blanco, P., Lozano, J.C., Gómez Escobar, V., y Vera Tomé, F. *A simple method for ^{210}Pb determination in geological samples by liquid scintillation counting.* Applied Radiation and Isotopes 60 (2004) 83 – 88.

Boisson, F., Cotret, O., y Fowler, S.W. *Bioaccumulation and retention of lead in the mussel *Mytilus galloprovincialis* following uptake from seawater.* The Science of the Total Environment 222 (1998) 55 – 61.

Bojanowski, R. y Knapinska-Skiba, D. *Determination of low-level ^{90}Sr in environmental materials: a novel approach to the classical method.* Journal of Radioanalytical Nuclear Chemistry 138 (1990) 207 – 218.

Bolívar, J.P., García-Tenorio, R., y García-León, M. *Enhancement of natural radioactivity in soils and salt-marshes surrounding a non-nuclear industrial complex.* The Science of the Total Environment 173/174 (1995) 125 – 136.

Bolívar, J.P., García-Tenorio, R., y García-León. *Radioactive Impact of some Phosphogypsum Piles in Soils and Salt Marshes Evaluated by γ -Ray Spectrometry.* Applied Radiation and Isotopes 47 (1996) 1069-1075.

Bolívar, J.P., García-Tenorio, R., y Vaca, F. *Radioecological study of an estuarine system located in the south of Spain.* Wat. Res. 34, 11 (2000) 2941 – 2950.

Bolívar, J.P., García-Tenorio, R., Más, J.L., y Vaca, F. *Radioactive impact in sediments from an estuarine system affected by industrial wastes releases.* Environment International 27 (2002) 639 – 645.

Borchending, J. y Nies, H. *An improved method for the determination of ^{90}Sr in large samples of seawater.* Journal of Radioanalytical Nuclear Chemistry 127 (1986) 127 – 131.

- Bossew, P., Lettner, H., Hubmer, A., Erlinger, C. y Gastberger, M.** *Activity ratios of ^{137}Cs , ^{90}Sr and $^{239+240}\text{Pu}$ in environmental samples.* Journal of Environmental Radioactivity 97 (2007) 5 – 19.
- Bowen, V. T., y Roether, W.** *Vertical distributions of strontium 90, cesium 137, y tritium near 45°N in the Atlantic.* Journal of Geophys Res. 78 (1973) 6277 – 6285.
- Brooks, F.D.** *Development of organic scintillators.* Nuclear Instruments and Methods 162 (1979) 477 – 505.
- Brundland, K.W., Bertine, K., Koide, M., y Goldberg, E.D.** *History of metal pollution in Southern California Coastal zone.* Environmental Science and Technology 8 (1974) 425 – 432.
- Bunzl, K. y Kracke, W.** *A simple radiochemical determination of ^{90}Sr in environmental samples.* Journal of Radioanalytical Nuclear Chemistry 148 (1991) 115 – 119.
- Bunzl, K., Kracke, W., Schimmack, W.** *Vertical migration of plutonium-239+240, americium-241 and caesium-137 fallout in a forest soil under spruce.* Analyst 117 (1992) 469 – 474.
- Bunzl, K., y Trautmannsheimer, M.** *Transfer of ^{238}U , ^{226}Ra and ^{210}Pb from slag-contaminated soils to vegetables under field conditions.* The Science of the Total Environment 231 (1999) 91 – 99.
- Burnett, W.C., Chanton, J., Christoff, J., Kontar, E., Krupa, S., Lambert, M., Moore, W., O'Rourke, D., Paulsen, R., Smith, C., Smith, L., y Taniguchi, M.** *Assessing methodologies for measuring groundwater discharge to the ocean.* EOS Transactions, American Geophysical Union 83 (11) (2002) 117 – 123.
- Burnett, W.C., Bokuniewicz, H., Huettel, M., Moore, W.S., y Taniguchi, M.** *Groundwater and pore water inputs to the coastal zone.* Biogeochemistry 66 (2003) 3 – 33.

Cable, J.E., Burnett, W.C., Chanton, J.P., y Weatherly, G.L. *Estimating groundwater discharge into the northeastern Gulf of Mexico using radon-222.* Earth and Planetary Science Letters 144 (1996) 591 – 604.

Cadieux, J.R., Salaymeh, Saleem R., y Griffin, H.C. *Determination of ^{90}Sr , ^{137}Cs , and alkalilalkaline earth elements in nuclear waste by ion chromatography and liquid scintillation counting.* Radioactivity and Radiochemistry 7 (2) (1996) 39 – 49.

Cannizzaro, F., Greco, G., Raneli, M., Spitale, M.C. y Tomarchio, E. *Determination of ^{210}Pb concentration in the air at ground-level by gamma-ray spectrometry.* Applied Radiation and Isotopes 51 (1999) 239 – 245.

Carro, B., Borrego, J., López-González, N., y Lozano-Soria, O. *Procesos de Mezcla de un estuario afectado por drenaje de aguas ácidas (Ría de Huelva, España).* Geogaceta 39 (2006) 115 – 118.

Carvalho, F.P. *^{210}Pb and ^{210}Po in sediments and suspended matter in the Tagus estuary, Portugal. Local enhancement of natural levels by wastes from phosphate ore processing industry.* The Science of the Total Environment 159 (1995) 201 – 214.

Carvalho, F.P. *Distribution, cycling and mean residence time of ^{226}Ra , ^{210}Pb and ^{210}Po in the Tagus estuary.* The Science of the Total Environment 196 (1997) 151 – 161.

Chalupnik, S., y Lebecka, J.M. *Determination of ^{226}Ra , ^{228}Ra and ^{224}Ra in water and aqueous solutions by means of liquid scintillation counting.* En el libro Liquid Scintillation Spectrometry 1992. Noakes, J.E., Schönhofer, F., y Polach, H.A., eds. Tucson, Arizona, Radiocarbon (1993) 397 – 403.

Chalupnik, S., Michalnik, B., Wysocka, M., Skubacz, K., y Mielnikow, A. *Contamination of settling ponds and rivers as a result of discharge of radium-bearing waters from Polish coal mines.* Journal of Environmental Radioactivity 54 (2001) 85.

Chung, Y., y Finkel, R. *^{210}Pb in the western Indian Ocean: distribution, disequilibrium, and partitioning between dissolved and particulate phases.* Earth and Planetary Science Letters 85 (1987) 28 – 40.

Cline, J.F., y Rickard, W.H. *Radioactive strontium and caesium in cultivated an abandoned field plots.* Health Physics 23 (1972) 317 – 324.

Clulow, F.V., Davé, N.K., Lim, T.P., y Avadhanula, R. *Radium-226 in water, sediments, and fish from lakes near the city of Elliot Lake, Ontario, Canada.* Environmental Pollution 99 (1998) 13 – 28.

Condomines, M., y Brouzes, C. *Le radium et ses descendants dans quelques carbonates hydrothermaux d'Auvergne: origine et utilisation pour la datation.* C.R. Acad, Sci. Paris, Sciences de la terre et des planetes 328 (1999) 23 – 28.

Craun, R.L., y Smith, D.L. *Analysis of response data for several organic scintillators.* Nuclear Instruments and Methods A 80 (1970) 233 – 244.

CSN-C-SRA-07-204. *Criteria para la protección radiológica frente a la exposición a la radiación natural.* Artículo Técnico. Alfa: Revista de seguridad nuclear y protección radiológica. nº 3 (2008) 46 – 53.

Currie, L.A. *Limits for qualitative detection and quantitative determination.* Analytical Chemistry 40 (1968) 586 – 593.

Daish, S.R., Dale, A.A., Dale, C.J., May, R., y Rowe, J.E. *The temporal variations of ^7Be , ^{210}Pb and ^{210}Po in air in England.* Journal of Environmental Radioactivity 84 (2005) 457 – 467.

Davidson, J.D., y Feigelson, P. *Practical aspects of internal-sample liquid scintillation counting.* The International Journal of Applied Radiation and Isotopes Volume 2, Issue 1 (1957) 1 – 18.

Davis, R.A., Welty, A.T., Borrego, J., Morales, J.A., y Pendón, J.G. *Environmental Geology* 39 (2000) 225 – 241.

De Filipis, S.J., y Van Cauter, S.C. *A new approach to external standardisation in liquid scintillation counting.* *Transactions of the American Nuclear Society* 50 (1985) 22 – 23.

De Oliveira, J., Mazzilli, B., De Oliveira Sampa, M.H., y Silva, B. *Seasonal variations of ^{226}Ra and ^{222}Rn in mineral spring waters of Aguas da Prata, Brazil.* *Applied Radiation and Isotopes* 49 (1998) 423 – 428.

Deniel, C., y Pin, C. *Single-stage method for the simultaneous isolation of lead and strontium from silicate samples for isotopic measurements.* *Analytica Chimica Acta* 426 (2001) 95 – 103.

Desideri, D., Meli, M.A., Feduzi, L., Roselli, C., Rongoni, A., y Saetta, D. ^{238}U , ^{234}U , ^{226}Ra , ^{210}Po concentrations of bottled mineral waters in Italy and their dose contribution. *Journal of Environmental Radioactivity* 94 (2007) 86 – 97.

Dibb, J.E. *Vertical mixing above Summit, Greenland: Insights into seasonal and high frequency variability from the radionuclide tracers ^7Be and ^{210}Pb .* *Atmospheric Environment* 41 (2007) 5020 – 5030.

Dietz, M.L., y Horwitz, E.P. *Improved chemistry for the production of Yttrium-90 for medical applications.* *Applied Radiation and Isotopes* 43(9) (1992) 1093 – 1101.

Dimova, N., Burnett, W.C., Horwitz, E.P., y Lane-Smith, D. *Automated measurement of ^{224}Ra and ^{226}Ra in water.* *Applied Radiation and Isotopes* 65 (2007) 428 – 434.

Dueñas, C., Fernández, M.C., Enriquez, C., Carretero, J., y Liger, E. *Natural radioactivity levels in andalusian Spas.* *Wat. Res. Vol 32. No 8* (1998) 2271 – 2278.

Dueñas, C., Liger, E., Cañete, S., Pérez, M., y Bolívar, J.P. *Exhalation of ^{222}Rn from phosphogypsum piles located at the Southwest of Spain.* *Journal of Environmental Radioactivity* 95 (2007) 63 – 74.

Ekdal, E., Karali, T., Sac, M.M. *^{210}Po and ^{210}Pb in soils and vegetables in Kucut Menderes basin of Turkey.* Radiation Measurements 41 (2006) 72 – 77.

El Afifi, E.M., y Awwad, N.S. *Characterization of the TE-NORM waste associated with oil and natural gas production in Abu Rudeis, Egypt.* Journal of Environmental Radioactivity 82 (2005) 7 – 19.

El-Aziz, N.A., Khater, A.E.M., y Al-Sewaidan, H.A. *Natural radioactivity contents in tobacco.* International Congress Series 1276 (2005) 407 – 408.

El-Daoushy, F., Olsson, K., García-Tenorio, R. *Accuracies in ^{210}Po determination for ^{210}Pb dating.* Hydrobiologia 214 (1991) 43 – 52.

Elrick, R.H., y Parker, R.P. *The Use of Cerenkov Radiation in the Measurement of β -Emitting Radionuclides.* Applied Radiation and Isotopes 19 (1968) 263 – 271.

EPA (Environmental Protection Agency). *Toxicological profile for radium, CAS # 7440-14-4, Agency for Toxic Substances and Disease Registry.* U.S. Public Health Service (ATSDR) in collaboration with U.S. (EPA) (1990).

EPA, U.S. Environmental Protection Agency's Office of Solid Waste. *Test Methods for Evaluating Solid Waste, Physical/Chemical Methods.* EPA SW-846 (1996) Method 3050B.

Escobar, V.G., Vera Tomé, F., Lozano, J.C., y Martín Sánchez, A. *Determination of ^{222}Rn and ^{226}Ra in Aqueous Samples Using a Low-Level Liquid Scintillation Counter.* Applied Radiation and Isotopes 47 (1996) 861 – 867.

Escobar, V.G. *Desarrollo y puesta a punto de diferentes procedimientos para la medida de nucleidos emisores alfa por centelleo líquido.* Tesis Doctoral, Universidad de Extremadura (1997).

European Council Directive 98/83/EC on the quality of household water, Off. J. Eur. Communities L330 (1998) 32.

Fabian, P., Libby, W.F., y Palmer, C.E. *Stratospheric time and interhemispheric mixing of strontium 90 from fallout in rain.* Journal of Geophysics Res. 73 (1968) 3611 – 3616.

Fajardo, Y., Gómez, E., Garcias, F., Cerdá, V., y Casas, M. *Development of an MSFIA-MPFS pre-treatment method for radium determination in water samples.* Talanta 71 (2007) 1172 – 1179.

Fisher, R.P., y Easty, D.B. *Results of surveys at united states pulp and paper mills for the presence of scales and precipitates containing naturally occurring radioactive material (NORM).* Health physics 84 (4) (2003) 518 – 525.

Frissel, M.J., y Köster, H.W. *Radium in Soil.* En: The environmental behaviour of radium. Vol 1, IAEA Technical Reports Series N°. 310 (1990) IAEA, Viena.

Fujii, H., y Takiue, M. *Radioassay of dual-labeled samples by sequential Cerenkov counting and liquid efficiency tracing technique.* Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A 273 (1988a) 377 – 380.

Fujii, H., y Takiue, M. *Radioassay of alpha and beta emitters by sequential Cerenkov and liquid scintillation counting.* Applied Radiation and Isotopes 39 (4) (1988b) 327 – 330.

Gaffney, J., Marley, N., y Cunningham, M. *Natural radionuclides in fine aerosols in the Pittsburgh area.* Atmospheric Environment 38 (2004) 3191 – 3200.

Gäggeler, H., Von Gunten, H.R., y Nyffeler, U. *Determination of ²¹⁰Pb in lake sediments and in air samples by direct gamma-ray measurement.* Earth Planet 33 (1976) 119 – 121.

García-León, G., Manjón, G., y Sánchez-Angulo, C.I. *⁹⁹Tc/¹³⁷Cs activity ratio in rainwater samples collected in the south Spain.* Journal of Environmental Radioactivity 20 (1993) 49 – 61.

García-Orellana, J., Pates, J.M., Masqué, P., Bruach, J.M., y Sánchez-Cabeza, J.A. *Distribution of artificial radionuclides in deep sediments of the Mediterranean Sea.* Science of the Total Environment 407 (2009) 887 – 897.

Garcia-Solsona, E., Masqué, P., Garcia-Orellana, J., Rapaglia, J., Beck, A.J., Cochran, J.K., Bokuniewicz, H.J., Zaggia, L., y Collavini, F. *Estimating submarine groundwater discharge around Isola La Cura, northern Venice Lagoon (Italy), by using the radium quartet.* Marine Chemistry 109 (2008) 292 – 306.

Gogrewe, D., Putz, M., Weber, R., Siemon, K., Esterlund, R.A., y Patzelt, P. *Determination of ^{210}Pb via ^{210}Bi using a hydride generation technique combined with β -spectrometry.* Radiochimica Acta 73 (1996) 105 – 110.

Grammelis, P., Skodras, G., Kakaras, E., Karangelos, D.J., Petropoulos, N.P., Anagnostakis, M.J., Hinis, E.P., y Simopoulos, S.E. *Effects of biomass co-firing with coal on ash properties. Part II: Leaching, toxicity and radiological behaviour.* Fuel 85 (2006) 2316 – 2322.

Grau Carles, A. *Métodos de corrección de la extinción.* En Metrología de radionucleidos mediante técnicas avanzadas de espectrometría por centelleo líquido. CIEMAT. Madrid (1993).

Grau Carles, A., y Grau Malonda, A. *Radionuclide Standardization by Cherenkov Counting.* Applied Radiation and Isotopes 46 (1995) 799 – 803.

Grau Carles, A., y Grau Malonda, A. *Aplicación de la Radiación Cerenkov a la Metrología de Radionucleidos* (1996) CIEMAT.

Grau Carles, Gunther, E., García, G., Grau Malonda, A. *Ionization quenching in LSC.* Applied Radiation and Isotopes 60 (2004) 447 – 451.

Hameed, P.S., Shaheed, K., y Somasundaram, S.S.N. *Bioaccumulation of ^{210}Pb in the Kaveri River Ecosystem, India.* Journal of Environmental Radioactivity 37 (1) (1997) 17 – 27.

Handbook of environmental liquid scintillation spectrometry. *A compilation of Theory and Methods.* Packard Instrument Company (1993).

Harvey, B.R., Ibbett, R.D., Lovett, M.B., y Williams, K.J. *Analytical procedures for the determination of strontium radionuclides in environmental materials.* Aquat. Environ. Prot.: Analyst. Meth. MAFF Direct. Fish. Res. Lowestoft (5) (1989) 33.

Hayes, F. N. *Liquid scintillators: Attributes and applications.* The International Journal of Applied Radiation and Isotopes, Volume 1, Issues 1-2 (1956) 46 – 52.

Holtzman, R.B. *The Pb-210(RaD) concentrations of some biological materials from the Arctic.* Argonne National Laboratory Radiological Physics Division summary report, ANL-6769 (1963) 59 – 65.

Holtzman, R.B. *Natural levels of lead-210, polonium-210 and radium-226 in humans and biota of the Arctic.* Nature 210 (1966). 1094 – 1097.

Horrocks D.L. *Applied Liquid Scintillation Counting.* Crook, M.A., y Jonhson, P. eds. En Liquid Scintillation Counting Vol 3 (1974) 3 – 20.

Horrocks D.L. *Studies of background sources in liquid scintillation counting.* The International Journal of Applied Radiation and Isotopes Vol 36, Issue 8. (1985) 609 – 617.

Hurtado, S., García-Tenorio, R., y García-León. *²¹⁰Pb determination in lead shields for low level γ -spectrometry applying two independent radiometric techniques.* Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A 497 (2003) 381 – 388.

Hurtado, S., Villa, M., Manjón, G., y García-Tenorio, R. *A self-sufficient and general method for self-absorption correction in gamma-ray spectrometry using GEANT4.* Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A 580 (2007) 234 – 237.

Hussain, N., Church, T.M., y Kim, G. *Use of ²²²Rn and ²²⁶Ra to trace groundwater discharge into the Chesapeake Bay.* Marine Chemistry 65 (1999) 127 – 134.

IAEA. *Summary report on the post-accident review meeting on the Chernobyl accident.* Safety Series, 75-INSAG-1. IAEA (1986) Viena.

Irlweck, K., y **Wallner, G.** *Determination of ^{226}Ra in lake sediments by liquid scintillation counting of cocktail-extracted ^{222}Rn .* Liquid Scintillation Spectrometry (1992) Ed: Noakes, J.E., Schönhofer, F., y Polach, H.A. Radiocarbon (1993) 391 – 395.

Israel, H. *Radioactivity of the Atmosphere.* In Compendium of Meteorology, American Meteorological Society, Boston (1951) 155 – 161.

Iyengar, M.A.R. *Radium in natural and processing areas and its impact on human environment.* En: The Source, Distribution, Movement, and Deposition of Radium in Inland Waterways and Aquifers, IAEA (1990) Viena.

Jaworowski, Z. *Sources and the global cycle of radium.* En: The environmental behaviour of radium. Vol 1, IAEA Technical Reports Series N°. 310 IAEA (1990) Viena.

Jelley, J.V. *Cerenkov Radiation: Its Origin, Properties and Applications.* (1962).

Jia, G., **Belli, M.**, **Blasi, M.**, **Marchetti, A.**, **Rosamilia, S.**, y **Sansone, U.** *^{210}Pb and ^{210}Po determination in environmental samples.* Applied Radiation and Isotopes 23 (2000) 115 – 120.

Jia, G., **Torri, G.**, **Innocenzi, P.**, **Ocone, R.**, y **Di Lullo, A.** *Determination of radium isotopes in mineral water 12 samples by α -spectrometry.* International Congress Series 1276 (2005) 412 – 414.

Jia, G., y **Torri, G.** *Estimation of radiation doses to members of the public in Italy from intakes of some important naturally occurring radionuclides (^{238}U , ^{234}U , ^{235}U , ^{226}Ra , ^{228}Ra , ^{224}Ra and ^{210}Po) in drinking water.* Applied Radiation and Isotopes 65 (2007) 849 – 857.

Johnston, A., y **Martin, P.** *Rapid Analysis of ^{226}Ra in waters by γ ray spectrometry.* Applied Radiation and Isotopes 48(5) (1997) 631 – 638.

Juznic, K. y **Fedina, S.** *Radiochemical determination of ^{90}Sr and ^{89}Sr in soil.* (1986).

- Kahiola, L.** *Cosmic particle spectrum as a quench monitor in low level liquid scintillation spectrometry.* Nuclear Instruments and Methods A 339 (1994) 295 – 296.
- Karamanis, D., Ioannides, K.G., y Stamoulis, K.C.** *Determination of ^{226}Ra in aqueous solutions via sorption on thin films and α -spectrometry.* Analytica Chimica Acta 573–574 (2006) 319 – 327.
- Kellogg, T.F.** *The effect of sample composition and vial type on Cerenkov counting in a liquid scintillation counter.* Analytical Biochemistry 134 (1983) 137 – 143.
- Key, R.M., Stallard, R.F., Moore, W.S., y Sarmiento, J.L.** *Distribution and flux of Ra-226 and Ra-228 in the Amazon River Estuary.* Journal Geophys. Res. 90 (1985) 6995.
- Khater, A.E.M.** *Polonium-210 budget in cigarettes.* Journal of Environmental Radioactivity 71 (2004) 33 – 41.
- Kim, G., Hussaim, N., Church, T.M., y Yang, H.S.** *A practical and accurate method for the determination of ^{234}Th simultaneously with ^{210}Po and ^{210}Pb in sea water.* Talanta 49 (1999) 851 – 858.
- Kim, Y., Kim, C., y Lee, J.** *Simultaneous determination of ^{226}Ra and ^{210}Pb in groundwater and soil samples by using the liquid scintillation counter – suspension gel method.* Applied Radiation and Isotopes 54 (2001) 275 – 281.
- Knoll, G.F.** *Radiation detection and measurements.* Segunda edición. Wiley, New York (1989).
- Kocher, D.C.** *Radioactive decay data tables.* A handbook of decay data for application to radiation dosimetry and radiological assessments. Health and Safety Research Division Oak Ridge National Laboratory (1981). Ed: Smith, J. S. Technical Information Center U.S. Department of Energy.

- Köhler, M., Preube, W., Gleisberg, B., Schäfer, I., Heinrich, T., y Knobus, B.** *Comparison of methods for the analysis of ^{226}Ra in water samples.* Applied Radiation and Isotopes 56 (2002) 387 – 392.
- Köster, H.W., Marwitz, P.A., Berger, G.W., Van Weers, A.W., Hagel, P., y Nieuwenhuize, J.** *^{210}Po , ^{210}Pb and ^{226}Ra in Dutch aquatic ecosystems and polders: anthropogenic sources, distribution and radiation sources.* Radiation Protection Dosimetry 45 (1992) 715 – 719.
- Kozłowska, B., Hetman, A., y Zipper, W.** *Determination of ^{222}Rn in natural water samples from health resorts in the Sudety mountains by the liquid scintillation technique.* Applied Radiation and Isotopes 51 (1999) 475 – 480.
- Kryshev, I.I., Romanov, G.N., Isaeva, L.N., Kholina, y Yu. B.** *Radiological state of lakes in southern Ural impacted by radioactivity release of the 1957 radiation accident.* Journal of Environmental Radioactivity 34 (1997) 223 – 235.
- Ku, T.L., Hug, C.A., y Chen, P.S.** *Meridional distribution of radium-226 in the eastern Pacific along GEOSECS cruise tracks.* Earth Planet Science Letter 49 (1980) 293.
- L'Annunziata, M.** *Radioactivity: Introduction and history. Chapter 7: Cherenkov Radiation.* (2007) Elsevier. ISBN-13: 978-0-444-52715-8.
- Laisaoui, A., Mulsow, S., Benmansour, M., La Rosa, J.J., y IbnMajah, M.** *A sensitive method based on HDEHP extraction and LSS for the determination of ^{90}Sr in solid samples.* Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry 253. No. 2 (2002) 335 – 337.
- Landstetter, C., y Wallner, G.** *Determination of strontium-90 in deer bones by liquid scintillation spectrometry after separation on Sr-specific ion exchange columns.* Journal of Environmental Radioactivity 87 (2006) 315 – 324.
- Lasheen, Y.F., Seliman, A.F., y Abdel-Rassoul, A.A.** *Simultaneous measurement of ^{226}Ra and ^{228}Ra in natural water by liquid scintillation counting.* Journal of Environmental Radioactivity 95 (2007) 86 – 97.

Lawrie, W.C., Desmond, J.A., Spence, D., Anderson, S., y Edmondson, C. *Determination of radium-226 in environmental and personal monitoring samples.* Applied Radiation and Isotopes 53 (2000) 133 – 137.

Le Roux, G., Pourcelot, L., Masson, O., Duffa, C., Vray, F., y Renaud, F. *Aerosol deposition and origin in French mountains estimated with soil inventories of ^{210}Pb and artificial radionuclides.* Atmospheric Environment 42 (2008) 1517 – 1524.

Lebecka, J.M., Mielnikov, A., Chalupnik, S., y Skubacz, K. *Liquid scintillation counting of ^{210}Pb in grass and soil.* En el libro Liquid Scintillation Spectrometry 1992. Noakes, J.E., Shönhofer, F., and Polach, H.A., eds. Tucson, Arizona, Radiocarbon (1993) 455 – 459.

Lee, M.H., Chung, K.H., Choi, G.K., y Lee, C.W. *Measurement of ^{90}Sr in aqueous samples using liquid scintillation counting with full spectrum DPM method.* Applied Radiation and Isotopes 57 (2002) 257 – 263.

Liquid scintillation analysis. Science and Technology. Packard Instrument Company. (1989).

Liquid scintillation counting. Vol 3. *Proceedings of a Symposium on Liquid Scintillation Counting* (1974). Organised by the Society for Analytical Chemistry. Brighton, England, September, 03-06-1973. Ed: M. A. Crook and P. Johnson.

Lowe, B.G. *Levels of ^{137}Cs in soils and vegetation of west Malaysia.* Health Physics 34 (1978). 439 – 444.

MacMahon, D. *Half-life evaluations for ^3H , ^{90}Sr , and ^{90}Y .* Applied Radiation and Isotopes 64 (2006) 1417 – 1419.

Madruça, M.J., Brogueira, A., Alberto, G., y Cardoso, F. *^{226}Ra bioavailability to plants at the Urgeiriça uranium mill tailings site.* Journal of Environmental Radioactivity 54 (2001) 175.

Manjón, G., Vaca, F., y García-León, M. *Artificial long-lived radionuclides (^{137}Cs , ^{90}Sr) in an alkaline pulp mill located in the south of Spain.* Applied Radiation and Isotopes 47 (1996) 1097 – 1102.

Manjón, G., Absi, A., Villa, M., Moreno, H.P., y García-Tenorio, R. *Efficiency, background and interference in coloured samples using a LSC Quantulus 1220.* Möbius, S., Noakes, J., Shönhofer, F. eds. En LSC 2001, Advances in Liquid Scintillation Spectrometry. Radiocarbon, eds. Tucson, Arizona (2002) 93 – 97.

Mantero, J. *Estudio radiométrico del proceso de producción de una industria NORM.* Trabajo de Investigación (2007). Departamento de Física Atómica, Molecular y Nuclear. Universidad de Sevilla.

Martell, E.A. *Atmospheric aspects of ^{90}Sr fallout.* Science 129 (1959) 1197 – 1206.

Martín Sánchez, A., Rubio Montero, M.P., Gómez Escobar, V., y Jurado Vargas, M. *Radioactivity in bottled mineral waters.* Applied Radiation and Isotopes 50 (1999) 1049 – 1055.

Martín, J.E., Bolívar, J.P., Respaldiza, M.A., García-Tenorio, G., y Da Silva, M.F. *Environmental impact of fertilizer industries evaluated by PIXE.* Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B 103 (1995) 477-481.

Martin, P., y Hancock, G. *Routine analysis of naturally occurring radionuclides in environmental samples by alpha-particle spectrometry.* Supervising Scientist for the Alligator Rivers Region. Research Report 7 (1992). Australian Government Publishing Service. Canberra.

Martínez-Aguirre, A., y García-León, M. *^{210}Pb Distribution in Riverwaters and Sediments Near Phosphate Fertilizer Factories.* Applied Radiation and Isotopes 47 No. 5/6 (1996) 599 – 602.

Martínez-Aguirre, A., y García-León, M. *Radioactive Impact of Phosphate Ore Processing in a Wet Marshland in Southwestern Spain.* Journal of Environmental Radioactivity 34 n° 1 (1997) 45 – 57.

Mas, J.L., San Miguel, E.G., Bolívar, J.P., Vaca, F., y Pérez-Moreno, J.P. *An assay on the effect of preliminary restoration tasks applied to a large TENORM wastes disposal in the south-west of Spain.* Science of the Total Environment 364 (2006a) 55 – 66.

Mas, J.L., García-León, M., Bolívar, J.P. *Overcoming ICP-QMS instrumental limitations for ⁹⁹Tc determination in environmental solid samples using radiochemistry.* Applied Radiation and Isotopes 64 (2006b) 502 – 507.

Masqué, P., Sanchez-Cabeza, J.A., Bruach, J.M., Palacios, E., y Canals, M. *Balance and residence times of ²¹⁰Pb and ²¹⁰Po in surface waters of the northwestern Mediterranean Sea.* Continental Shelf Research 22 (2002) 2127 – 2146.

McDowell, W.J., y McDowell, B.L. *Liquid scintillation alpha spectrometry.* CRC Press, Boca Ratón (1994).

Meechan, P.J. y Bhatt, V.A. *Color quenching in “environmentally friendly” cocktails.* Health Physics 73 (1997) 808 – 813.

Menzel, R.G. *Land surface erosion and rainfall as sources of strontium-90 in streams.* Journal of Environmental Qual. 3(1974) 219 – 223.

Miller, K.M., Kuiper, J.L., y Helfer, I.K. *¹³⁷Cs fallout depth distribution in forest versus field sites: Implications for external gamma dose rates.* Journal of Environmental Radioactivity 12 (1990) 23 – 48.

Minnich, M.G., Miller, D.C., y Parsons, P.J. *Determination of As, Cd, Pb, and Hg in urine using inductively coupled plasma mass spectrometry with the direct injection high efficiency nebulizer.* Spectrochimica Acta Part B 63 (2008) 389 – 395.

Miura, T., Hayano, y K., Nakayama, K. *Determination of ²¹⁰Pb and ²¹⁰Po in environmental samples by alpha ray spectrometry using an extraction chromatographic resin.* Analytical Science 15 (1999) 23 – 28.

Möbius, S., Kamalchote, P., Ramamonjisoa, T.L., y Yang, M. *Rapid determination of Ra, Rn, Pb and Po in water using extractive scintillation.* En el libro *Liquid Scintillation Spectrometry 1992.* Noakes, J.E., Shönhofer, F., and Polach, H.A., eds. Tucson, Arizona, Radiocarbon (1993) 413 – 416.

Molinary, J., y Snodgrass, W.J. *The chemistry and radiochemistry of radium and the other elements of the uranium and thorium natural decay series.* En: *The Environmental Behaviour of Radium.* Vol 1. IAEA Technical Report Series N° 310 (1990) Viena.

Moore, W.S. *Radionuclides of the uranium and thorium decay series in the estuarine environment.* En: *Uranium-series disequilibrium: Applications to earth, marine and environmental sciences,* 2nd ed. (Ivanovich, M. y Harmon, R.S., eds). Clarendon Press (1992) Oxford.

Moore, W.S. *Radium isotopes as tracers of submarine groundwater discharge in Sicily.* *Continental Shelf Research* 26 (2006) 852 – 861.

Mora Pérez, G. *Caracterización de la Extinción por Color en la Medida de ⁹⁰Sr por Radiación Cerenkov, mediante Técnicas Espectrofotométricas.* Trabajo de Investigación (2006), Programa Doctorado Ingeniería Ambiental. Departamento de Física Aplicada. Universidad de Huelva.

Morales, J.A., Borrego, J., Jimenez, I., Monterde, J., y Gil, N. *Marine Geology* 172 (1997) 1107 – 1116.

Moreno, H.P., Absi, A., Vioque, I., Manjón, G., y García-Tenorio, R. *Application of a liquid scintillation technique to the measurement of ²²⁶Ra and ²²⁴Ra in samples affected by non-nuclear industry wastes.* *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 225(2) (2000) 309.

Morón, M.C., Martínez-Aguirre, A., y García-León, M. *Determination and levels of U, Th and ²¹⁰Po in different environmental samples.* In *International Conference on Environmental Radioactivity in the Mediterranean Area*, p. 111. SNE-ENS (1988) Barcelona.

Mosqueda, F., Villa, M., Vaca, F., y Bolívar, J.P. *Colour quenching corrections on the measurement of ^{90}Sr through Cerenkov counting.* Analytica Chimica Acta 604 (2007) 184 – 190.

Mosqueda, F., Villa, M., Hurtado, S., Absi, A., Manjón, G., García-Tenorio, R., y Vaca, F. *Measurement of ^{210}Pb and ^{210}Po and its application to evaluate contamination in an area affected by NORM releases.* American Institute of Physics (AIP) Conference Proceedings 1034 (2008) 315 – 318. ISBN 978-0-7354-0559-2

Mosqueda, F., Villa, M., Pates, J.M., Vaca, F., y Borrego, E. *Low level measurement of ^{226}Ra via ^{222}Rn in natural water by LSC.* Enviado para su publicación en Radiocarbon (2009).

Narayana, Y., Shetty, P.K., y Siddappa, K. *Behavior of ^{210}Po and ^{210}Pb in high background areas of coastal Kerala on the south west coast of India.* Applied Radiation and Isotopes 64 (2006) 396 – 401.

Narayana, Y., Rajashekara, K.M., y Siddappa, K. *Natural radioactivity in some major rivers of coastal Karnataka on the southwest coast of India.* Journal of Environmental Radioactivity 95 (2007) 98 – 106.

Navas, A. *Uso del ^{137}Cs y ^{210}Pb en estudios de erosión y sedimentación en ambientes semiáridos y templados.* Geoquímica isotópica aplicada al Medio Ambiente (Barbero, L., y Mata M.P., eds.), Seminarios de la Sociedad Española de Mineralogía 1 (2003) 149 – 156.

Nevissi, A., y Schell, W.R. *Use of lead-210 and polonium-210 as tracers of atmospheric processes.* Natural Radiation Environment ZIZ, Vol. I, Proc. Znt. Symp., Houston, Texas, Conf-780422 (1980) 405 – 414.

Noureddine, A., Benkrid, M., Maoui, R., Menacer, M., Boudjenoun, R., Kadi-hanifi, M., Lee, S.H., y Povinec, P.P. *Radionuclide tracing of water masses and processes in the water column and sediment in the Algerian Basin.* Journal of Environmental Radioactivity 99 (2008) 1224 – 1232.

Novak, M., Brizova, E., Adamova, M., Erbanova, L., y Bottrell, S.H. *Accumulation of organic carbon over the past 150 years in five freshwater peatlands in western and central Europe.* Science of the total environment 390 (2008) 425 – 436.

Nozaki, Y., Thomson, J., y Turekian, K.K. *The distribution of Pb-210 and Po-210 in the surface waters of the Pacific Ocean.* Earth Planet Science Letters 32 (1976) 304 – 312.

Nozaki Y., Yamamoto Y., Manaka T., Amakawa H., y Snidvongs A. *Dissolved barium and radium isotopes in the Chao Phraya River estuarine mixing zone in Thailand.* Continental Shelf Research 21 (2001) 1435 – 1448.

Okubo, T. *Radium in oceans and seas.* En: The Environmental Behaviour of Radium. Vol 1. IAEA Technical Report Series N° 310 (1990) Viena.

Oliveira, J.M., y Carvalho, F.P. *Sequential extraction procedure for determination of uranium, thorium, radium, lead and polonium radionuclides by alpha spectrometry in environmental samples.* Czechoslovak Journal of Physics 56 (2006) 545 – 555.

Orlandini, K.A., Bowling, J.W., Pinder, J.E., y Penrose, W.R. *$^{90}\text{Y} - ^{90}\text{Sr}$ disequilibrium in surface waters: investigating short-term particle dynamics by using a novel isotope pair.* Earth and Planetary Science Letters 207 (2003) 141 – 150.

Ortega Aramburu, X., y Jorba Bisbal, J. *Las radiaciones ionizantes. Su utilización y riesgos.* Institut de Tècniques Energètiques (INTE) (1994) 301 – 336.

Ortiz Sánchez, J.F. *El proceso de centelleo. Mecanismos de conversión de la energía depositada en luz.* En Metrología de radionucleidos mediante técnicas avanzadas de espectrometría por centelleo líquido. CIEMAT. Madrid (1993).

Osborne, R.V. *Lead-210 and polonium-210 in human tissues.* Nature 199 (1963) 295.

Papastefanou, C. *Radiological impact from atmospheric releases of ^{226}Ra from coal-fired power plants.* Journal of Environmental Radioactivity 32 (1-2) (1996) 105.

- Papastefanou, C.** *Residence time of tropospheric aerosols in association with radioactive nuclides.* Applied Radiation and Isotopes 64 (2006) 93 – 100.
- Parker, R.P.,** y Elrich, R.H. Applied Radiation and Isotopes 17 (1966) 361. Citado en Ortega Aramburu, X., y Jorba Bisbal, J. (1994) *Las radiaciones ionizantes. Su utilización y riesgos.* Institut de Técnicas Energéticas (INTE).
- Parker, R.P.** *Cerenkov Counting and Other Special Topics.* Crook, M.A., y Jonhson, P. eds. En Liquid Scintillation Counting, Vol 3 (1974) 237 – 252.
- Parsa, B.,** Obed, R., Nemeth, W., Suozzo, G. *Concurrent determination of ^{224}Ra , ^{226}Ra , ^{228}Ra , and unsupported ^{212}Pb in a single analysis for drinking water and wastewater: dissolved and suspended fractions.* Health Phys. 86 (2) (2004) 145 – 149.
- Pates, J.M.,** Cook, G.T., MacKenzie, A.B., y Passo, C.J. *Implications of beta energy and quench level for alpha/beta liquid scintillation spectrometry.* Analyst 123 (1998) 2201 – 2207.
- Pates, J.M.,** y Mullinger, N.J. *Determination of ^{222}Rn in fresh water: Development of a robust method of analysis by α/β separation liquid scintillation spectrometry.* Applied Radiation and Isotopes 65 (2007) 92 – 103.
- Peck, G.A.,** y Smith, J.D. *Determination of ^{210}Po and ^{210}Pb in rainwater using measurement of ^{210}Po and ^{210}Bi .* Analytica Chimica Acta 422 (2000) 113 – 120.
- Penna Franca, E.** *Radioactivity of Brazil nuts.* Health Physics 14 (1968) 95.
- Peres, A.C.,** y Hiromoto, G. *Evaluation of ^{210}Pb and ^{210}Po in cigarette tobacco produced in Brazil.* Journal of Environmental Radioactivity 62 (2002) 115 – 119.
- Pietrzak-Flis, Z.,** Skowronska-Smolak, M. *Transfer of ^{210}Pb and ^{210}Po to plants via root system and above-ground interception.* The Science of the Total Environment 162 (1995) 139 – 145.

Povinec, P.P., Bokuniewicz, H., Burnett, W.C., Cable, J., Charette, M., Comanducci, J.-F., Kontar, E.A., Moore, W.S., Oberdorfer, J.A., de Oliveira, J., Peterson, R., Stieglitz, T., y Taniguchi, M. *Isotope tracing of submarine groundwater discharge offshore Ubatuba, Brazil: results of the IAEA–UNESCO SGD project.* Journal of Environmental Radioactivity 99 (2008) 1596 – 1610.

Pujol Terés, LL. *Estudi del Sistema Detector de Centelleig Liquid Quantulus 1220 per a la mesura de l'activitat de triti, alfa global i beta global en mostres d'aigua.* Treball de Recerca, Universitat Autònoma de Barcelona, Facultat de Ciències, Dto de Física (1992).

Purkl, S., y Eisenhauer, A. *Determination of radium isotopes and ^{222}Rn in a groundwater affected coastal area of the Baltic Sea and the underlying sub-sea floor aquifer.* Marine Chemistry 87 (2004) 137– 149.

Quantasmart™ for the Tricarb liquid scintillation analyzer. *Getting Started.* Manual Reorder No. 7000020. Printed in U.S.A. Publication No. 1694204 Rev. D. Packard Instrument Co., Inc. (2002).

Quantasmart™ for the Tricarb liquid scintillation analyzer. *Reference Manual.* Manual Reorder No. 7000020. Printed in U.S.A. Publication No. 1694215 Rev. C. Packard Instrument Co., Inc. (2002).

Rao, D.D., Mehendarge, S.T., Chandramouli, S., Hegde, A.G., y Mishra, U.C. *Application of Cherenkov radiation counting for determination of ^{90}Sr in environmental samples.* Journal of Environmental Radioactivity 48 (2000) 49 – 57.

Rapkin, E., y Gibbs, J.A. *Polyethylene containers for liquid scintillation spectrometry.* Journal of Applied Radiation and Isotopes 14 (1963) 71 – 74.

Richards, W.G, y Scott, P.R. *Energy Levels in Atoms and Molecules.* Oxford University Press (1994) Walton Street, Oxford.

Rihs, S., y Condomines, M. *An improved method for Ra isotope (^{226}Ra , ^{228}Ra , ^{224}Ra) measurements by gamma spectrometry in natural waters: application to CO_2 -rich thermal waters from the French Massif Central.* *Chemical Geology* 182 (2002) 409 – 421.

Ring, J.G., Nguyen, D.C., y Everet, L.J. *Liquid Scintillation Counting Recent Applications and Development* (ed. C. T. Peng, D. L. Horrocks y E. L. Alpen). New York. Academic Press. (1980) 89.

Roessler, N., Valenta, R.J., y Van Cauter, S. *Time Resolved-Liquid Scintillation Counting*. Eds: Roos, H.; Noakes, J. E., Spaulding, J.D., Lewis Publisher (1991) 501-512. Proceedings of the International Conference on New Trends in Liquid Scintillation Counting and Organic Scintillators, Gatlinburg.

Ross, H.H. *Measurement of beta-emitting Nuclides Using Cerenkov Radiation.* *Analytical Chemistry* 41 (1969) 1260 – 1265.

Rucker, T.L. *Liquid Scintillation Counting and Organic Scintillators*. Eds: Roos, H.; Noakes, J. E. y Spaulding, J. D., Lewis Publishers (1991) 529 – 538. Proceedings of the International Conference on New Trends in Liquid Scintillation Counting and Organic Scintillators, Gatlinburg, Oct. 1989.

Salonen, L. *A rapid method for monitoring of uranium and radium in drinking water.* *The Science of the Total Environment* 130/131 (1993) 23 – 31.

Samavat, H., Seaward, M.R.D., Aghamiri, S.M.R. y Monfared, A.S. *^{210}Po and ^{210}Pb content in environmental and human body samples in the Ramsar area, Iran.* *International Congress Series* 1276 (2005) 225 – 226.

San Miguel, E.G. *Aplicación del método de fechado por ^{210}Pb en sistemas acuáticos de Andalucía Occidental.* Tesis Doctoral (2001). Departamento de Física Atómica, Molecular y Nuclear. Universidad de Sevilla.

San Miguel, E.G., Pérez-Moreno, J.P., Bolívar, J.P., García-Tenorio, R. y Martín, J.E. *^{210}Pb determination by gamma spectrometry in voluminal samples (cylindrical geometry)*. Nuclear Instruments and Methods A 493 (2002) 111 – 120.

San Miguel, E.G., Pérez-Moreno, J.P., Bolívar, J.P., García-Tenorio, G. *Validation of isotope signatures in sediments affected by anthropogenic inputs from uranium series radionuclides*. Environmental Pollution 123 (2003) 125–130.

San Miguel, E.G., Bolívar, J.P., y García-Tenorio, R. *Vertical distribution of Th-isotope ratios, ^{210}Pb , ^{226}Ra and ^{137}Cs in sediment cores from an estuary affected by anthropogenic releases*. The Science of The Total Environment 318 (2004) 143 – 157.

Sandalls, F.J., Segal, M.G., y Victorova, N. *Hot particles from Chernobyl: A review*. Journal of Environmental Radioactivity 18 (1993) 5 – 22.

Sapozhnikov, Y.A, Egorov, O.B. Efimov, I.P., Pirogova, S.V., Kutseva, N.K. *Radioanal. Nuclear Chemistry Lett.* 176 (1993) 353.

Sarmiento, J.L., y Gwinn, E. *Strontium 90 fallout prediction*. Journal of Geophysics. Res. 75 (1986) 7631 – 7646.

Sato, K., Hashimoto, T., Noguchi, M., Nitta, W., Higuchi, H., Nishikawa, N., y Sanada, T. *A simple method for determination of ^{226}Ra in environmental samples by applying $\alpha\text{-}\beta$ coincidence liquid scintillation counting*. Journal of Environmental Radioactivity 48 (2000) 247 – 256.

Savidou, A., Kehagia, K., y Eleftheriadis, K. *Concentration levels of ^{210}Pb and ^{210}Po in dry tobacco leaves in Greece*. Journal of Environmental Radioactivity 85 (2006) 94 – 102.

Schell, W.R., Jokela, T., y Eagle, R. *Natural Pb-210 and Po-210 in the marine environment*. In Radioactive Contamination of the Marine Environment. Symp. Proceedings, Seattle, IAEA (1973) 701 – 723. Viena.

Schell, W.R. *Concentrations, physico-chemical status and mean residence times of ^{210}Pb and ^{210}Po in marine and estuarine waters.* *Geochimica et Cosmochimica Acta* 41 (1977) 1019 – 1031.

Schönhofer, F., Friedrich, M., y Buchtela, K. *Liquid Scintillation Counting and Organic Scintillators.* Eds: Roos, H.; Noakes, J. E., Spaulding, J.D., Lewis Publisher (1991) 547 – 556. Proceedings of the International Conference on New Trends in Liquid Scintillation Counting and Organic Scintillators, Gatlinburg, Oct. 1989.

Schönhofer, F., Tataruch, F., y Friedrich, M. *Strontium-90 in antlers of red deer: an indicator of environmental contamination by strontium-90.* *Science of the Total Environment* 157 (1994) 323 – 332.

Schubert, M., Osenbrück, K., y Knöller, K. *Using stable and radioactive isotopes for the investigation of contaminant metal mobilization in a metal mining district.* *Applied Geochemistry* 23 (2008) 2945 – 2954.

Schuller, D., Kadko, D., y Smith, C.R. *Use of $^{210}\text{Pb}/^{226}\text{Ra}$ disequilibria in the dating of deep-sea whale falls.* *Earth and Planetary Science Letters* 218 (2004) 277 – 289.

Scott, M.K., y Moran, S.B. *Groundwater input to coastal salt ponds of southern Rhode Island estimated using ^{226}Ra as tracer.* *Journal of Environmental Radioactivity* 54 (2001) 163 – 169.

Semenov, B.L., Arutyunyan, R.V., Gorshkov, V.E., Tarasov, V.I., y Tkalya, E.V. *A confidence region of source term parameters from statistical analysis of environmental measurements following an accidental release to the atmosphere.* *Radiation Protection Dosimetry* 67 (1996) 85 – 94.

Seymour, R., Sergent, F., Knight, K., y Kyker, B. *Impact of sensitivity and throughput on optimum selection of low-background alpha/beta gross counting system.* *Radioact. Radiochem.* 3(3) (1992) 14 – 28.

Sherril, R.D., Sumerlin, N.G., Beck, J.N., y Kuroda, P.K. *Variation of the ratio of cesium-137 to strontium-90 in the atmosphere.* *Health Phys.*, 28 (1975) 335 – 340.

- Sill, C.W.** *Determination of ^{226}Ra in cores, nuclear wastes and environmental samples by high-resolution alpha spectrometry.* Nuclear and Chemistry Waste Management 7 (1987) 239.
- Simms, A.D., Woodroffe, C., Jones, B.G., Heijnis, H., Mann, R.A., y Harrison, J.** *Use of ^{210}Pb and ^{137}Cs to simultaneously constrain ages and sources of post-dam sediments in the Cordeaux reservoir, Sydney, Australia.* Journal of Environmental Radioactivity 99 (2008) 1111 – 1120.
- Simon, S.L., y Ibrahim, S.A.** *Biological uptake of radium by terrestrial plants.* En: The Environmental Behaviour of Radium. Vol 1. IAEA Technical Report Series N° 310 (1990) Viena.
- Siringan, F.P., Azanza, R.V., Macalalad, N.J.H., Zamora, Maria, Y.** *Temporal changes in the cyst densities of *Pyrodinium bahamense var. compressum* and other dinoflagellates in Manila Bay, Philippines.* Harmful Algae 7 (2008) 523 – 531.
- Skwarzec, B., Ulatowski, J., Struminska, D.I., y Boryło, A.** *Inhalation of ^{210}Po and ^{210}Pb from cigarette smoking in Poland.* Journal of Environmental Radioactivity 57 (2001) 221 – 230.
- Slomp, C.P., van Cappellen, P.** *Nutrient inputs to the coastal ocean through submarine groundwater discharge: controls and potential impact.* Journal of Hydrology 295 (2004) 64 – 86.
- Smith, B.S.W.** *The Contribution of the Counting Vial to Variable Quench in Cerenkov Counting.* Applied Radiation and Isotopes 32 (1981) 760 – 762.
- Soumela, J., y Wallberg, L.** *Rapid determination of ^{89}Sr and ^{90}Sr in milk.* Proceedings XVth Regional Congress of the International Association for Radiation Protection (1989) 461 – 463.
- Soumela, J., Wallberg, L., y Melin, J.** *Methods for determination of strontium-90 in food and environmental samples by Cerenkov counting.* Swedish Radiation Protection Institute SSI Report (1993) 93 – 11.

Souza, V.L.B., Hazin, C.A., y Lima, R.A. *Trace element dating by ^{210}Pb : Application to an estuarine lagoon.* Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A 580 (2007) 690 – 693.

Spaulding, J.D., y Noakes, J.E. *Determination of ^{222}Rn in drinking water using an alpha/beta liquid scintillation counter.* En Noakes, J.E., Schönhofer, F., Polach, H.A. (Eds.), *Liquid Scintillation Spectrometry 1992.* Radiocarbon, Tuscon, AZ, (1993) 373 – 381.

Spectraworks™ spectrum analysis software. *Operation Manual.* Manual Reorder No. 169-4148. Printed in U.S.A. Publication No. 169-4148 Rev. A. Packard Instrument Co., Inc. (1995).

Squire, H.M., y Middleton, L.J. *Behaviour of ^{137}Cs in soils and pastures: A long term experiment.* Radiat. Bot. 6 (1966) 413-423.

Stather, J.W. *The environmental behaviour of Radium: The behaviour, effects and radiation dosimetry of radium in man.* IAEA Technical Reports Series 310, vol. 2 (1990).

Swarzenski, P.W., Reich, C., Kroeger, K.D., y Baskaran, M. *Ra and Rn isotopes as natural tracers of submarine groundwater discharge in Tampa Bay, Florida.* Marine Chemistry 104 (2007) 69 – 84.

Swift, B. *Dating human skeletal remains: Investigating the viability of measuring the equilibrium between ^{210}Po and ^{210}Pb as a means of estimating the post-mortem interval.* Forensic Science International 98 (1998) 119 – 126.

Takiue, M.; Fujii, H. y Aburai, T. *Liquid scintillation spectrometry-1992.* Ed: J. E. Noakes; F. Schönhofer and H. A. Polach. Radiocarbon (1993) 69 – 73.

Tarancón, A., García, J.F., y Rauret, G. *Determination of beta emitters (^{90}Sr , ^{14}C and ^3H) in routine measurements using plastic scintillation beads.* Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A 516 (2004) 602 – 609.

Tarancón, A.; Alonso, E.; García, J.F. y Rauret, G.. *Comparative study of quenching correction procedures for ^{90}Sr / ^{90}Y determination by Cerenkov, liquid scintillation and plastic scintillation techniques.* Analytica Chimica Acta 471. (2002) 135 – 143.

Ter Wiel, J. *Effect of viscosity on quench characteristics of solvents for liquid scintillation counting.* En el libro Liquid Scintillation Spectrometry 1992. Noakes, J. E., Shönhofer, F., and Polach, H. A., eds. Tucson, Arizona, Radiocarbon (1993), págs: 185 – 191.

Torres, J.M., Llauradó, M., y Rauret, G. *Microwave-assisted digestión of soils for the determination of ^{90}Sr .* Analytica Chimica Acta 355 (1997) 283 – 291.

Torres, J.M., Llauradó, M., y Rauret, G. *Microwave-assisted pre-treatment of environmental samples for the determination of ^{90}Sr .* Analytica Chimica Acta 379 (1999) 135 – 142.

Torres, J.M., Llauradó, M., Rauret, G., Bickel, M., Altitzoglou, T., y Pilviö, R. *Determination of ^{90}Sr in aquatic organisms by extraction chromatography: method validation.* Analytica Chimica Acta 414 (2000) 101–111.

Torres, J.M., Tent, J., Llauradó, M., y Rauret, G. *A rapid method for ^{90}Sr determination in the presence of ^{137}Cs in environmental samples.* Journal of Environmental Radioactivity 59 (2002) 113 – 125.

Trabalka, J.R., Eyman, L.D., y Auerbach, S.J. *Analysis of the 1957-1958 soviet accident.* Science 209 (1980) 345 – 353.

UNSCEAR (United Nations Scientific Committee on the Effects of Atomic Radiations). *Sources and Effects of Ionizing Radiation.* United Nations Sales Publication (1977) New York.

UNSCEAR (United Nations Scientific Committee on the Effects of Atomic Radiations). *Sources and Effects of Ionizing Radiation.* United Nations Sales Publication (2000) New York.

- USEPA 200.8.** United States Environmental Protection Agency. (U.S.E.P.A). Method 200.8. Office of Research and Development, (2002) *Determination of trace elements in waters and wastes by Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry*. Revision 5.4 (1994).
- Vaalgamaa, S., y Conley, D.J.** *Detecting environmental change in estuaries: Nutrient and heavy metal distributions in sediment cores in estuaries from the Gulf of Finland, Baltic Sea*. Estuarine, Coastal and Shelf Science 76 (2008) 45 – 56.
- Vaca, F.** *Radionúclidos artificiales en la industria forestal*. Tesis Doctoral. Universidad de Sevilla, Dpto. Física Atómica, Molecular y Nuclear. (1998).
- Vaca, F., Manjón, G., y García-León, M.** *Efficiency calibration of a liquid scintillation counter for ^{90}Y Cerenkov counting*. Nuclear Instruments and Methods A 406 (1998) 267 – 275.
- Vaca, F., Manjón, G., y García-León M.** *^{90}Sr in an alkaline pulp mill located in the South of Spain*. Journal of Environmental Radioactivity 46 (1999) 327 – 344.
- Vaca, F., Manjón, G., Cuéllar, S., y García-León M.** *Factor of merit and minimum detectable activity for ^{90}Sr determinations by gas-flow proportional counting or Cherenkov counting*. Technical Note. Applied Radiation and Isotopes 55 (2001) 849 – 851.
- Vaney, B., Friedli, C., Geering, J.J., y Lerch, P.** *Rapid trace determination of radiostrontium in milk and drinking water*. Journal of Radioanalytical Nuclear Chemistry 134 (1989) 87 – 95.
- Verdeny, E., Masqué, P., Maiti, K., Garcia-Orellana, J., Bruach, J.M., Mahaffey, C., y Benitez-Nelson, C.R.** *Particle export within cyclonic Hawaiian lee eddies derived from ^{210}Pb – ^{210}Po disequilibrium*. Deep-Sea Research II 55 (2008) 1461 – 1472.
- Verdeny, E., Masqué, P., García-Orellana, J., Hanfland, C., Cochran, J.K., y Stewart, G.M.** *POC export from ocean surface Waters by means $^{234}\text{Th}/^{238}\text{U}$ and $^{210}\text{Po}/^{210}\text{Pb}$ disequilibria: a review of the use of two radiotracer pairs*. Deep-Sea Resarch II. **Artículo aceptado pendiente de publicación.**

Villa, M., Manjón, G., y García-León, M. *Study of colour quenching effects in the calibration of liquid scintillation counters: The case of ^{210}Pb* . Nuclear Instruments and Methods A 496 (2003) 431 – 424.

Villa, M., Avramova, P. y Manjón, G. *Determinación de ^{210}Pb en sedimentos por centelleo líquido*. En actas: XXIX Reunión Bienal de la RSEF (2003b).

Villa, M. *Técnicas experimentales para la medida por centelleo líquido de la actividad de emisores beta en el Medio Ambiente*. Tesis Doctoral, Sevilla (2004).

Villa, M., Moreno, H.P., y Manjón, G. *Determination of ^{226}Ra and ^{224}Ra in sediments samples by liquid scintillation counting*. Radiation Measurements 39 (2005) 543 – 550.

Villa, M., Hurtado, S., Manjón, G., y García-Tenorio, R, y García-León, M. *Direct ^{210}Pb determination in environmental samples by liquid scintillation counting and its validation through gamma-ray spectrometry*. Advanced in Liquid Scintillation Spectrometry LSC2005. (2005b).

Villa, M., Hurtado, S., Manjón, G., y García-Tenorio, R. *Calibration and measurement of ^{210}Pb using two independent techniques*. Radiation Measurements 42 (2007) 1552 – 1560.

Villa, M., Mantero, J., Mosqueda, F., Hurtado, S., Manjón, G., Vaca, F., y García-Tenorio, R. *Time evolution of Activity Concentration on Natural Emitters in a Scenario Affected By Previous Phosphogypsum Contamination*. American Institute of Physics (AIP) Conference Proceedings 1034 (2008) 291 – 294. ISBN 978-0-7354-0559-2.

Villa, M., Mosqueda, F., Hurtado, S., Mantero, J., Manjón, G., Periañez, R., Vaca, F., y García-Tenorio, R. *Contamination and restoration of an environmental compartment affected by phosphogypsum releases*. Enviado a Science of the Total Environment (2009).

Wallac LKB. *Instrument Manual: Quantulus 1220 Liquid Scintillation Counter*. (1988). Finland.

Walling, D.E., Collings, A.L., y Sickingabula, H.M. *Using unsupported lead-210 measurements to investigate soil erosion and sediment delivery in a small Zambian catchment*. *Geomorphology* 52 (2003) 193 – 213.

Wallner, G. *Simultaneous Determination of ^{210}Pb and ^{210}Pb Progenies by Liquid Scintillation Counting*. *Applied Radiation and Isotopes* 48 (1997) 511 – 514.

Walton, A. *The distribution in soil of radioactivity from weapons tests*. *Journal of Geophysics Res.* 68 (1963) 1485 – 1496.

Welford, G.A., y Collins, W.R. *Fallout in New York city during 1958*. *Science* 131 (1960) 1711 – 1715.

Whicker, F.W., y Shultz, V. *Radioecology: Nuclear Energy and the environment*. Volumen I. CRP Press, Inc. Boca Ratón, Florida (1982).

Wremm, M.E., Lipztein, J., Durbin, P.W., Still, E., Willis, D.L., Howard, B., y Reindo, J. *Uranium and radium metabolism*. *Health Physics* 48 (1985) 601.

Zapata, F. *The use of environmental radionuclides as tracers in soil erosion and sedimentation investigations: recent advances and future developments*. *Soil & Tillage Research* 69 (2003) 3 – 13.

Zouridakis, N., Ochsenkühn, K.M., y Savidou, A. *Determination of uranium and radon in potable water samples*. *Journal of Environmental Radioactivity* 61 (2002) 225 – 232.