



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA

Desarrollo de procedimientos rápidos de ensayo para la vigilancia radiológica ambiental en situaciones de emergencia

TESIS DOCTORAL

Marina Sáez Muñoz

Dirigida por:

Dra. Sofía Carlos Alberola

Dr. Sebastián Salvador Martorell Alsina

Valencia, Noviembre 2018

Agradecimientos

Me gustaría agradecer a mis directores de Tesis, Sofía Carlos Alberola y Sebastián Martorell Alsina, su ayuda, dedicación y consejo a lo largo de estos años. Me han sabido transmitir los pilares de una buena investigación, sin su apoyo y motivación no hubiera sido posible.

Por otro lado, dar las gracias a todas mis chicas del Laboratorio de Radiactividad Ambiental, Luisa, Magda, Marga, me hicisteis sentir a gusto desde el primer día que llegué; y en especial a Pepa, por enseñarme tantas cosas, por tu paciencia y apoyo diario, por confiar siempre en mí y animarme siempre que lo he necesitado, no podría tener una mejor mentora. También agradecer al resto del Grupo MEDASEGI su ayuda y compañía estos años.

Gracias también a los grupos de la Universidad de Gotemburgo, la Universidad de Sevilla y la Universitat de Barcelona por acogerme y permitirme trabajar con vosotros, me habéis hecho sentir como en casa.

Y gracias a vosotros, amigos, en la carrera o en el menjador, con vosotros consigo olvidarme de todas mis preocupaciones. Habéis sido fundamentales todos estos años.

También dar las gracias a mi familia, por convertirme en quien soy hoy, sin vosotros no lo habría conseguido.

Y gracias a ti. Por acompañarme y aguantarme siempre, por entenderme mejor incluso que yo misma, y por hacerme feliz cada día.

Finalmente, a la Universitat Politècnica de València por la financiación a través de la beca de Formación de Personal Investigador (FPI)-Subprograma 1 de la convocatoria de 2015; y a la Agencia Valenciana de Seguridad y Respuesta a Emergencias de la Generalitat Valenciana, por la financiación a través de Convenios de colaboración desde 2016.

“No hay nada más maravilloso que ser un científico, en ninguna parte preferiría estar más que en mi laboratorio, manchando mi ropa y cobrando por jugar”

Marie Curie

Resumen

Ante posibles emergencias nucleares o radiológicas, los gobiernos u organizaciones internacionales han de disponer de planes de actuación para asegurar la protección de los trabajadores, el público, el personal de intervención y el medioambiente. Además, existe una preocupación creciente por posibles ataques terroristas o actos malintencionados con empleo de fuentes radiactivas o fuentes huérfanas, por lo que es necesario que exista una correcta gestión de la emergencia. En particular, se debe llevar a cabo la evaluación ambiental de la contaminación para establecer cuáles han sido las zonas afectadas y cuál es el nivel de la contaminación en cada una de las matrices o compartimentos medioambientales, como son el aire, agua, suelo, alimentos o vegetación. Este es el objetivo principal de los planes de vigilancia radiológica ambiental en emergencias.

La presente Tesis doctoral aporta el desarrollo de procedimientos rápidos de ensayo para llevar a cabo una evaluación de la contaminación producida por una emergencia radiológica o nuclear en diferentes matrices ambientales. En primer lugar, se ha llevado a cabo un estudio de la metodología de actuación en emergencias radiológicas, teniendo en cuenta por un lado las matrices ambientales a analizar, y por otro, el término fuente o radionucleidos a determinar en una emergencia. En concreto, se presenta el estudio del posible término fuente presente en un accidente en una central nuclear, un acto malintencionado con empleo de fuentes huérfanas, “bombas sucias” o dispositivos nucleares improvisados y un accidente en una instalación radiactiva de la Comunitat Valenciana. De los resultados de dicho estudio se han seleccionado los procedimientos a desarrollar en la Tesis doctoral.

Como método de *screening* o cribado, se han puesto a punto diferentes procedimientos rápidos para el análisis de la actividad alfa total y beta total en muestras de agua, aerosoles, suelos y vegetación. Además, se han establecido protocolos de actuación para evaluar el nivel de emergencia en función de los límites de cribado indicados en normativa o guías internacionales y del fondo radiológico propio de la zona de Valencia.

Por último, una vez establecido el origen alfa y/o beta de la emergencia, se propone el uso de los métodos desarrollados para la medida de radionucleidos específicos, como son los procedimientos rápidos de determinación de radioestroncio en muestras de leche, aerosoles y vegetación empleando resinas de centelleo plástico; y también el procedimiento rápido puesto a punto para la determinación secuencial de uranio y plutonio en muestras de suelos y sedimentos basado en el pretratamiento con fusión.

El trabajo realizado en esta Tesis doctoral se enmarca dentro de la beca de “Formación de Personal Investigador (FPI)-Subprograma 1 de la convocatoria de 2015” financiada por la Universitat Politècnica de València; y dentro de los Convenios de colaboración firmados desde 2016 hasta la actualidad, entre la Agencia Valenciana de Seguridad y Respuesta a Emergencias y la Universitat Politècnica de València para el “Desarrollo del Plan de Vigilancia Radiológica en Emergencias”.

Resum

Davant de possibles emergències nuclears o radiològiques, els governs o organitzacions internacionals han de disposar de plans d'actuació per a assegurar la protecció dels treballadors, el públic, el personal d'intervenció i el medi ambient. A més, hi ha una preocupació creixent per possibles atacs terroristes o actes malintencionats amb l'ús de fonts radioactives o fonts òrfenes, per la qual cosa és necessari que existisca una correcta gestió de l'emergència. En particular, s'ha de dur a terme l'avaluació ambiental de la contaminació per a establir quins han sigut les zones afectades i quin és el nivell de la contaminació en cada una de les matrius o compartiments mediambientals, com són l'aire, aigua, sòl, aliments o vegetació. Este és l'objectiu principal dels plans de vigilància radiològica ambiental en emergències.

La present Tesi doctoral aporta el desenvolupament de procediments ràpids d'assaig per a dur a terme una avaluació de la contaminació produïda per una emergència radiològica o nuclear en diferents matrius ambientals. En primer lloc, s'ha dut a terme un estudi de la metodologia d'actuació en emergències radiològiques, tenint en compte per un costat les matrius ambientals a analitzar, i d'un altre, el terme font o radionúclids a determinar en una emergència. En concret, es presenta l'estudi del possible terme font present en un accident en una central nuclear, un acte malintencionat amb l'ús de fonts òrfenes, “bombes brutes” o dispositius nuclears improvisats i un accident en una instal·lació radioactiva de la Comunitat Valenciana. Dels resultats de l'estudi s'han seleccionat els procediments a desenvolupar en la Tesi doctoral.

Com a mètode de *screening* o exploració, s'han posat a punt diferents procediments ràpids per a l'anàlisi de l'activitat alfa total i beta total en mostres d'aigua, aerosols, sòls i vegetació. A més, s'han establert protocols d'actuació per a avaluar el nivell d'emergència en funció dels límits d'exploració indicats en normativa o guies internacionals i del fons radiològic propi de la zona de València.

Finalment, una vegada establert l'origen alfa y/o beta de l'emergència, es proposa l'ús dels mètodes desenvolupats per a la mesura de radionúclids específics, com són els procediments ràpids de determinació de radioestronci en mostres de llet, aerosols i vegetació emprant resines de centelleig plàstic; i també el procediment ràpid posat a punt per a la determinació seqüencial d'urani i plutoni en mostres de sòls i sediments basat en el pretractament amb fusió.

El treball realitzat en esta Tesi doctoral s'emmarca dins de la beca de “Formación de Personal Investigador (FPI)-Subprograma 1 de la convocatoria de 2015” finançada per la Universitat Politècnica de València; i dins dels Convenis de col·laboració firmats des de 2016 fins a l'actualitat, entre l'Agència Valenciana de Seguretat i Resposta a Emergències i la Universitat Politècnica de València per al “Desenvolupament del Pla de Vigilància Radiològica en Emergències”.

Abstract

In the event of possible nuclear or radiological emergencies, governments or international organizations must develop an emergency response preparedness to ensure the protection of workers, public, intervention personnel and environment. In addition, there is growing concern about possible terrorist attacks or malicious acts using radioactive or orphan sources, so a proper emergency management is necessary. In particular, the assessment of environmental contamination should be carried out to establish which areas have been affected and determine the level of contamination in each of the matrices or environmental compartments, such as air, water, soil, food or vegetation. This is the main objective of the emergency environmental radiological surveillance plans.

This PhD thesis provides the development of rapid testing procedures to evaluate the contamination produced by a radiological or nuclear emergency in different environmental matrices. Firstly, a study of the methodology of radiological emergencies response has been developed, taking into account, on the one hand, the environmental matrices to be analyzed, and on the other hand, the term source or radionuclides to be determined in an emergency. Specifically, several source terms are studied produced as a consequence of an accident at a nuclear power plant, a malicious act using orphan sources, "dirty bombs" or improvised nuclear devices, and an accident in a radioactive facility in the Valencian Community. From the results of this study, the procedures to be developed in the PhD thesis have been selected.

As a screening method, different rapid procedures have been developed for the analysis of gross alpha and gross beta activity in samples of water, aerosols, soil and vegetation. In addition, response protocols have been established to assess the level of emergency according to the screening limits suggested in the international regulations or guidelines and the radiological background of the Valencia area.

By last, once the alpha and/or beta origin of the emergency has been found out, the methods developed for the specific radionuclides measurement should be used. For example, the rapid methods for radiostrontium analysis in milk samples, aerosols and vegetation using plastic scintillation resins; and also the rapid procedure developed for the sequential determination of uranium and plutonium in soil and sediment samples based on fusion pretreatment.

The work carried out in this PhD thesis is enclosed into the grant of "Formación de Personal Investigador (FPI)-Subprograma1 de la convocatoria de 2015" supported by the Universitat Politècnica de València. And it is also within the collaboration agreements signed from 2016 to the present, between the Valencian Agency for Security and Emergency Response and the Universitat Politècnica de València for the "Development of the Emergency Radiological Surveillance Plan".

Contenido

Capítulo 1	1
Introducción	1
1.1 Antecedentes	1
1.2 Motivación	3
1.3 Objetivos y organización del trabajo	5
Capítulo 2	9
Estado del arte	9
2.1 Radiactividad	9
2.2 Índices de actividad alfa total y beta total	13
2.2.1 Definición	13
2.2.2 Evaluación de los índices α total y β total en agua	14
2.2.3 Evaluación de los índices α total y β total en aerosoles del aire.....	17
2.2.4 Evaluación de los índices α total y β total en suelos y vegetación.....	20
2.3 Determinaciones específicas	21
2.3.1 Procedimiento general.....	21
2.3.2 Determinación de radioestrucio	22
2.3.3 Determinación de actínidos (uranio y plutonio)	31
Capítulo 3	41
Hipótesis de partida y Metodología en emergencias	41
3.1 Objetivos del Programa de Vigilancia Radiológica Ambiental en Emergencias (PVRE)	41
3.2 Estudio del origen del término fuente	44
3.2.1 Productos de fisión y combustibles nucleares	45
3.2.2 Instalaciones radiactivas	46
3.2.3 Fuentes huérfanas y Bombas sucias	50
3.3 Metodología de actuación en emergencias	54
3.4 Conclusiones	57

Capítulo 4	59
<i>Desarrollo de procedimientos de VRA en emergencias: alfa total y beta total (screening).....</i>	59
4.1 Determinación de los índices α total y β total en agua.....	60
4.1.1 Puesta a punto del procedimiento.....	60
4.1.2 Protocolo de actuación	78
4.1.3 Resultados.....	84
4.2 Determinación de los índices α total y β total en aerosoles	90
4.2.1 Selección del equipo de medida	90
4.2.2 Protocolo de actuación	91
4.2.3 Resultados.....	110
4.3 Determinación de los índices α total y β total en suelos y vegetación	112
4.3.1 Suelos	112
4.3.2 Vegetación	114
4.4 Conclusiones	116
Capítulo 5	119
<i>Desarrollo de procedimientos de VRA en emergencias: radioestroncio (^{89}Sr, ^{90}Sr).....</i>	119
5.1 Determinación de radioestroncio en leche	120
5.1.1 Puesta a punto del procedimiento.....	120
5.1.2 Procedimiento final.....	133
5.1.3 Resultados.....	136
5.2 Determinación de radioestroncio en aerosoles y vegetación.....	141
5.2.1 Puesta a punto	141
5.2.2 Procedimiento final.....	146
5.2.3 Resultados.....	148
5.3 Conclusiones	149
Capítulo 6	151
<i>Desarrollo de procedimientos de VRA en emergencias: Uranio y Plutonio</i>	151
6.1 Puesta a punto del procedimiento	152
6.1.1 Equipo de medida	152

6.1.2	Cálculo de la actividad, incertidumbre, rendimiento químico y límite de detección	153
6.1.3	Separación mediante extracción cromatográfica	154
6.1.4	Pretratamiento.....	158
6.2	Procedimiento final.....	166
6.3	Resultados	168
6.3.1	Suelos y sedimentos.....	168
6.3.2	Turberas	172
6.4	Conclusiones	176
Capítulo 7	177
Conclusions and contributions	177
7.1	Conclusions of the PhD thesis	177
7.2	Future work and research lines.....	179
7.3	Contributions	180
7.3.1	Main publications.....	180
7.3.2	Other work performed during the thesis	184
Capítulo 8	187
Referencias	187

Figuras

Figura 2.1. Procesos de transferencia de radionucleidos a través del medioambiente y vías de exposición para el ser humano.	12
Figura 2.2. Etapas principales de los procedimientos radioquímicos.	21
Figura 2.3. Microesferas de centelleador plástico recubiertas de extractante selectivo (<i>PS resin</i>).	30
Figura 2.4. Etapas de separación y medida empleando cartuchos con PSresin.	31
Figura 2.5. Cadena de desintegración natural del ^{238}U	32
Figura 2.6. Cadena de desintegración natural del ^{235}U	33
Figura 2.7. Descomposición del combustible nuclear con el tiempo de quemado.	34
Figura 3.1. Fases de una emergencia nuclear o radiológica.	42
Figura 3.2. Implantación del Programa de Vigilancia Radiológica Ambiental en Emergencia de la Comunitat Valenciana.	44
Figura 3.3. Distribución por sectores de las IIRR de la Comunitat Valenciana (2014).	46
Figura 3.4. Inventario de isótopos en las IIRR de la Comunitat Valenciana.	48
Figura 3.5. Actividades máximas (GBq) de los radionucleidos albergados en las IIRR de la Comunitat Valenciana (escala logarítmica).	49
Figura 3.6. Distribución de fuentes radiactivas detectadas en España desde 1998 a 2017: A) % en función del número de fuentes detectadas; B) % en función de la actividad de las fuentes detectadas (CSN, 2017).	52
Figura 3.7. Metodología de actuación en caso de emergencia radiológica.	54
Figura 4.1. Esquema del proceso de centelleo y fenómenos de extinción asociados.	61
Figura 4.2. Espectro de emisores beta de diferentes energías en Quantulus 1220.	65
Figura 4.3. Espectro emisores alfa de diferentes energías en Quantulus 1220.	66
Figura 4.4. Espectro ^{241}Am con PSA 90 para SQP(E)= 741, 727, 715 y 679.	71
Figura 4.5. Espectro $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ con PSA 90 para SQP(E)= 736, 730, 719 y 681.	71

Figura 4.6. Interferencia total (τ) en función del PSA, para diferentes niveles de extinción de la muestra (SQP(E)).	72
Figura 4.7. Recta que relaciona el PSA óptimo en función de la extinción de la muestra (SQP(E)).	73
Figura 4.8. Recta que relaciona la interferencia total en función de la extinción de la muestra (SQP(E)).	74
Figura 4.9. Variación de la eficiencia alfa con la extinción.	76
Figura 4.10. Variación de la eficiencia beta con la extinción.	76
Figura 4.11. Esquema del procedimiento de medida y análisis de las muestras en caso de emergencia.	84
Figura 4.12. Ejemplo de evolución del contaje alfa y beta (cpm/m ³) del aire con el tiempo.	93
Figura 4.13. Evolución temporal de la actividad alfa total y beta total entre 2009-2015.	98
Figura 4.14. Gráfico Box-Whisker del logaritmo de: a) $A\alpha$ en Bq/m ³ ·10 ⁻⁵ and, b) $A\beta$ in Bq/m ³ ·10 ⁻⁴ para cada año.	99
Figura 4.15. Gráfico Box-Whisker del logaritmo de: a) $A\alpha$ en Bq/m ³ ·10 ⁻⁵ and, b) $A\beta$ in Bq/m ³ ·10 ⁻⁴ para cada estación del año.	100
Figura 4.16. Evolución de la actividad alfa total y beta total en la UPV durante los años 2016-17.	111
Figura 4.17. Actividad beta total de suelos de diferentes puntos de la Comunitat Valenciana.	113
Figura 4.18. Actividad beta total y alfa total de muestras de vegetación de la CV.	115
Figura 5.1. Variación del rendimiento químico de columna en función de la cantidad de estroncio añadido (columnas de 1 g de <i>PS resin</i>).	126
Figura 5.2. Espectros de ⁸⁹ Sr con <i>PS resins</i> de muestras de: a) leche de vaca, oveja y cabra; b) leche de vaca entera y desnatada; c) leche de vaca pretratada empleando 1 y 2 g de ácido oxálico; d) leche de vaca pretratada con 75 y 100 mL de TCA.	129

Figura 5.3. Valores de eficiencia de detección de ^{90}Sr y ^{89}Sr en función del contenido de Sr^{2+} añadido.....	130
Figura 5.4. Espectros de ^{89}Sr y ^{90}Sr en Quantulus 1220-	131
Figura 5.5. Esquema del procedimiento de separación de radioestroncio en leche con <i>PS resin</i>	133
Figura 5.6. Separación de la grasa y las proteínas de la leche.	134
Figura 5.7. Grasa y proteínas residual y suero de la leche filtrado	134
Figura 5.8. Precipitación de oxalatos y separación por centrifugación.....	135
Figura 5.9. Etapas de separación y medida de radioestroncio con <i>PS resin</i>	136
Figura 5.10. Procedimiento rápido de determinación de radioestroncio en muestras de leche empleando resinas de extracción cromatográfica <i>Sr resin</i>	139
Figura 5.11. Etapas de los procedimientos de pretratamiento y preconcentración de Sr en filtros de aerosoles y vegetación.	142
Figura 5.12. Filtros de captación de aerosoles empleados: filtro con residuo de una semana de captación; filtro de fibra de vidrio calcinado; cenizas filtro de celulosa tras calcinación.....	143
Figura 5.13. Muestras de 5 g de césped, pino y romero antes y después de la calcinación rápida.	144
Figura 5.14. Esquema de los procedimientos de determinación de radioestroncio en filtros de aerosoles y vegetación.	147
Figura 6.1. Esquema del sistema de espectrometría alfa.....	152
Figura 6.2. Factores de capacidad de retención k' en UTEVA para diferentes actínidos en función de la concentración de ácido (Horwitz, y otros, 1992).....	155
Figura 6.3. Efecto de la adición de H_2SO_4 , $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ y H_3PO_4 en la retención de U(IV) y Np(IV) en 2M HNO_3	156
Figura 6.4. Etapas de los procedimientos de pretratamiento de suelos por lixiviación: digestión en vaso abierto y en horno microondas.	159
Figura 6.5. Etapas de los procedimientos de pretratamiento de suelos por digestión total: fusión con boratos y fusión con hidróxido de sodio.	161

Figura 6.6. Fusión de un suelo con LiBO_2 y $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ (80/20): crisol caliente (izquierda y centro), restos enfriados tras ser vertido el fundido (derecha).	162
Figura 6.7. Fusión de un suelo con NaOH: crisol caliente (izquierda), tras 10 min. de enfriamiento (derecha).	163
Figura 6.8. Gel formado en el pretratamiento de la muestra por fusión con boratos. .	164
Figura 6.9. Esquema del procedimiento de determinación secuencial de uranio y plutonio en suelos y sedimentos.....	167
Figura 6.10. Reserva natural "Vakö mire", puntos de muestreo e imagen de la turbera.	173
Figura 6.11. <i>Core</i> de la turbera en el área afectada por el fuego (izquierda), donde se observa la capa de cenizas sobre los 5 cm. Y <i>core</i> de una zona no quemada (derecha).	174
Figura 6.12. Distribución de la actividad de $^{239+240}\text{Pu}$ y ^{238}Pu (Bq/kg seco) en los <i>cores</i> analizados en función de la profundidad.....	175
Figura 6.13. Concentración de actividad de ^{238}U (Bq/m ²) en función de la profundidad (izquierda). Y contenido en materia orgánica (representado como % de pérdida por calcinación) en función de la actividad de ^{238}U (derecha).	175

Tablas

Tabla 2.1. Determinación alfa total y beta total en los programas de vigilancia radiológicos españoles.	14
Tabla 2.2. Valores guía de los índices alfa total y beta total en emergencias para muestras de agua.	16
Tabla 2.3. Valores guía de los índices alfa total y beta total en emergencias para muestras de aire propuestos por la US EPA.....	18
Tabla 2.4. Valores guía de los índices α total y β total en emergencias para muestras de suelo.	20
Tabla 2.5. Valores guía de la actividad de isótopos de estroncio en emergencias para muestras de aire propuestos por la US EPA.....	23
Tabla 2.6. Características de procedimientos rápidos de determinación de radioestroncio en muestras de leche.....	27
Tabla 2.7. Características de procedimientos rápidos de determinación de radioestroncio en filtros de aerosoles.....	28
Tabla 2.8. Características de procedimientos rápidos de determinación de radioestroncio en muestras de vegetación.....	29
Tabla 2.9. Características de los isótopos de plutonio y estimación de las actividades emitidas a la atmósfera en los accidentes de Chernóbil y Fukushima.	34
Tabla 2.10. Valores guía de actividad de isótopos de uranio y plutonio en emergencias para muestras de suelo.	35
Tabla 2.11. Características de los métodos de fusión de la literatura.	37
Tabla 2.12. Procedimientos de determinación de actínidos en muestras de suelos, sedimentos y materiales NORM.	39
Tabla 3.1. Principales isótopos que pueden ser liberados por una Central Nuclear en un accidente severo (IAEA, 2015c).	45

Tabla 3.2. Distribución de las Instalaciones Radiactivas de la Comunitat Valenciana por provincias y tipo de instalación (2014)*.....	47
Tabla 3.3. Accidentes ocurridos con fuentes huérfanas (IAEA, 2013b).....	51
Tabla 3.4. Posibles radionucleidos presentes en el aire tras un ataque terrorista con empleo de un RDD y/o IND (EPA, 2009a).....	53
Tabla 3.5. Selección de los principales emisores α y β presentes en una emergencia nuclear o radiológica y las matrices ambientales a analizar.....	57
Tabla 4.1. Resumen de métodos utilizados para la determinación del contenido alfa total y beta total en agua por centelleo líquido.....	64
Tabla 4.2. Interferencia alfa en función de la extinción (SQP(E)) y el PSA.....	69
Tabla 4.3. Interferencia beta en función de la extinción (SQP(E)) y el PSA.....	70
Tabla 4.4. PSA óptimo, interferencias total, alfa y beta según la extinción de la muestra (SQP(E)).	73
Tabla 4.5. Eficiencias alfa y beta para cada PSA óptimo según la extinción de la muestra.	75
Tabla 4.6. pH y SQP(E) de diferentes muestras de aguas sin acidificar y acidificadas.....	79
Tabla 4.7. Límite de detección (Bq/L) para alfa total y beta total según el tiempo de medida.....	80
Tabla 4.8. Incertidumbre asociada a la actividad beta y a la actividad alfa, respectivamente, para la medida de 10, 60 y 500 minutos.....	80
Tabla 4.9. Actividades y cpm brutas beta y alfa en agua según el nivel de dosis.	81
Tabla 4.10. Actividad de referencia, actividad calculada y sesgos muestras fortificadas.	85
Tabla 4.11. Requisitos técnicos establecidos para la validación.....	86
Tabla 4.12. Actividades de referencia α total y β total de muestras fortificadas y de intercomparación.....	86
Tabla 4.13. Resultados obtenidos para muestras fortificadas y de intercomparación tras la medida con la Etapa de cribado (“90SQPE”: 10 minutos, PSA 90), tras la Etapa de Medida Fija (“90PSAH”:60 minutos, PSA 90) y tras la Etapa de Medida	

Variable (“90PSAL”: 500 minutos, PSA 90; y “75PSAL”: 500 minutos, PSA 75).	88
Tabla 4.14. Actividad promedio, desviación estándar, desviación estándar relativa y sesgo calculadas para beta total y alfa total en muestras fortificadas y de intercomparación.....	90
Tabla 4.15. Actividades y cpm brutas alfa y beta en aire según el nivel de dosis.....	91
Tabla 4.16. Resultados del estudio de la contribución de la cadena del Radón en la medida directa de filtros de aerosoles.	94
Tabla 4.17. Resultados de alfa y beta en aire para diferentes escenarios de emergencia (Situación 1).....	95
Tabla 4.18. Análisis descriptivo de la actividad α total y β total en aerosoles de la UPV (2009-2015).....	97
Tabla 4.19. Correlaciones Spearman entre $A\alpha$, $A\beta$ y los factores atmosféricos en Valencia en 2009-2015.	102
Tabla 4.20. Correlaciones Spearman entre $A\alpha$, $A\beta$, WS, D y RH y la frecuencia de vientos predominantes en Valencia en 2009-2015.....	104
Tabla 4.21. Análisis de MLR global para alfa total y beta total en aerosoles (361 datos).	106
Tabla 4.22. Análisis MLR para $A\alpha$ y $A\beta$ en función de las estaciones del año.	107
Tabla 4.23. Coeficientes estandarizados de los modelos MLR para $A\alpha$ y $A\beta$ (global y estaciones).....	108
Tabla 4.24. Resultados alfa total y beta total de filtros de aerosoles (toma de muestra 1 hora).	110
Tabla 5.1. Recuperación de estroncio tras la eliminación de las grasas y proteínas, y tras la precipitación con oxalatos: empleando 50 mL, 75 mL y 100 mL de TCA. Condiciones: 5 mg de Sr^{2+} ; 1,5 g de <i>PS resin</i> ; leche de vaca entera; 5 g ácido oxálico.....	121
Tabla 5.2. Recuperación de estroncio tras la eliminación de las grasas y proteínas, y tras la precipitación con oxalatos: empleando 1 g, 2 g y 5 g de ácido oxálico.	

Condiciones: 5 mg of Sr ²⁺ ; 1,5 g de <i>PS resin</i> ; leche de vaca entera; 50 mL de TCA).	122
Tabla 5.3. Recuperación de estroncio tras la eliminación de las grasas y proteínas, y tras la precipitación con oxalatos: empleando leche de vaca entera, semidesnatada y desnatada. Condiciones: 5 mg de Sr ²⁺ ; 1.5 g de <i>PS resin</i> ; 100 mL de TCA; 5 g de ácido oxálico.	122
Tabla 5.4. Recuperación de estroncio tras la eliminación de las grasas y proteínas, y tras la precipitación con oxalatos: empleando leche de vaca (entera), cabra y oveja (semidesnatada). Condiciones: 5 mg de Sr ²⁺ ; 1.5 g de <i>PS resin</i> ; 75 mL de TCA; 5 g de ácido oxálico.	123
Tabla 5.5. Valores de recuperación de estroncio, eficiencia de detección y parámetro SPQ(E) para la optimización de las etapas de separación y medida de radioestroncio con <i>PS resin</i>	124
Tabla 5.6. Modificaciones en las <i>PS resin</i> y las condiciones de separación en comparación con el estudio previo (Bagán, Tarancón, Rauret, & García, 2011).	126
Tabla 5.7. Composición elemental en las diferentes etapas del procedimiento para leche de vaca, oveja y cabra.	127
Tabla 5.8. Sesgo en la determinación de la actividad de radioestroncio (⁸⁹ Sr + ⁹⁰ Sr) en una muestra de agua.	131
Tabla 5.9. Rendimientos químicos de estroncio para diferentes tipos de leche analizadas con el procedimiento propuesto.....	137
Tabla 5.10. Sesgo relativo obtenido para las muestras de leche marcadas y analizadas con el procedimiento propuesto	138
Tabla 5.11. Rendimiento químico de estroncio obtenido (%), actividad calculada de ⁹⁰ Sr (Bq/kg peso seco) en el momento de la separación, y sesgo relativo (%) obtenido.....	138
Tabla 5.12. Resultados obtenidos para las muestras de intercomparación y de referencia empleando resinas de extracción cromatográfica.....	140

Tabla 5.13. Comparación de diferentes métodos rápidos de determinación de radioestroncio en muestras de leche.....	141
Tabla 5.14. Etapas de digestión de los filtros de aerosoles y vegetación con el horno microondas Multiwave GO de <i>Anton Paar</i>	143
Tabla 5.15. Composición elemental de muestras de filtros de celulosa y fibra de vidrio con depósito de aerosoles de 1 semana de captación y muestras de césped, romero y acículas de pino.....	146
Tabla 5.16. Rendimientos químicos de estroncio obtenidos para las diferentes muestras ensayadas.	148
Tabla 5.17. Composición elemental de filtros de aerosoles y vegetación en las etapas del pretratamiento y porcentaje de eliminación tras la precipitación con oxalatos.	149
Tabla 5.18. Análisis de tiempos y límites de detección para los procedimientos de determinación de radioestroncio propuestos.....	150
Tabla 6.1. Resultados de las pruebas de puesta a punto de la etapa de separación secuencial de uranio y plutonio con UTEVA.....	157
Tabla 6.2. Rendimientos químicos de uranio y plutonio y actividades obtenidas con los diferentes pretratamientos ensayados. Incertidumbres calculadas para k=2 y desviaciones típicas relativas entre paréntesis.	165
Tabla 6.3. Resultados obtenidos para muestras de sedimentos naturales con el método propuesto: rendimiento químico de uranio, actividades, incertidumbres (k=2) y límites de detección para ^{238}U , ^{234}U y ^{235}U	169
Tabla 6.4. Resultados obtenidos para muestras de sedimentos naturales con el método propuesto: rendimiento químico de plutonio, actividades, incertidumbres (k=2) y límites de detección para $^{239+240}\text{Pu}$ y ^{238}Pu	170
Tabla 6.5. Resultados obtenidos para el rendimiento químico, actividad de uranio y plutonio y sesgos del suelo de referencia (IAEA-326).....	171
Tabla 6.6. Resultados obtenidos para el suelo de intercomparación Sample 04, IAEA-TEL-2018.	172

Tabla 7.1. Contributions in relation to the chapters of the thesis..... 181

Acrónimos y siglas

AAL	Nivel de Acción Analítica
AAS	Espectrometría de Absorción Atómica
ADC	Convertidor Analógico – Digital
ADL	Nivel de Decisión Analítica
AVRSE	Agencia Valenciana de Seguridad y Respuesta a Emergencias
CN	Central Nuclear
CSN	Consejo de Seguridad Nuclear
CV	Comunitat Valenciana
DBRR	Directriz Básica de planificación de protección civil ante el Riesgo Radiológico
DIQN	Departamento de Ingeniería Química y Nuclear
DOE	Departamento de Energía de los Estados Unidos
ENAC	Entidad Nacional de Acreditación española
GFPC	Contador proporcional de flujo de gas
GUM	Guía para la expresión de la incertidumbre de medida
IAEA	Organismo Internacional de la Energía Atómica
ICRP	Comisión Internacional de Protección Radiológica
IIRR	Instalaciones Radiactivas
IND	Dispositivo Nuclear Improvisado
IRSN	<i>Institut de Radioprotection et de Sûreté Nucléaire</i>
LD	Límite de detección
LRA-UPV	Laboratorio de Radiactividad Ambiental de la Universitat Politècnica de València
LSC	Centelleo líquido
MAPEP	<i>Mixed Analyte Performance Evaluation Program</i>
MCA	Analizador Multicanal
MEDASEGI	Grupo de Medio Ambiente y Seguridad Industrial

MRL	Regresión Lineal Múltiple
NEA	Nuclear Energy Agency
NIST	Instituto Nacional de Estándares y Tecnología de los Estados Unidos
NKS	Nordic Nuclear Safety Research
NORM	Naturally Occurring Radioactive Materials
NRIP	<i>NIST Radiochemistry Intercomparison Program</i>
OECD	Organización para la Cooperación y el Desarrollo Económicos
OIL	Nivel Operacional de Intervención
PEE	Plan de Emergencia Exterior
PEG	Polietilenglicol
PERR	Plan Especial ante el Riesgo Radiológico de la Comunitat Valenciana
PMT	Tubo fotomultiplicador
PR	Protección Radiológica
PSA	Parámetro Analizador por la Forma del Impulso
PVRA-IN	Programa de Vigilancia Radiológica Ambiental Independiente
PVRE	Programa de Vigilancia Radiológica en Emergencia
RAR	Red de Alerta a la Radiactividad
RDD	Dispositivo de Dispersión Radiológica
REA	Red de Estaciones Automáticas
REM	Red de Estaciones de Muestreo
RQ	Rendimiento Químico
RSD	Desviación estándar relativa
SD	Desviación estándar
SQP(E)	Parámetro de extinción espectral del estándar externo
SSM	<i>Swedish Radiation Safety Authority</i>
TCA	Ácido tricloroacético
UPV	Universitat Politècnica de València
US EPA o EPA	Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos
VRA	Vigilancia Radiológica Ambiental

Capítulo 1

Introducción

1.1 Antecedentes

A lo largo de la historia se han producido accidentes nucleares con graves consecuencias debido a la dispersión de contaminantes radiactivos en el medioambiente, como los ocurridos en la Central Nuclear (CN) de Chernóbil (1986) y la CN de Fukushima Daiichi (2011) (IAEA, 1992) (IAEA, 2015a). Aunque de menor magnitud, también son significativos los accidentes radiológicos producidos por fuentes huérfanas, como los accidentes de Goiânia en Brasil (1987) y en El Salvador (1989) por el uso indebido de fuentes de ^{137}Cs y ^{60}Co , respectivamente (IAEA, 2014). En España, destaca el accidente de Palomares (1966), con la colisión de un bombardero de Estados Unidos que transportaba armas nucleares y que se destruyeron al caer en tierra causando contaminación permanente significativa con plutonio. Además, cabe citar el accidente en la acería Acerinox (1998) que supuso la dispersión de una nube radiactiva debido a la quema de una fuente huérfana de ^{137}Cs (IAEA, 2013b). Es por ello que accidentes nucleares y radiológicos como los anteriores, junto con posibles ataques terroristas con el empleo de artefactos explosivos con dispersión radiológica o “bombas sucias”, suponen un riesgo para la población y el medioambiente que es necesario controlar.

Organizaciones internacionales como el Organismo Internacional de Energía Atómica (IAEA, por sus siglas en inglés), han creado protocolos de actuación y de gestión de las emergencias donde se fijan los requisitos para un nivel adecuado de preparación y respuesta a casos de emergencia nuclear o radiológica en cualquier Estado (IAEA, 2004). Además, para dar una orientación a los Estados sobre cómo aplicar dichos requisitos, se ha establecido una clasificación de las emergencias en función de las categorías de las amenazas, se han definido las “fuentes peligrosas” y las zonas de actuación en caso de emergencia, y se han establecido las medidas protectoras urgentes en función de la amenaza (IAEA, 2010).

De forma adicional, la IAEA y otros organismos como la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (US EPA, por sus siglas en inglés), han establecido un conjunto de criterios en términos de dosis de radiación para establecer los Niveles Operacionales de Intervención (OILs, por sus siglas en inglés), o Niveles de Acción Analítica (AALs, por sus siglas en inglés), respectivamente. Estos niveles se corresponden con la concentración de radionucleidos a partir de la cual se han de tomar medidas para reducir el riesgo para la salud de las personas en cuanto a la aparición de efectos deterministas y estocásticos. Para ello, se fijan niveles de cribado o *screening* de la emergencia con la medida de emisores gamma y los índices alfa total y beta total; y también niveles para radionucleidos específicos en las principales matrices ambientales como son alimentos, leche, agua, aire y suelos (EPA, 2008) (EPA, 2009a) (EPA, 2012b) (IAEA, 2011).

Para la determinación de dichos niveles de actuación en caso de emergencia nuclear o radiológica, es necesario llevar a cabo medidas rápidas. Por ello, la monitorización, la selección y toma de muestras, y los procedimientos de análisis deberían estar adaptados a situaciones de emergencia. La IAEA, la US EPA y otros organismos como el *Institut de Radioprotection et de Sûreté Nucléaire* (IRSN) en Francia, el Nordic Nuclear Safety Research (NKS) en los países nórdicos de Dinamarca, Finlandia, Islandia, Noruega y Suecia, y la Nuclear Energy Agency (NEA) ofrecen recomendaciones para la realización de dichas actividades (IAEA, 1999) (IRSN, 2011) (NKS, 2006) (OECD/NEA, 2000).

En concreto, centrándonos en los procedimientos de ensayo se puede diferenciar entre las medidas realizadas “in situ” en el lugar de la emergencia y las medidas en el laboratorio. Cada uno de estos procedimientos presenta unas ventajas y limitaciones, pero ambos son complementarios durante los días y meses posteriores a un incidente. Las medidas “in situ” o medidas de campo se llevan a cabo mediante dispositivos portátiles y/o con equipos de medida en continuo, y suelen emplearse durante la fase inicial del incidente (EPA, 2012a). Por el contrario, las medidas en el laboratorio suelen emplearse en la fase intermedia de la emergencia y en la fase de recuperación a largo plazo. Entre los métodos llevados a cabo en los laboratorios se encuentran los métodos de *screening*, para identificar cuál es el tipo de emisión alfa, beta y/o gamma que se ha producido (EPA, 2009b); y de análisis de radionucleidos específicos, con el objetivo de cuantificar individualmente la actividad de cada uno de los emisores (EPA, 2010) (EPA, 2014a) (EPA, 2014b) (EPA, 2014c) (EPA, 2014d) (EPA, 2014e).

En España, el Consejo de Seguridad Nuclear (CSN) es el único organismo competente en materia de seguridad nuclear y protección radiológica. La misión del CSN es proteger a los trabajadores, la población y el medio ambiente de los efectos nocivos de las radiaciones ionizantes, consiguiendo que las instalaciones nucleares y radiactivas sean operadas por los titulares de forma segura, y estableciendo las medidas de prevención y corrección frente a emergencias radiológicas, cualquiera que sea su origen. El CSN cuenta con un *Área de Protección Radiológica* (PR), de la que dependen a su vez las subáreas de *Protección Radiológica Ambiental* y de *Emergencias y Protección Física*.

Dentro del área de PR, el CSN se encarga de la vigilancia radiológica ambiental, y dispone de una Guía de Seguridad para el *Diseño y desarrollo del Programa de Vigilancia Radiológica Ambiental para centrales nucleares* (CSN, 1993). En ella se indica el tipo de muestras y determinaciones a realizar, junto con la periodicidad de los análisis, para asegurar la vigilancia de las centrales nucleares en situación normal. Además, cuenta con una serie de Informes Técnicos con los procedimientos detallados propuestos para cada uno de los análisis (INT-04-07). Sin embargo, el CSN no ha publicado procedimientos específicos para determinar el contenido radiactivo en muestras ambientales en situaciones de emergencia. Es posible que algunos de los procedimientos propuestos en situación normal puedan ser adaptados o modificados para su utilización ante una situación de emergencia; sin embargo, puesto que la caracterización radiológica en una situación de emergencia debe realizarse en un corto espacio de tiempo, es necesario en algunas ocasiones, desarrollar procedimientos rápidos de análisis y medida para dichas situaciones de emergencia, con los que pueden no contar buena parte de los laboratorios nacionales.

El Laboratorio de Radiactividad Ambiental de la Universitat Politècnica de València (LRA-UPV), integrado dentro del Servicio de Radiaciones y adscrito a su vez al grupo de Medio Ambiente y Seguridad Industrial (MEDASEGI) del Departamento de Ingeniería Química y Nuclear (DIQN), tiene una experiencia de más de 30 años en la medida de la radiactividad y la vigilancia radiológica ambiental. Además, desde el año 2007 está acreditado por la Entidad Nacional de Acreditación española (ENAC) para la realización de determinados ensayos en este campo, de acuerdo a los criterios recogidos en la norma UNE-EN ISO/IEC 17025. El LRA-UPV tiene encomendada por parte de la Generalitat Valenciana el control de calidad del programa de vigilancia radiológica en el entorno de la CN de Cofrentes (PVRA-IN) y forma parte de la Red de Estaciones de Muestreo (REM) del CSN. En dichos programas el LRA-UPV analiza el contenido radiactivo de diferentes matrices ambientales como aire, agua, alimentos, vegetación y suelos. Y en concreto, determina los índices alfa total, beta total y beta resto, la composición isotópica gamma y el contenido en ^3H , ^{131}I , ^{90}Sr , ^{89}Sr , entre otros. De forma adicional, en el caso de trabajar con muestras activas o fuentes de alta actividad, dispone de una dependencia radiactiva de 2ª categoría para la manipulación y almacenamiento de isótopos radiactivos no encapsulados, incluida dentro de la Instalación Radiactiva Única de la Universitat Politècnica de València (IRA 1276).

1.2 Motivación

Dentro del ámbito de la PR, se pretende evitar o reducir los efectos nocivos de las radiaciones ionizantes sobre la población, los trabajadores y el medioambiente. Por ley, tanto instalaciones nucleares como radiactivas tienen que disponer de reglamentos de funcionamiento, que establezcan las condiciones normales de operación, y han de disponer de planes de emergencia, que establecen las condiciones de actuación en caso de emergencia. La vigilancia radiológica en ambas situaciones resulta fundamental para

que, tanto el funcionamiento normal, como la gestión de las actuaciones en caso de emergencia en instalaciones nucleares y radiactivas se desarrollen de manera segura.

El (Real Decreto 1564/2010), aprueba la Directriz básica de planificación de protección civil ante el riesgo radiológico (DBRR), donde se establecen los distintos niveles de planificación para reducir el riesgo o las consecuencias de los accidentes en su origen y evitar o reducir los efectos adversos de las radiaciones ionizantes sobre la población y los bienes. Por este motivo, las Comunidades Autónomas han de elaborar planes especiales frente a emergencias radiológicas, como parte del nivel de respuesta exterior establecido por la directriz. En particular, la Comunitat Valenciana dispone del Plan Especial ante el Riesgo Radiológico de la Comunitat Valenciana (PERR) (Decreto 114/2013), que se encuentra en fase de implantación.

En dicho plan, se recogen los fundamentos legales y técnicos, junto con las responsabilidades, competencias y funciones de protección de la población frente a riesgos radiológicos. Entre ellos, se establecen niveles de intervención para establecer medidas de protección a la población, como el confinamiento, profilaxis radiológica y la evacuación; y se fijan también niveles de intervención o concentraciones derivadas para el consumo de agua, alimentos y piensos según la normativa europea (Reglamento (Euratom) 2016/52). Para evaluar la contaminación de matrices ambientales como las anteriores, los métodos de análisis rutinarios no suelen ser apropiados en situaciones de emergencia donde los tiempos de respuesta han de ser cortos. Además, se han de contemplar también otros términos fuente que aparecen no sólo en Instalaciones Nucleares, sino también en Instalaciones Radiactivas, fuentes huérfanas o actos malévolos con bombas sucias o dispositivos nucleares improvisados. Ello requerirá la adaptación de los procedimientos de ensayo o el desarrollo de otros nuevos.

En este sentido, el LRA-UPV debido a su amplia experiencia en el campo de la vigilancia radiológica ambiental, está colaborando con la Agencia Valenciana de Seguridad y Respuesta a Emergencias (AVRSE) de la Generalitat Valenciana, como laboratorio de apoyo en el marco del PERR. Por ello, durante la fase de implantación del presente plan ha de adaptar y poner a punto procedimientos adecuados a un Programa de Vigilancia Radiológica en Emergencia (PVRE). Con este objetivo, se ha establecido el “Convenio de colaboración entre la Agencia Valenciana de Seguridad y Respuesta a Emergencias y la Universitat Politècnica de València para el Desarrollo del Plan de Vigilancia Radiológica en Emergencias”, que se extiende desde 2016 hasta la actualidad.

Además, los laboratorios han de adquirir competencia técnica para poder dar una respuesta rápida y fiable en caso de emergencia. Es por ello que organizaciones como la IAEA están promoviendo recientemente la realización de ejercicios de intercomparación en emergencias (aparte de los rutinarios) para comprobar la capacidad de los laboratorios. En 2018, la IAEA propuso el análisis de muestras de agua y suelos, donde tenía que determinarse el contenido en emisores gamma en menos de 5 días. Además, el Instituto Nacional de Estándares y Tecnología de los Estados Unidos (NIST, por sus siglas en inglés) organiza ejercicios de competencia con la finalidad de evaluar las

capacidades de los laboratorios para medir niveles bajos de radionucleidos en muestras de bioensayos simulados y ambientales. Su programa *NIST Radiochemistry Intercomparison Program* (NRIP) incluye cinco matrices (agua acidificada, filtros de aire, tierra, orina sintética y heces sintéticas) marcadas con una solución que contiene radionucleidos emisores alfa, beta y gamma, a determinar en un tiempo de 8 horas. Paralelamente, el Departamento de Energía de los Estados Unidos (DOE, por sus siglas en inglés) organiza el programa *Mixed Analyte Performance Evaluation Program* (MAPEP), donde propone el análisis de muestras incógnita. El NKS, dentro de su Área de Preparación frente a Emergencias, organiza pruebas de competencia en el análisis de espectros gamma para situaciones radiológicas malévolas (MALRAD) entre otros (NKS, 2009) (NKS, 2014).

Por otro lado, en España, el CSN ha realizado por primera vez en 2018 un ejercicio de intercomparación de respuesta rápida con el análisis de alfa total, beta total, ^{131}I , ^{90}Sr y emisores gamma en una muestra de leche en polvo. Se disponía de 72 horas para realizar los análisis. Sin embargo, el número de laboratorios que han participado en esta intercomparación ha sido muy bajo en algunos ensayos, como en el caso de ^{90}Sr .

De esta forma, se muestra el interés creciente, tanto internacional como nacional, y por parte de los organismos autonómicos, para la preparación de las diferentes unidades básicas de intervención frente a emergencias nucleares o radiológicas. En particular, destaca el interés de los organismos responsables de la seguridad y protección radiológica en que los laboratorios involucrados en sus programas de vigilancia estén preparados y capacitados para dar una respuesta rápida y fiable en situaciones de emergencia. Todo ello pone de manifiesto la necesidad de desarrollar procedimientos de ensayo rápidos que permitan evaluar el contenido radiactivo de muestras ambientales, permitiendo así a las autoridades competentes tomar medidas de protección para las personas y el medioambiente.

1.3 Objetivos y organización del trabajo

El objetivo final de la Tesis Doctoral consiste en el desarrollo y validación de procedimientos rápidos para la medida del contenido radiactivo en matrices ambientales en situaciones de emergencia en una instalación radiactiva y/o nuclear, por una bomba sucia o una fuente huérfana. En particular, para la consecución del objetivo general, se proponen los siguientes objetivos específicos:

- Disponer de una lista de radionucleidos de interés para la vigilancia ambiental en caso de emergencia radiológica. Para ello se tiene en cuenta el inventario de radionucleidos presente en las Instalaciones Radiactivas (IIRR) de la Comunitat Valenciana, junto con los principales radionucleidos que pueden ser dispersados en caso de accidente en la CN

de Cofrentes, y en posibles ataques terroristas con fuentes huérfanas, bombas sucias o dispositivos nucleares improvisados.

- Establecer una metodología de actuación en caso de emergencia radiológica según las recomendaciones de organismos internacionales y guías de seguridad.

- Identificar los procedimientos adecuados para la vigilancia radiológica ambiental en emergencias, indicando los requisitos necesarios para la adaptación de procedimientos ya disponibles, o bien, indicando las alternativas disponibles cuando se trate de nuevos procedimientos. Para ello, una vez identificados los radionucleidos a determinar, se seleccionan procedimientos rápidos para su determinación. Se han adaptado procedimientos rutinarios del LRA-UPV, y en aquellos casos en los que no se dispone de procedimiento, o no se puede adaptar, se han puesto a punto y validado otros nuevos adecuados a situaciones de emergencia teniendo en cuenta diferentes alternativas de la literatura científico-técnica. En concreto, se han puesto a punto procedimientos rápidos para la determinación del índice alfa total y beta total en diferentes matrices, y como radionucleidos específicos se han seleccionado el radioestroncio, uranio y plutonio por su peligrosidad y su posible presencia en situaciones de emergencia.

A su vez, dentro del objetivo de desarrollar procedimientos rápidos de ensayo destacan las siguientes tareas:

- Seleccionar y poner a punto técnicas de *screening* para identificar el origen de la emisión radiactiva. Para ello, se han tenido en cuenta las principales matrices ambientales y se han adaptado o puesto a punto procedimientos en emergencias.

- Seleccionar y poner a punto técnicas de digestión de la muestra y separación radioquímica de muestras con radionucleidos emisores alfa/beta específicos a determinar. Una vez identificado el tipo de emisor, se realizan determinaciones de radionucleidos específicos utilizando las técnicas de espectrometría alfa y centelleo líquido, que son fundamentales para la medida de emisores alfa y beta, respectivamente. En ambos casos, la medida requiere la separación previa del radionucleido a determinar del resto de emisores de la muestra, por lo que en esta etapa es fundamental la experimentación en el laboratorio para la selección de las mejores técnicas de pretratamiento de la muestra y separación radioquímica de los radionucleidos a determinar.

- Poner a punto el nuevo equipamiento, sobre los que se implantarán la mayor parte de los procedimientos de medida radiológica ambiental para situaciones de emergencia. La reciente adquisición de equipamiento de medida de emisores alfa y beta duplica el equipamiento del LRA-UPV (Quantulus 1220) para la determinación de este tipo de radionucleidos. Sin embargo, la utilización de dicho equipo requiere de un periodo de capacitación y puesta en marcha previo a su utilización.

- Validar los procedimientos desarrollados de vigilancia radiológica ambiental en caso de emergencia. Se ha de asegurar que los procedimientos puestos a punto durante el

desarrollo de la tesis son rápidos y fiables ante situaciones de emergencia. Para ello se analizan materiales de referencia y se participa en ejercicios de intercomparación.

El presente documento de la Tesis se ha dividido en ocho capítulos, incluyendo este primero de introducción y el último de referencias bibliográficas utilizadas en la realización de la misma.

El segundo capítulo corresponde al “Estado del arte”, donde primero se presentan algunos de los conceptos más importantes sobre radiactividad. Posteriormente, se lleva a cabo una revisión bibliográfica de los procedimientos de *screening* para la determinación de los índices alfa total y beta total en las diferentes matrices ambientales; junto con la revisión de procedimientos de determinación de radionucleidos específicos, en concreto para radioestroncio y actínidos.

En el tercer capítulo se desarrollan las “Hipótesis de partida y Metodología en emergencias”, y se divide en dos apartados. En primer lugar, se presenta el estudio llevado a cabo para seleccionar los radionucleidos de interés en emergencias radiológicas, teniendo en cuenta tanto las IIRR de la Comunitat Valenciana, como la CN de Cofrentes y posibles fuentes huérfanas, bombas sucias y dispositivos nucleares improvisados. A continuación, se propone el procedimiento de actuación general en caso de emergencia, partiendo de medidas de *screening* hasta la determinación de radionucleidos específicos.

El cuarto capítulo está dedicado a exponer los procedimientos de determinación de los índices alfa total y beta total en emergencias para diferentes matrices ambientales (agua, aerosoles del aire, suelos y vegetación). Adicionalmente se presenta un estudio del fondo radiológico, que permitirá identificar situaciones anormales o de emergencia.

En el quinto capítulo, se presenta el desarrollo y validación de procedimientos de Vigilancia Radiológica Ambiental en emergencias para radioestroncio (^{89}Sr , ^{90}Sr). En él se incluyen los procedimientos específicos de determinación de radioestroncio en diferentes matrices (leche, aerosoles del aire y vegetación) empleando resinas de centelleo plástico (*PS resin*) en la etapa de separación química como alternativa a las resinas convencionales, y la medida por centelleo líquido. Además, se presenta una comparación de procedimientos entre ambos tipos de resinas para las muestras de leche.

En el sexto capítulo, se lleva a cabo el desarrollo y validación de procedimientos de Vigilancia Radiológica Ambiental en emergencias para uranio y plutonio. En este capítulo se muestra la metodología puesta a punto para la determinación específica de los principales radionucleidos de uranio y plutonio en muestras de suelos y sedimentos y la medida por espectrometría alfa. En particular, se presentan diferentes metodologías de pretratamiento de la muestra, como la digestión en vaso abierto, digestión con microondas y fusión. Además, se muestran los resultados obtenidos en el estudio de muestras de sedimentos marinos del Cantábrico y también de turberas de Suecia.

En el séptimo capítulo se presentan las conclusiones más relevantes que se han alcanzado durante el desarrollo de la tesis como respuesta a los objetivos previstos. Por otro lado,

en este capítulo también se establecen las líneas futuras de investigación que sería posible acometer a partir de los resultados de esta tesis. Y, finalmente, se listan las principales aportaciones en forma de publicaciones científicas y participaciones en congresos derivadas del trabajo realizado en la elaboración de esta tesis.

Capítulo 2

Estado del arte

La tesis se basa en el desarrollo de procedimientos de vigilancia radiológica ambiental en situaciones de emergencia. En concreto, se han puesto a punto procedimientos de *screening* o determinación de los índices alfa total y beta total en diferentes matrices ambientales, y también procedimientos rápidos de radionucleidos específicos como radioestroncio y actínidos. Es por ello, que a continuación se va a contextualizar el estudio comentando los principales conceptos de radiactividad (leyes de desintegración radiactiva y tipos de desintegración, dosimetría de la radiación y vías de exposición de las personas a la radiación), y el estado del arte sobre los procedimientos indicados en las principales matrices a analizar en un accidente nuclear o radiológico.

2.1 Radiactividad

La radiactividad es la propiedad que presentan ciertos nucleidos inestables o radiactivos de desintegrarse emitiendo radiación y dando lugar con el paso del tiempo a otros diferentes. Los radionucleidos pueden estar en la naturaleza por formar parte de la corteza terrestre (^{238}U , ^{232}Th , ^{40}K , etc.) o pueden haberse formado por reacciones nucleares producidas en la atmósfera (^7Be , ^{14}C , ^3H , etc.) entre otras. Sin embargo, gran parte de los radionucleidos más peligrosos por sus características se generan artificialmente bombardeando núcleos estables (^{239}Pu , ^{241}Am , ^{90}Sr , etc.).

La descomposición de los núcleos radiactivos se rige por la ley de desintegración radiactiva. La Actividad (A) o Tasa de desintegración se define como el número de desintegraciones por unidad de tiempo, siendo su unidad de medida en el Sistema Internacional el Bequerelio (Bq) o desintegración por segundo (dps). Sin embargo,

también se ha empleado tradicionalmente como unidad de actividad el curio (Ci) ($1 \text{ Ci} = 3,7 \cdot 10^{10} \text{ Bq}$). Además, la actividad es proporcional al número de nucleidos presentes en la muestra en cada instante (N) por la constante de desintegración (λ), que representa la probabilidad de desintegración por unidad de tiempo y es característica de cada radionucleido, como se muestra en Ecuación 2.1 (Ródenas Diago, 2003).

$$A = -\frac{dN}{dt} = \lambda \cdot N \quad \text{Ecuación 2.1}$$

Integrando la Ecuación 2.1 se obtiene la expresión exponencial de la actividad en la Ecuación 2.2.

$$A = A_0 \cdot e^{-\lambda t} \quad \text{Ecuación 2.2}$$

Para expresar el grado de inestabilidad o la rapidez de desintegración de un núcleo radiactivo se emplea el periodo de semidesintegración ($T_{1/2}$). Éste se define como el tiempo transcurrido para que la actividad de una muestra radiactiva se reduzca a la mitad ($A = A_0/2$). Es característico de cada radionucleido y se obtiene según la Ecuación 2.3.

$$T = \frac{-\ln(A/A_0)}{\lambda} \rightarrow T_{1/2} = \frac{\ln 2}{\lambda} \quad \text{Ecuación 2.3}$$

Por otro lado, los núcleos inestables o radiactivos se desintegran emitiendo ciertas partículas para alcanzar la estabilidad. En función del tipo de partícula que emitan, existen varios tipos de desintegración radiactiva: alfa, beta y gamma (Ródenas Diago, 2003).

La **desintegración alfa (α)** se produce de forma espontánea en gran parte de los radionucleidos pesados (con $A > 140$), como es el caso de los actínidos (torio, uranio, plutonio, americio, etc.). Estos isótopos se transforman en elementos más ligeros emitiendo radiación alfa o núcleo de helio con 2 protones y 2 neutrones. Sus energías de emisión son monoenergéticas. Además, las partículas α son relativamente pesadas y de gran energía. Sin embargo, en el aire interaccionan fuertemente con otras moléculas y pierden rápidamente su energía cinética, por ello su capacidad de penetración es pequeña pero su peligrosidad elevada en caso de ingestión o contaminación interna.

La **desintegración beta (β)** es el modo más común de desintegración radiactiva. Se produce cuando los núcleos que presentan un exceso de protones o neutrones, emiten electrones o positrones para alcanzar la estabilidad. Se distingue entre la desintegración beta negativa (β^-), cuando existe un exceso de neutrones (o déficit de protones) y un neutrón se descompone en un protón y se emite un electrón y un antineutrino. En el caso de la desintegración beta positiva (β^+), existe un exceso de protones respecto al elemento estable correspondiente, por lo que un protón se descompone en un neutrón, en un positrón y un neutrino que son emitidos. Se trata de un proceso de desintegración de tres cuerpos, donde la energía del electrón (o positrón) y del antineutrino (o neutrino) se reparte de forma distinta en cada desintegración debido la diferencia de energía cinética

de cada partícula cada vez que es despedida. De esta forma, la radiación beta presenta un espectro continuo donde los electrones o positrones medidos por los detectores abarcan energías desde cero a la energía máxima propia para cada radionucleido. Por otro lado, el poder de penetración de la radiación beta es superior al de la emisión alfa. Sin embargo, su poder de ionización no es tan elevado como el alfa. La **captura electrónica (CE)** no es un proceso radiactivo, pero se comporta de forma similar a la desintegración beta, con la transformación de un protón en un neutrón al captar el núcleo un electrón orbital.

La **desintegración gamma o emisión gamma (γ)** se produce cuando tras una transformación nuclear, el núcleo residual queda excitado y tiende a desprender dicha energía de excitación con la emisión de un fotón u onda electromagnética de energía discreta. El proceso de desintegración gamma suele acompañar a los procesos de emisión alfa y beta. Además, la radiación gamma es el tipo más peligroso de radiación desde el punto de vista de exposición (o irradiación) externa debido a su elevada capacidad de penetración.

Por otro lado, un concepto muy importante en radiactividad es la **dosimetría de la radiación**. El objetivo de la dosimetría es la caracterización cuantitativa de las radiaciones y sus efectos sobre el organismo. Entre las principales magnitudes dosimétricas destacan: la dosis absorbida (D), la dosis equivalente (H_T), la dosis efectiva (E) y la dosis efectiva comprometida ($E(\tau)$). Éstas aparecen descritas en el Anexo I del “Reglamento sobre protección sanitaria contra radiaciones ionizantes” (Real Decreto 783/2001), y se definen como sigue.

La **dosis absorbida (D)** se corresponde con la energía media impartida por la radiación ionizante a la materia en un elemento de volumen, con respecto a la masa contenida en el mismo, y su unidad de medida es el Gray (Gy) o Julios por kilogramo.

La **dosis equivalente (H_T)** se refiere a la dosis absorbida en el tejido T, ponderada en función del tipo de radiación R. La tabla de factores de ponderación de la radiación (W_R) se recoge en el Anexo II del Reglamento (Real Decreto 783/2001). En este caso, la unidad de medida es el Sievert (Sv), que es la dosis equivalente correspondiente a una dosis absorbida de 1 Gy.

La **dosis efectiva (E)** es la suma de las dosis equivalentes (H_T) ponderadas por todos los tejidos y órganos del cuerpo a causa de irradiaciones externas e internas. La tabla de factores de ponderación tisular se recoge en el Anexo II del Reglamento (Real Decreto 783/2001). La unidad de medida de la dosis efectiva también es el Sv.

Finalmente, la **dosis efectiva comprometida ($E(\tau)$)** se corresponde con la contribución a la dosis de la contaminación interna, es decir, la suma de las dosis recibidas durante un cierto tiempo τ debido a incorporación de un radionucleido en el organismo. Se calcula teniendo en cuenta la suma de dosis equivalentes comprometidas ($H_T(\tau)$) en un tejido T debido a la incorporación de un radionucleido, ponderadas por los factores tisulares. La

$E(\tau)$ se mide en Sv y para su cálculo suele considerarse un periodo de 50 años para adultos y un máximo de 70 años para niños.

De forma adicional, en situación de accidente nuclear o radiológico con vertido o emisión de radionucleidos fuera de la instalación, se ha de llevar a cabo una evaluación de las posibles consecuencias radiológicas para el ser humano y el medioambiente. Para ello, se han de considerar los diferentes efluentes de contaminación producidos y la transferencia de los radionucleidos al medioambiente. Por otro lado, se han de considerar las posibles vías de exposición de la radiación al ser humano para, finalmente, establecer una estimación de la dosis que va a recibir a causa de la emisión.

La evaluación de la transferencia de los elementos radiactivos al medioambiente es un proceso complejo en el que intervienen muchos factores que están relacionados entre sí como se muestra en la Figura 2.1.

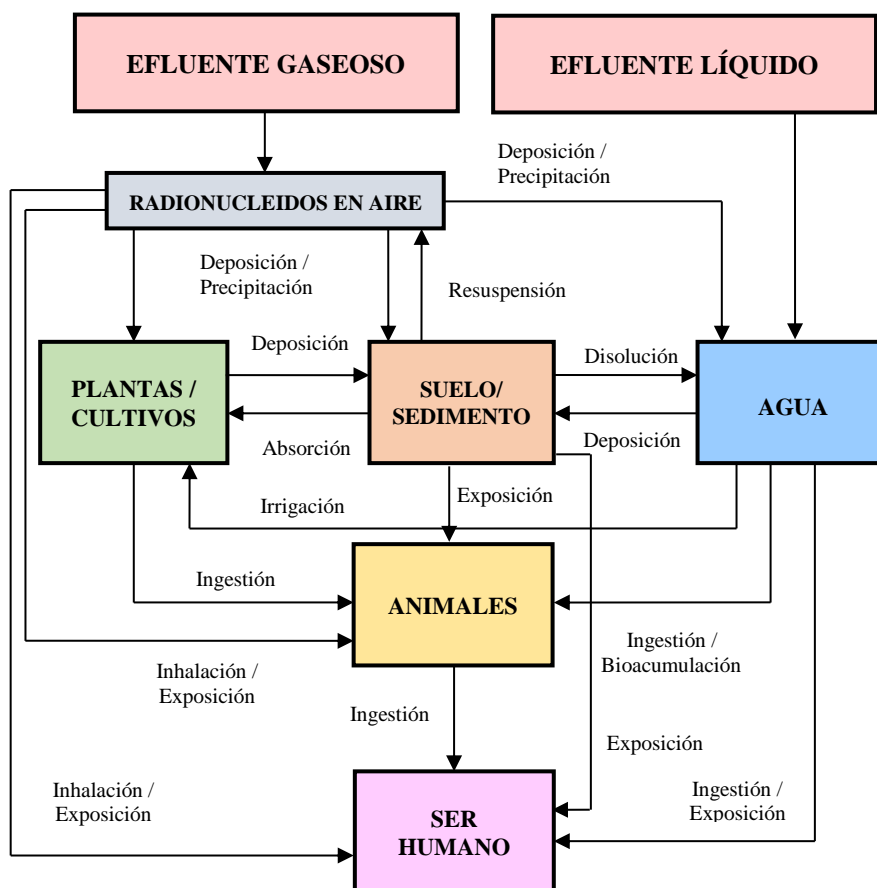


Figura 2.1. Procesos de transferencia de radionucleidos a través del medioambiente y vías de exposición para el ser humano.

En accidentes en centrales nucleares o instalaciones radiactivas los principales efluentes suelen líquidos y/o gaseosos. Estos sufren una dispersión por el medio llegando a contaminar el aire, el suelo, los recursos hídricos, la vegetación, e incluso la fauna y las personas. En el caso de la liberación de efluentes gaseosos, el aire es la principal vía de exposición de la radiación a los seres humanos, tanto por exposición directa como por inhalación. Los radionucleidos más ligeros se dispersan por la atmósfera llegando a alcanzar zonas muy alejadas del accidente. Por el contrario, los elementos pesados se depositan rápidamente sobre el suelo, la vegetación y los ríos, lagos, etc. Una vez en el suelo, los radionucleidos pueden disolverse y pasar al agua o ser absorbidos por las plantas. Por otro lado, los animales de la zona se alimentan de la vegetación y del agua contaminada, llegando a bioacumular los radionucleidos en su organismo. El consumo de dichos animales o de los productos derivados de ellos, junto con la radiación directa del suelo contaminado y el riesgo de inhalación por resuspensión del material al aire, son otras de las vías de exposición importantes para el ser humano, tal y como se muestra en la Figura 2.1. Finalmente, también se ha de considerar la exposición directa del ser humano a la radiación y la ingestión de aguas contaminadas por efluentes líquidos liberados al medio.

2.2 Índices de actividad alfa total y beta total

2.2.1 Definición

Los índices alfa total y beta total cuantifican la actividad específica de una muestra debido a la suma total de emisores alfa y emisores beta, respectivamente. Estos índices se utilizan como método de *screening* o cribado en caso de accidente nuclear o radiológico, ya que permiten identificar de forma rápida las muestras más activas, así como el tipo de emisor o emisores (alfa o beta) por los que se ha producido la emergencia. De esta forma, se pueden priorizar aquellas muestras que presentan una actividad más elevada y que puedan suponer mayor riesgo para la población. Además, la determinación de estos índices se lleva a cabo como paso previo a la identificación y cuantificación de los radionucleidos específicos causantes de la contaminación, que suelen ser procedimientos más largos y costosos.

Sin embargo, los índices α total y β total también presentan ciertos inconvenientes. En primer lugar, su actividad se calcula teniendo en cuenta la eficiencia de un patrón de calibración determinado, que no tiene por qué corresponder con el radionucleido presente en la muestra. De esta forma, la actividad puede sobreestimarse o subestimarse. Además, el método es muy sensible a la fecha en la que se realiza la medida, ya que la

muestra puede presentar isótopos de vida corta que hacen que se modifique de forma importante la actividad con el tiempo.

A pesar de los posibles errores que pueden cometerse en la cuantificación debido a las causas citadas anteriormente, los índices α total y β total son ampliamente utilizados para identificar situaciones de emergencia en todo tipo de muestras ambientales, como son el agua, el aire, el suelo y la vegetación. En concreto, en España se cuantifican estos índices en algunos programas de vigilancia radiológica ambiental (REM y PVRA) como se observa en la Tabla 2.1. A continuación, se detallan las características de dichos índices para cada matriz.

Tabla 2.1. Determinación alfa total y beta total en los programas de vigilancia radiológicos españoles.

Matriz	α total	β total
Agua	REM	REM/PVRA
Aerosoles del aire	REM	REM/PVRA
Suelo	-	REM
Vegetación	-	-

2.2.2 Evaluación de los índices α total y β total en agua

La radioactividad de origen natural y antropogénico, puede estar presente en todo tipo de aguas, tanto en aguas continentales como en las marinas. Entre los principales radionucleidos naturales que se pueden encontrar destacan el ^{40}K , y los elementos más solubles procedentes de las series de desintegración de torio y uranio (^{226}Ra , ^{228}Ra , ^{234}U , ^{238}U , ^{210}Pb , etc.). Estos pueden encontrarse en el agua por razones naturales (por ejemplo, la desorción del suelo y el lavado con agua de lluvia); o pueden liberarse de procesos que involucren materiales con radiactividad natural o NORM (“Naturally Occurring Radioactive Materials”), como por ejemplo en la extracción y procesamiento de arenas minerales o la producción y uso de fertilizantes fosfatados. Pero también pueden aparecer radionucleidos de origen antropogénico, como los elementos transuránicos (americio, plutonio, neptunio, curio), tritio, ^{14}C , ^{90}Sr y algunos emisores gamma. Éstos aparecen como resultado del continuo vertido autorizado de efluentes de las instalaciones del ciclo del combustible nuclear y de los residuos generados en aplicaciones médicas e industriales. Y también, pueden aparecer en el medioambiente como resultado de la contaminación causada por el *fallout* de las pruebas nucleares y posibles accidentes nucleares como los ocurridos en Chernóbil y Fukushima (ISO 9697:2015, 2015).

La medida de la actividad alfa total y beta total en muestras de agua es una medida rutinaria en un laboratorio de radiactividad ambiental y constituye un valor indicativo de la calidad radiológica del agua, especialmente importante en el caso del agua potable.

Con el fin de evaluar la calidad de las aguas potables, éstas se monitorizan para cuantificar su contenido radioactivo según lo recomendado por la Organización Mundial de la Salud (OMS, 2006) o requerimientos de autoridades nacionales (Real Decreto 314/2016).

De esta forma, en España el conocimiento de ambos índices, α total y β total, constituye una medida de cribado y la superación de los valores paramétricos del Real Decreto 314/2016 supone la necesidad de averiguar el origen de dicha actividad. De acuerdo a esta normativa si el agua analizada no supera el valor de 0,1 Bq/L para la actividad α total y de 1 Bq/L para la actividad β total, se puede asumir que la dosis indicativa total (DI) será inferior a 0,1 mSv. La DI se corresponde con la dosis efectiva comprometida máxima por año de ingesta en situaciones normales debida a todos los radionucleidos cuya presencia se haya detectado en un abastecimiento de agua destinada al consumo humano, ya sean de origen natural o artificial, excluidos el tritio, el potasio-40, el radón y los productos de desintegración del radón de vida corta (Real Decreto 314/2016) (Directiva 2013/51/EURATOM). La Organización Mundial de la Salud (OMS) también establece valores paramétricos recomendados como son 1 Bq/L y 0,5 Bq/L para la actividad β total y α total, respectivamente (OMS, 2006). Sin embargo, estos valores pueden modificarse en situaciones de emergencia, si la autoridad competente lo considera conveniente.

En la Tabla 2.2 se muestran valores guía de los índices alfa total y beta total para agua recomendados por organismos internacionales en situaciones de emergencia. Así, la IAEA establece unos Niveles de Intervención Operacional (OIL, por sus siglas en inglés), en concreto, límites de actividad global (OIL5) y específicos (OIL6) para garantizar que su consumo no va a suponer para ninguna persona una dosis efectiva superior a 10 mSv/año. Dichos valores se han calculado teniendo en cuenta un consumo diario durante un año completo y teniendo en cuenta los factores de conversión por ingestión para niños, por ser más restrictivos, de los radionucleidos más radiotóxicos. En el caso de que se superen esos niveles, la guía indica que se ha de determinar la concentración específica de los radionucleidos causantes de la emergencia. Por otro lado, dependiendo de la amplitud del área contaminada, durante la semana posterior al accidente se deben analizar muestras de agua de zonas alejadas hasta incluso 100 km.

A su vez, la US EPA establece Niveles de Acción Analítica (AAL, por sus siglas en inglés), que se corresponden con la concentración a partir de la cual se han de tomar medidas; y Niveles de Decisión Analítica (ADL, en inglés), que permiten la priorización de las muestras más activas en el laboratorio. Además, para cualquier muestra cuya concentración sea igual o superior a su ADL, se puede concluir que el AAL se ha excedido. La guía también indica cuál debe ser la incertidumbre máxima requerida (U_{MR}) por el método para ese ADL. En la Tabla 2.2 se muestran los límites para alfa total y beta total considerando dos situaciones de emergencia (5 y 1 mSv), que se corresponden con los valores calculados para dos de los radionucleidos de mayor peligrosidad, el ^{241}Am y ^{90}Sr , respectivamente. Estos valores se han calculado empleando factores de conversión del Suplemento de la “Federal Guidance Report No.13” (EPA, 2002) para

niños de 5 años con un consumo medio de agua a lo largo de un año, que como se puede observar son mucho menos restrictivos que los de la IAEA.

Tabla 2.2. Valores guía de los índices alfa total y beta total en emergencias para muestras de agua.

Referencia	Unidades	Índice	Emergencia (10 mSv)					
(IAEA, 2011)	Bq/kg	α tot	5					
		β tot	100					
Referencia	Unidades	Índice	Emergencia grave (5 mSv)			Emergencia (1 mSv)		
			AAL ¹	ADL ²	UMR	AAL	ADL	UMR
(EPA, 2008)	Bq/L	α tot	74	37	22,6	14,8	7,4	4,4
		β tot	444	222	133,2	88,8	44,4	27,0

¹“Analytical Action Level” o Nivel de Acción

²“Analytical Decision Level” o Nivel de Decisión

³Incertidumbre requerida por el método

En el caso de las muestras de agua, se define la actividad alfa total como la medida y cuantificación de todos los emisores alfa existentes en una muestra, excluido el Radón y sus descendientes de periodo de semidesintegración corto. Análogamente, la actividad beta total de una muestra es la medida y cuantificación de todos los emisores beta existentes en una muestra excluidos aquéllos que tienen una energía máxima inferior a 100 keV. En concreto, el ³H quedaría excluido (CSN, 1.18) y tampoco es apropiado para la medida de ¹⁴C (ISO 11704:2010, 2010) (UNE-EN ISO 11704, 2016).

La cuantificación de ambos índices, dado que se trata de un rango de emisores y puesto que, en general, es distinta la respuesta de detección por parte de los equipos de medida para diferentes energías, debe realizarse respecto a un radionucleido de referencia. El (Real Decreto 314/2016) no establece ningún radionucleido en concreto. Sin embargo, las normas UNE e ISO proponen diferentes radionucleidos de referencia, como ²⁴¹Am o ²³⁹Pu para alfa, y ⁹⁰Sr/⁹⁰Y o ⁴⁰K para beta. En el caso de la US EPA, los límites se obtienen a partir de unos de los radionucleidos más radiotóxicos, ²⁴¹Am (alfa) y ⁹⁰Sr (beta). Por otro lado, el (Real Decreto 314/2016) exige unos límites de detección de 0,04 Bq/L y 0,4 Bq/L para la actividad alfa total y beta total respectivamente. Sin embargo, en situaciones de emergencia ha de ser la autoridad competente la que fije incertidumbres máximas y los límites de detección adecuados.

Existen dos alternativas principales para medir la actividad alfa total y beta total: la medida por Contador proporcional de flujo de gas (GFPC, siglas en inglés), y la medida por Centelleo líquido (LSC, por sus siglas en inglés). En el primer caso se evapora un volumen variable de muestra sobre una plancheta de acero inoxidable, mientras que en LSC la muestra se mezcla con un centelleador líquido. Ambos equipos permiten la determinación simultánea de emisores alfa y beta, siendo la eficiencia mayor con LSC. Además, en situaciones de emergencia resulta más conveniente la medida por LSC, ya

que la preparación de la muestra es mucho más sencilla y rápida, se minimiza el riesgo de contaminación por la escasa manipulación de la muestra, y los límites de detección alcanzados para el mismo tiempo de medida son mejores a los de GFPC (EPA, 2008).

El procedimiento habitual del LRA-UPV para la medida de ambos índices, se realiza evaporando una determinada cantidad de agua y midiendo el residuo salino en un contador proporcional. Se trata de un procedimiento interno basado en otros aprobados internacionalmente (ISO 11704:2009, 2009) (EPA, 2009c) (CSN, 1.16). Sin embargo, con este procedimiento la concentración de sales puede suponer un problema importante en la cuantificación del índice alfa total, pudiendo ser necesario utilizar otros procedimientos (CSN, 1.17) (CSN, 1.18). Los procedimientos basados en evaporación y co-precipitación tienen al menos dos limitaciones en relación a su adecuación a las situaciones de emergencia: el tiempo de preparación y la necesidad de disponer de suficiente material de laboratorio en el caso de tener que preparar varias muestras simultáneamente.

El CSN ha publicado un procedimiento para la medida de dichos índices basado en la preconcentración de la muestra por evaporación y la medida con la técnica de centelleo líquido (CSN, 1.18). Al igual que el procedimiento propuesto por el CSN, la mayor parte de estudios científicos en los que se desarrollan procedimientos para el análisis de alfa total y beta total en situaciones rutinarias llevan a cabo este método (Sánchez-Cabeza & Pujol, 1995) (Zapata-García, Llauradó, & Rauret, 2009) (Palomo, y otros, 2011) (Lin, y otros, 2012) (Todorović, Nikolov, Tenjović, Bikit, & Veskovic, 2012) (Montaña, y otros, 2013) (Fons, Zapata-García, Tent, & Llauradó, 2013).

Sin embargo, en situaciones de emergencia donde el tiempo de respuesta es fundamental, el pretratamiento por preconcentración incrementa el tiempo de análisis y puede introducir problemas de contaminación cruzada por la manipulación de muestras activas. Por tanto, algunos estudios proponen procedimientos de medida directa en caso de emergencia nuclear o radiológica como el expuesto en la referencia (Rusconi, y otros, 2004).

2.2.3 Evaluación de los índices α total y β total en aerosoles del aire

La radiactividad está presente en el aire debido a la radiación cósmica, los radionucleidos cosmogénicos (^{14}C , ^7Be , ^3H , etc.) y los materiales NORM (^{40}K y los radionucleidos de las series del uranio, torio y actinio) que son liberados o resuspendidos desde la corteza terrestre a la atmósfera (Akçay, Tulumen, Oymak, & Kaya, 2007) (Gordo, Dueñas, Fernández, Liger, & Cañete, 2015) (Piñero-García, Ferro-García, Chham, Cobos-Díaz, & González-Rodelas, 2015). Los radionucleidos de origen artificial también pueden estar presentes en el aire debido a accidentes nucleares o radiológicos, o posibles ataques terroristas con el empleo de “bombas sucias” o dispositivos nucleares improvisados (EPA, 2009a).

La monitorización de los aerosoles del aire es de gran importancia para cumplir con diferentes objetivos. Entre ellos destaca la vigilancia radiológica ambiental, para controlar las emisiones atmosféricas y asegurar la salud del público y el medioambiente; el control y aseguramiento de la calidad en el funcionamiento de instalaciones nucleares y radiactivas; y la preparación y respuesta ante emergencias, con el objetivo de proporcionar una base para realizar las acciones oportunas en caso de accidente o ataque terrorista (Papastefanou, 2008). Además, algunos radionucleidos se emplean como trazadores atmosféricos (por ejemplo, ^7Be y ^{210}Pb), para poder estudiar el comportamiento de las masas de aire, el tiempo de residencia de los aerosoles en el aire y otras características atmosféricas (Baskaran, 2011) (Gaffney, Marley, & Cunningham, 2004) (Rodas Ceballos, y otros, 2016). En concreto, la determinación de los índices alfa total y beta total en aire es un método ampliamente empleado como *screening* en caso de emergencia con una liberación radiológica a la atmósfera (EPA, 2009a) (Thakur & Mulholland, 2011). Además, la monitorización a largo plazo también proporciona información sobre las tendencias en el comportamiento de radionucleidos.

En el caso de la monitorización del aire, también se han sugerido unos niveles a tener en cuenta en caso de emergencia. En la Tabla 2.3 se muestran los límites de alfa total y beta total propuestos por la US EPA en Bq/m^3 para el primer y segundo año de la emergencia, considerando 20 y 5 mSv de dosis total efectiva (suma de la dosis efectiva externa y la dosis comprometida o interna), respectivamente. Estos límites se corresponden con los calculados para el ^{241}Am y el ^{90}Sr por ser los más restrictivos y emplearse comúnmente como patrones de calibración en los equipos para la medida de α total y β total, respectivamente. Los valores límite para cada radionucleido expuestos en la Tabla 2.3 se han calculado teniendo en cuenta los coeficientes de inhalación máximos (en Bq/Sv) para un miembro adulto del público de la Publicación 72 de la Comisión Internacional de Protección Radiológica (ICRP, por sus siglas en inglés) (ICRP, 1996) o del Suplemento de la “Federal Guidance Report 13” (EPA, 2002). Además, se ha considerado una exposición de un año (365 días) y una tasa de inhalación de $22,1 \text{ m}^3/\text{día}$, propuesta por la Publicación 66 de la ICRP (ICRP, 1996) para un miembro adulto del público.

Tabla 2.3. Valores guía de los índices alfa total y beta total en emergencias para muestras de aire propuestos por la US EPA.

Referencia	Unidades	Índice	1 ^{er} Año (20 mSv)			2 ^o Año (5 mSv)		
			AAL	ADL	UMR	AAL	ADL	UMR
(EPA, 2009a)	Bq/m^3	α tot	$25,9 \cdot 10^{-3}$	$13,0 \cdot 10^{-3}$	$7,8 \cdot 10^{-3}$	$6,3 \cdot 10^{-3}$	$3,2 \cdot 10^{-3}$	$1,9 \cdot 10^{-3}$
		β tot	15,54	7,77	4,81	4,07	2,04	1,22

¹“Analytical Action Level” o Nivel de Acción

²“Analytical Decision Level” o Nivel de Decisión

³Incertidumbre requerida por el método

Las guías de la IAEA no recogen los OIL o concentraciones límite del aire en una pluma producida por una liberación continua, porque está afectada por diferentes factores. En

primer lugar, en muchos de los casos la concentración más significativa en aire ya ha pasado cuando se obtienen los primeros resultados de medidas ambientales. Por otro lado, es difícil tomar la muestra y analizar la concentración de aire de manera rápida y oportuna, ya que existe una gran variación de la concentración con el tiempo y el lugar. Además, los OIL para el aire dependen en gran medida de la naturaleza de la emisión, por lo que es difícil fijar unos valores que consideren todo el rango de posibles emisores. Sin embargo, pueden establecerse valores a partir de los cuáles se considere que existe una emergencia si se tiene bien caracterizado el fondo radiológico del aire de la zona.

En el caso de las muestras de aire, los índices α total y β total hacen referencia a todos los radionucleidos que pueden ser retenidos en los filtros de partículas, excepto el ^3H y los isótopos de yodo (^{125}I , ^{129}I y ^{131}I) en estado gaseoso. En situaciones normales, el origen de la actividad alfa total y beta total se debe principalmente a la presencia de los hijos de vida larga del ^{222}Rn , que se adhieren a los aerosoles del aire una vez formadas agrupaciones o *clusters* (Papastefanou, 2008). En concreto, la actividad beta total es mayoritariamente debida al ^{210}Pb ($T_{1/2} = 22,2$ años) y ^{210}Bi ($T_{1/2} = 5,01$ días) (Huang, Tao, Lin, & Shang-Guan, 2009), mientras que la actividad alfa total es debida a la contribución del ^{210}Po ($T_{1/2} = 138,4$ días) (García-Talavera, Quintana, García-Díez, & Fernández, 2001). En promedio, las concentraciones de los hijos del radón en el aire exterior son 0,5 y 0,05 mBq/m³ para el ^{210}Pb y ^{210}Po , respectivamente (UNSCEAR, 2000), lo que se corresponde con una relación normal $^{210}\text{Po}/^{210}\text{Pb}$ de 0,1. Así pues, las variaciones en la actividad y/o la relación A_α/A_β , pueden poner de manifiesto la existencia de una emergencia.

El término fuente responsable de la actividad alfa total (A_α) y beta total (A_β) en los aerosoles del aire es normalmente constante. No obstante, existen variaciones estacionales de dichos índices que se han de tener en cuenta para caracterizar el fondo radiológico. Varios estudios intentan explicar dichas variaciones de A_α (o ^{210}Po) y A_β (o ^{210}Pb) relacionándolas con factores atmosféricos y con el contenido en polvo recogido en los filtros (Ali, y otros, 2011), (Arkian, Salahinejad, Bidokhti, & Meshkatee, 2008), (Bourcier, y otros, 2011), (Chham, Piñero-García, González-Rodelas, & Ferro-García, 2017), (Dueñas, Fernández, Carretero, Liger, & Cañete, 2004), (Dueñas, y otros, 2011), (Dueñas, Fernández, Cañete, & Pérez, 2009), (Dueñas, Fernández, Carretero, Liger, & Cañete, 2004), (Dueñas, Fernandez, Carretero, Liger, & Cañete, 2001), (Dueñas, Fernández, Liger, & Carretero, 1999), (García-Talavera, Quintana, García-Díez, & Fernández, 2001), (Hernández, Hernández-Armas, Catalán, Fernández-Aldecoa, & Karlsson, 2005), (Huang, Tao, Lin, & Shang-Guan, 2009), (Kitto, Hartt, & Gillen, 2005), (Likuku, 2006), (Pham, Betti, Nies, & Povinec, 2011), (Piñero-García, Ferro-García, Chham, Cobos-Díaz, & González-Rodelas, 2015), (Tositti, Brattich, Cinelli, & Baldacci, 2014) y (Vecchi, Marcazzan, & Valli, 2005). En estos estudios se suelen emplear métodos estadísticos para establecer los factores significativos en los modelos predictivos de la actividad alfa total y beta total.

2.2.4 Evaluación de los índices α total y β total en suelos y vegetación

El suelo y la vegetación presentan radionucleidos naturales en su composición, principalmente ^{40}K y los isótopos de las series del uranio (^{238}U , ^{234}U , etc.), del torio (^{232}Th , etc.) y del actinio (^{235}U , etc.). Pero también pueden contener radionucleidos artificiales, como ^{137}Cs debido al *fallout* de las pruebas nucleares y a accidentes nucleares o radiológicos.

La monitorización de la actividad α total y/o β total en suelos y vegetación sólo está contemplada en algunos programas de vigilancia ambiental, como es el caso de la red REM del CSN y en el entorno de algunas instalaciones radiactivas. Sin embargo, es de gran utilidad en caso de emergencia nuclear o radiológica para controlar la extensión y magnitud de la contaminación. En el caso del suelo, la US EPA establece unos valores guía para la fase temprana de la emergencia (primeros 4 días) y para el primer año, siendo 10 y 20 mSv la dosis máxima a recibir por la población, respectivamente. La Tabla 2.4 muestra los valores guía de la US EPA para suelos. A diferencia del aire y el agua, en la exposición de los individuos a la contaminación del suelo la US EPA contempla tanto la radiación directa o dosis externa y la dosis interna por inhalación debido a la resuspensión del suelo. Además, los límites de alfa total y beta total seleccionados se corresponden con los valores obtenidos para ^{226}Ra y ^{90}Sr respectivamente, y pueden modificarse si se conoce el origen de la contaminación.

Tabla 2.4. Valores guía de los índices α total y β total en emergencias para muestras de suelo.

Referencia	Unidades	Índice	Fase temprana (primeros 4 días) (10 mSv)			1 ^{er} Año (20 mSv)		
			AAL	ADL	UMR	AAL	ADL	UMR
(EPA, 2012b)	kBq/kg	α tot	318,2	159,1	96,2	15,17	7,77	4,81
		β tot	7770	4070	2368	236,8	118,4	70,3

¹“Analytical Action Level” o Nivel de Acción

²“Analytical Decision Level” o Nivel de Decisión

³Incertidumbre requerida por el método

De forma adicional, resulta conveniente disponer de una buena caracterización del fondo radiológico de los suelos y de la vegetación de la zona en la que se ha producido la emergencia, ya que ambos presentan radiactividad natural y el conteo alfa total y beta total es bastante superior al fondo del equipo.

2.3 Determinaciones específicas

2.3.1 Procedimiento general

A diferencia de los emisores gamma, para la determinación específica de emisores alfa y beta es necesario llevar a cabo la separación de los radionucleidos de interés del resto de elementos de la matriz, ya que pueden interferir químicamente en la separación y en la medida debido al solapamiento de espectros. En el caso de emisores alfa, los picos de isótopos con energías próximas aparecerán solapados, y en el caso de emisores beta, todos ellos aparecerán solapados debido a la naturaleza continua de sus espectros.

Los procedimientos de determinación de radionucleidos específicos presentan una serie de etapas genéricas, mostradas en la Figura 2.2. Así, la primera de las etapas es el pretratamiento de la muestra, después se realiza la separación química de los elementos de interés, la preparación de la muestra para la medida, y finalmente, la medida de la muestra en el equipo apropiado según el tipo de emisor y el objetivo de la determinación. En cada etapa se han de seleccionar los métodos adecuados en función del tipo de elemento, el tipo de emisor, y el tipo de matriz a analizar.



Figura 2.2. Etapas principales de los procedimientos radioquímicos.

El pretratamiento de la muestra consiste en la extracción o disolución de los radionucleidos de la matriz para facilitar su posterior etapa de separación específica. En esta etapa, también se ha de realizar la adición de trazadores radiactivos (isótopos diferentes del mismo elemento que los radionucleidos de interés) o portadores estables del elemento de interés para poder cuantificar el rendimiento químico de la separación. Comprende las etapas de secado, calcinación, digestión de la muestra, etc., que suelen ser las más costosas en cuanto a duración. En concreto, para la disolución de la muestra existen diferentes alternativas, como son la digestión con una mezcla de ácidos aplicando calor y agitación en un vaso abierto, la digestión a presión y temperatura con ondas microondas, y la fusión de la matriz con un fundente (MARLAP, 2004a). Este último suele aplicarse en matrices complejas como suelos y sedimentos.

En la etapa de separación química se lleva a cabo el aislamiento de los isótopos de interés del resto de interferentes de la muestra para su posterior medida. Normalmente, se emplean técnicas cromatográficas como las resinas de intercambio iónico o las resinas de extracción cromatográfica selectivas. Una vez aislados, se prepara la fuente en las condiciones adecuadas para ser medida posteriormente en el equipo adecuado.

En este estudio, se han puesto a punto procedimientos para la determinación de radioestroncio y varios actínidos en emergencias, considerando diferentes matrices ambientales. Es por ello, que se han optimizado cada una de las etapas para reducir el tiempo de determinación y poder dar una respuesta en el menor tiempo posible. A continuación, se muestra el estado del arte sobre cada uno de estos procedimientos.

2.3.2 Determinación de radioestroncio

2.3.2.1 Radioestroncio

El estroncio es un elemento del grupo de los alcalinotérreos abundante en la naturaleza, que presenta de forma natural cuatro isotopos estables, ^{84}Sr (0,56 %), ^{86}Sr (9,86 %), ^{87}Sr (7,0 %) y ^{88}Sr (82,58 %). Sin embargo, en el medioambiente también pueden aparecer los isotopos artificiales de radioestroncio (^{89}Sr y ^{90}Sr). Los isotopos ^{89}Sr y ^{90}Sr se generan en los reactores nucleares como productos de fisión a partir de ^{235}U , pero también pueden aparecer en instalaciones radiactivas debido a su uso en equipos de calibración (fuentes encapsuladas de ^{90}Sr) y en instalaciones médicas para el tratamiento de cánceres óseos (fuentes líquidas de ^{89}Sr). De forma adicional, estos isotopos podrían emplearse en posibles ataques terroristas con dispositivos de dispersión radiológica o “bombas sucias” (EPA, 2009a).

Desde el punto de vista de la protección radiológica y medioambiental, tanto el ^{89}Sr como el ^{90}Sr son unos de los emisores beta puros a controlar en caso de emergencia. El ^{90}Sr es un emisor beta de energía media (0,55 MeV), que presenta un largo periodo de semidesintegración ($T_{1/2} = 28,79$ años). Además, en su desintegración se forma ^{90}Y , que es un emisor beta de alta energía ($T_{1/2} = 64$ h, 2,28 MeV). Por otro lado, el ^{89}Sr permanecerá menos tiempo en el medioambiente debido a su periodo de semidesintegración más corto ($T_{1/2} = 50,56$ días), pero se trata también de un emisor beta de alta energía (1,50 MeV), por lo que se considera de peligrosidad elevada. En relación al efecto en las personas, el comportamiento del estroncio es similar al calcio, siendo un elemento muy fácil de asimilar por el cuerpo humano, y tendiendo a acumularse en los huesos. De esta forma, se convertirá en una fuente de irradiación interna que puede llegar a ser muy perjudicial para el ser humano.

En un accidente radiológico puede ocurrir que exista contaminación por sólo alguno de los dos isotopos. Sin embargo, en un accidente nuclear normalmente aparecerán ambos, siendo la actividad de ^{89}Sr contenida en el reactor superior a la de ^{90}Sr . Así, se estima que en el accidente de la CN Fukushima Daiichi la actividad emitida a la atmósfera fue de 0,04 – 13 PBq para ^{89}Sr , y de 0,003-0,14 PBq para ^{90}Sr (IAEA, 2015b); mientras que la emisión en el accidente de la CN Chernóbil fue mucho mayor, con aproximadamente 115 PBq de ^{89}Sr y 10 PBq de ^{90}Sr (IAEA, 2006). Como se puede observar, la actividad

de ^{89}Sr liberada es un orden de magnitud superior a la de ^{90}Sr . De esta forma, la relación de actividad $^{89}\text{Sr}/^{90}\text{Sr}$ en la superficie del suelo de Fukushima después de que se depositara la pluma radiactiva, se situó en un rango de 6,5 a 15,7, con una media de 13,3 (Povinec, Hirose, & Aoyama, 2013). Sin embargo, el corto periodo de semidesintegración del ^{89}Sr permitió que su actividad disminuyera en poco tiempo.

Por estas razones, en los programas de vigilancia radiológica ambiental se lleva a cabo la determinación de radioestroncio en las diferentes matrices ambientales. En España, la Guía 4.1 del CSN recomienda el análisis de muestras de aire, agua, suelos, vegetación, leche y otros alimentos (CSN, 1993). Además, la normativa europea establece las tolerancias máximas de contaminación radiactiva de los alimentos y los piensos tras un accidente nuclear o cualquier otro caso de emergencia radiológica (Reglamento (Euratom) 2016/52). En concreto, los límites para la suma de isótopos de estroncio en productos lácteos son 125 Bq/kg, y 75 Bq/kg en alimentos para lactantes.

Por otro lado, la US EPA establece valores guía para cada uno de los isótopos de estroncio, ^{89}Sr y ^{90}Sr , para las matrices de agua (EPA, 2008), aire (EPA, 2009a) y suelos (EPA, 2012b). En todos los casos son más restrictivos para el ^{90}Sr , debido a su mayor periodo de semidesintegración y la contribución adicional por ^{90}Y . En la Tabla 2.5 se muestran los valores establecidos para muestras de aire y las incertidumbres máximas exigidas.

Tabla 2.5. Valores guía de la actividad de isótopos de estroncio en emergencias para muestras de aire propuestos por la US EPA.

Ref.	Unidades	Isótopo	1 ^{er} Año (20 mSv)			2 ^o Año (5 mSv)		
			AAL	ADL	UMR	AAL	ADL	UMR
(EPA, 2009a)	Bq/m ³	^{89}Sr	310,8	155,4	96,2	77,7	40,7	23,7
		^{90}Sr	15,54	7,77	4,81	4,07	2,04	1,22

¹“Analytical Action Level” o Nivel de Acción

²“Analytical Decision Level” o Nivel de Decisión

³Incertidumbre requerida por el método

Sin embargo, en el caso de existir una emergencia en España, el CSN es la autoridad competente que deberá fijar valores límite para cada radionucleido en las diferentes matrices ambientales y las incertidumbres máximas a alcanzar por los laboratorios en cada ensayo.

2.3.2.2 Procedimientos en la literatura

La separación de radioestroncio ha sido motivo de preocupación y de interés, por lo que la comunidad científica ha desarrollado procedimientos para su separación (Vajda & Chang-Kyu, 2010). Ya que el objetivo de la presente Tesis doctoral es el desarrollo de procedimientos rápidos para la determinación de radioestroncio en muestras de leche,

vegetación y filtros de partículas, es necesario conocer el estado del arte de este tipo de determinaciones en situaciones de emergencia.

Los procedimientos de determinación de radioestroncio para diferentes matrices difieren principalmente en la etapa de pretratamiento de la muestra, para asegurar la completa extracción de sus elementos. Por otro lado, la etapa de separación selectiva que permiten aislar los isótopos de estroncio suelen ser comunes independientemente de la matriz, por lo que se comentarán globalmente.

Para la determinación de radioestroncio en leche se han encontrado diferentes métodos rápidos que se recogen en la Tabla 2.6. En relación al pretratamiento, en los estudios de la (IAEA, 2013a), (Kim, Al-Hamwi, Törvényi, Kis-Benedek, & Sansone, 2009) y (Brun, Bessac, Uridat, & Boursier, 2002) se recomienda el uso de resinas de intercambio catiónico para eliminar la grasa y las proteínas de la leche que pueden afectar en la separación posterior. Por otro lado, la (IAEA, 1999) propuso la calcinación de la leche y la digestión de las cenizas con el empleo de ácido nítrico, mientras que (Kabai, Hornung, Savkin, Poppitz-Spuhler, & Hiersche, 2011) emplearon ácido tricloroacético como agente acidificante para la precipitación de las proteínas. A continuación, se lleva a cabo la preconcentración de los isótopos de estroncio separando los elementos alcalinotérreos de los otros grupos. Como se observa en la Tabla 2.6, en la mayor parte de los casos se realiza una precipitación de oxalatos o carbonatos de calcio y estroncio. Sin embargo, (Maxwell & Culligan, 2009) llevan a cabo las etapas de forma inversa en su estudio. En primer lugar, se preconcentra el estroncio con la precipitación de fosfato de calcio y estroncio; y a continuación se eliminan los posibles restos de materia orgánica con una calcinación y digestión del residuo formado.

Los procedimientos de determinación de radioestroncio en filtros de aerosoles y vegetación se muestran en la Tabla 2.7 y la Tabla 2.8, respectivamente. El pretratamiento en todos ellos es muy similar, con una digestión ácida de la muestra empleando mezclas de HNO_3 , HCl , H_2O_2 y HF , éste último necesario para disolver los silicatos presentes en la matriz. La digestión puede realizarse tanto en vaso abierto, aplicando calor y agitación, como en un equipo de digestión por microondas a presión y temperatura. Normalmente las disoluciones son más completas cuando se emplea este último método (Janda, Sladek, & Sas, 2012) y en muchos de los procedimientos se propone una etapa previa de calcinación de la muestra para eliminar la materia orgánica y reducir el tamaño de la muestra a digerir. La US EPA propone dos alternativas para la disolución rápida de filtros orgánicos o de fibra de vidrio previa a una separación radioquímica. Por un lado, la digestión ácida de la muestra en vaso abierto (EPA, 2012c), y por otro, la fusión con carbonato de sodio (EPA, 2012d); siendo la duración de ambos métodos de entre 1 y 2,5 horas. De igual forma, (Maxwell, Culligan, & Noyes, 2010b) proponen el tratamiento de muestras de vegetación mediante calcinación y una posterior fusión alcalina con hidróxido de sodio.

La coprecipitación de los alcalino-térreos para muestras de vegetación y filtros suele llevarse a cabo mediante la precipitación de oxalatos de estroncio y calcio. Por ello,

autores como (IAEA, 1999) y (Wang, 2013) añaden portador de Ca^{2+} (20 – 200 mg) en sus procedimientos para asegurar una correcta coprecipitación de estroncio. Sin embargo, (Chobola, Mell, Daróczy, & Vincze, 2006) realizan la preconcentración de Sr en filtros de aerosoles con resinas de intercambio catiónico; y (Maxwell, Culligan, & Noyes, 2010b) llevan a cabo una precipitación de fluoruros de lantano para eliminar parte de los interferentes de la matriz en la separación secuencial de Sr y actínidos en muestras de vegetación.

En cuanto a la etapa de separación, inicialmente algunos autores propusieron la técnica de extracción líquido-líquido (Tormos, y otros, 1995). Sin embargo, actualmente la mayoría de los procedimientos proponen el uso de resinas de extracción cromatográfica selectivas para estroncio. Dicha técnica combina la selectividad de la extracción líquido-líquido, con la facilidad de operación de las resinas de intercambio iónico, siendo necesarios para la separación volúmenes mucho menores a los requeridos en las columnas de intercambio iónico. Por tanto, su ventaja principal es la sencillez y rapidez de operación, y su uso es muy adecuado en procedimientos en emergencias.

Como se observa en la Tabla 2.6, la Tabla 2.7 y la Tabla 2.8, las resinas comerciales *Sr Resin* (Eichrom/Triskem International) en cualquiera de sus formatos (columnas o cartuchos), han sido empleadas por los diferentes autores para la separación de estroncio en las tres matrices ambientales leche, filtros y vegetación. Dichas resinas están formadas por un soporte inerte de un material polimérico, recubierto por un extractante selectivo para estroncio, un éter corona (4,4'(5')-di-t-butilciclohexano-18-corona-6) diluido en octanol. Una vez acondicionada la resina, la muestra se hace pasar por la resina en el medio adecuado para que el estroncio quede retenido. A continuación, es necesaria una etapa de limpieza para eliminar los interferentes que puedan quedar, como el calcio, bario o el ^{90}Y (hijo de ^{90}Sr). Finalmente, se eluyen los isótopos de estroncio con el medio adecuado para romper el complejo formado entre el estroncio y el extractante. Consultando las hojas técnicas de la resina, el medio adecuado para una mayor retención es 3 – 8M HNO_3 . Además, (Maxwell & Culligan, 2009), y (Maxwell, Culligan, & Noyes, 2010a) emplean nitrato de aluminio para incrementar el rendimiento químico de la separación. El lavado suele hacerse en el mismo medio en el que se encuentra la muestra. Sin embargo, autores como (Maxwell, Culligan, & Noyes, 2010b), (Maxwell & Culligan, 2009) y (Martín & Odell, 1998) proponen una etapa adicional con 0,05M ácido oxálico en medio nítrico para eliminar los metales tetravalentes. Finalmente, los isótopos de estroncio se eluyen de la resina con agua destilada ó 0,05M HNO_3 , ya que en un medio ligeramente ácido se impide la elución de posibles isótopos de plomo retenidos.

Otros autores como (Amano, Sakamoto, Shiga, & Suzuki, 2016) proponen la cuantificación de ^{90}Y para determinar el radioestroncio presente en la muestra. Para ello se emplean otras resinas de extracción cromatográfica como la *DGA* (Triskem International). Por otro lado, en situaciones de emergencia con contaminación por varios radionucleidos resulta conveniente la determinación secuencial de varios de ellos. En particular, algunos autores emplean diferentes resinas en serie para la determinación de

estroncio y actínidos (Maxwell, Culligan, & Noyes, 2010a) (Maxwell, Culligan, & Noyes, 2010b) (Martin & Odell, 1998).

Una vez aislados los isótopos de estroncio se ha de proceder a la medida de la fuente. Para ello los autores proponen dos alternativas principales, la medida en Contador proporcional de flujo de gas (GFPC, por sus siglas en inglés) y la medida por Centelleo líquido (LSC, por sus siglas en inglés). En el primer caso, la fuente se evapora a sequedad sobre una plancheta de acero inoxidable o se lleva a cabo la preconcentración con la precipitación de oxalato o carbonato de estroncio que finalmente se recoge en la plancheta. En el caso del LSC, la muestra líquida se ha de mezclar con el líquido de centelleo, por lo que también será necesaria una preconcentración de la fuente con algunos de los métodos comentados anteriormente. Además, en algunos de los procedimientos mostrados en la Tabla 2.6, Tabla 2.7 y Tabla 2.8 se lleva a cabo una medida por efecto Cerenkov (sin centelleador) previo a la medida por LSC para cuantificar individualmente el ^{89}Sr .

Por otro lado, el rendimiento químico del procedimiento suele determinarse a partir de un portador de Sr^{2+} añadido (5 – 30 mg), bien por gravimetría o por una técnica espectrométrica como Absorción atómica (AAS) o ICP-OES. Como alternativa puede añadirse una actividad conocida del trazador ^{85}Sr y cuantificar su actividad por espectrometría gamma. Sin embargo, al ser detectado también por LSC complica la cuantificación de ^{90}Sr y ^{89}Sr .

Otro aspecto fundamental en un procedimiento de emergencias es el tiempo necesario para su realización. Según la bibliografía consultada, el procedimiento de análisis de radioestroncio en leche tiene una duración de entre 7 y 15 horas, siendo los procedimientos de (Kabai, Hornung, Savkin, Poppitz-Spuhler, & Hiersche, 2011) y (Maxwell & Culligan, 2009) los más rápidos. Por otro lado, la determinación de radioestroncio en filtros de aerosoles se extiende desde las 4 a las 32 horas, siendo el más rápido el procedimiento de (Maxwell, Culligan, & Noyes, 2010a). Finalmente, la cuantificación de radioestroncio en vegetación es más costosa, variando su duración entre 8 y 72 horas. De nuevo, el procedimiento más rápido es el de (Maxwell, Culligan, & Noyes, 2010b).

Tabla 2.6. Características de procedimientos rápidos de determinación de radioestroncio en muestras de leche.

Ref.	V (mL)	Sr ²⁺	Pretratamiento	Preconcentración	Separación	Medida	Tiempo(h)
(IAEA, 2013a)	250	10 mg	Intercambio catiónico	Carbonato Sr y Ca	3 g <i>Sr resin</i> <i>Muestra:</i> 20 mL 8M HNO ₃ <i>Lavado:</i> 100 mL 8M HNO ₃ <i>Elución:</i> 30 mL agua destilada	LSC	8
(Kabai, 2011)	100	10 mg	Ácido tricloroacético (20%)	Oxalato Sr y Ca	<i>Sr resin</i> columna <i>Muestra:</i> 3M HNO ₃ <i>Lavado:</i> 70 mL 8M HNO ₃ <i>Elución:</i> 50 mL agua destilada	GFPC /LSC	7 - 8
(Kim, 2009)	500	10 mg	Intercambio catiónico	Carbonato Sr y Ca	3 g <i>Sr resin</i> (100-150 µm) <i>Muestra:</i> 30 mL 8M HNO ₃ <i>Lavado:</i> 100 mL 8M HNO ₃ <i>Elución:</i> 30 mL agua destilada	LSC	8,5
(Maxwell, 2009)	100	4,19 mg	Fosfato Sr y Ca + Digestión (HNO ₃ , H ₂ O ₂) + Calc. 550°C (1h)	-	Cartuchos 2 mL+ 1 mL (50-100 µm) <i>Muestra:</i> 5mL 15,7M HNO ₃ +5mL 2M Al(NO ₃) ₃ <i>Lavado:</i> 15mL 8M HNO ₃ , 5mL 3M HNO ₃ -0.05M ác. oxálico, 7mL 8M HNO ₃ <i>Elución:</i> 13 mL 0,05M HNO ₃	GFPC	7 - 8
(Brun, 2002)	500	10 mg	Intercambio catiónico	Oxalato Sr y Ca	1 g <i>Sr resin</i> <i>Muestra:</i> 40 ml 0.5M Al(NO ₃) ₃ , 6M HNO ₃ <i>Lavado:</i> 15 mL 6M HNO ₃ <i>Elución:</i> 17 mL 0,05M HNO ₃	GFPC	14 - 15
(IAEA, 1999)	50	30 mg	Calc. 500°C (90 min) + Calc. (8M HNO ₃) + Digestión HNO ₃ (2h)	Oxalato Sr y Ca + Calc. 500°C (2h)	3 g <i>Sr resin</i> <i>Muestra:</i> 8M HNO ₃ <i>Lavado:</i> 40 mL 8M HNO ₃ <i>Elución:</i> 40 mL agua destilada	LSC	10

Tabla 2.7. Características de procedimientos rápidos de determinación de radioestroncio en filtros de aerosoles.

Ref.	Muestra	Sr ²⁺	Pretratamiento	Preconcentración	Separación	Medida	Tiempo (h)
(Wang, 2013)	1 filtro (φ:47mm)	10 mg	Calc. 450°C (24 h) + Digestión (HNO ₃ , H ₂ O ₂)	Oxalato Sr y Ca	<i>Sr resin</i> <i>Muestra:</i> 10 mL 8M HNO ₃ <i>Lavado:</i> 15 mL 8M HNO ₃ <i>Elución:</i> 10 mL agua destilada	Cerenkov /LSC	> 24
(Maxwell, 2010a)	1 filtro		Digestión (HNO ₃ , H ₂ O ₂ , HF)x3 + (HNO ₃ , H ₂ O ₂)x3	-	TEVA+TRU+Sr-Resin (Sr+Actínidos) <i>Muestra:</i> 6mL 6M HNO ₃ + 6mL 2M Al(NO ₃) ₃ <i>Lavado:</i> 15 mL 8M HNO ₃ <i>Elución:</i> 10 mL 0,05M HNO ₃	GFPC	4
(Chobola, 2006)	1 filtro	5 mg	Calc. 600°C+ Digestión (8M HNO ₃)	Int. Catiónico	<i>Sr resin</i> <i>Muestra:</i> 20 mL 8M HNO ₃ <i>Lavado:</i> 20 mL 3M HNO ₃ <i>Elución:</i> 30 mL agua destilada	LSC	-
(IAEA, 1999)	1 m ³	30 mg	Calc. 500°C (90 min) + Calc. (8M HNO ₃) + Digestión HNO ₃ (2h)	Oxalato Ca y Sr +Calc. 500°C	3 g <i>Sr resin</i> <i>Muestra:</i> 8M HNO ₃ <i>Lavado:</i> 40 mL 8M HNO ₃ <i>Elución:</i> 40 mL agua destilada	LSC	32

Tabla 2.8. Características de procedimientos rápidos de determinación de radioestroncio en muestras de vegetación.

Ref.	M (g)	Sr ²⁺	Pretratamiento	Preconcentración	Separación	Medida	Tiempo (h)
(Amano, 2016)	500-50	5 mg	Secado 110°C + Calc. 450-600°C + HNO ₃ /HCl (5h)	Hidróxidos Fe + Oxalato Y	Resina DGA: Separación Y	Cerenkov	< 72
(Wang, 2013)	100	10 mg	Calc. 450°C (24 h) + Digestión (HNO ₃ ,H ₂ O ₂)	Oxalato Sr y Ca	<i>Sr resin</i> <i>Muestra:</i> 10 mL 8M HNO ₃ <i>Lavado:</i> 15 mL 8M HNO ₃ <i>Elución:</i> 10 mL agua destilada	Cerenkov /LSC	> 24
(Maxwell, 2010b)	5-10 (seco)		Calc. 700°C (2-4 h) + Digestión (HNO ₃ ,H ₂ O ₂) + Fusión (NaOH, 600°C)	Fluoruro La	TEVA+TRU+DGA+Sr-Resin (Sr+Actínidos) <i>Muestra:</i> 25 mL 8M HNO ₃ <i>Lavado:</i> 13 mL 8M HNO ₃ , 5 mL 3M HNO ₃ -0,05M ác. oxálico, 10 mL 8M HNO ₃ <i>Elución:</i> 10 mL 0,05M HNO ₃	GFPC	< 8
(IAEA, 1999)	50	30 mg	Calc. 500°C (90 min) + Calc. (8M HNO ₃) + Digestión HNO ₃ (2h)	Oxalato Sr y Ca + Calc. 500°C (2h)	3 g <i>Sr resin</i> <i>Muestra:</i> 8M HNO ₃ <i>Lavado:</i> 40 mL 8M HNO ₃ <i>Elución:</i> 40 mL agua destilada	LSC	13
(Martin, 1998)	10 (húmedo)	- ⁸⁵ Sr	Microondas (HNO ₃ ,HCl,HF) + Digestión (HF,H ₂ O ₂)	-	Int. iónico + Sr-Resin (Sr+Actínidos) <i>Muestra:</i> 10 mL 3M HNO ₃ <i>Lavado:</i> 3M HNO ₃ ; 3M HNO ₃ -0,05M ác. oxálico <i>Elución:</i> agua destilada	Cerenkov + LSC	24
(Tormos, 1995)	1 - 4 (seco)	1 mg	Secado 110°C + Digestión (HCl,HF)	-	Extracción líquido-líquido	LSC	48

2.3.2.3 Resinas selectivas de centelleo plástico (PS resin)

Como se ha comentado, en la mayoría de los procedimientos encontrados en bibliografía para la determinación de radioestroncio en emergencias se emplean columnas de extracción cromatográfica. Sin embargo, el Grupo Questram, del Departament d'Enginyeria Química i Química Analítica de la Universitat de Barcelona ha desarrollado una nueva tecnología, las **resinas selectivas de centelleador plástico (PS resin)**, que permiten unificar la separación selectiva del radionucleido y la preparación de la muestra para la medida por centelleo en una sola etapa. De esta forma, se reduce de forma notable el tiempo necesario para completar la determinación, así como los reactivos necesarios, los residuos producidos y el tiempo de personal especializado. Estas características son convenientes para las situaciones de emergencia porque, además de reducir el tiempo necesario para disponer de la información, aumenta la capacidad de los laboratorios para procesar un mayor número de muestras (Tarancón, Bagán, & García, 2017).

Las *PS resin* están formadas por microesferas de centelleador plástico recubiertas de un extractante selectivo para el radionucleido de interés, como se puede observar en la Figura 2.3.

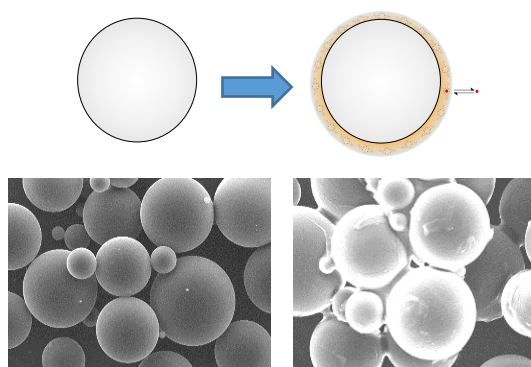


Figura 2.3. Microesferas de centelleador plástico recubiertas de extractante selectivo (*PS resin*).

Estas resinas se empaquetan en cartuchos de 2 mL y su uso es equivalente al de las resinas de extracción cromatográfica empleadas en los procedimientos habituales de separación. La muestra pretratada se pasa a través del cartucho, en el medio adecuado para la separación, y el radionucleido de interés queda retenido de forma selectiva en la *PS resin*. La reducción de tiempo se debe a que una vez finalizada la etapa de limpieza no es necesario eluir el estroncio de la resina. El cartucho se introduce directamente en un vial y se mide en un contador de centelleo como se observa en la Figura 2.4. En este caso, el centelleador plástico que forma el núcleo de las *PS resin* actúa como detector de las desintegraciones producidas por la fuente emitiendo los fotones observados por el detector.

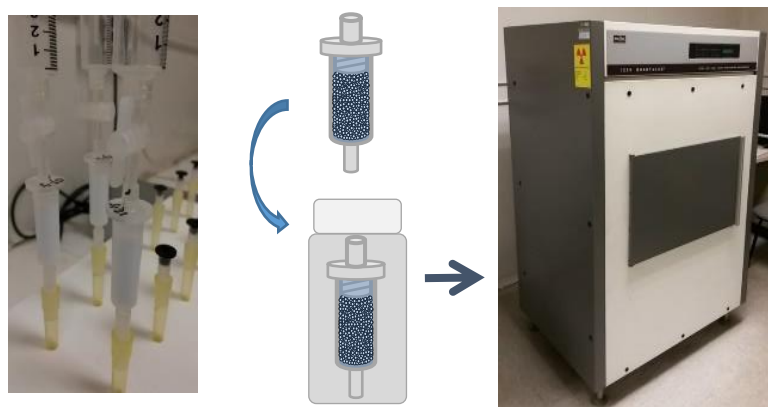


Figura 2.4. Etapas de separación y medida empleando cartuchos con PSresin.

En la actualidad se ha estudiado la viabilidad de diferentes *PS resin* para ^{99}Tc (Barrera, Tarancón, Bagán, & García, 2016), $^{89}\text{Sr}/^{90}\text{Sr}$ (Bagán, Tarancón, Rauret, & García, 2011), ^{210}Pb (Lluch, Barrera, Tarancón, Bagán, & García, 2016) y ^{14}C (Bagán, Hartvig, Tarancón, Rauret, & García, 2009) entre otros. En el caso de la determinación de radioestroncio, las microesferas de centelleo plástico están recubiertas de un extractante selectivo para estroncio, el 4,4'(5')-di-*t*-butilciclohexano-18-corona-6 (DtBuCH18C6) en 1-octanol. En su estudio inicial se pusieron a punto las *PS resin* para la determinación de radioestroncio en muestras acuosas (Bagán, Tarancón, Rauret, & García, 2011). En concreto, se analizaron muestras de agua embotellada, agua superficial del río Ebro y agua de mar del Mediterráneo, obteniendo rendimientos químicos cercanos al 100 % y sesgos en la actividad inferiores al 4 %.

2.3.3 Determinación de actínidos (uranio y plutonio)

2.3.3.1 Actínidos

El uranio y el plutonio son elementos del grupo de los actínidos, con número atómico 92 y 94 respectivamente. Al tratarse de elementos muy pesados, todos sus isótopos son inestables, emitiendo radiación alfa principalmente. En particular, sus isótopos más destacables son ^{238}U , ^{235}U y ^{234}U para el uranio; y ^{241}Pu , ^{240}Pu , ^{239}Pu y ^{238}Pu , para el plutonio. Todos ellos emisores alfa, excepto el ^{241}Pu , que es emisor β^- .

En cuanto al uranio, su origen es natural y suele encontrarse en la corteza terrestre en una proporción en masa de 99,28 % de ^{238}U , 0,72 % de ^{235}U y 0,0057 % de ^{234}U (Lederer, Hollander, & Perlman, 1967). Como se observa en la Figura 2.5 y la Figura 2.6, el ^{238}U y el ^{235}U encabezan dos de las series de desintegración radiactiva naturales con periodos

de semidesintegración de 4468 y 704 millones de años respectivamente, siendo el ^{234}U un hijo del primero con un periodo de 0,25 millones de años. El ^{238}U y ^{234}U suelen encontrarse en equilibrio secular en suelos y sedimentos de forma natural, con una concentración media en la actividad de alrededor de 30 Bq/kg (UNSCEAR, 2010). A pesar de que la actividad de ^{235}U en la naturaleza es mucho menor, es de gran importancia debido a su uso como combustible nuclear. En particular, se emplea uranio enriquecido en el isótopo físil ^{235}U del 2 – 5 %, dependiendo de los requerimientos de diseño del reactor. El resto del elemento combustible está formado por ^{238}U (95 – 98 %).

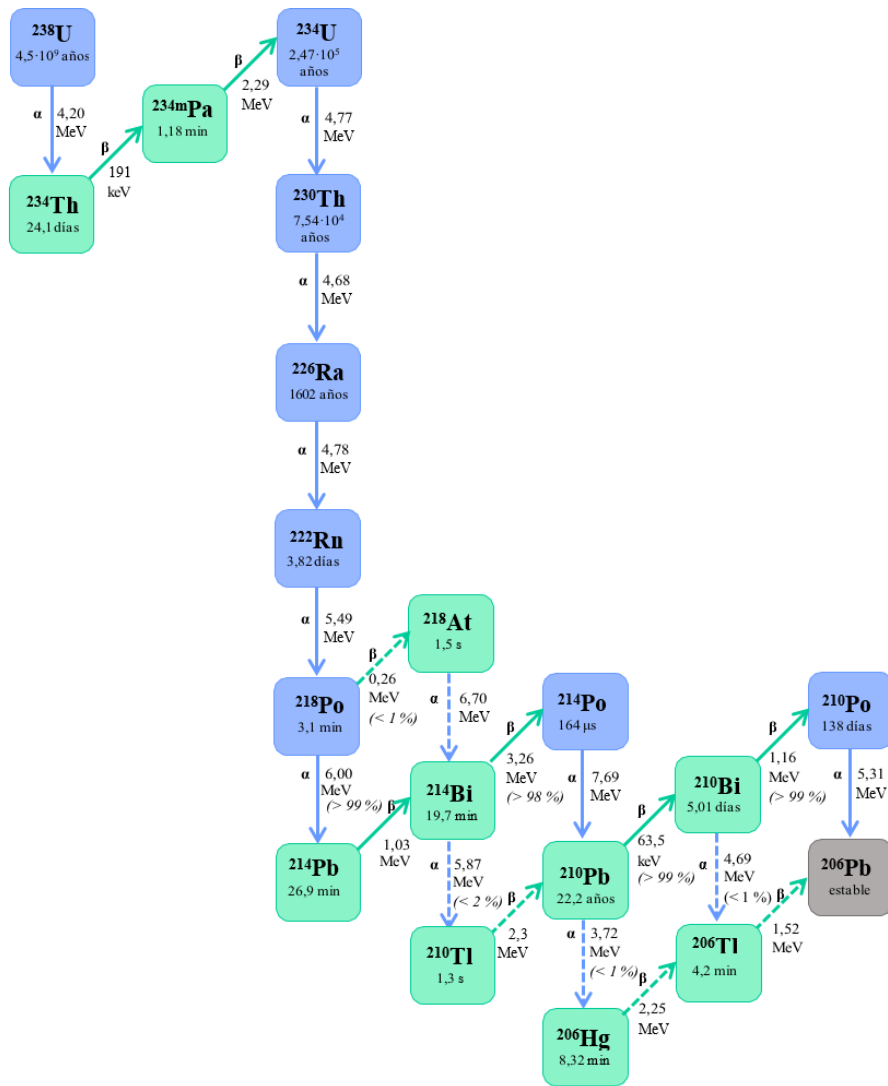


Figura 2.5. Cadena de desintegración natural del ^{238}U .

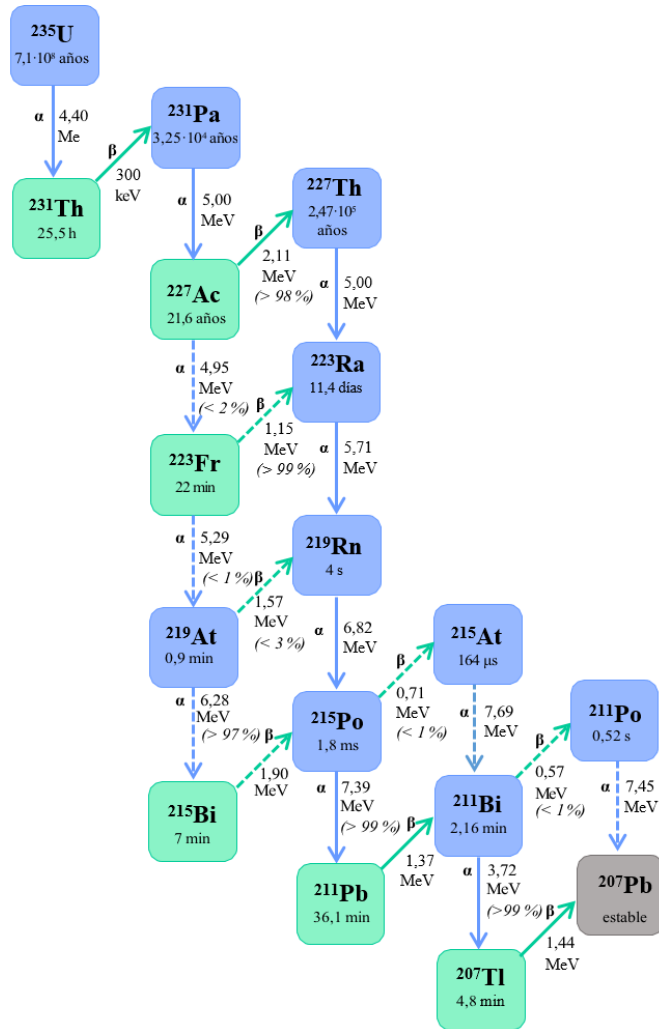


Figura 2.6. Cadena de desintegración natural del ^{235}U .

El plutonio es un radionucleido artificial y sus isótopos se obtienen mayoritariamente por captura neutrónica a partir de los isótopos físis del uranio (^{235}U y ^{238}U), generalmente en centrales nucleares como consecuencia del quemado de los elementos combustibles en el reactor, como se indica en la Figura 2.7. Los isótopos del plutonio ^{241}Pu (14,3 años), ^{240}Pu (6561 años), ^{239}Pu (24110 años) y ^{238}Pu (87,7 años), se caracterizan por ser muy radiotóxicos y la mayor parte tienen largos periodos de semidesintegración.

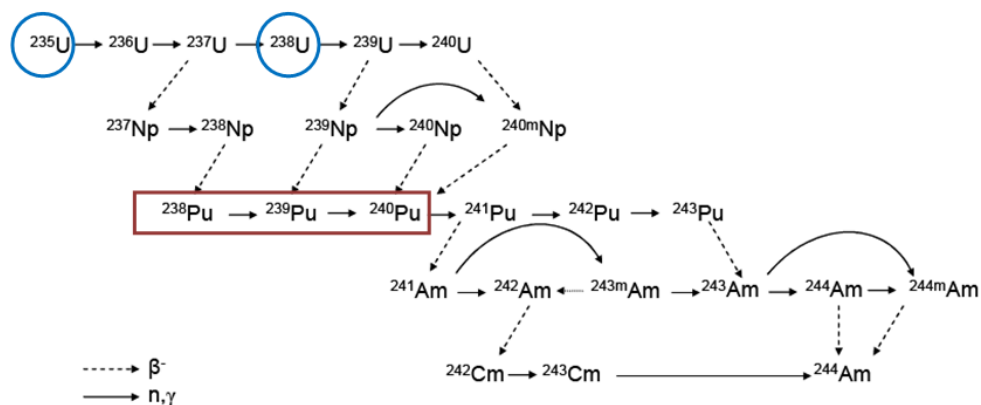


Figura 2.7. Descomposición del combustible nuclear con el tiempo de quemado.

La presencia de plutonio en el medioambiente se debe, principalmente, a las pruebas nucleares de los años 60 y a accidentes en CN como Chernóbil (1986) y Fukushima (2011) como se recoge en la Tabla 2.9. De forma adicional, se ha producido la dispersión de isótopos de plutonio en el medio debido a la bomba atómica de Nagasaki (1945), accidentes aéreos donde se vieron implicados aviones que albergaban bombas nucleares como Palomares (1966) y Thule (1968), accidentes de satélites con generadores termoeléctricos de radioisótopos como SNAP-9A (1964), junto con las plantas de reprocesado de combustible nuclear. Sin embargo, debido al elevado peso atómico de dichos isótopos, su dispersión suele ser baja y la contaminación se localiza mayoritariamente en las zonas del accidente o vertido. Por otro lado, la contaminación principalmente de suelos, podría incrementarse en el futuro por posibles nuevos accidentes en CN y en instalaciones radiactivas que contengan dichos isótopos, y también debido a la dispersión de fuentes huérfanas o ataques terroristas con empleo de “bombas sucias” o dispositivos nucleares improvisados (EPA, 2012b).

Tabla 2.9. Características de los isótopos de plutonio y estimación de las actividades emitidas a la atmósfera en los accidentes de Chernóbil y Fukushima.

Isótopos	T _{1/2} (años)	Tipo desintegración	Energías MeV (intensidad) ^a	Chernóbil (PBq) ^b	Fukushima (PBq) ^b
²³⁸ Pu	87,7	α	5,50 (72%); 5,46 (28%)	0,015	2,4·10 ⁻⁶ - 1,9·10 ⁻⁵
²³⁹ Pu	24110	α	5,16 (88%); 5,11 (11%)	0,013	4,1·10 ⁻⁷ - 3,2·10 ⁻⁶
²⁴⁰ Pu	6561	α	5,17 (76%); 5,12 (24%)	0,018	5,1·10 ⁻⁷ - 3,2·10 ⁻⁶
²⁴¹ Pu	14,3	β-	20,78 keV	~2,6	3,3·10 ⁻⁷ - 1,2·10 ⁻³

^a (Lederer, Hollander, & Perlman, 1967)

^b (IAEA, 2015b)

Debido a las altas energías de emisión alfa de los isótopos de uranio y plutonio, junto con la alta radiotoxicidad del plutonio, hacen necesario el control de dichos isótopos en algunos programas de vigilancia radiológica ambiental y en situaciones de emergencia

nuclear o radiológica. Además, la cuantificación de la actividad de dichos isótopos en suelos y sedimentos se emplea actualmente en estudios de datación geológica entre otros (Corcho-Alvarado, y otros, 2014).

En la Tabla 2.10 se muestran los valores guía en emergencias para los isótopos de uranio y plutonio en muestras de suelo empleando procedimientos específicos, según la US EPA.

Tabla 2.10. Valores guía de actividad de isótopos de uranio y plutonio en emergencias para muestras de suelo.

Referencia	Unidades	Isótopos	Fase temprana (primeros 4 días) (10 mSv)			1 ^{er} Año (20 mSv)		
			AAL	ADL	u _{MR}	AAL	ADL	u _{MR}
(EPA, 2012b)	kBq/kg	²³⁴ U	629	444	77,7	444	303,4	55,5
		²³⁵ U	629	444	77,7	122,1	85,1	15,2
		²³⁸ U	666	481	85,1	148	103,6	18,9
		²³⁸ Pu	55,5	37	7,0	37	26,6	4,8
		^{239/240} Pu	48,1	35,2	6,3	34,4	24,4	4,4

¹“Analytical Action Level” o Nivel de Acción

²“Analytical Decision Level” o Nivel de Decisión

³Incertidumbre requerida por el método

Estos límites son mucho mayores (en torno a 50 veces) que los valores de exención para nucleidos establecidos en las tablas A y B del anexo I del (Real Decreto 1836/1999), siendo las actividades máximas de 10 kBq/kg para los isótopos de uranio (²³⁴U, ²³⁵U y ²³⁸U), y 1 kBq/kg para los isótopos de plutonio (²³⁸Pu y ^{239/240}Pu) por su mayor radiotoxicidad. En cualquier caso, deberá ser el CSN el que fije los valores límite e incertidumbres a cumplir en caso de emergencia nuclear o radiológica.

2.3.3.2 Procedimientos en la literatura

Debido al gran interés de la comunidad científica por detectar la presencia en el medioambiente de actínidos como uranio y plutonio, se han desarrollado gran variedad de procedimientos para su determinación en las diferentes matrices (Qiao, Hou, Miró, & Roos, 2009). Entre ellas, algunas de las más complejas son los suelos y sedimentos debido a su dificultad para extraer los elementos de la matriz. Además, se ha demostrado la necesidad de desarrollar procedimientos rápidos y secuenciales para el tratamiento de muestras y la separación de diferentes actínidos (U, Pu, Am, etc.) de forma que se obtengan resultados válidos en el menor tiempo posible (Croudace I. , Warwick, Reading, & Russell, 2016). El trabajo realizado en esta tesis se ha centrado en la puesta a punto de procedimientos rápidos para la determinación de uranio y plutonio en

muestras de suelos y sedimentos. Por ello, a continuación se van a mostrar las diferentes alternativas recogidas en la bibliografía para el análisis de este tipo de muestras.

El pretratamiento de muestras inorgánicas como los suelos, es la etapa crítica de los procedimientos de determinación. Aunque los métodos de lixiviación con ácidos, tanto en vaso abierto como en digestor microondas, se han empleado a lo largo de los años para extraer actínidos de suelos y sedimentos (Casacuberta, y otros, 2012) (Lee, Jung, Kim, & Jee, 2007), pueden no ser adecuados para la disolución de materiales refractarios como óxidos de elementos tetravalentes, silicatos o partículas calientes que se encuentren en esas muestras (Croudace I. , Warwick, Reading, & Russell, 2016). Para ello, se ha de llevar a cabo la digestión total con HF o un método más agresivo como el pretratamiento de la muestra por fusión con un fundente inorgánico (Lozano, y otros, 2017). En la Tabla 2.11 se recogen las principales características de los métodos de fusión encontrados en bibliografía atendiendo al tipo de muestra, tipo de crisol, fundente utilizado y temperatura de fusión, entre otros.

Entre los fundentes más empleados se encuentran los boratos de litio (Luo, y otros, 2018) (Reading, Croudace, Warwick, & Britton, 2015) (IAEA, 2009a) (Croudace I. , Warwick, Taylor, & Dee, 1998), el hidróxido de sodio (Maxwell S. , Culligan, Hutchison, & McAlister, 2015) (EPA, 2014f) (Maxwell, Culligan, & Noyes, 2010c) junto con peróxidos (Galindo, Mougín, & Nourreddine, 2007), los carbonatos de sodio y potasio (Jurečič, y otros, 2014) (EPA, 2012e) o sulfatos de sodio y potasio (Mantero, Lehritane, Hurtado, & García-Tenorio, 2010), entre otros. Estos fundentes se mezclan con muestras entre 0,2 y 20 g en proporciones desde 1:1 a 1:15.

Por otro lado, en función del tipo de fundente se ha de emplear un tipo de crisol determinado y a una temperatura de fusión adecuada. En el caso de los boratos de litio y carbonatos de sodio o potasio suelen emplearse crisoles de grafito, platino o platino mezclado con oro (95%/5%) a temperaturas elevadas, entre 900°C y 1200°C. Fusiones menos agresivas se llevan a cabo con NaOH en crisoles de circonio a temperaturas sobre los 600°C. El tiempo de fusión suele ser entre los 10 y los 30 minutos en un horno Mufla o en una Perladora, equipo especializado para la preparación de muestras para el análisis de Fluorescencia de Rayos X.

Tabla 2.11. Características de los métodos de fusión de la literatura.

Ref.	Muestra	M (g)	Isótopos	Crisol	Fundente	T ^a	Tiempo	Equipo
(Luo, 2018)	Suelo	20	Am, Cm, Pu	Grafito	28 g LiBO ₂ , LiI, Na ₂ S ₂ O ₈ (1:0,2:0,2)	100-650 °C -1000 °C	2h-2h -30 min	Mufla
(Reading, 2015)	Mineral uranio	0,5	Pb, Th, Ra, U	Pt-Au (95/5%)	0,5 g Li ₂ B ₄ O ₇	600°C- 1200/1050°C	3h-10 min	Perladora
(Maxwell, 2015)	Suelo	10	Am, Np, Pu	Zr	40 g NaOH	250-600°C	2h-30 min	Mufla
(Jurečič, 2014)	Suelo	1	U	Grafito	4 g Na ₂ CO ₃ , Na ₂ O ₂ (1:1)	900°C	5 min	Mufla
(EPA, 2014f)	Hormigón, Ladrillos	1-1,5	Am, Pu, U, Sr, Ra	Zr	15 g NaOH	600 °C	15 min	Mufla
(EPA, 2012e)	Suelo	1	Am, Pu, U	Pt	3 g: Na ₂ CO ₃ , K ₂ CO ₃ , H ₃ BO ₃ (1:1:1)	1000 °C	30 min	Bunsen
(Maxwell, 2010c)	Suelo	1	Am, Pu, U	Zr	15 g NaOH	600°C	10 min	Mufla
(Mantero, 2010)	Ilmenita, lodo	0,2	Th, U	Cuarzo	25 g KHSO ₄	800°C	20 min	Bunsen+Mufla
(IAEA, 2009a)	Suelo, sedimentos	0,5	Am, Pu	Pt	2,5 g 80% LiBO ₂ , 8% NaNO ₃ , 8% Na ₂ CO ₃ , 2% KI	1000°C	10 min	Perladora/Mufla
(Galindo, 2007)	Suelo, sedimentos	1	Th, U	Zr	10 g NaOH, Na ₂ O ₂ (1:1)	600°C	30 min	Mufla
(Croudace, 1998)	Suelo	5	Pu, U	Pt-Au (95/5%)	7 g (80% LiBO ₂ , 20% Li ₂ B ₄ O ₇)	1200°C	30 min	Mufla

Para las siguientes etapas del procedimiento también existen diferentes alternativas. En la Tabla 2.12 se recogen algunas de las opciones de separación rápida y secuencial de actínidos en muestras de suelos y sedimentos encontradas en la bibliografía.

Como se ha comentado, tras la disolución de la muestra, se requiere llevar a cabo una preconcentración de los actínidos que han sido extraídos de la matriz. Dependiendo del tipo de digestión aplicada, suele emplearse una coprecipitación con hidróxidos de hierro o fluoruros de calcio o lantano, y la adición de nitrito de sodio para ajustar la valencia de Pu^{+3} a Pu^{+4} (Luo, y otros, 2018) (Maxwell S. , Culligan, Hutchison, & McAlister, 2015) (Maxwell, Culligan, & Noyes, 2010c) (IAEA, 2009a) (Lee, Jung, Kim, & Jee, 2007). De forma adicional, en los casos en los que se han empleado boratos de litio como fundente, es recomendable añadir Polietilenglicol (PEG) para eliminar los silicatos y boratos de la matriz y el fundente que puedan afectar a la separación posterior (Luo, y otros, 2018) (Croudace I. , Warwick, Taylor, & Dee, 1998).

A continuación, se lleva a cabo una separación de los actínidos en diferentes fracciones para poder cuantificar su actividad individualmente. Tradicionalmente se han empleado las resinas de intercambio iónico por su facilidad de operación y sus elevados rendimientos químicos. Sin embargo, actualmente se tiende a emplear resinas de extracción cromatográfica, principalmente en emergencias, ya que éstas requieren menores volúmenes de lavado y elución y, por tanto, los tiempos de separación son más cortos (Qiao, Hou, Miró, & Roos, 2009). Dependiendo de los actínidos a determinar se emplearán una o varias resinas específicas, tanto en serie como en paralelo, por ejemplo las resinas UTEVA, TEVA, TRU, DGA, etc. (Triskem International/Eichrom).

Finalmente, al ser la mayoría de actínidos emisores alfa, la fracción que se ha extraído de la columna con los radionucleidos de interés se mide por espectrometría alfa. Actualmente, también se está empleando la técnica de espectrometría de masas (ICP-MS) por alcanzar límites de detección muy bajos en tiempos de medida cortos y la posibilidad de determinar isótopos con energías de emisión muy próximas, como el ^{240}Pu y ^{239}Pu (Qiao, Hou, Miró, & Roos, 2009). Sin embargo, el coste del equipamiento y la necesidad de personal específicamente cualificado, lo hace inviable para gran parte de los laboratorios.

En el caso de que se emplee la técnica de espectrometría α , es necesario preparar la fuente radiactiva en las condiciones adecuadas para la medida, es decir, depositada en una fina capa para evitar la autoabsorción de las partículas α . Para ello la comunidad científica tiene dos alternativas: la electrodeposición en una plancheta al establecer una diferencia de potencial entre ánodo y cátodo (Casacuberta, y otros, 2012) (Lee, Jung, Kim, & Jee, 2007) (Croudace I. , Warwick, Taylor, & Dee, 1998), y la microprecipitación de los actínidos en forma de fluoruros de cerio o neodimio, principalmente (Luo, y otros, 2018) (Maxwell S. , Culligan, Hutchison, & McAlister, 2015) (Maxwell, Culligan, & Noyes, 2010c) (IAEA, 2009a). La ventaja principal de la electrodeposición es que suele conseguir mejor resolución de los picos. Sin embargo, la microprecipitación es un proceso más rápido, por lo que podría ser más conveniente en situaciones de emergencia.

Tabla 2.12. Procedimientos de determinación de actínidos en muestras de suelos, sedimentos y materiales NORM.

Ref.	Muestra	Isótopos	Pretratamiento	Preconcentración	Separación	Preparación fuente	Medida	Tiempo
(Luo, 2018)	20 g	Am, Cm, Pu	Fusión (boratos)	Precip. PEG, HTiO Coprecip. Fe(OH) ₃ y CeF ₃ NaNO ₂ (valencia)	Int. Aniónico +DGA	Microprecipitación (CeF ₃)	Espect. α /ICP-MS	5 días
(Maxwell, 2015)	10 g	Am, Np, Pu	Fusión (NaOH)	Coprecip. Fe(OH) ₃ Coprecip. CaF ₂ /LaF ₃ TiCl ₃ , NaNO ₂ (valencia)	TEVA +DGA	Microprecipitación (CeF ₃)	Espect. α /ICP-MS	< 8 h
(Casacuberta, 2012)	0,3 g	U, Th	Microondas (HCl, HNO ₃)	Evaporación	UTEVA	Electrodeposición	Espect. α	-
(Maxwell, 2010c)	1 g	Am, Pu, U	Fusión (NaOH)	Coprecip. Fe(OH) ₃ Coprecip. LaF ₃ NaNO ₂ (valencia)	TEVA +TRU +DGA	Microprecipitación (CeF ₃)	Espect. α	8 h
(IAEA, 2009)	0,5 g	Am, Pu	Fusión (boratos)	Reducción: N ₂ H ₄ Coprecip. CaF ₂ NaNO ₂ (valencia)	TRU	Microprecipitación (NdF ₃)	Espect. α	24 h
(Lee, 2007)	20 g	Am, Np, Pu, U	Vaso abierto (HCl, HNO ₃ , HF)	NaNO ₂ (valencia)	In. Aniónico +TRU	Electrodeposición	Espect. α	-
(Croudace, 1998)	5 g	Pu, U	Fusión (boratos)	Precip. PEG	In. Aniónico +UTEVA	Electrodeposición	Espect. α /ICP-MS	-

Capítulo 3

Hipótesis de partida y Metodología en emergencias

En este capítulo se presenta un análisis de las posibles emergencias radiológicas que pueden darse en la Comunitat Valenciana. En primer lugar, se muestran los objetivos principales del Programa de Vigilancia Radiológica Ambiental en Emergencias (PVRE) de la CV en el que está directamente involucrado el LRA-UPV, con lo que va a tener una aplicación directa al desarrollo y mejora de la gestión de las emergencias. Por otro lado, se detallan los resultados del estudio del origen del término fuente que podría afectar en una emergencia radiológica en la CV, y se va a establecer la metodología de actuación que debería llevar a cabo el laboratorio en caso de emergencia.

3.1 Objetivos del Programa de Vigilancia Radiológica Ambiental en Emergencias (PVRE)

La vigilancia radiológica ambiental en emergencias se basa en el control de los niveles de radiación y contaminación ambiental por la presencia de radionucleidos debido a un accidente nuclear o radiológico. El análisis del entorno del accidente permite evaluar el impacto radiológico de la emergencia y proporciona información real sobre la naturaleza de la contaminación, junto con la gravedad y la extensión de ésta. Además, facilita la

toma de decisiones sobre la necesidad de llevar a cabo acciones de intervención, así como de establecer medidas de protección para los trabajadores, el personal que interviene en la emergencia y el público en general, en función de los Niveles Operacionales de Intervención (OILs, por sus siglas en inglés) (Rey del Castillo, 2014) (IAEA, 1999).

En función del momento o la fase en la que se encuentre la emergencia, se han de llevar a cabo acciones especiales de monitorización, la selección de los tipos de muestras concretos a analizar, y los tiempos de análisis requeridos. Aunque es difícil establecer cuándo empieza y cuándo acaba una determinada fase, las principales fases de una emergencia nuclear o radiológica son las que se muestran en la Figura 3.1 (Rey del Castillo, 2014) (EPA, 2009b) (NKS, 2006) (OECD/NEA, 2000) (IAEA, 1999).

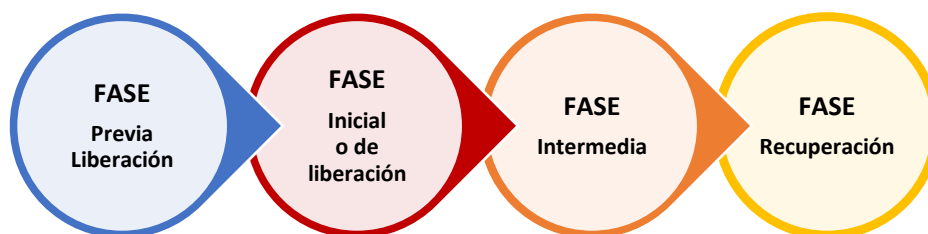


Figura 3.1. Fases de una emergencia nuclear o radiológica.

La **Fase Previa a la liberación** se caracteriza por ser el momento en que se identifica que existe un problema en una instalación nuclear o radiactiva con un inminente vertido o liberación al medioambiente. En esta fase se ha de gestionar la respuesta a la emergencia para que los recursos se empleen de forma efectiva y eficiente. Para ello, debe recopilarse toda la información posible relativa a la emergencia, como el término fuente, datos meteorológicos y la clasificación del área próxima (urbana, rural, agrícola, etc.), entre otros. Empleando dicha información se pueden llevar a cabo predicciones con softwares de modelos de dispersión (JRODOS, RASCAL, etc.) y determinar las áreas geográficas que puede resultar afectadas, y establecer medidas protectoras para mitigar los efectos del accidente (OECD/NEA, 2000). Además, el estudio previo de la información permite priorizar el tipo de monitorización y muestreo necesario en cada caso.

La **Fase Inicial o de liberación** se extiende desde el inicio de la emisión hasta el momento en que la pluma radiactiva ha pasado y los radionucleidos han sido depositados en el suelo. Suele tener una duración que comprende desde el día 1 al 4 de la emergencia. En esta fase, las vías más importantes de exposición son la dosis externa por emisores beta y gamma en la nube, e interna por inhalación de los radionucleidos. El control de la contaminación se lleva a cabo con estaciones automáticas que proporcionan los datos de

tasa de dosis externa on-line y de forma continua. Además, se emplean sistemas de medida móviles que permiten la caracterización de los radionucleidos del aire por espectrometría gamma y la medida de la actividad alfa total y beta total en lugares no cubiertos por la red fija. Actualmente, se está extendiendo el empleo de vehículos aéreos no tripulados o drones para evitar la exposición del personal de intervención.

La **Fase Intermedia o posterior a la liberación** se corresponde con el momento en que la emergencia se estabiliza, y se estudian las consecuencias del accidente. Suele abarcar desde el día 4 al 30 de la emergencia. En esta fase se han de tomar medidas relativas a la relocalización de población evacuada, restricción de acceso a áreas contaminadas y restricción de consumo de alimentos y agua potable entre otras. Por ello, se amplían los tipos de muestras a monitorizar. La tasa de dosis externa continúa siendo controlada por los sistemas automáticos o sistemas móviles en vehículos terrestres o aéreos. Por otro lado, la contaminación del suelo, agua, vegetación y alimentos, como leche o vegetales de hoja ancha, suele caracterizarse en el laboratorio con detectores HPGe para emisores gamma, y con separaciones radioquímicas para emisores alfa y beta. En esta fase las medidas en el laboratorio son fundamentales, y para ello se requiere de métodos rápidos que permitan dar una respuesta en un corto periodo de tiempo, y permitan analizar un volumen muy elevado de muestras al mismo tiempo.

La **Fase de Recuperación** es la última fase del accidente, que se extiende hasta que finalizan las consecuencias del accidente a largo plazo (a partir del día 30). En esta fase se continúa con la monitorización de las diferentes matrices ambientales para controlar la evolución de la concentración de los radionucleidos con el tiempo, principalmente de isótopos de vida larga. Además, se lleva a cabo el control radiológico de alimentos hasta que su concentración esté por debajo de los límites exigidos por las autoridades nacionales y puedan ser consumidos por la población. En esa fase, los análisis siguen llevándose a cabo en los laboratorios. Sin embargo, el tiempo no es tan prioritario, por lo que pueden emplearse procedimientos rutinarios.

Los laboratorios de radiactividad ambiental han de colaborar activamente en las fases Intermedia y de Recuperación analizando el contenido radiológico de las diferentes muestras ambientales. Para ello, las autoridades competentes han de establecer nuevos planes de muestreo y los laboratorios han de capacitarse para analizar matrices no contempladas en los PVRA rutinarios, como hierba, deposición seca y húmeda, etc. (Rey del Castillo, 2014). Además, se ha de tener en cuenta que el volumen de muestras a analizar va a ser muy superior al habitual, van a ser muestras más activas, y los tiempos de determinación requeridos van a ser mucho más cortos.

En el caso del LRA-UPV, como se ha indicado en el Capítulo 1, está ya en la actualidad colaborando como laboratorio de apoyo en el marco del Plan Especial ante el Riesgo Radiológico de la Comunitat Valenciana (PERR), a través del “Convenio de colaboración entre la Agencia Valenciana de Seguridad y Respuesta a Emergencias y la Universitat Politècnica de València para el Desarrollo del Plan de Vigilancia Radiológica en Emergencias”. La implantación de este programa se muestra de forma esquemática

en la Figura 3.2. Dentro de este marco, se ha trabajado en la determinación del origen del término fuente, teniendo en cuenta los isótopos que tienen mayor probabilidad de generar una emergencia radiológica en la CV. Además, se está llevando a cabo la adaptación de métodos utilizados en la vigilancia radiológica ambiental y el desarrollo de otros nuevos, algunos de ellos rápidos, en función de la etapa del accidente donde vayan a ser utilizados.

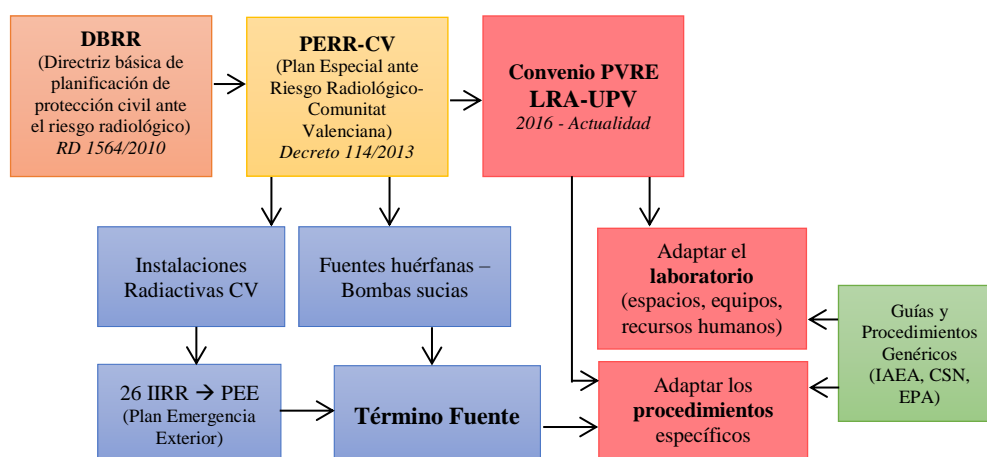


Figura 3.2. Implantación del Programa de Vigilancia Radiológica Ambiental en Emergencia de la Comunitat Valenciana.

3.2 Estudio del origen del término fuente

En este apartado se estudian los diferentes orígenes del término fuente que puede afectar en una emergencia radiológica, ya que, como se observa en la Figura 3.2, es el primer paso para la implantación del PVRE. En particular, los accidentes radiológicos susceptibles de ocurrir en la Comunitat Valenciana se pueden clasificar en:

- Productos de fisión y combustibles nucleares.
- Isótopos empleados en instalaciones reguladas: médicas, industriales, de producción y comercialización de radioisótopos y de docencia e investigación; e instalaciones no reguladas.
- Fuentes huérfanas.
- Isótopos susceptibles de ser empleados en actividades terroristas, como “bombas sucias” o dispositivos nucleares improvisados.

En los siguientes apartados se detallará el inventario de los principales radionucleidos que pueden aparecer en una emergencia nuclear o radiológica en función del origen del término fuente. De esta forma, se podrán desarrollar procedimientos adecuados para dichas situaciones de emergencia.

3.2.1 Productos de fisión y combustibles nucleares

En el caso de un accidente severo en una central nuclear cabe encontrar gran variedad de radionucleidos que se emiten al medioambiente. En la Tabla 3.1 se muestran los radionucleidos, o los elementos cuyos radionucleidos se pueden liberar al medio de forma más significativa agrupados en función del tipo o volatilidad (IAEA, 2015c).

Tabla 3.1. Principales isótopos que pueden ser liberados por una Central Nuclear en un accidente severo (IAEA, 2015c).

Tipo	Isótopo (T _{1/2})	
Gases nobles de fisión	⁸⁵ Kr (10,8 años)	¹³³ Xe (5,3 años)
	¹³⁴ Cs (2,1 años)	¹³³ I (20,9 h)
Productos de fisión volátiles	¹³⁷ Cs (30,1 años)	¹²⁹ I (16,1·10 ⁶ años)
	¹³⁵ Cs (2,3·10 ⁶ años)	^{139m} Te/ ¹²⁹ Te (33,6 días/1,16 h)
	¹³⁶ Cs (13,2 días)	¹³² Te (3,2 días)
	¹³¹ I (8,0 días)	¹²⁵ Sb(2,8 años)
	¹³² I (2,3 h)	
Productos de fisión semi-volátiles y de baja volatilidad	⁹⁹ Mo/ ^{99m} Tc (2,8 días/6 h)	¹⁴⁰ La (1,68 días)
	⁸⁹ Sr (50,6 días)	¹⁴⁴ Ce (285 días)
	⁹⁰ Sr/ ⁹⁰ Y (28,8 años/2,7 días)	¹⁴¹ Ce (32,5 días)
	⁹⁵ Nb (35 días)	¹⁵⁴ Eu (8,6 años)
Productos de fisión no volátiles (elementos refractarios)	¹⁴⁰ Ba (12,75 días)	¹⁵⁵ Eu (4,8 años)
	⁹⁵ Zr (64,03 días)	²³⁹ Np (2,4 días)
	Neodimio	²³⁸ Pu (87,7 años)
	Praseodimio	²³⁹⁺²⁴⁰ Pu (24100, 6560 años)
	²³⁵ U (704·10 ⁶ años)	²⁴¹ Pu (14,3 años)
Productos de activación	²³⁸ U (4,5·10 ⁹ años)	²⁴¹ Am (433 años)
	³ H (12,3 años)	^{110m} Ag (250 días)
	¹⁴ C (5700 años)	⁵⁹ Fe (44,5 días)
	⁵⁴ Mn(312 días)	

3.2.2 Instalaciones radiactivas

La Comunitat Valenciana cuenta con 103 instalaciones radiactivas (IIRR) de 2ª categoría (83) y 3ª categoría (20), según los datos suministrados por la Agencia Valenciana de Seguridad y Respuesta a Emergencias (AVRSE) de la Generalitat Valenciana en 2014. Como se observa en la Figura 3.3, se encuentran distribuidas en diferentes tipos o sectores según su campo de aplicación: médicas, industriales, de docencia o investigación y comerciales, siendo el industrial el sector predominante.

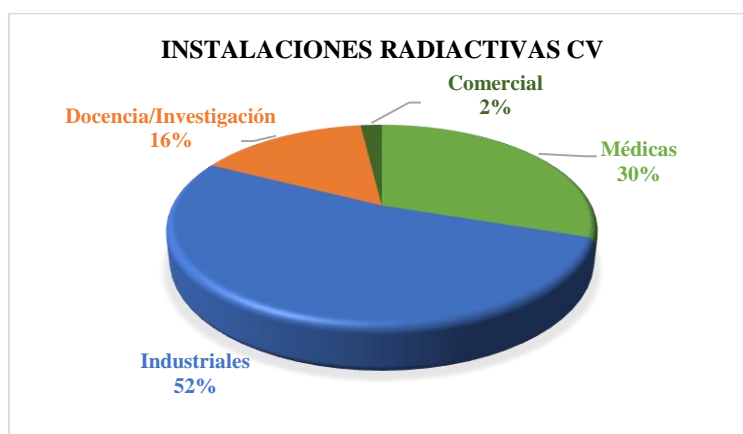


Figura 3.3. Distribución por sectores de las IIRR de la Comunitat Valenciana (2014).

En particular, las instalaciones médicas se dedican fundamentalmente a la medicina nuclear y la radioterapia. En ellas se emplean tanto generadores de rayos X como fuentes encapsuladas y no encapsuladas, para tratamientos del cáncer como braquiterapia, o sistemas de diagnóstico como PET y TAC. Por otro lado, las instalaciones industriales llevan a cabo el control de procesos con fuentes gamma y/o de neutrones encapsuladas para el control del nivel de llenado, medida de espesor de papel o plástico, esterilización, y medida de la densidad y humedad de suelos, entre otros. Además, también se llevan a cabo actividades de radiografía industrial mediante gammagrafía con fuentes encapsuladas de alta actividad, equipos de Rayos X o aceleradores de electrones. En el caso de las instalaciones de investigación y docencia, se dispone tanto de fuentes encapsuladas como no encapsuladas con fines de investigación ambiental o biológica. Finalmente, las instalaciones comerciales producen radioisótopos no encapsulados, que generalmente se destinan a los centros médicos.

En la Tabla 3.2 se muestra la distribución de instalaciones por provincias dentro de la Comunitat, siendo Valencia la que presenta mayor número de instalaciones. En cuanto a la vigilancia radiológica ambiental, el PERR-CV sólo contempla aquellas instalaciones que por sus características han de disponer de un Plan de Emergencia Exterior (PEE), y que por tanto, existe la posibilidad de que afecten a la población y al medioambiente.

Tabla 3.2. Distribución de las Instalaciones Radiactivas de la Comunitat Valenciana por provincias y tipo de instalación (2014)*.

Provincia	Médicas	Industriales	Docencia/ Investigación	Comercial	Total	Con PEE
Castellón	2	11	2	-	15	4
Valencia	14	33	10	2	59	15
Alicante	15	10	4	-	29	7
Total	31	54	16	2	103	26

*Datos suministrados por la Agencia Valenciana de Seguridad y Respuesta a Emergencias (AVRSE) de la Generalitat Valenciana.

Según el (Decreto 114/2013), la planificación exterior de la respuesta ante las emergencias radiológicas de dichas instalaciones se lleva a cabo a través del PERR-CV, no siendo necesaria la elaboración de planes especiales específicos para cada instalación. Por ello, se ha realizado el estudio del inventario de radionucleidos de las 26 instalaciones radiactivas de la CV que obligatoriamente disponen de PEE. El inventario de isótopos radiactivos de estas instalaciones que pueden emitirse al medio ambiente está formado por un total de 43 radionucleidos diferentes, contenidos en al menos una o varias IIRR. De este modo, en la Figura 3.4 se muestra el número de instalaciones radiactivas en los que se puede encontrar cada radionucleido. Entre los 10 isótopos más empleados, destacan los emisores β puros ^{32}P (14,3 días) y ^{90}Sr (28,8 años), los emisores β/γ como ^{59}Fe (44,5 días), ^{131}I (8,03 días), ^{137}Cs (30,1 años) e ^{192}Ir (73,8 días), junto con los isótopos que se descomponen por captura electrónica emitiendo radiación γ , ^{51}Cr (27,7 días), ^{57}Co (271,7 días), ^{75}Se (119,8 días) y ^{125}I (59,4 días). En particular, entre los radioisótopos identificados, destacan el ^{90}Sr y ^{137}Cs por tener largos periodos de semidesintegración. Por tanto, dichos isótopos deberán tenerse en consideración a la hora de desarrollar procedimientos rápidos.

Sin embargo, resultan también peligrosos aquellos isótopos que tiene mayor actividad, aunque no se empleen en gran número de instalaciones. En la Figura 3.5 se muestran en escala logarítmica las actividades máximas (GBq) de cada uno de los radionucleidos empleados en las IIRR de la CV. Entre los isótopos de mayor actividad destacan los emisores β/γ y CE/ γ , como ^{60}Co (5,3 años), ^{75}Se (119,8 días), ^{99}Mo (2,75 años)/ $^{99\text{m}}\text{Tc}$ (6 horas), ^{137}Cs (30,1 años) e ^{192}Ir (73,8 días), y el emisor α/γ ^{241}Am (432,6 años), con actividades comprendidas entre los 370 y $4,3 \cdot 10^5$ GBq. Además, también destaca la presencia de emisores β puros como ^{89}Sr (50,56 días) y ^{90}Sr (28,79 años)/ ^{90}Y (64 horas), con actividades entre 11 – 26 GBq.

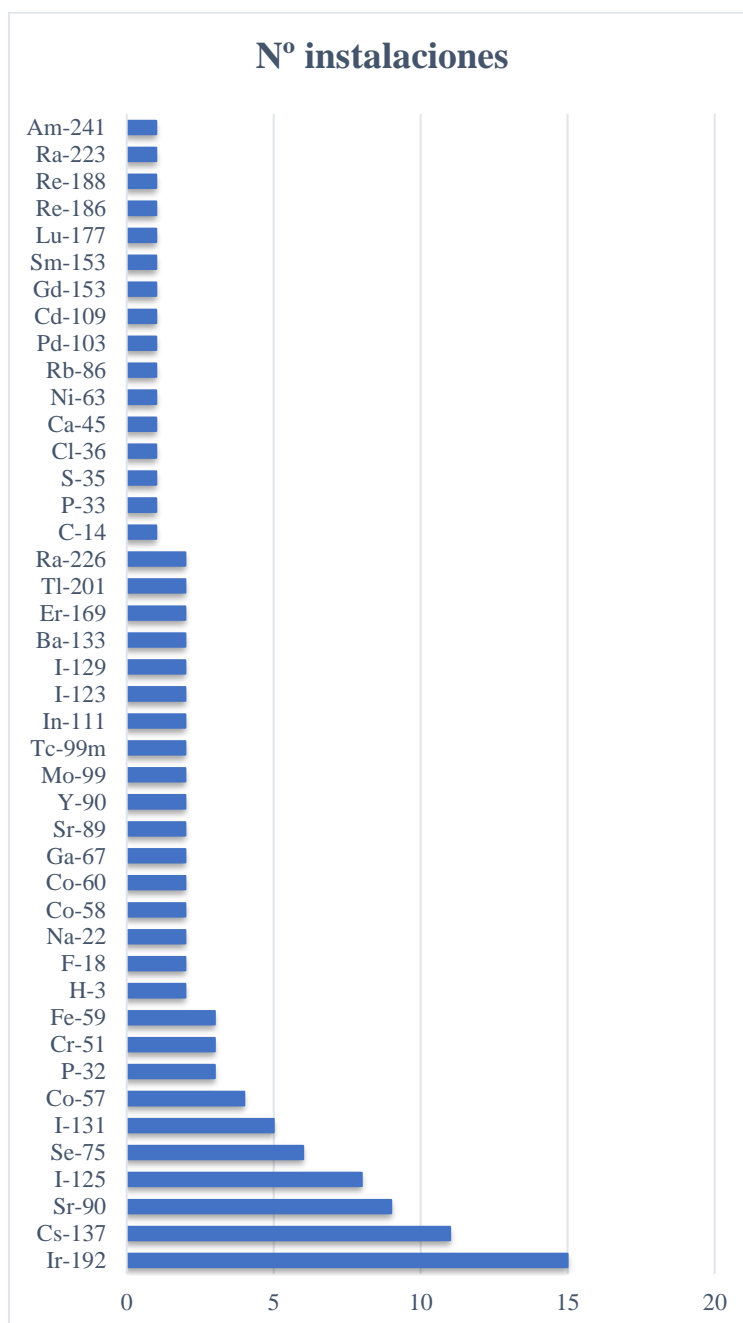


Figura 3.4. Inventario de isótopos en las IIRR de la Comunitat Valenciana.

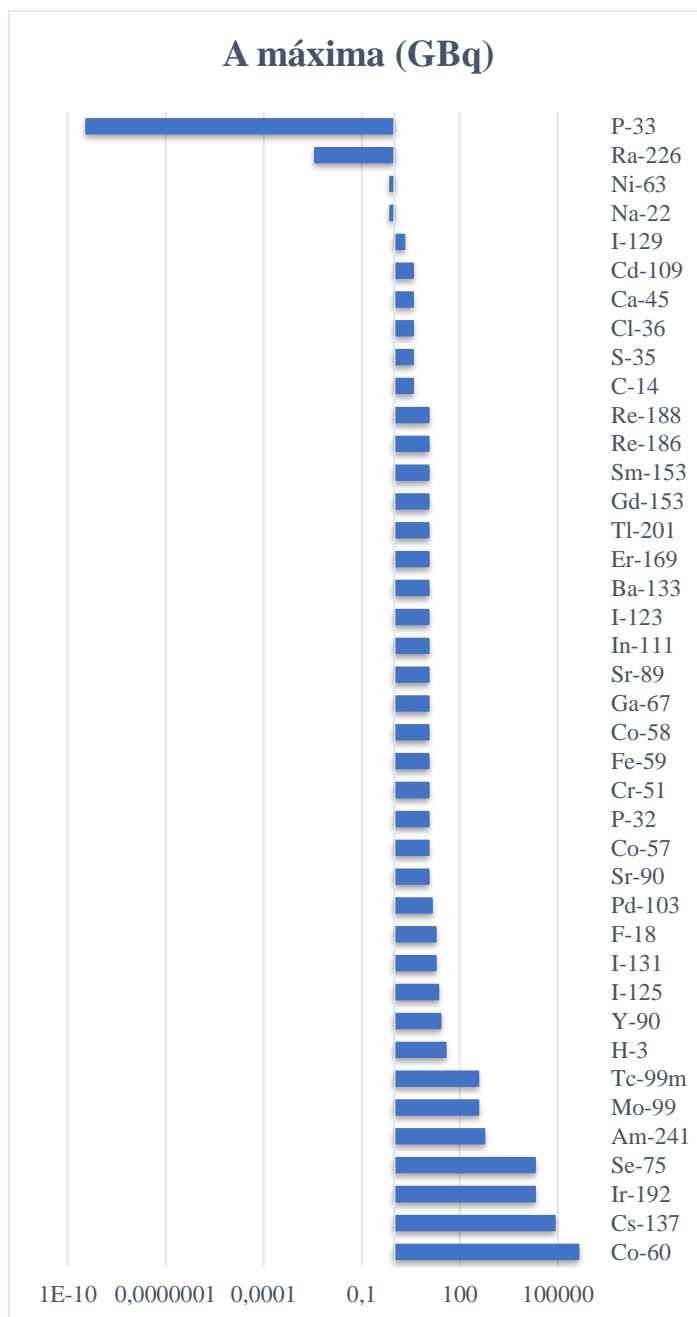


Figura 3.5. Actividades máximas (GBq) de los radionucleidos albergados en las IIRR de la Comunitat Valenciana (escala logarítmica).

3.2.3 Fuentes huérfanas y Bombas sucias

Según el (Real Decreto 229/2006), una **fente huérfana** es una “Fuente encapsulada cuyo nivel de actividad en el momento de ser descubierta es superior al valor de exención establecido en las tablas A y B del anexo I del Reglamento sobre instalaciones nucleares y radiactivas (Real Decreto 1836/1999) y en la (Instrucción IS/05) del Consejo de Seguridad Nuclear, y que no esté sometida a control regulador, sea porque nunca lo ha estado, sea porque ha sido abandonada, perdida, extraviada, robada o transferida a un nuevo poseedor sin la debida notificación a la autoridad competente, o sin que haya sido informado el receptor”.

Dichas fuentes de alta actividad se distribuyen a su vez en 5 categorías en función de su peligrosidad, siendo la más peligrosa la categoría 1 (IAEA, 2009b). Así, en la **categoría 1** se incluyen las fuentes empleadas en generadores termoelectrónicos de radioisótopos (GTR), irradiadores y aparatos de teleterapia. Las fuentes de **categoría 2** suelen ser las empleadas en radiografía industrial gamma y en braquiterapia, que dada su actividad pueden producir una tasa de dosis media o elevada. La **categoría 3** incluye las fuentes de alta actividad empleadas en calibradores industriales fijos o de perfilaje de pozos. Mientras que la **categoría 4** la componen algunas fuentes empleadas en braquiterapia que dada su actividad producen una baja tasa de dosis, calibradores industriales con fuentes de baja actividad empleados para la medida de espesor, nivel de llenado, etc., densitómetros de huesos y eliminadores estáticos. Finalmente, la **categoría 5** representa la menor peligrosidad entre las fuentes no exentas, y suele incluir otras fuentes de braquiterapia que producen baja tasa de dosis (incluidas placas oculares e implantes permanentes), aparatos de medida por fluorescencia de rayos X, detectores por captura de electrones y fuentes para equipos de examen PET. Por otro lado, se considera como **fuentes heredadas** aquellas fuentes con fines similares a los comentados, pero que son anteriores a que existiera una reglamentación para su control.

La pérdida o robo de dichas fuentes huérfanas ha generado numerosos accidentes a lo largo de la historia que, en muchos casos, han llegado a producir pérdidas humanas. En la Tabla 3.3 se muestran algunos de los accidentes más significativos, en la que se puede observar que los isótopos y las actividades de las fuentes son muy variables, desde 20 a $1,11 \cdot 10^6$ GBq. Entre los isótopos identificados destacan los emisores β/γ ^{60}Co (5,3 años), ^{192}Ir (73,8 días) y ^{137}Cs (30,1 años), los emisores α/γ ^{226}Ra (1600 años) y ^{241}Am (432,6 años), y los emisores β puro y α puro, ^{90}Sr (28,8 años) y ^{238}Pu (87,7 años), respectivamente.

En particular, en 1998 se produjo en España la fusión de una fuente de ^{137}Cs en la acería Acerinox (Cadiz), que tuvo mínimas consecuencias radiológicas, pero supuso un elevado coste económico debido a la contaminación de toneladas de material. A raíz de este suceso, se firmó en 1999 el “Protocolo de colaboración para la vigilancia radiológica de los materiales metálicos” por parte del Ministerio de Industria y Energía, el Ministerio de Fomento, el Consejo de Seguridad Nuclear (CSN), la Empresa Nacional de Residuos

Radiactivos (Enresa) y una serie de empresas o asociaciones dedicadas al sector metalúrgico. En este protocolo se establecen compromisos y actuaciones para evitar accidentes similares, y en caso de que ocurran, se establecen protocolos de notificación y de actuación para minimizar el riesgo de contaminación de los trabajadores y el público.

Tabla 3.3. Accidentes ocurridos con fuentes huérfanas (IAEA, 2013b).

Fuente	Lugar, Año	Uso	A (GBq)
⁶⁰ Co	El Salvador, 1989	Irradiador	660000
	Tailandia, 2000	Aparatos de teleterapia	15700
	Turquía, 1998	Aparatos de teleterapia	3300
	México, 1983	Aparatos de teleterapia	37
	Rumanía, 2001	Fuentes heredadas	20
⁹⁰ Sr	Georgia, 2001	Generadores termoelectrónicos de radioisótopos (GTR)	1110000
¹⁹² Ir	Egipto, 2000	Radiografía industrial gamma	3000
	Marruecos, 1984	Radiografía industrial gamma	1100
	India, 1982	Radiografía industrial gamma	300
	EE.UU., 1992	Braquiterapia	140
	Perú, 1999	Radiografía industrial gamma	-
¹³⁷ Cs	Brasil, 1987	Aparatos de teleterapia	50000
	Estonia, 1994	Fuentes heredadas (Irradiador)	7000
	India	Fuentes heredadas	185
	Georgia, 1997	Fuentes militares	164
	España, 1998	Fuentes heredadas	-
²²⁶ Ra	Reino Unido, 1984	Fuentes heredadas (Instrumentación luminizada)	-
²³⁸ Pu	Reino Unido, 2000	Marcapasos	140
²⁴¹ Am/Be	Nigeria, 2002	Calibradores de perfilaje de pozos	700

En el Anexo Técnico de este Protocolo se muestran ejemplos de materiales radiactivos que pueden aparecer en este tipo de instalaciones, y por tanto susceptibles de ocasionar una posible emergencia radiológica. Entre ellos destacan, además de las fuentes radiactivas comentadas anteriormente, indicadores luminosos (²²⁶Ra), pararrayos y detectores iónicos de humo (²²⁶Ra y ²⁴¹Am), piezas con contaminación artificial (⁶⁰Co y ¹³⁷Cs) o contaminación natural NORM (²²⁶Ra y ²³²Th), piezas de uranio empobrecido (²³⁸U), etc.

Desde 1998 hasta 2017 han sido notificadas 1824 detecciones de material radiactivo (47 en 2017) en las empresas adscritas a este protocolo, y 11 de ellas han supuesto incidentes

con contaminación de zonas del proceso productivo (CSN, 2017). En la Figura 3.6 se muestra la distribución de las fuentes encontradas en España en cuanto al número de fuentes de cada radionucleido (A) y en cuanto a las actividades detectadas (B). Como se puede observar, aproximadamente la mitad de las fuentes eran de ^{226}Ra , sin embargo, el ^{137}Cs presenta la actividad mayoritaria. Además, también es destacable la presencia de fuentes de ^{60}Co , ^{85}Kr , ^{90}Sr y ^{241}Am , tanto por el número de fuentes como por su actividad.

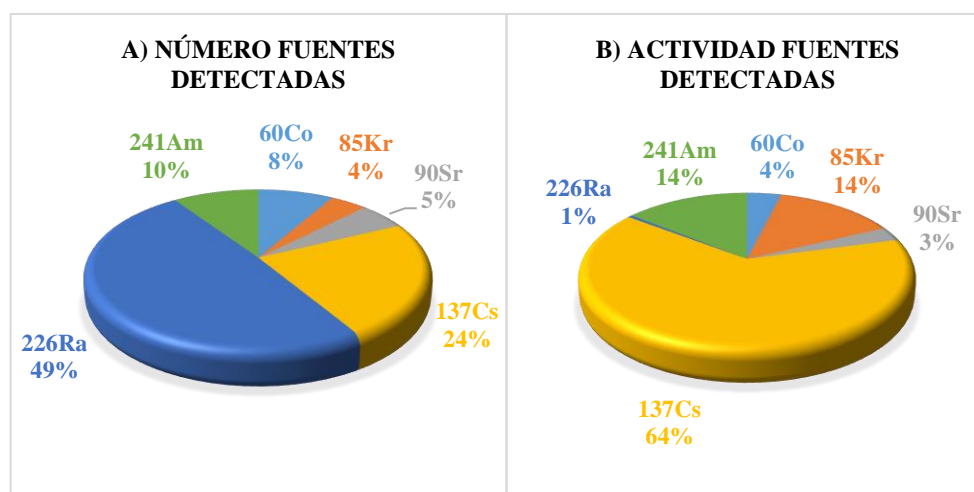


Figura 3.6. Distribución de fuentes radiactivas detectadas en España desde 1998 a 2017: A) % en función del número de fuentes detectadas; B) % en función de la actividad de las fuentes detectadas (CSN, 2017).

Estas fuentes huérfanas pueden ser también accesibles para organizaciones terroristas y pueden emplearse en actos ilícitos como **dispositivo de dispersión radiológica (RDD**, por sus siglas en inglés) o **“bomba sucias”**. Se trata de explosivos convencionales a los que se les ha acoplado una fuente radiactiva, y que al detonar dispersan el material radiactivo (en forma de aerosoles) produciendo un riesgo de exposición y principalmente de contaminación en un área más o menos grande. El poder destructivo de estas bombas o RDD no es tan elevado como el de una bomba atómica, pero pueden generar el pánico entre la población y producir graves daños económicos debido a las tareas posteriores de descontaminación. Otro tipo de acto malintencionado, susceptible de que pueda ocurrir, es el vertido de una fuente no encapsulada con un dispositivo aéreo o en un depósito de agua, produciendo así la contaminación de la población y el medioambiente a través del aire, agua, suelo o alimentos. Entre las posibles fuentes radiactivas más usadas como RDD, aparte de las fuentes radiactivas comunes ^{60}Co , ^{192}Ir , ^{137}Cs , ^{226}Ra , ^{241}Am , ^{90}Sr y ^{238}Pu , destacan las fuentes α de ^{210}Po (138,4 días) y ^{252}Cf (2,6 años) (García Cadierno, 2015) (NKS, 2006).

Sin embargo, el empleo de **dispositivos nucleares improvisados (IND**, por sus siglas en inglés) puede producir efectos catastróficos en pérdidas humanas y económicas. Se

trata de armas nucleares robadas o fabricadas de forma ilícita a partir de material nuclear fisible como uranio enriquecido o plutonio, que pueden llegar a producir una explosión nuclear. Si no llega a producirse dicha reacción nuclear, su efecto sería similar al de un RDD. Entre los posibles radionucleidos que van a aparecer en un IND, la US EPA propone numerosos isótopos de vida corta y larga que deberán ser identificados y cuantificados correctamente (EPA, 2008) (EPA, 2009a) (EPA, 2012b). A modo de ejemplo, en la Tabla 3.4 se muestran posibles radionucleidos presentes en el aire en caso de emergencia por un RDD y/o un IND.

Tabla 3.4. Posibles radionucleidos presentes en el aire tras un ataque terrorista con empleo de un RDD y/o IND (EPA, 2009a).

Emisores alfa			Emisores beta		
Isótopo	T _{1/2}	Emisión	Isótopo	T _{1/2}	Emisión
²⁴¹ Am	432,6 años	α, γ	²²⁷ Ac	21,77 años	β, γ
²⁵² Cf	2,64 años	α, γ	¹⁴¹ Ce	32,51 días	β, γ
²⁴² Cm	163 días	α	¹⁴⁴ Ce	284,9 días	β, γ
²⁴³ Cm	29,1 años	α, γ	⁵⁷ Co	271,7 días	ε, γ, RX
²⁴⁴ Cm	18,10 años	α	⁶⁰ Co	5,271 años	β, γ
²³⁷ Np	2,14·10 ⁶ años	α, γ, RX	¹³⁴ Cs	2,065 años	β, γ
²¹⁰ Po	138,4 días	α	¹³⁷ Cs	30,07 años	β, γ
²³⁸ Pu	87,7 años	α	³ H	12,32 años	β puro
²³⁹ Pu	2,41·10 ⁴ años	α	¹²⁵ I	59,40 días	ε, γ, RX
²⁴⁰ Pu	6,56·10 ³ años	α	¹²⁹ I	1,57·10 ⁷ años	β, γ, RX
²²⁶ Ra	1,60·10 ³ años	α, γ	¹³¹ I	8,02 días	β, γ
²²⁸ Th	1,91 años	α, γ	¹⁹² Ir	73,83 días	β, γ
²³⁰ Th	7,54·10 ⁴ años	α, γ	⁹⁹ Mo	65,94 h	β, γ
²³² Th	1,41·10 ¹⁰ años	α	³² P	14,26 días	β puro
²³⁴ U	2,46·10 ⁵ años	α	¹⁰³ Pd	16,99 días	β, γ
²³⁵ U	7,04·10 ⁸ años	α, γ	²⁴¹ Pu	14,29 años	α, β
²³⁸ U	4,47·10 ⁹ años	α	²²⁸ Ra	5,75 años	β puro
U-Nat	-	α	¹⁰³ Ru	39,26 días	β, γ
			¹⁰⁶ Ru	373,6 días	β puro
			⁷⁵ Se	119,8 días	ε, γ
			⁸⁹ Sr	50,53 días	β puro
			⁹⁰ Sr	28,79 años	β puro
			⁹⁹ Tc	2,11·10 ⁵ años	β puro

3.3 Metodología de actuación en emergencias

En caso de accidente radiológico o nuclear con liberación de material radiactivo al exterior, es muy importante controlar su evolución y asegurar la protección del público, el personal que interviene en la emergencia y el medioambiente. Para ello, es necesario establecer protocolos de actuación para la medida y control de la radiación en función de la fase de la emergencia. En la Figura 3.7 se muestra la metodología a seguir, teniendo en cuenta tanto las medidas en la Fase inicial de forma automática en el campo, como las medidas posteriores en la Fase Intermedia en un laboratorio de radiactividad ambiental.

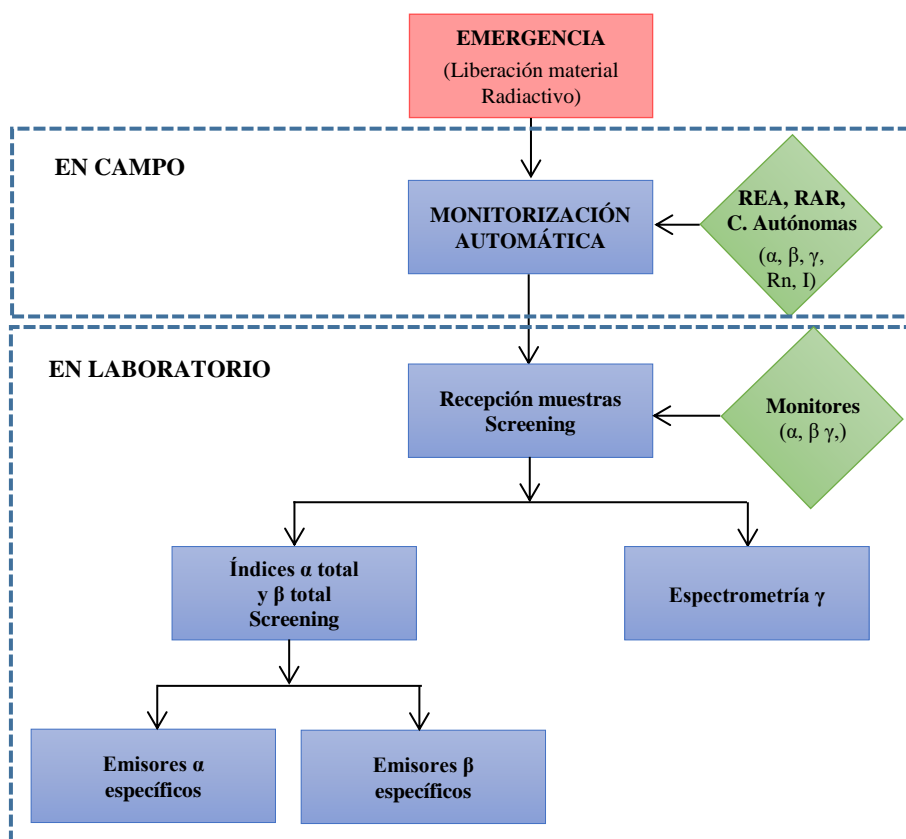


Figura 3.7. Metodología de actuación en caso de emergencia radiológica.

Como ya se ha comentado en el Apartado 3.1, en la **Fase inicial de la emergencia o Fase de liberación**, el control de los niveles de contaminación en el medio debido a la nube radiactiva o *medidas de campo*, se lleva a cabo con sistemas de monitorización en continuo, estaciones móviles o vehículos no tripulados con dispositivos de medida

(NKS, 2006) (OECD/NEA, 2000). El primer sistema se basa en estaciones fijas, mientras que los dos últimos pueden ir moviéndose para crear un mapa de contaminación o para la búsqueda de fuentes huérfanas. En el primer caso, España cuenta con diferentes redes automáticas fijas: la **Red de Estaciones Automáticas (REA)**, las **Redes automáticas de las comunidades autónomas** (Valencia, Extremadura, Cataluña y el País Vasco) y la **Red de Alerta a la Radiactividad (RAR)**.

En primer lugar, desde el Centro de Supervisión y Control (CSC) situado en la sala de emergencias (Salem) del CSN se lleva a cabo la vigilancia de la atmósfera en tiempo real a través de la REA. En sus 25 estaciones existe instrumentación específica para la medida en continuo de variables radiológicas, como la tasa de dosis γ y la concentración de emisores α y β en el aire, radón y radioyodos, junto con la medida de variables meteorológicas como la temperatura, humedad relativa, dirección y velocidad de viento, precipitación y presión atmosférica. De esta forma, puede controlarse el nivel de contaminación y la evolución o trayectoria de la nube gracias a los datos atmosféricos.

El CSN también recoge la información de las Redes automáticas de las comunidades autónomas. En particular, la Comunitat Valenciana dispone de 7 estaciones automáticas propias en el entorno de la CN de Cofrentes. Cinco de ellas miden la radiactividad en el aire y las dos restantes, en el agua. Las situadas en las localidades de Los Pedrones, Cofrentes, Jalance y Cortes de Pallás, permiten la medida de tasa de dosis γ (detector Geiger-Müller), partículas α y β (detector SZn), y la concentración de radón y radioyodos del aire (detector NaI); junto con la situada en la CN de Cofrentes, que mide tasa de dosis γ . Por otro lado, las dos estaciones de control de agua permiten la medida de la concentración de radioyodos, tanto aguas arriba (Salto de Cofrentes, presa de Hervideros), como aguas abajo (embalse de Embarcaderos).

Finalmente, la RAR cuenta con más de 900 estaciones de medida de tasa de dosis γ a lo largo de la península, islas Baleares y Canarias. Los datos recogidos a tiempo real se gestionan por la Dirección General de Protección Civil y Emergencias, que facilita la información al CSN, y permiten detectar niveles anormales de radiación junto con el seguimiento de su evolución. Cada estación cuenta con un detector de radiación γ (Geiger-Müller), y una unidad de transmisión de datos.

En la **Fase Intermedia**, aparte de las medidas automáticas, se lleva a cabo el muestreo de matrices ambientales (aire, agua, suelo, vegetación, alimentos, etc.) de zonas contaminadas para su análisis en el laboratorio (Rey del Castillo, 2014) (EPA, 2009b) (NKS, 2006) (OECD/NEA, 2000) (IAEA, 1999). El número de muestras a analizar puede ser muy elevado, y se ha de tener en cuenta la posible alta actividad de algunas de las muestras, con la finalidad de evitar la contaminación cruzada con muestras de menor actividad. En esta fase es muy importante llevar a cabo el cribado o *screening* de las muestras mediante la determinación de la actividad global, para priorizar el análisis de las muestras más activas y tener información sobre el nivel de contaminación de la zona. A continuación, se ha de identificar el término fuente y cuantificar la actividad de los

diferentes radionucleidos en las diferentes matrices ambientales en función del tipo de emergencia (EPA, 2009b).

Como se muestra en la Figura 3.7, una vez realizado el muestreo en la zona próxima al accidente, las muestras adecuadamente envasadas se reciben en el laboratorio y se evalúa la tasa de dosis (en $\mu\text{Sv/h}$) y la actividad global (en cpm) que presentan antes de ser abiertas. El objetivo principal de estas medidas, es identificar el peligro radiológico de cada una de las muestras para tomar medidas de protección personal adecuadas en cada caso, y también realizar un *screening* para identificar las muestras más activas y separarlas, de forma que se eviten problemas de contaminación cruzada. Para ello se emplean monitores de radiación ($\mu\text{Sv/h}$) y contaminación (cpm). Suelen emplearse detectores Geiger-Müller (GM) por tener un menor coste y ser sensibles a los emisores γ y β de forma rápida, pero también son recomendables los monitores portátiles con una cámara de ionización como detector o un contador proporcional. En el caso del LRA-UPV, las muestras más activas serán almacenadas y preparadas en la dependencia radiactiva de 2ª categoría, destinada a la manipulación y almacenamiento de isótopos radiactivos no encapsulados, incluida dentro de la Instalación Radiactiva Única de la Universitat Politècnica de València (IRA 1276).

En la segunda etapa de cribado o *screening* se ha de examinar la actividad total de la muestra en función del tipo de emisor, y así priorizar el análisis de las muestras más activas. En esta etapa, es posible que los procedimientos analíticos tengan que ser reemplazados por métodos rápidos para poder analizar mayor número de muestras y obtener una respuesta en el menor tiempo posible. Además, una vez se lleva a cabo la apertura del envase, debe tomarse especial atención en seguir las medidas de radioprotección pertinentes y se ha de asegurar que la alícuota tomada es representativa de la muestra. De este modo, se evalúa la contribución de los emisores alfa y beta, mediante la determinación de la actividad del índice α total y el índice β total. Como se ha explicado en el Capítulo anterior, dichos índices suponen unos parámetros de cribado y para su determinación se emplean contadores GFPC o LSC con discriminación entre desintegraciones α y β . Además, en el caso de emisores γ se emplea la espectrometría con equipos de NaI o HPGe, que permiten obtener la actividad individual de cada isótopo si se encuentran en una geometría previamente calibrada.

Finalmente, en el caso de que se hayan identificado emisores α y/o β , y que las muestras superen unos ciertos niveles de actividad previamente establecidos, se han de llevar a cabo determinaciones específicas para identificar y determinar la actividad individual de los posibles isótopos α o β . En esta etapa también es necesario emplear métodos rápidos para cada una de las matrices de interés que cumplan con los requisitos demandados por la autoridad competente en cuanto a tiempo de análisis, límite de detección, incertidumbre de medida, etc.

3.4 Conclusiones

Una vez analizadas las principales etapas de una emergencia nuclear o radiológica, y teniendo en cuenta los posibles isótopos responsables de la contaminación en función del origen del término fuente en la CV, se ha cumplido con uno de los objetivos parciales de la presente Tesis Doctoral. A partir de aquí, una vez determinado el término fuente se estableció un procedimiento de actuación en emergencias en el que debe participar el laboratorio con el análisis de muestras ambientales. Para ello, se ha puesto de manifiesto que los procedimientos rutinarios no son factibles en el caso de emergencias, y se han de desarrollar otros rápidos.

Entre los posibles isótopos presentes en un accidente nuclear o radiológico, se han seleccionado aquellos que tienen mayor probabilidad de aparecer, según los apartados anteriores. Gran parte de ellos pueden determinarse por espectrometría γ , con métodos rápidos y no destructivos. Sin embargo, estos métodos no son adecuados para emisores α puros y/o β puros, para los que se requieren métodos radioquímicos específicos y más complejos.

En la Tabla 3.5 se presenta un resumen de aquellos isótopos más importantes según el tipo de emisión α puro o β puro, y las matrices más usuales a analizar en situaciones de emergencia. También se contemplan algunos emisores α/γ y β/γ que en ocasiones son difíciles de determinar por espectrometría γ . El trabajo que se presenta en los capítulos posteriores se centra en la determinación de emisores α y β , ya que en general, su determinación conlleva mayor complejidad que en el caso de los emisores γ , que no requieren una separación química previa a la medida.

Tabla 3.5. Selección de los principales emisores α y β presentes en una emergencia nuclear o radiológica y las matrices ambientales a analizar.

Matriz	Aire, Agua, Suelo/Sedimento, Vegetación, Alimentos (leche, carne, vegetales, etc.), Materiales de construcción
Isótopos alfa	^{238}Pu , ^{239}Pu , ^{240}Pu , ^{234}U , ^{235}U , ^{238}U , ^{228}Th , ^{230}Th , ^{232}Th ^{210}Po , ^{242}Cm , ^{243}Cm , ^{244}Cm , ^{237}Np , ^{252}Cf , $^{241}\text{Am} (\gamma)$, $^{226}\text{Ra} (\gamma)$
Isótopos beta	^3H , ^{14}C , ^{18}F , ^{32}P , ^{89}Sr , ^{90}Sr , ^{90}Y , ^{99}Tc , $^{228}\text{Ra} (\gamma)$, ^{241}Pu

En función de los isótopos identificados y las matrices, se han desarrollado procedimientos rápidos de *screening* para la determinación de los índices α total y β total en las matrices de aire, agua, vegetación y suelos que se detallan en el Capítulo 4. A continuación, se han puesto a punto procedimientos rápidos para la determinación de emisores α y β específicos. Para acotar el trabajo de la Tesis, se han seleccionado algunos de los radionucleidos que, por su energía de emisión, periodo de semidesintegración o radiotoxicidad, resultan más peligrosos para la población. En particular, se han puesto a punto procedimientos rápidos de determinación de radioestroneo en muestras de leche, filtros de partículas y vegetación (Capítulo 5) y procedimientos rápidos de determinación de actínidos (uranio y plutonio) en suelos y sedimentos principalmente (Capítulo 6).

Capítulo 4

Desarrollo de procedimientos de VRA en emergencias: alfa total y beta total (*screening*)

En el presente capítulo se describen los procedimientos rápidos desarrollados para la determinación de la actividad alfa total y beta total en agua, aerosoles, suelos y vegetación. Como se ha comentado previamente, éste debería ser el primer ensayo a realizar en el laboratorio para evaluar la contaminación de la zona afectada en caso de accidente, y se emplea como método de *screening* o cribado si se desconoce el término fuente de la emergencia. De esta forma, podrá identificarse si la contaminación se debe a emisores alfa o emisores beta, y facilitará la posterior selección de métodos rápidos para la cuantificación de isótopos específicos. Por otro lado, además del procedimiento de análisis se presenta el protocolo de actuación en caso de emergencia, con el fin de identificar rápidamente las muestras contaminadas y poder analizar mayor volumen de muestras en el menor tiempo posible. Finalmente, se muestran los resultados obtenidos con cada uno de los métodos.

4.1 Determinación de los índices α total y β total en agua

En este apartado se desarrolla un procedimiento rápido para la medida de la actividad alfa total y beta total en agua mediante centelleo líquido. Atendiendo a la definición de ambos índices, el procedimiento considera en su determinación emisores alfa que cubren el rango 3-8 MeV, excluido el radón y sus descendientes de periodo de semidesintegración corto, y emisores beta, excepto aquéllos que tienen una energía máxima inferior a 100 keV. En concreto, el ^3H quedaría excluido (CSN, 1.18) y tampoco es apropiado para la medida de ^{14}C (ISO 11704:2010, 2010) (UNE-EN ISO 11704, 2016). Este procedimiento será aplicable a aguas con diferente contenido salino, desde 5 g/L en aguas brutas y potables, a 35 g/L en aguas de mar, y con diferente pH (2 – 9).

4.1.1 Puesta a punto del procedimiento

En este apartado se describe brevemente el equipo de medida y se comentan las diferentes características y parámetros estudiados para la puesta a punto del procedimiento, junto con las ecuaciones necesarias para el cálculo de la actividad y su incertidumbre, y los límites de detección de la técnica.

4.1.1.1 Selección del equipo de medida

Para la medida de emisores alfa y emisores beta en agua existen diferentes técnicas alternativas, como GFPC o LSC, ya comentadas en el Capítulo 2. En el caso de una situación de emergencia, resulta más conveniente el empleo de LSC porque permite la medida directa de la muestra sin ningún tipo de tratamiento previo. De esta forma se minimiza el riesgo de contaminación por manipulación, y se alcanzan eficiencias más elevadas; y, por tanto, son necesarios tiempos de medida más pequeños con menores límites de detección (EPA, 2008).

La técnica de centelleo líquido se basa en la capacidad de algunas sustancias conocidas como “**líquidos centelleadores**”, de interactuar con las radiaciones emitidas por los radionucleidos de la muestra y modificar su estructura electrónica. Posteriormente, y generalmente mediante el fenómeno de fluorescencia, vuelven al estado electrónico fundamental, emitiendo radiación electromagnética. En particular, los líquidos de centelleo están formados por un disolvente aromático (tolueno, alquilbenceno, diisopropilnaftaleno, etc.), cuyas moléculas se excitan debido a la desintegración radiactiva; un soluto primario o centelleador orgánico (PPO ó 2,5-difeniloxazol, POPOP ó 1,4-bis(5-feniloxazol-2-il), etc.), al que se le transfiere la energía de las moléculas del disolvente y emite fotones de luz; y finalmente, en algunas ocasiones un soluto

secundario, que se encarga de desplazar la longitud de onda de la luz emitida a la de máxima sensibilidad del fotomultiplicador.

La radiación generada por el líquido de centelleo se recoge en un tubo fotomultiplicador (PMT) y el circuito electrónico del detector la convierte en una señal eléctrica que suministra información relacionada con la radiación incidente. La mayor parte de los equipos de centelleo líquido cuentan con dos PMT que rodean a la muestra, y que actúan en coincidencia. Si se detecta al mismo tiempo una corriente eléctrica en ambos PMT, se considera que es debido a una desintegración producida en la muestra y no debido al ruido electrónico. De esta forma, la corriente eléctrica se amplifica y se convierte en un impulso que llega al analizador multicanal (MCA). El MCA consta de un convertidor analógico-digital (ADC) y una memoria de almacenamiento. La misión del MCA es clasificar los impulsos en función de su amplitud y obtener un espectro o histograma. Además, debido al proceso de detección, la forma de los pulsos generados por una partícula alfa o una beta es distinta. Así, un circuito electrónico adecuado puede permitir una separación de ambos tipos de emisión. La salida de información se obtiene en forma de cuentas y la visualización del espectro almacenado en el MCA se realiza mediante un ordenador.

Además, en el proceso de centelleo puede ocurrir el fenómeno de **extinción**. La extinción incluye todos los mecanismos que conducen a la reducción de la intensidad de luz que se produce en el proceso de centelleo, tal y como se muestra de forma gráfica en la Figura 4.1. Cualquier fenómeno que interfiera en alguno de los procesos que tienen lugar en el centelleador, tendrá como consecuencia la disminución de la eficiencia de detección y debe tenerse en cuenta para realizar una cuantificación adecuada. Además, como consecuencia de la extinción, el espectro de emisión se distorsiona desplazándose hacia canales de menor energía. Entre los diferentes tipos de extinción que pueden producirse, destaca la extinción química, cuando la interferencia se produce por la presencia de algún agente químico que disminuye la producción de fotones del soluto; y la extinción óptica o por color, que se debe a la no transparencia de la mezcla muestra-centelleador o a la existencia de color, que disminuye el número de fotones que llegan al PMT.

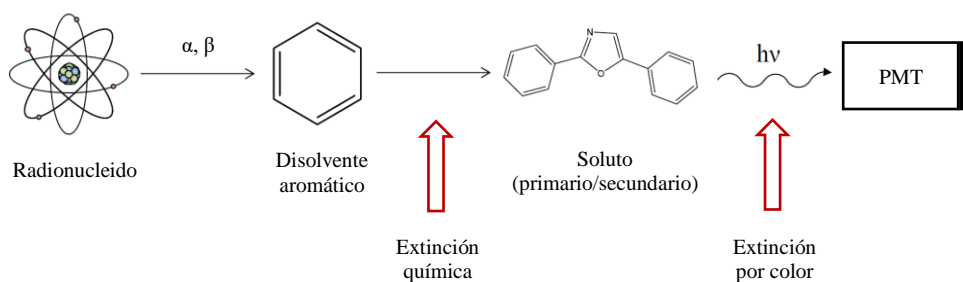


Figura 4.1. Esquema del proceso de centelleo y fenómenos de extinción asociados.

En este trabajo, las medidas se han llevado a cabo con el espectrómetro de centelleo líquido de bajo fondo **Quantulus 1220** de PerkinElmer. Dicho equipo permite llevar a cabo la medida de emisores alfa y emisores beta de muy baja actividad gracias a sus sistemas de eliminación de fondo ambiental (radiación gamma y radiación cósmica). Por un lado, presenta un blindaje activo o detector de guarda, compuesto por otros dos PMTs que trabajan en coincidencia entre ellos y en anticoincidencia respecto a los PMTs de la muestra. Además, dispone de un blindaje pasivo formado por una carcasa de plomo de gran espesor.

El equipo cuenta con varios sistemas o parámetros a controlar a la hora de realizar las medidas. En el caso de la determinación de la actividad alfa total y beta total, destaca la necesidad de optimizar el parámetro conocido como **Analizador por la Forma del Impulso (PSA)**, por sus siglas en inglés), que permite separar los impulsos procedentes de emisiones alfa y los que proceden de emisiones beta en función de la forma del pulso detectado.

El soluto del centelleador emite, al desexcitarse, un impulso de luz que presenta dos componentes, la componente frontal o rápida (*prompt*) y la retardada o de cola (*delayed*), las cuales se diferencian en su duración. Así, la componente frontal o rápida es debida a la desexcitación de un estado singlete (duración 2-8 ns), lo que se conoce como fluorescencia. Mientras que la componente retardada proviene de la desexcitación de estados tripletes (duración en torno a 100 ns), y se conoce como fosforescencia. Por tanto, la componente retardada tiene una duración mucho mayor y puede diferenciarse de la rápida. La radiación gamma, rayos X, beta o electrones Compton producen excitaciones de estados singletes, contribuyendo a la componente rápida. Mientras que los protones y partículas α contribuyen a la componente de cola, produciendo un impulso más largo que los anteriores. Este comportamiento es el fundamento de la discriminación alfa-beta en detectores de centelleo líquido.

El equipo Quantulus 1220 cuenta con el dispositivo PSA, que es un parámetro adimensional (de 1 a 256), que consiste en la comparación (razón) entre el área de la cola del impulso (pasados 50 ns) y el área total del impulso. De esta forma, una vez optimizado permitirá distinguir entre desintegraciones alfa y beta.

Además, se debe evaluar la **extinción de la muestra o quenching** mediante el parámetro de extinción espectral del estándar externo (**SQP(E)**, por sus siglas en inglés) en Quantulus 1220. El estándar externo que posee el equipo es una fuente encapsulada de ^{152}Eu de 37 kBq (1 μCi). Para la evaluación de la extinción de la muestra, la fuente se transporta hasta la proximidad del vial de la muestra y se recoge el espectro del estándar externo. El SQP(E) es el punto final del espectro neto del estándar externo, es decir, el canal por debajo del cual residen el 99 % de las cuentas generadas por la radiación gamma del estándar externo. A mayor extinción, menor será el parámetro SQP(E), y por tanto, también será menor la eficiencia de contaje.

4.1.1.2 Radionucleidos de referencia, canales y geometría de medida

Tal y como se ha comentado en el Capítulo 2, la normativa vigente en relación al valor de las actividades alfa total y beta total no especifica respecto a qué **radionucleido de referencia** se han de cuantificar estos valores. Sin embargo, dichas actividades y los parámetros a optimizar para realizar la medida y análisis de los índices alfa y beta se ven considerablemente afectados por dicha selección. Por ejemplo, existe una amplia bibliografía que demuestra la influencia del radionucleido elegido en la determinación del parámetro PSA óptimo y en la eficiencia de medida (Pates, Cook, MacKenzie, & Passo, 1998) (Rusconi, y otros, 2006) (CSN, 2014) (Stojković, Tenjović, Nikolov, & Todorović, 2015). De esta forma, se ha llevado a cabo una reflexión previa a la selección de los patrones de referencia.

Las normas ISO (ISO 11704:2010, 2010) y UNE (UNE-EN ISO 11704, 2016) recomiendan el uso de ^{236}U en el caso de que se vayan a analizar aguas con contenidos radiactivos naturales, ya que tiene una energía de emisión alfa próxima a la de la mayoría de ellos (p. ej. isótopos de uranio y torio, ^{226}Ra , etc.). Sin embargo, es más conveniente el uso de ^{241}Am o ^{239}Pu cuando se sospecha que existe contaminación con radionucleidos artificiales. En el caso de emisores beta, estas normas recomiendan el uso de $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ ó ^{40}K . Sin embargo, en la literatura se puede encontrar el uso de otros radionucleidos de referencia. Así, en la Tabla 4.1 se muestran los radionucleidos de referencia empleados para el análisis del contenido alfa total y beta total en aguas continentales y de mar en diferentes estudios científicos. En todos ellos el equipo empleado es un Quantulus 1220.

A la vista de los resultados, se ha seleccionado el ^{241}Am como emisor alfa de referencia, ya que en una emergencia cabría esperar que existan radionucleidos artificiales en el agua. Por otro lado, se ha elegido $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ como emisor beta, ya que también es un radionucleido de origen artificial. Además, su uso está ampliamente aceptado por la comunidad científica, como se muestran en la Tabla 4.1 y en las normas ISO y UNE; y el laboratorio lo emplea como referencia en sus procedimientos habituales.

Por otro lado, se han de fijar las **ventanas o canales de contaje**, tanto de los emisores alfa como beta, de forma que las energías de todos ellos queden cubiertas. Normalmente, en la determinación se incluyen todos los emisores alfa; y dado que la sensibilidad de medición del centelleo líquido es buena para energías beta muy bajas (< 200 keV), también se podrían cubrir todas las energías de los emisores beta. Sin embargo, la elección más común consiste en fijar la ventana de medición beta excluyendo las energías inferiores a 200 keV, para obtener resultados comparables a otros procedimientos que emplean la medida con contador proporcional (ISO 11704:2010, 2010) (UNE-EN ISO 11704, 2016). Teniendo en cuenta estos criterios, existe una amplia bibliografía que sugiere diferentes ventanas de contaje según sus necesidades, mostrada en la Tabla 4.1.

Tabla 4.1. Resumen de métodos utilizados para la determinación del contenido alfa total y beta total en agua por centelleo líquido.

Referencia	Patrones	Muestra:centelleador	Líquido centelleo	Tipo de vial	Ventanas
(Fons, Zapata-García, Tent, & Llauradó, 2013)	α : ^{236}U β : ^{40}K	8:12	Ultima Gold AB	20mL PET, baja difusión	-
(Montaña, y otros, 2013)	α : ^{236}U β : ^{40}K	8:12	Ultima Gold AB	20mL PET, baja difusión	α : 500-800 β : 250-1024
(Todorović, Nikolov, Tenjović, Bikit, & Veskovíc, 2012)	α : ^{241}Am β : $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$	5:15	Optiphase Hi Safe 3	20mL vidrio, bajo K	α : 500-800 β : 1-1000
(Lin, y otros, 2012)	α : ^{241}Am β : $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$	8:12	Ultima Gold AB	20mL vidrio	α : 300-1024 β : 300-1024
(Palomo, y otros, 2011)	α : ^{241}Am β : ^{40}K	8,5:16	Optiphase Hi Safe 3	20mL PET	α : 400-800 β : 500-1000
(Zapata-García, Llauradó, & Rauret, 2009)	α : ^{241}Am β : $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$	8:12	Ultima Gold AB	20mL PET, baja difusión	α : 550-800 β : 250-1024
(Rusconi, y otros, 2006)	α : ^{241}Am β : $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$	8:12	Quicksafe 400	20mL PET, recubrimiento teflón	α : 500-1000 β : 500-1000
(Rusconi, y otros, 2004)	α : ^{241}Am β : $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$	8:12	Optiphase Hi Safe 3	20mL PET, recubrimiento teflón	α : 500-1000 β : 100-1000
(Sánchez-Cabeza & Pujol, 1995)	α : ^{241}Am β : ^{40}K	8:12	Optiphase Hi Safe 3	20mL PET, baja difusión	α : 400-800 β : 500-1000

Para llevar a cabo la selección de la ventana, se ha estudiado el espectro generado por diferentes emisores tanto alfa como beta, tras la medida en el equipo Quantulus 1220. Como se observa en la Figura 4.2, los emisores beta de energías por debajo de los 100 keV, como el ^3H (18,6 keV de energía máxima) o el ^{63}Ni (67 keV de E máx.), se sitúan en canales inferiores a 350. De esta forma, el contaje debido al tritio quedaría completamente excluido si se selecciona una ventana superior a 250. Por otro lado, gran parte del espectro de ^{14}C (156,5 keV de E máx.) quedaría también descartado. Además, las eficiencias para emisores beta de alta energía, como ^{90}Sr (546 keV de E máx.), ^{89}Sr (1500 keV de E máx.) y ^{90}Y (2280 keV de E máx.), seguirían siendo elevadas.

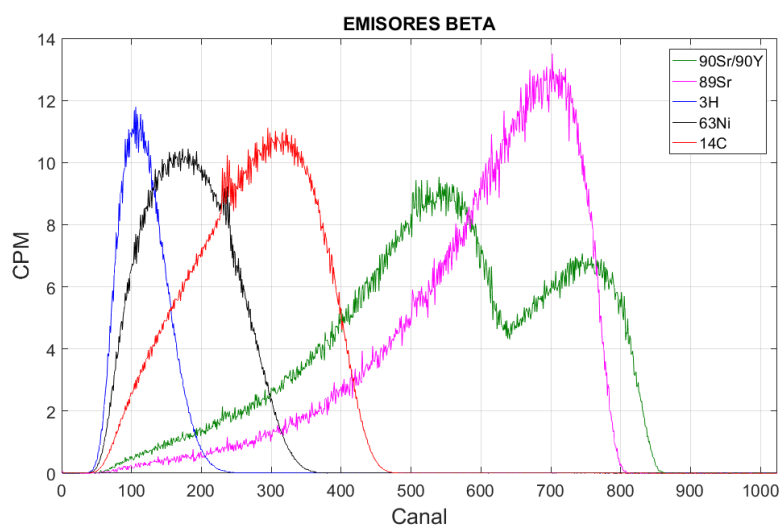


Figura 4.2. Espectro de emisores beta de diferentes energías en Quantulus 1220.

En la Figura 4.3 se observa que para emisores alfa de un espectro amplio de energías de emisión, como el ^{238}U (4,2 MeV), ^{209}Po (4,9 MeV), ^{241}Am (5,5 MeV) y ^{226}Ra (4,8 MeV) y sus hijos ^{218}Po (6 MeV) y ^{214}Po (7,7 MeV), los picos aparecen a partir de canales superiores a 400 y llegan hasta canales en torno a 800-900. Como la mayoría emisores alfa tienen energías entre 4 y 8 MeV, resulta conveniente fijar la ventana de contaje a partir del canal 400.

Por todas estas razones, y teniendo en cuenta la definición de los índices alfa total y beta total, se ha fijado como ventanas de contaje:

- **Alfa: 400 – 1024** → Para todos los emisores alfa (4 - 8MeV).
- **Beta: 250 – 1024** → Todo el espectro excepto el ^3H .

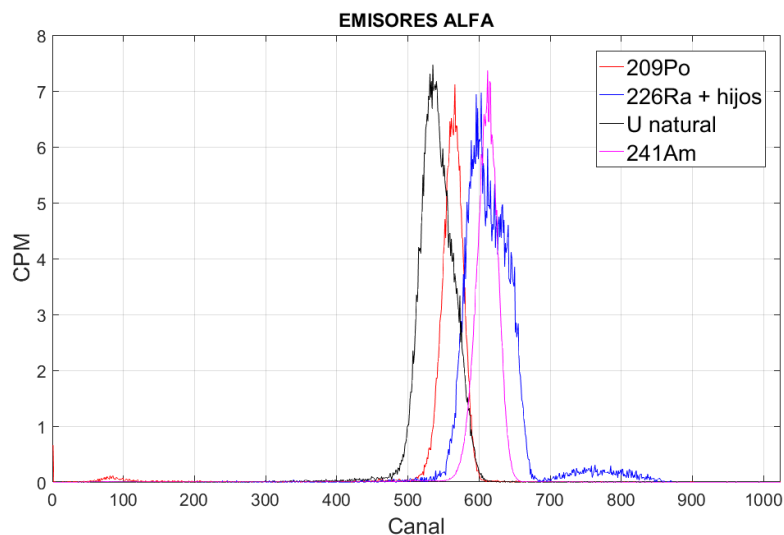


Figura 4.3. Espectro emisores alfa de diferentes energías en Quantulus 1220.

En cuanto a la **geometría de medida**, es necesario seleccionar unas condiciones determinadas para llevar a cabo la medida de la muestra en Quantulus 1220. Una vez establecidas, éstas se mantendrán fijas tanto en la puesta a punto del procedimiento, como en el procedimiento final que se seleccione para el análisis del contenido alfa total y beta total en muestras de agua. Las condiciones a seleccionar son: el tipo de vial, el cóctel de centelleo líquido, la proporción muestra:centelleador y la muestra que se empleará como blanco en las determinaciones.

La normativa (ISO 11704:2010, 2010) (UNE-EN ISO 11704, 2016) recomienda el uso de viales de polietileno (PET) en vez de vidrio, ya que estos últimos empeoran la discriminación alfa y beta. En concreto sugieren el uso de viales de polietileno de 20 mL de capacidad, como los viales tipo PET, los viales tipo PET de baja difusión o viales PET recubiertos de teflón. Estos últimos son la mejor opción porque previenen tanto la difusión del cóctel a través de las paredes del vial, como la absorción del radón del medioambiente. Sin embargo, los demás tienen un coste más reducido y también dan buenos resultados. Teniendo en cuenta las recomendaciones de la normativa y la bibliografía consultada (Tabla 4.1), se han seleccionado los viales “Super Polyethylene Vial” de PerkinElmer de 20 mL de capacidad, compuestos por polietileno de alta densidad (HDPE).

En cuanto al cóctel o líquido de centelleo a emplear existe gran cantidad de productos comerciales y la normativa no recomienda ningún cóctel en concreto. Se ha decidido emplear “Ultima Gold LLT” de PerkinElmer que, aunque está enfocado a la medida de bajas actividades de ^3H , también puede utilizarse para la medida de alfa total y beta total,

ya que ofrece buenos resultados de discriminación y presenta muy bajo fondo y alta eficiencia.

Otra condición a seleccionar es la proporción de volumen de muestra:centelleador en mL a introducir en el vial de centelleo. La normativa (ISO 12081:2010, 2010) (UNE 34829:1983, 1983) recomienda seguir las instrucciones del fabricante del líquido de centelleo elegido para dicho producto y aplicación. Finalmente, se ha seleccionado la proporción 8:12 sugerida por la mayor parte de cócteles comerciales y la bibliografía consultada (Tabla 4.1), que asegura la homogeneidad de la mezcla muestra-centelleador. Como “blanco” o fondo de la medida se han tomado 8 mL de agua ultrapura para medidas HPLC.

4.1.1.3 Selección del parámetro discriminador de impulsos Alfa/Beta (PSA)

De acuerdo a lo comentado en el apartado 4.1.1.1, para la medida simultánea de emisores alfa y beta es necesario fijar el parámetro discriminador de impulsos alfa/beta (PSA). En la selección del PSA más adecuado para la medida se ha de tener en cuenta la cantidad de cuentas alfa y beta que se clasifican erróneamente e interfieren en el espectro contrario. El PSA óptimo se define como aquél que hace que la **interferencia total τ** (suma de la interferencia alfa, τ_α ; y la beta, τ_β) sea mínima, y se calcula según Ecuación 4.1.

$$\tau = \tau_\alpha + \tau_\beta \quad \text{Ecuación 4.1}$$

Se define la **interferencia alfa (τ_α)** como la fracción de partículas alfa que son medidas en el espectro beta cuando se mide un emisor alfa puro (CSN, 1.18). La expresión para realizar el cálculo se muestra en la Ecuación 4.2.

$$\tau_\alpha = \frac{cpm_{\alpha \rightarrow \beta}}{cpm_{\alpha \rightarrow \alpha} + cpm_{\alpha \rightarrow \beta}} \quad 0 \leq \tau_\alpha \leq 1 \quad \text{Ecuación 4.2}$$

donde:

$cpm_{\alpha \rightarrow \beta}$: cuentas por minuto producidas por impulsos alfa, detectadas como beta (espectro beta) y contadas en la ventana beta.

$cpm_{\alpha \rightarrow \alpha}$: cuentas por minuto producidas por impulsos alfa, detectadas como alfa (espectro alfa) y contadas en la ventana alfa.

Si $\tau_\alpha = 0$, todas las partículas alfa son identificadas como alfa; y si $\tau_\alpha = 1$, todas las partículas alfa son identificadas como beta.

Y se define la **interferencia beta** (τ_β) como la fracción de partículas beta que son medidas en el espectro alfa cuando se mide un emisor beta puro (CSN, 1.18). La expresión se muestra en la Ecuación 4.3.

$$\tau_\beta = \frac{cpm_{\beta \rightarrow \alpha}}{cpm_{\beta \rightarrow \alpha} + cpm_{\beta \rightarrow \beta}} \quad 0 \leq \tau_\beta \leq 1 \quad \text{Ecuación 4.3}$$

donde:

$cpm_{\beta \rightarrow \alpha}$: cuentas por minuto producidas por impulsos beta, detectadas como alfa (espectro alfa) y contadas en la ventana alfa.

$cpm_{\beta \rightarrow \beta}$: cuentas por minuto producidas por impulsos beta, detectadas como beta y contadas en la ventana beta.

Si $\tau_\beta = 0$, todas las partículas beta se identifican como beta; y si $\tau_\beta = 1$, todas las partículas beta son identificadas como alfa.

Una vez fijada la energía de los radionucleidos de referencia, tanto el valor de la interferencia como el valor del PSA óptimo, van a verse afectados por el nivel de extinción de la muestra o SQP(E), por lo que se debe calcular la interferencia para cada extinción.

Para determinar el valor de la interferencia alfa, se han preparado 3 viales de ^{241}Am , con una actividad de aproximadamente 43 Bq. La medida de cada uno de los 3 patrones alfa, aplicando valores de PSA entre 10 y 250, dio como resultado los valores de interferencia alfa promedio que se muestran en la Tabla 4.2, para un valor de extinción promedio de SQP(E) = 741 ± 1 . La incertidumbre de cada uno de los SQP(E) se ha obtenido a partir de la variación experimental de las tres réplicas preparadas en las mismas condiciones. Para modificar la extinción de cada uno de ellos se han añadido gotas de tetracloruro de carbono obteniendo en total 5 valores diferentes de SQP(E). El valor de cada uno de ellos es el promedio calculado para tres réplicas preparadas en iguales condiciones.

De acuerdo a lo mostrado en Tabla 4.2, para todos los valores del parámetro de extinción estudiados se observa que la interferencia alfa va desde 0 hasta el 100 % de acuerdo a lo establecido en la definición de interferencia alfa. Si nos fijamos en la variación de dicha interferencia, a medida que la muestra está más extinguida, es decir que presenta un SQP(E) menor, observamos que la interferencia aumenta hasta un factor de 37 para un valor de PSA=80. En la Figura 4.4 se muestra el espectro de ^{241}Am para un valor de PSA=90 y para cada uno de los parámetros de extinción analizados. Se observa que el efecto que produce la extinción es un desplazamiento hacia canales inferiores y una ampliación de la anchura del pico.

Tabla 4.2. Interferencia alfa en función de la extinción (SQP(E)) y el PSA.

PSA	SQP(E)				
	741 ± 1	727 ± 1	715 ± 1	704 ± 1	679 ± 1
10	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001	0,0002
25	0,0003	-	0,0003	0,0003	0,0004
50	0,0007	0,0007	0,0007	0,0008	0,0018
55	-	-	-	-	0,0033
60	-	-	-	-	0,0067
65	-	-	-	-	0,0129
70	-	0,0014	0,0025	0,0051	0,0242
75	-	-	-	0,0106	0,0422
80		0,0043	0,0101	0,0199	0,0688
85	0,0033	0,0085	0,0195	0,0361	0,1052
90	0,0064	0,0167	0,0350	0,0601	0,1501
95	0,0128	0,0305	0,0592	0,0938	0,2039
100	0,0243	0,0523	0,0930	0,1379	0,2641
125	0,2055	0,2926	0,3729	0,4406	0,5820
150	0,5186	0,6044	0,6743	0,7256	0,8229
175	0,7749	0,8315	0,8730	0,8997	0,9432
200	0,9189	0,9448	0,9617	0,9702	0,9839
225	0,9750	0,9839	0,9884	0,9913	0,9949
250	0,9926	0,9945	0,9959	0,9966	0,9976

Para determinar el valor de la interferencia beta, se han preparado 3 viales de $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$, con una actividad de aproximadamente 58 Bq. La medida de cada uno de los 3 patrones beta aplicando valores de PSA entre 10 y 250 dio como resultado los valores de interferencia beta promedio que se muestran en la Tabla 4.3, con un valor de extinción promedio de $\text{SQP(E)} = 736 \pm 2$. La incertidumbre de cada uno de los SQP(E) se ha obtenido a partir de la variación experimental de las tres réplicas preparadas en las mismas condiciones. Para modificar la extinción de cada uno de ellos se han añadido gotas de tetracloruro de carbono obteniendo 5 valores diferentes de SQP(E). La medida de SQP(E) aplicando el rango de valores de PSA considerados da lugar a un conjunto de valores para la interferencia beta que se muestran en la Tabla 4.3. El valor de cada uno de ellos es el promedio calculado con las tres réplicas preparadas en iguales condiciones.

Tabla 4.3. Interferencia beta en función de la extinción (SQP(E)) y el PSA.

PSA	SQP(E)				
	736 ± 2	730 ± 2	719 ± 2	704 ± 2	681 ± 2
10	0,9501	0,9432	0,9278	0,9028	0,8577
25	0,8174	-	0,7513	0,6844	0,5836
50	0,2294	0,2097	0,1804	0,1534	0,1295
55	-	-	-	-	0,1035
60	-	-	-	-	0,0864
65	-	-	-	-	0,0751
70	-	0,0549	0,0586	0,0635	0,0661
75	-	-	-	0,0551	0,0593
80	0,0348	0,0364	0,0428	0,0488	0,0540
85	0,0246	0,0317	0,0372	0,0439	0,0486
90	0,0212	0,0275	0,0335	0,0397	0,0444
95	0,0184	0,0248	0,0297	0,0361	0,0407
100	0,0163	0,0221	0,0273	0,0330	0,0367
125	0,0095	0,0135	0,0168	0,0212	0,0237
150	0,0060	0,0089	0,0113	0,0141	0,0157
175	0,0041	0,0063	0,0078	0,0096	0,0108
200	0,0030	0,0044	0,0055	0,0066	0,0075
225	0,0022	0,0032	0,0040	0,0048	0,0053
250	0,0016	0,0023	0,0028	0,0034	0,0035

De forma análoga a lo que se observa con la interferencia alfa, la interferencia beta va aumentando con la extinción para todos los valores de PSA. Sin embargo, este cambio es menos pronunciado que el observado para la interferencia alfa, ya que la relación máxima es de 3. Estos resultados son los esperables ya que a medida que aumenta la extinción tanto el espectro de ^{241}Am como el del $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ van desplazándose hacia canales más bajos. Así, en el caso del americio este desplazamiento provoca que se contabilicen más impulsos en el espectro beta aumentando la interferencia, mientras que el efecto de desplazamiento en el $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ interfiere menos en el conteo del espectro alfa. En la Figura 4.5 se muestra el espectro de $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ para un valor de PSA=90 y para cada uno de los parámetros de extinción analizados. En él, al igual que para el americio, se observa un desplazamiento del espectro hacia canales inferiores.

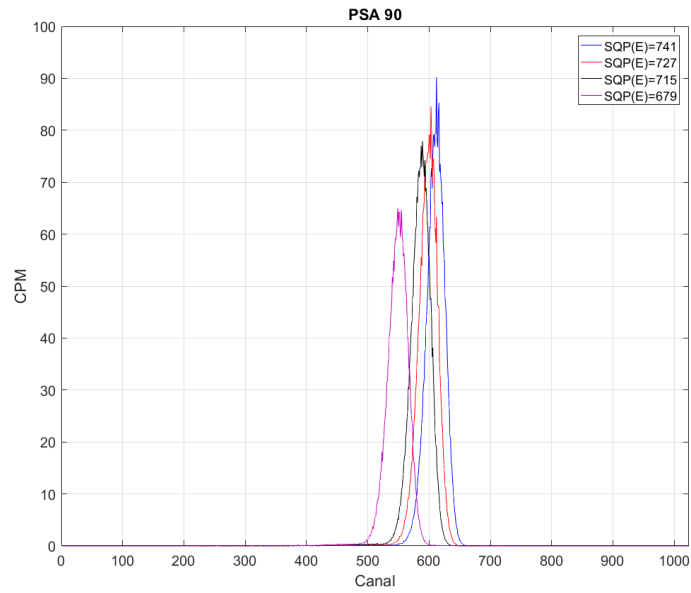


Figura 4.4. Espectro ^{241}Am con PSA 90 para SQP(E)= 741, 727, 715 y 679.

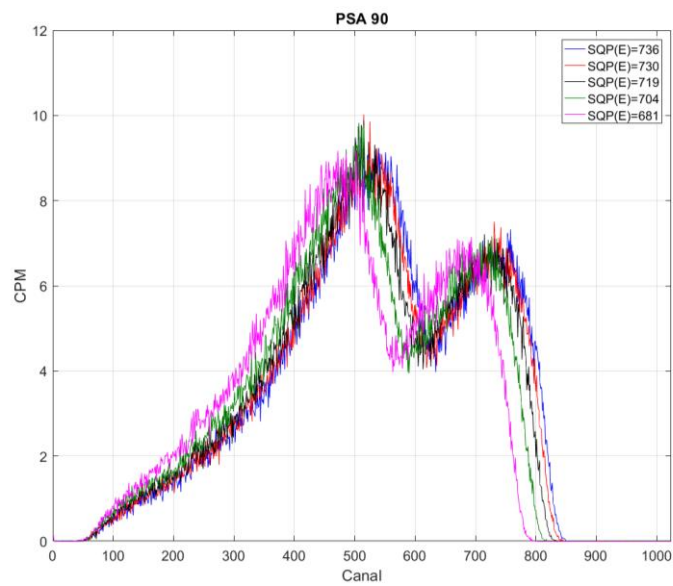


Figura 4.5. Espectro $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ con PSA 90 para SQP(E)= 736, 730, 719 y 681.

La obtención del valor de PSA óptimo para realizar la mejor discriminación entre los impulsos alfa y beta, es aquel valor que hace la interferencia total mínima. Por tanto, si sumamos los valores de interferencia alfa e interferencia beta, mostrados en la Tabla 4.2 y la Tabla 4.3, respectivamente, obtenemos un valor mínimo τ para cada extinción media, que se corresponderá con el PSA óptimo. En la Figura 4.6, se observa gráficamente la dependencia de la interferencia total en función del PSA para los parámetros de extinción considerados.

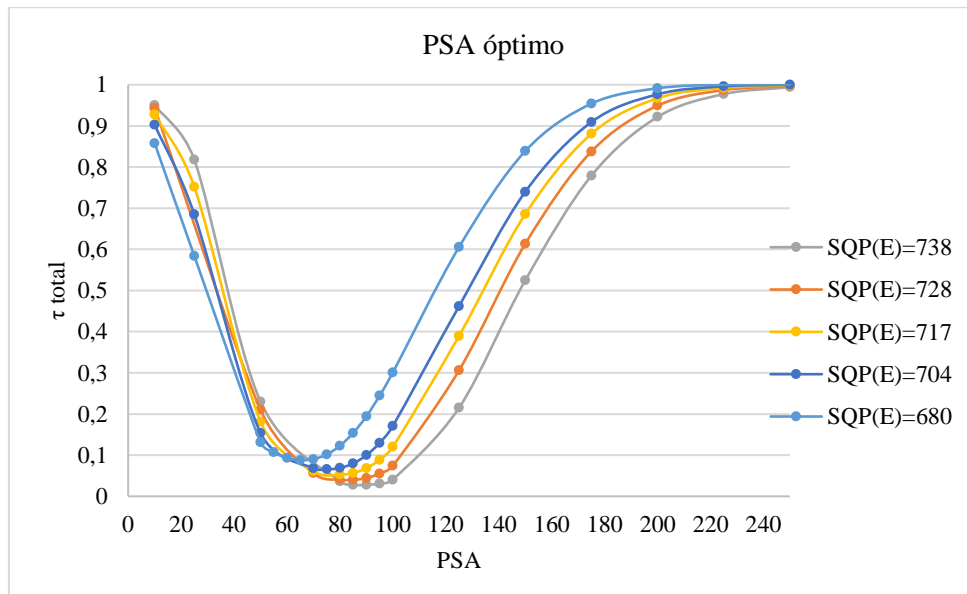


Figura 4.6. Interferencia total (τ) en función del PSA, para diferentes niveles de extinción de la muestra (SQP(E)).

Por otro lado, en la Tabla 4.4 se muestran los resultados obtenidos para cada extinción, siendo la incertidumbre del SQP(E) la variación experimental de las tres réplicas alfa preparadas en las mismas condiciones y las tres réplicas beta.

De acuerdo a la bibliografía (ISO 11704:2010, 2010) (UNE-EN ISO 11704, 2016) (CSN, 1.18) si la interferencia obtenida cuando se mide con un valor determinado de PSA es inferior al 5 % no es necesario realizar ninguna corrección sobre las cuentas que se miden en cada uno de los espectros alfa y beta. En este estudio, el valor mínimo es de 0,0275, es decir una interferencia del 2,8 % para un valor de PSA=90 cuando se miden los patrones sin extinción. El valor del PSA óptimo va desplazándose hacia valores más pequeños a medida que el valor del SQP(E) aumenta, como se observa en la Figura 4.6 y la Tabla 4.4. Sin embargo, la interferencia total se mantiene por debajo del 5 % en las medidas realizadas en el rango de valores de PSA entre 80 y 95, para valores de SQP(E) comprendidos entre 738 ± 3 y 728 ± 3 .

Tabla 4.4. PSA óptimo, interferencias total, alfa y beta según la extinción de la muestra (SQP(E)).

SQP(E)	PSA óptimo	$\tau\alpha + \tau\beta$	$\tau\alpha$	$\tau\beta$
738 ± 3	90	0,0275	0,0064	0,0212
728 ± 3	85	0,0402	0,0085	0,0317
717 ± 3	80	0,0529	0,0101	0,0428
704 ± 3	75	0,0657	0,0106	0,0551
680 ± 3	65	0,0880	0,0129	0,0751

La relación entre el PSA óptimo y el parámetro de extinción SQP(E) es lineal, tal y como se observa en la Figura 4.7, pudiendo ajustarse a una recta definida por la Ecuación 4.4.

$$PSA_{\text{óptimo}} = 0,422 \cdot SQP(E) - 222,12 \quad \text{Ecuación 4.4}$$

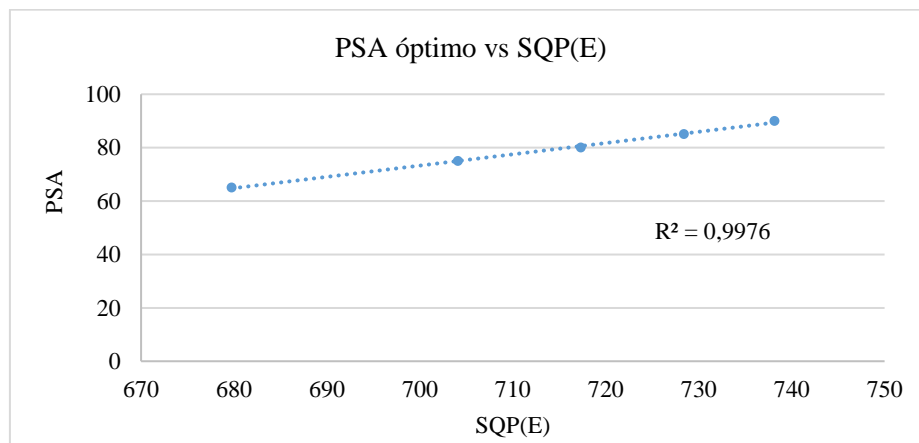


Figura 4.7. Recta que relaciona el PSA óptimo en función de la extinción de la muestra (SQP(E)).

De la misma forma, la relación entre la interferencia total mínima (τ) y la extinción (SQP(E)) es lineal, tal y como se muestran en la Figura 4.8, y sigue el ajuste mostrado en la Ecuación 4.5. Se observa que para valores de SQP(E) muy bajos, es decir, muestras muy extinguidas, la interferencia total mínima supera el 5 %. Por lo tanto, la interferencia se debería tener en cuenta a la hora de realizar el cálculo de la actividad.

$$\tau_{\text{mínimo}} = -10,2 \cdot 10^{-4} \cdot SQP(E) - 0,785 \quad \text{Ecuación 4.5}$$

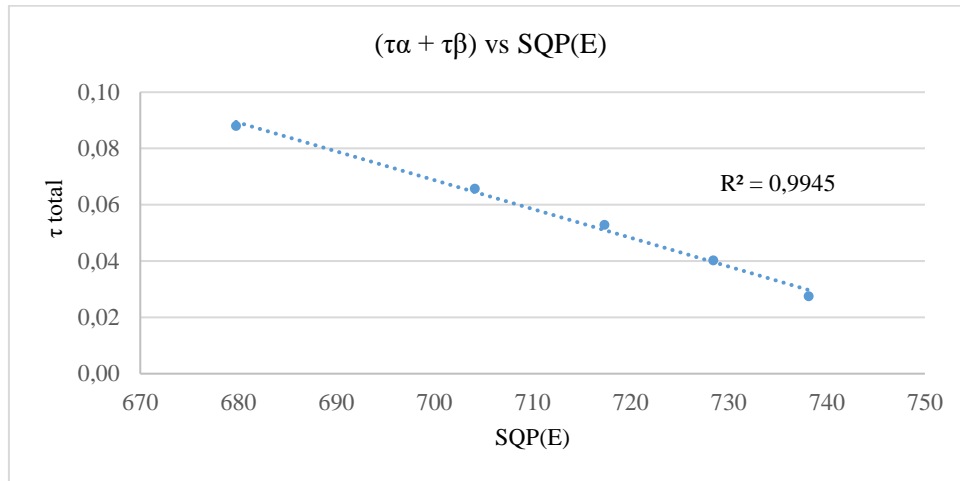


Figura 4.8. Recta que relaciona la interferencia total en función de la extinción de la muestra (SQP(E)).

4.1.1.4 Calibración en eficiencia

Para poder cuantificar la actividad alfa y la actividad beta de una muestra es necesario conocer la eficiencia de detección respecto a los radionucleidos que se han tomado como referencia, en este caso ^{241}Am y $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ de *Amersham plc*, con un error relativo del 0,53 % y 0,37 %, respectivamente. Se define la eficiencia de detección (E) como el porcentaje de desintegraciones (dps o Bq) que emitidas por la fuente son registradas por el espectrómetro en las ventanas de conteo definidas. Y se calcula de acuerdo a la Ecuación 4.6.

$$E = \frac{(cpm_p - cpm_B)}{60 \cdot A_p \cdot M_p \cdot e^{-\ln(2) \cdot \Delta t / \lambda}} \quad \text{Ecuación 4.6}$$

donde:

cpm_p : cuentas por minuto producidas por impulsos del patrón.

cpm_B : cuentas por minuto producidas por el blanco.

A_p : actividad del patrón en Bq/g.

M_p : masa del patrón añadida (g).

Δt : tiempo transcurrido entre la medida del patrón y la fecha de referencia del patrón.

λ : periodo de semidesintegración del patrón.

Y su incertidumbre según la GUM, “Guide of Uncertainty Measurements” (JCGM, 2008), en relación a la ley de propagación de la incertidumbre se calcula según la Ecuación 4.7.

$$u(E) = E \cdot \sqrt{\frac{u^2(cpm_P) + u^2(cpm_B)}{(cpm_P - cpm_B)^2} + \frac{u^2(A_P)}{A_P^2} + \frac{u^2(M_P)}{M_P^2}} \quad \text{Ecuación 4.7}$$

donde:

- $u(cpm_P)$: incertidumbre conteo del patrón ($\sqrt{cpm_P/t_P}$; t_P : tiempo medida patrón)
- $u(cpm_B)$: incertidumbre conteo del blanco ($\sqrt{cpm_B/t_B}$; t_B : tiempo medida blanco)
- $u(A_P)$: incertidumbre actividad del patrón
- $u(M_P)$: incertidumbre pesada del patrón en la balanza de precisión

Una vez definido el tipo de vial, el líquido de centelleo y la proporción muestra:centelleador, la eficiencia de conteo, para una determinada energía y tipo de emisión, depende también de la extinción de la muestra. Es por ello, que se ha de determinar la extinción de la muestra para seleccionar el PSA óptimo y obtener la eficiencia de conteo correspondiente. En la Tabla 4.5 se muestran los valores de eficiencia con la discriminación óptima para los SQP(E) evaluados.

Tabla 4.5. Eficiencias alfa y beta para cada PSA óptimo según la extinción de la muestra.

SQP(E)	PSA óptimo	$E\alpha \pm u(k=1)$	$E\beta \pm u(k=1)$
738 ± 3	90	116,14 ± 0,69	90,47 ± 0,41
728 ± 3	85	115,75 ± 0,68	89,00 ± 0,41
717 ± 3	80	115,90 ± 0,69	87,24 ± 0,40
704 ± 3	75	115,79 ± 0,69	85,47 ± 0,39
680 ± 3	65	114,90 ± 0,68	82,09 ± 0,38

Sin embargo, si el SQP(E) de la muestra no se ajusta a los evaluados previamente, es necesario establecer una relación entre eficiencia, extinción y PSA. Para ello se muestran como ejemplo en la Figura 4.9 y la Figura 4.10 la evolución de la eficiencia alfa y beta, respectivamente, en función del SQP(E) y del parámetro PSA fijado durante la medida (80, 85 y 90). La forma de las figuras pone de nuevo de manifiesto la mayor influencia de la extinción en la interferencia alfa reflejada en la disminución de la eficiencia, mostrada en la Figura 4.9. Mientras que la eficiencia beta se mantiene más constante, como se observa en la Figura 4.10.

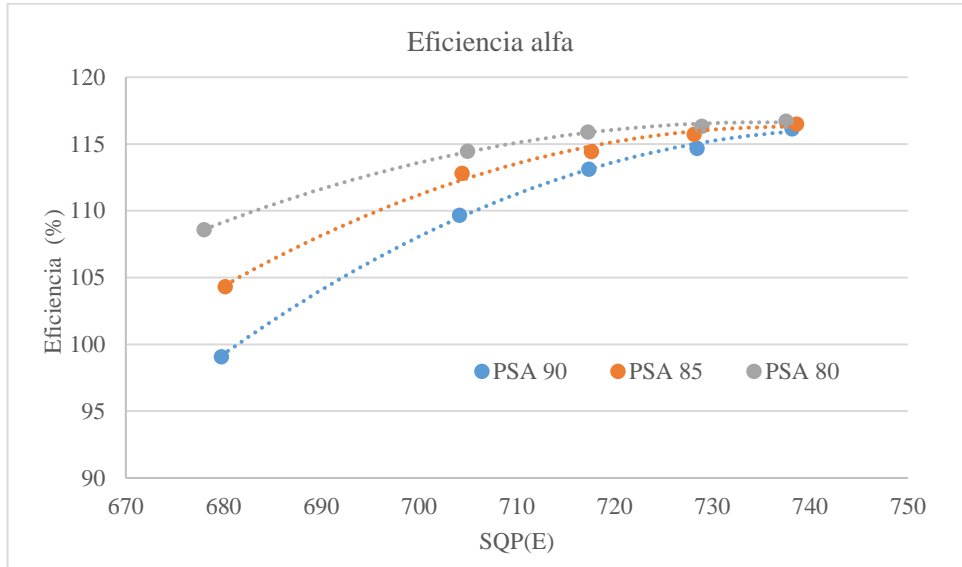


Figura 4.9. Variación de la eficiencia alfa con la extinción.

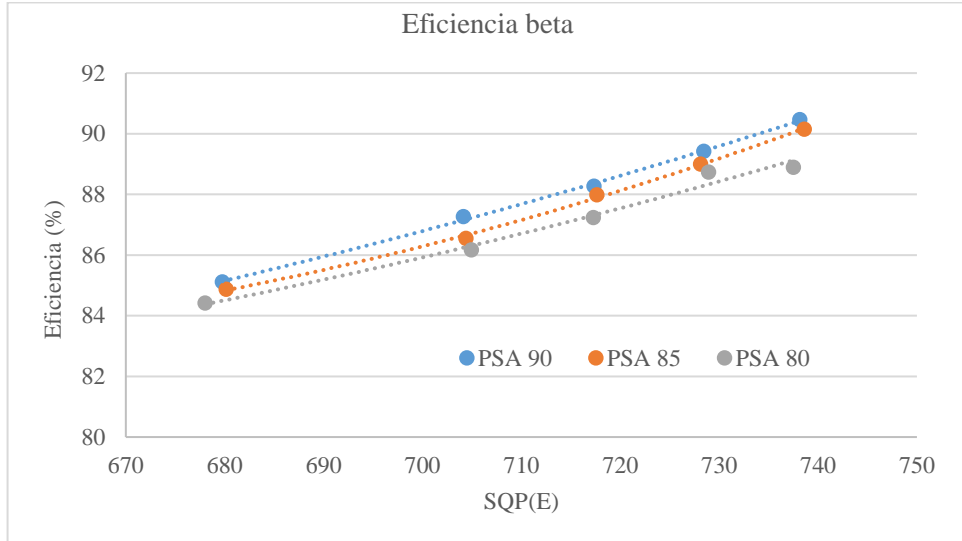


Figura 4.10. Variación de la eficiencia beta con la extinción.

4.1.1.5 Cálculo de la actividad e incertidumbre

Una vez realizada la medida de las muestras y los blancos se procede al cálculo de la actividad y su incertidumbre. Como se ha comentado anteriormente, si la interferencia es inferior al 5 % no es necesario realizar ninguna corrección sobre las cuentas que se miden en cada uno de los espectros (ISO 11704:2010, 2010) (UNE-EN ISO 11704, 2016) (CSN, 1.18). Bajo este supuesto las actividades alfa total (A_α) y beta total (A_β) se calculan de acuerdo a la Ecuación 4.8 y Ecuación 4.9, respectivamente.

$$A_\alpha (Bq/L) = \frac{(cpm_\alpha - cpm_{B\alpha})}{60 \cdot E_\alpha \cdot V} \quad \text{Ecuación 4.8}$$

$$A_\beta (Bq/L) = \frac{(cpm_\beta - cpm_{B\beta})}{60 \cdot E_\beta \cdot V} \quad \text{Ecuación 4.9}$$

donde:

cpm_α : cuentas por minuto en el espectro alfa de la muestra.

$cpm_{B\alpha}$: cuentas por minuto en el espectro alfa del blanco.

cpm_β : cuentas por minuto en el espectro beta de la muestra.

$cpm_{B\beta}$: cuentas por minuto en el espectro beta del blanco.

E_α : Eficiencia patrón ^{241}Am en el espectro alfa medido con PSA óptimo y corregida por SQP(E).

E_β : Eficiencia patrón $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ en el espectro beta medido con PSA óptimo y corregida por SQP(E).

V : Volumen o masa de la muestra

De igual forma que para la eficiencia, la incertidumbre de la actividad alfa y la actividad beta se calcula según la GUM (JCGM, 2008), con las expresiones mostradas en la Ecuación 4.10 y la Ecuación 4.11, respectivamente.

$$u(A_\alpha) = A_\alpha \cdot \sqrt{\frac{u^2(cpm_\alpha) + u^2(cpm_{B\alpha})}{(cpm_\alpha - cpm_{B\alpha})^2} + \frac{u^2(E_\alpha)}{E_\alpha^2} + \frac{u^2(V)}{V^2}} \quad \text{Ecuación 4.10}$$

$$u(A_\beta) = A_\beta \cdot \sqrt{\frac{u^2(cpm_\beta) + u^2(cpm_{B\beta})}{(cpm_\beta - cpm_{B\beta})^2} + \frac{u^2(E_\beta)}{E_\beta^2} + \frac{u^2(V)}{V^2}} \quad \text{Ecuación 4.11}$$

donde:

$u(cpm_\alpha), u(cpm_{B\alpha})$: incertidumbre del conteo en el espectro alfa de la muestra y del blanco.

$u(cpm_\beta), u(cpm_{B\beta})$: incertidumbre del conteo en el espectro beta de la muestra y del blanco.

$u(E_\alpha), u(E_\beta)$: incertidumbre de la eficiencia alfa y eficiencia beta

$u(V)$: incertidumbre del volumen (pipeta) o masa (balanza de precisión)

4.1.1.6 Límite de detección y tiempo de medida

El valor para el límite de detección (LD) de la actividad alfa y la actividad beta se ha calculado según la Ecuación 4.12 y la Ecuación 4.13, respectivamente (Currie, 1968).

$$LD_{A\alpha} = \frac{2,71 + 4,65\sqrt{cpm_{B\alpha} \cdot t_B}}{60 \cdot E_\alpha \cdot V \cdot t} \quad \text{Ecuación 4.12}$$

$$LD_{A\beta} = \frac{2,71 + 4,65\sqrt{cpm_{B\beta} \cdot t_B}}{60 \cdot E_\beta \cdot V \cdot t} \quad \text{Ecuación 4.13}$$

donde:

$cpm_{B\alpha}$, $cpm_{B\beta}$: conteje del blanco en los espectros alfa y beta, respectivamente

E_α , E_β : eficiencia alfa y eficiencia beta

V : volumen o masa de muestra

t , t_B : tiempo de medida de la muestra y del blanco

4.1.2 Protocolo de actuación

Una vez puesto a punto el procedimiento, en este apartado describen los pasos a seguir para determinar la actividad alfa total y beta total en caso de emergencia. Por un lado, se indican las condiciones de preparación de la muestra, y por otro las condiciones finales de medida. De esta forma, y según los criterios radiológicos comentados en el Capítulo 2 para la evaluación de la emergencia en muestras de agua, quedará establecido un protocolo de actuación a seguir para dar una respuesta fiable en el menor tiempo posible.

4.1.2.1 Preparación de la muestra

En cuanto a la preparación de la muestra, las etapas son de gran simplicidad y, generalmente, pueden completarse en un tiempo inferior a 15 minutos. Además, pueden prepararse varias muestras al mismo tiempo.

El primer paso de la preparación consiste en la homogeneización de la muestra. En el caso de muestras de agua no potable se ha de filtrar la muestra empleando un filtro de 0,45 μm (ISO 11704:2010, 2010) (UNE-EN ISO 11704, 2016). Además, si se sospecha que las muestras pueden presentar radón, se han de calentar con agitación durante 30 minutos para eliminar el radón disuelto y sus descendientes, controlando la potencial pérdida de muestra de forma gravimétrica. A continuación, se prepara el vial de 20 mL ("Super Polyethylene Vial" de PerkinElmer) y se añaden 8 mL de la muestra. Finalmente se mezcla la muestra con 12 mL de líquido centelleador UltimaGold LLT (PerkinElmer) y el vial quedaría preparado para la medida en Quantulus 1220. En el caso del blanco, se llevaría a cabo el mismo procedimiento pero con agua de calidad HPLC.

4.1.2.2 Etapas de medida

Para establecer el protocolo de medida adecuado en caso de emergencia, se han evaluado previamente una serie de parámetros como son: la extinción de la muestra, la incertidumbre de medida y el límite de detección.

En primer lugar, se evaluó la extinción de diferentes muestras de agua continental (aguas potables, superficiales, subterráneas y agua de lluvia) para establecer un nivel de PSA lo más óptimo posible según la media de SQP(E) de las muestras normalmente analizadas. En este caso, también se ha tenido en cuenta si las muestras se encuentran o no acidificadas, ya que el ácido nítrico es un agente extintor y puede modificar su SQP(E). En la Tabla 4.6 se muestran los resultados obtenidos para cada una de las muestras, tanto acidificadas como sin acidificar.

Tabla 4.6. pH y SQP(E) de diferentes muestras de aguas sin acidificar y acidificadas.

Tipo	Referencia	pH	SQP(E)	pH	SQP(E)
Potable	PO1	7,37	742	2,26	737
	PO2	7,32	738	2,27	737
	PO3	7,48	740	2,06	738
	PO4	8,21	737	1,99	735
	PO5	8,18	740	1,93	736
Superficial	SP1	8,01	738	2,36	736
	SP4	8,19	739	2,36	735
	SP9	8,25	736	2,47	735
	SP10	8,62	737	2,01	733
Subterránea	SB1	7,86	737	1,92	733
Lluvia	LL1	-	-	1,82	730
Blanco	B1	-	738	-	734
	B2	-	740	-	733
	B3	-	737	-	734

De acuerdo a los resultados para las muestras no acidificadas (pH=7-8), el nivel de extinción medio se corresponde con un valor medio de SQP(E) de 738, variando entre 736 y 742. Por otro lado, el efecto de la acidez provoca que el valor medio del parámetro de extinción disminuya ligeramente hasta 734, siendo el rango de 731 a 738, en muestras acidificadas (pH=2). Por tanto, a la vista de los valores del parámetro de extinción para las aguas estudiadas parece conveniente realizar la medida alfa/beta total con un valor de PSA=90, ya que es el PSA óptimo para valores de extinción entre 741 y 735, muy cercanos a los valores obtenidos.

De forma adicional, para llevar a cabo la evaluación del límite de detección y la incertidumbre de medida, se prepararon 3 muestras blanco con un SQP(E) alrededor de

738. Dichas muestras han sido medidas con un PSA de 90, produciendo un conteo promedio de 2,63 cpm en el espectro beta y 0,14 cpm en el espectro alfa. La variación del LD con el tiempo de medida para las dos determinaciones, considerando las eficiencias alfa y beta obtenidas para un valor de PSA de 90, se observa en la Tabla 4.7.

Tabla 4.7. Límite de detección (Bq/L) para alfa total y beta total según el tiempo de medida.

Tiempo (minutos)	Beta Total LD (Bq/L)	Alfa Total LD (Bq/L)	Tiempo (minutos)	Beta Total LD (Bq/L)	Alfa Total LD (Bq/L)
10	30,29	6,31	200	1,51	0,32
20	15,14	3,15	300	1,01	0,21
30	10,10	2,10	400	0,76	0,16
50	6,06	1,26	500	0,61	0,13
60	5,05	1,05	1000	0,30	0,06
100	3,03	0,63	2000	0,15	0,03

El tiempo de medida también es importante para minimizar la incertidumbre de la actividad calculada. El regulador puede exigir cumplir con determinados criterios de calidad en relación a este parámetro (EPA, 2008), en España debería ser el CSN el que fijara dichos valores. En la Tabla 4.8 se observa el cambio en las incertidumbres para un rango de actividades de beta total de 1-1000 Bq/L y alfa total de 0,1-140 Bq/L cuando se mide con un tiempo de 10 minutos, 60 minutos, y un tiempo superior de 500 minutos. Dichas actividades se corresponden con los criterios de referencia encontrados en la bibliografía y comentados en el Capítulo 2 (Apartado 2.2.2), que limitan la actividad α total y β total. Para evitar las discrepancias entre los factores de dosis de las diferentes organizaciones, el cálculo de la actividad a partir de la dosis efectiva comprometida se ha unificado utilizando un consumo de 2 L/día y los coeficientes de dosis para ingestión de ^{90}Sr y ^{241}Am por un adulto recogidos en el (Real Decreto 783/2001).

Tabla 4.8. Incertidumbre asociada a la actividad beta y a la actividad alfa, respectivamente, para la medida de 10, 60 y 500 minutos.

Dosis (mSv)	0,02	0,1	0,6	1	5	10	20
A Beta (Bq/L)	1	5	30	50	250	500	1000
u (Bq/L)-10 min	2,6	3,22	6	7,24	15,52	22,1	31,8
u (Bq/L)-60 min	1,1	1,4	2,4	3	6,7	10	15
u (Bq/L)-500 min	0,6	0,6	1	1,2	3,2	5,5	10
Dosis (mSv)	0,01	0,07	0,9	1	5	10	20
A Alfa (Bq/L)	0,1	1	6	7	35	70	140
u (Bq/L)-10 min	0,6	1	2	2,3	5,1	7,2	10
u (Bq/L)-60 min	0,25	0,4	0,9	1	2	3	5
u (Bq/L)-500 min	0,12	0,2	0,1	0,3	0,8	1,3	2,2

Una vez estudiados los parámetros influyentes en la medida y teniendo en cuenta los criterios de referencia, se han establecido unas etapas de medida: **etapa de cribado, etapa de medida fija y etapa de medida variable**. A continuación, se detallan cada una de dichas etapas.

En la **Etapa de cribado** se lleva a cabo una primera medida de 10 minutos para conocer el parámetro de extinción de la muestra, y así poder valorar de forma inmediata la magnitud de contaminación radiactiva alfa total y beta total. De esta forma, se prioriza la medida posterior de las muestras más activas.

Para llevar a cabo esta primera medida se fija un valor del parámetro PSA adecuado, en función de la extinción media de las muestras de agua estudiadas en la Tabla 4.6. El protocolo inicial de medida o de cribado es el “90SQPE” que se configura con el programa de adquisición *WinQ* de Quantulus 1220. Con este protocolo se lleva a cabo la medida del estándar externo durante 2 minutos para la determinación del SQP(E) y, posteriormente, la medida de la muestra durante 10 minutos, con la configuración “Alpha/Beta” de Quantulus 1220 y un valor de PSA de 90.

Puesto que la variable que registra el detector son las cuentas por minuto (cpm) brutas, se ha considerado conveniente disponer de una tabla en la que se relacionan valores de actividad y dosis de referencia con valores de cuentas. De tal forma que con esa primera medida ya se puedan clasificar las muestras según su actividad. En la Tabla 4.9 se muestran estas equivalencias. Para el cálculo de las cpm se ha supuesto la medida de una muestra con SQP(E) en torno a 738 fijando el parámetro PSA en 90, por lo que las eficiencias alfa y beta son las correspondientes a dichas condiciones. Teniendo en cuenta la equivalencia de la Tabla 4.9, se pueden clasificar las muestras rápidamente en función de la dosis.

Tabla 4.9. Actividades y cpm brutas beta y alfa en agua según el nivel de dosis.

BETA							
Dosis (mSv)	0,02	0,1	0,6	1	5	10	20
A Beta (Bq/L)	1	5	30	50	250	500	1000
cpm brutas	3,05	4,8	16	24,5	111	220	437
ALFA							
Dosis (mSv)	0,01	0,07	0,9	1	5	10	20
A Alfa (Bq/L)	0,1	0,5	6	7	35	70	140
cpm brutas	0,25	0,45	3,5	4,1	20	40	78,5

En el caso de muestras con actividades beta total superiores a 30 Bq/L y actividades alfa total por encima de 6 Bq/L, que se corresponden con los límites de detección para la medida de 10 minutos y con valores de dosis efectivas cercanas a 1 mSv, podría considerarse que existe una situación de emergencia. No obstante, el valor de dosis de referencia para declarar la emergencia será establecido por la autoridad competente. De esta forma, podría no ser necesaria una etapa posterior de medida si la incertidumbre en

la determinación de la actividad es inferior a los valores requeridos por la autoridad. Como se ha mostrado en la Tabla 4.8, las incertidumbres en la medida de 10 minutos serían aproximadamente inferiores al 20 % para beta total e inferiores al 30 % para alfa total. También habría que valorar si el SQP(E) no se aleja mucho del correspondiente a PSA 90.

A continuación, una vez identificadas las muestras más activas se lleva a cabo la **Etapa de medida fija**. En esta etapa los parámetros seleccionados son los mismos que en la anterior, a excepción del tiempo de medida de la muestra que se fija en 60 minutos, y el PSA, que se selecciona en función de la extinción obtenida en la etapa anterior. De esta forma los protocolos se denominarán “90PSAH”, “85PSAH”, “80PSAH”, etc., para PSA de 90, 85, 80, etc., respectivamente.

La medida de 60 minutos, cuantifica valores de actividad β total superiores a 5,05 Bq/L y valores de actividad α total superiores a 1,05 Bq/L, según los LD de la Tabla 4.7. Estos valores equivalen a una dosis efectiva comprometida de 0,1 y 0,2 mSv, según la Tabla 4.9. En esta etapa las incertidumbres en la determinación mejoran considerablemente con respecto a la medida de 10 minutos para actividades β total superiores a 30 Bq/L y actividades α total por encima de 6 Bq/L, disminuyendo hasta el 8 % y el 15 %, respectivamente. En el caso de muestras de actividad intermedia (β total entre 5 y 30 Bq/L, y α total entre 1 y 6 Bq/L), la incertidumbre sería inferior al 30 % para la β total e inferior al 40 % para α total. La medida de la muestra de agua en condiciones de baja actividad (inferiores al LD) no sería útil para garantizar límites radiológicos de potabilidad del agua (0,1 Bq/L para α y 1 Bq/L para β), según el (Real Decreto 314/2016), pero éste no es el objetivo en una emergencia.

Finalmente, para aquellas muestras que presenten actividades β total menores a 5 Bq/L y α total inferiores a 1 Bq/L, o la incertidumbre de la actividad sea superior a la exigida por la autoridad competente, se lleva a cabo una **Etapa de medida variable**. El protocolo aplicado será igual al de la etapa anterior, pero modificando el tiempo de medida de la muestra según los requisitos de LD e incertidumbre. Éste se establecerá en función de la actividad aproximada de la muestra (según Tabla 4.7 y Tabla 4.8). De esta forma los protocolos se denominarán “90PSAL”, “85PSAL”, “80PSAL”, etc., para PSA de 90, 85, 80, etc., respectivamente. en función del SQP(E) medido en la etapa de cribado.

4.1.2.3 Esquema protocolo de actuación

Según las etapas comentadas en los apartados anteriores y establecidos los protocolos correspondientes, se medirán las muestras de acuerdo al siguiente procedimiento.

1. Colocar las muestras y los blancos en el equipo Quantulus 1220 y medir de acuerdo al protocolo “90SQPE”.

2. Identificar los valores de SQP(E) y las muestras más activas según su contaje en cpm.
 - a. Si supera o iguala el valor de 16 cpm para beta total y/o 3,5 cpm para alfa total (valores correspondientes al LD para 10 minutos, dosis en torno a 1 mSv), calcular la actividad e incertidumbre. Si la incertidumbre es igual o inferior a la exigida por la autoridad competente se ha de reportar la actividad. Si es superior se procede a medir la muestra de nuevo siguiendo el punto 3.
 - b. Si no se superan o igualan el valor de 16 cpm para beta total y 3,5 cpm para alfa total se procede a medir de nuevo siguiendo el punto 3.
3. Si los valores están en el intervalo 738 ± 5 , medir de acuerdo al protocolo “90PSAH”. Si algún valor de SQP(E) estuviera fuera de este rango, calcular el PSA óptimo según la recta PSA vs SQP(E) (Ecuación 4.4). Medir durante 60 minutos.
4. Finalizada la medida anotar el valor de las cuentas por minuto registradas en el espectro alfa y en el espectro beta según las ventanas de contaje. Proceder al cálculo de la actividad (Ecuación 4.8 y Ecuación 4.9) e incertidumbre (Ecuación 4.10 y Ecuación 4.11). Valorar de acuerdo a los resultados si para alguna muestra es conveniente medir más tiempo.
 - a. Si supera o iguala la actividad de 5 Bq/L para beta total y/o 1 Bq/L para alfa total (valores correspondientes al LD para 60 minutos, dosis en torno a 0,1 mSv), se calculará la actividad e incertidumbre. Si la incertidumbre es igual o inferior a la exigida por la autoridad competente se reportará la actividad. Si es superior se deberá proceder a medir la muestra de nuevo siguiendo el punto 5.
 - b. Si no supera o iguala la actividad de 5 Bq/L para beta total y/o 1 Bq/L para alfa total se procede a medir de nuevo siguiendo el punto 5.
5. Volver a medir las muestras que no cumplan con los criterios anteriores. Medir de acuerdo al protocolo “90PSAL” o el correspondiente según el SQP(E) de cada muestra fijando un tiempo de medida adecuado para cumplir con los límites de detección e incertidumbre exigidos por la autoridad competente.
6. Finalizada la medida anotar el valor de las cuentas por minuto registradas en el espectro alfa y en el espectro beta según las ventanas de contaje. Proceder al cálculo de la actividad (Ecuación 4.8 y Ecuación 4.9) e incertidumbre (Ecuación 4.10 y Ecuación 4.11).

La Figura 4.11 representa esquemáticamente los pasos a seguir y los tiempos necesarios para completar cada etapa:

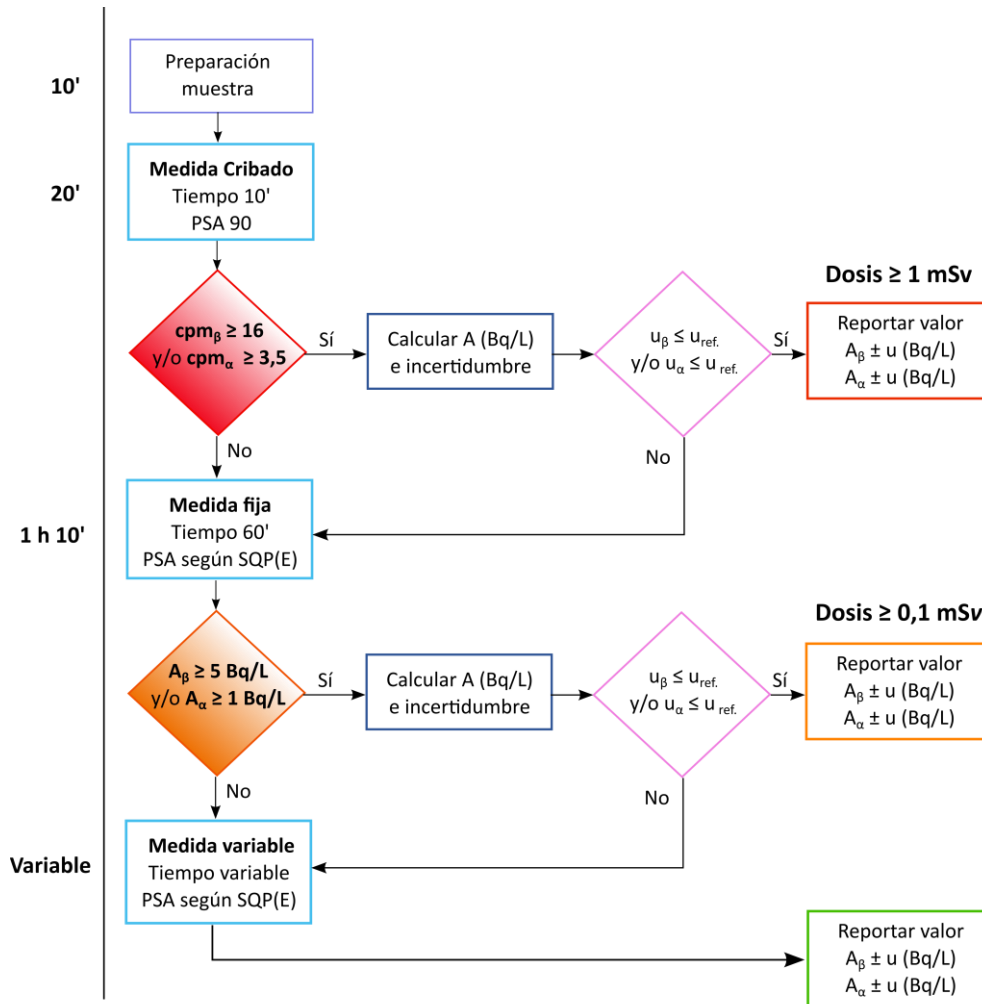


Figura 4.11. Esquema del procedimiento de medida y análisis de las muestras en caso de emergencia.

4.1.3 Resultados

En este apartado se presentan los resultados obtenidos al evaluar el procedimiento establecido. En primer lugar, se ha estudiado la influencia de la proporción de emisores alfa y beta, para después validar el procedimiento con muestras fortificadas en el laboratorio y muestras de intercomparación.

4.1.3.1 Influencia de la proporción de emisores alfa/beta

Con objeto de comprobar la influencia de la proporción de emisores beta y emisores alfa en la muestra, se han preparado diferentes muestras fortificadas con una mezcla de patrón de $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ y ^{241}Am en proporciones de 1:1, 1:10 y 10:1, cada una de ellas por triplicado. Se ha llevado a cabo la medida en Quantulus 1220 aplicando el procedimiento descrito previamente. El SQP(E) medio de las muestras es 736 por lo que se ha aplicado un PSA de 90 en la medida de 60 minutos. En la Tabla 4.10 se muestran las actividades de referencia añadidas, las actividades e incertidumbres calculadas aplicando la Ecuación 4.8, Ecuación 4.9, Ecuación 4.10 y Ecuación 4.11, y el valor del sesgo (diferencia porcentual respecto al valor de referencia).

Tabla 4.10. Actividad de referencia, actividad calculada y sesgos muestras fortificadas.

Prop. Sr:Am	ID	SQP(E)	Espectro	Referencia A (Bq) \pm u (k=2)	Calculada A (Bq) \pm u (k=2)	Sesgo
1:1	P1	738	BETA	37,27 \pm 0,36	37,97 \pm 0,41	1,87%
			ALFA	43,78 \pm 0,49	44,64 \pm 0,57	1,97%
	P2	736	BETA	37,27 \pm 0,36	37,95 \pm 0,41	1,81%
			ALFA	43,78 \pm 0,49	44,44 \pm 0,56	1,53%
	P3	738	BETA	37,27 \pm 0,36	38,11 \pm 0,41	2,26%
			ALFA	43,78 \pm 0,49	44,68 \pm 0,57	2,06%
1:10	P4	733	BETA	37,27 \pm 0,36	38,56 \pm 0,41	3,46%
			ALFA	439,04 \pm 4,62	444,52 \pm 5,30	1,25%
	P5	731	BETA	37,39 \pm 0,36	38,56 \pm 0,41	3,15%
			ALFA	438,09 \pm 4,61	443,72 \pm 5,29	1,28%
	P6	735	BETA	37,39 \pm 0,36	38,55 \pm 0,41	3,11%
			ALFA	438,18 \pm 4,61	443,68 \pm 5,29	1,25%
10:1	P7	740	BETA	374,66 \pm 2,78	379,84 \pm 3,54	1,38%
			ALFA	43,86 \pm 0,49	46,68 \pm 0,59	6,43%
	P8	740	BETA	374,14 \pm 2,78	378,27 \pm 3,53	1,10%
			ALFA	43,82 \pm 0,49	47,08 \pm 0,60	7,45%
	P9	737	BETA	374,37 \pm 2,78	378,38 \pm 3,53	1,07%
			ALFA	43,78 \pm 0,49	47,20 \pm 0,60	7,82%

De acuerdo a los resultados obtenidos, la cuantificación de las actividades alfa y beta en presencia de una mayor o menor actividad de unos u otros emisores no difiere del valor de referencia en más del 10 %, lo que supone un excelente resultado. El mayor sesgo se corresponde con la cuantificación de la actividad alfa total cuando hay un exceso de emisores beta.

4.1.3.2 Validación del procedimiento

Validar un método de ensayo supone el cumplimiento de aquellos requisitos técnicos que sean los adecuados para el uso del mismo. De acuerdo a documentos emitidos por organismos reconocidos (Eurachem, 2014) los requisitos mínimos que hay que conocer para validar un procedimiento de ensayo son: la repetibilidad, la exactitud, la incertidumbre y límite de detección. En la Tabla 4.11 se han establecido unos requisitos técnicos para el caso de la repetibilidad y exactitud. Sin embargo, debería ser la autoridad competente quien exija los requisitos de incertidumbre y límite de detección.

Tabla 4.11. Requisitos técnicos establecidos para la validación.

Característica	Requisitos	
	Actividad < 10·LD Bq/l	Actividad ≥ 10·LD Bq/l
Repetibilidad	RSD < 30 %	RSD < 25 %
Exactitud	Sesgo < 30 %	Sesgo < 25 %

Para la validación del procedimiento se han utilizado muestras fortificadas en el laboratorio para el control interno de los ensayos α/β total (muestras AF1 a AF3), muestras fortificadas con mayor actividad para la validación de este ensayo (AF4 y AF5) y muestras de ejercicios de intercomparación (I1 a I3). La I1 se corresponde con una muestra de agua de mar suministrada por el CSN (Agua 7, Intercomparación CSN/CIEMAT 2015). Las otras dos muestras restantes son aguas que contienen tanto compuestos orgánicos como inorgánicos (MAPEP-14-GrW31, MAPEP-16-GrW34) y que han sido preparadas y suministradas por el DOE de los Estados Unidos a través del programa MAPEP. En la Tabla 4.12 se presentan las actividades de referencia A_α y A_β y las incertidumbres expandidas ($k=2$), junto los radionucleidos con los que se han contaminado las muestras.

Tabla 4.12. Actividades de referencia α total y β total de muestras fortificadas y de intercomparación.

Referencia	Radionucleidos	A_β (Bq/L) \pm U	A_α (Bq/L) \pm U
AF1	$^{241}\text{Am} + ^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$	$0,727 \pm 0,015$	$0,511 \pm 0,031$
AF2	$^{241}\text{Am} + ^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y} + ^{40}\text{K}$	$16,98 \pm 0,43$	$0,511 \pm 0,031$
AF3	^{40}K	$16,25 \pm 0,43$	-
AF4	$^{241}\text{Am} + ^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$	$34,1 \pm 1,2$	$34,6 \pm 0,4$
AF5	$^{241}\text{Am} + ^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$	337 ± 10	$11,64 \pm 0,2$
I1	No fortificada	$14,9 \pm 1,8$	$0,15 \pm 0,02$
I2	$^{230}\text{Th} + ^{90}\text{Sr}$	6,5*	-
I3	$^{230}\text{Th} + ^{90}\text{Sr}$	2,15*	0,67

*No se tienen datos del valor de incertidumbre

Las muestras analizadas tienen valores de actividad beta que van desde 0,7 Bq/L, valor cercano al valor límite de potabilidad establecido en 1 Bq/L hasta un valor de 337 Bq/L, que se correspondería con un agua muy contaminada. Respecto a la actividad alfa total, una de las muestras tiene un valor cercano al límite de potabilidad (0,1 Bq/L) y el valor más alto es 34,6 Bq/L. Dos de las muestras no tienen actividad alfa total, la AF3 está preparada sólo con ^{40}K y la muestra de intercomparación I2, sólo con actividad beta. Aunque este procedimiento de ensayo se ha elaborado para la medida de muestras en situaciones de emergencia, y a la vista de las actividades ensayadas, también se va a estudiar su potencial para ser utilizado en situaciones más rutinarias.

Se prepararon 3 alícuotas de cada muestra de acuerdo al procedimiento descrito previamente. La medida de las muestras se ha realizado de acuerdo al procedimiento definido en el *Apartado 4.1.2*, con objeto de validar también la operativa del mismo.

En primer lugar, todas las muestras se midieron con el protocolo de cribado “90SQPE”. En la Tabla 4.13 se muestran los valores de las cpm α total y β total brutas medidas para cada una de las muestras analizadas, así como los valores del parámetro de extinción SQP(E).

Si se comparan estos valores con el diagrama de flujo de la Figura 4.11 se observa que:

- Sólo dos de las muestras (AF4 y AF5) tienen valores superiores a 16 cpm de beta y 3,5 cpm de alfa, constituyendo por tanto muestras que implicarían valores de dosis en torno a 1 mSv.
- Cuatro muestras tienen valores de cpm del orden del blanco, 2,63 cpm para beta total y 0,14 cpm para alfa total: AF1 para el contaje beta total y AF3, I2 e I3, para el contaje alfa total.
- Las muestras restantes tienen valores de cuentas brutas beta que oscilan entre 4 y 10 cpm, mientras que el contaje alfa se agrupa en torno a 0,5 cpm (3 veces el fondo) y 7 cpm.
- Respecto al valor del SQP(E) la mayoría de las muestras presentan valores dentro del intervalo 733-742, para los que el valor del PSA de medida (PSA=90) es el óptimo. Sólo las muestras de intercomparación I2, I3, tienen valores de SQP(E) de 709.

De acuerdo al procedimiento de medida con la etapa de cribado se podría cuantificar las actividades de las muestras AF4 y AF5. Sin embargo, y como una de ellas estaría muy cerca del LD beta para esta medida (30 Bq/L), se vuelven a medir junto al resto de las muestras con el protocolo de medida fija de 60 minutos para calcular su actividad e incertidumbre.

A continuación, se lleva a cabo la medida con el protocolo de la etapa de medida fija “90PSAH”. En la Tabla 4.13 se muestran la actividad beta total y alfa total calculadas para cada una de las 3 réplicas analizadas, empleando la Ecuación 4.8, Ecuación 4.9, Ecuación 4.10 y Ecuación 4.11. En estas condiciones de medida, y de acuerdo a la Tabla

4.7, el valor para el límite de detección del ensayo beta es de 5 Bq/L y el de alfa total de 1 Bq/L. Así, las actividades beta total de todas las muestras se podrían cuantificar, excepto para AF1 y para I3. En el caso de la actividad alfa total, sólo se cuantificarían las muestras AF4 y AF5, ya que el resto tiene actividades por debajo de 1 Bq/L.

Tabla 4.13. Resultados obtenidos para muestras fortificadas y de intercomparación tras la medida con la Etapa de cribado (“90SQPE”: 10 minutos, PSA 90), tras la Etapa de Medida Fija (“90PSAH”:60 minutos, PSA 90) y tras la Etapa de Medida Variable (“90PSAL”: 500 minutos, PSA 90; y “75PSAL”: 500 minutos, PSA 75).

Ref.	SQP(E)	Etapa Cribado		Etapa Medida Fija		PSA	Etapa Medida Variable	
		β total cpm \pm u	α total cpm \pm u	β total A \pm u (Bq/L)	α total A \pm u (Bq/L)		β total A \pm u (Bq/L)	α total A \pm u (Bq/L)
AF1-1	735	3,12 \pm 0,56	0,41 \pm 0,20	< LD	< LD	90	1,1 \pm 0,6	0,49 \pm 0,13
AF1-2	734	3,15 \pm 0,56	0,41 \pm 0,20	< LD	< LD	90	1,1 \pm 0,6	0,47 \pm 0,13
AF1-3	735	3,08 \pm 0,56	0,40 \pm 0,20	< LD	< LD	90	1,0 \pm 0,6	0,46 \pm 0,13
AF2-1	735	10,6 \pm 1,0	0,46 \pm 0,22	18,5 \pm 2,0	< LD	90	18,5 \pm 0,8	0,58 \pm 0,16
AF2-2	734	10,5 \pm 1,0	0,47 \pm 0,22	18,3 \pm 2,0	< LD	90	18,3 \pm 0,8	0,60 \pm 0,17
AF2-3	735	10,7 \pm 1,0	0,38 \pm 0,20	18,7 \pm 2,0	< LD	90	18,7 \pm 0,8	0,43 \pm 0,15
AF3-1	734	10,4 \pm 1,0	0,19 \pm 0,14	17,8 \pm 2,0	< LD	-	-	-
AF3-2	734	10,4 \pm 1,0	0,16 \pm 0,13	17,7 \pm 2,0	< LD	-	-	-
AF3-3	734	10,1 \pm 1,0	0,18 \pm 0,20	17,1 \pm 1,9	< LD	-	-	-
AF4-1	734	18,5 \pm 1,4	17,7 \pm 1,3	36,7 \pm 2,6	31,4 \pm 2,0	-	-	-
AF4-2	732	17,7 \pm 1,3	18,4 \pm 1,4	35,0 \pm 2,6	32,7 \pm 2,0	-	-	-
AF4-3	732	17,7 \pm 1,3	18,1 \pm 1,4	34,9 \pm 2,6	32,3 \pm 2,0	-	-	-
AF5-1	734	154,7 \pm 3,9	7,0 \pm 0,8	352 \pm 8,5	12,2 \pm 1,2	-	-	-
AF5-2	732	152,6 \pm 3,9	6,8 \pm 0,8	348 \pm 8,5	12,2 \pm 1,2	-	-	-
AF5-3	733	154,3 \pm 3,9	6,9 \pm 0,8	352 \pm 8,5	12,0 \pm 1,2	-	-	-
I1-1	729	9,0 \pm 1,0	0,24 \pm 0,15	14,1 \pm 1,8	< LD	-	-	-
I1-2	732	9,0 \pm 1,0	0,27 \pm 0,16	14,2 \pm 1,7	< LD	-	-	-
I1-3	733	8,8 \pm 0,9	0,30 \pm 0,17	13,9 \pm 1,8	< LD	-	-	-
I2-1	703	5,5 \pm 0,7	0,23 \pm 0,15	6,9 \pm 1,5	< LD	75	7,0 \pm 0,7	< LD
I2-2	708	6,5 \pm 0,8	0,18 \pm 0,14	9,4 \pm 1,6	< LD	75	7,1 \pm 0,7	< LD
I2-3	707	6,0 \pm 0,8	0,13 \pm 0,12	8,2 \pm 1,6	< LD	75	6,6 \pm 0,7	< LD
I3-1	702	3,7 \pm 0,6	0,14 \pm 0,12	< LD	< LD	75	2,3 \pm 0,6	0,48 \pm 0,14
I3-2	703	3,6 \pm 0,6	0,13 \pm 0,12	< LD	< LD	75	2,5 \pm 0,6	0,35 \pm 0,13
I3-3	703	4,0 \pm 0,6	0,18 \pm 0,14	< LD	< LD	75	2,5 \pm 0,7	0,44 \pm 0,14

Por otro lado, como ya se puso de manifiesto en la etapa de cribado las muestras I2 e I3 son las más extinguidas. Así, y de acuerdo al procedimiento, se debería calcular el PSA de medida óptimo de acuerdo a la Ecuación 4.4. Al realizar el cálculo se obtendría un PSA óptimo de 75, y se volvería a realizar la medida para obtener un valor de actividad corregido que se acerque más al valor real. Sin embargo, como ambas muestras tienen valores cercanos al LD, no se vuelve a realizar la etapa de medida fija, sino que con el PSA óptimo calculado se procede a la etapa de medida variable.

Por tanto, y en último lugar, se miden las muestras I2 e I3 con un PSA de 75 y un tiempo de 500 minutos para poder cuantificar mejor su actividad, siendo el LD del ensayo beta de 0,61 Bq/L y para el alfa de 0,13 Bq/L (según Tabla 4.7). También, con objeto de disponer de más información sobre todo en la determinación alfa total, se miden el mismo tiempo las muestras AF1 y AF2 con un PSA de 90. Los resultados se muestran en la Tabla 4.13.

Como puede observarse, en estas condiciones ya se pueden cuantificar todas las actividades de las muestras consideradas para validar el ensayo, excepto la correspondiente a la actividad alfa de la muestra I1 con un valor muy cercano al LD. Con respecto a las muestras medidas con PSA 90 y PSA 75 (I2, I3), se observa que la medida con el PSA óptimo (75) da mejores resultados, tanto para la incertidumbre como para el valor de la actividad, pasando de un valor medio de 8,2 a 6,9, notablemente mejor si se compara con la actividad de referencia de 6,5 Bq/L.

A continuación, una vez realizadas las medidas se evalúan la repetibilidad y la exactitud del método. El estudio de la precisión de un método de ensayo, es decir de su reproducibilidad, se puede realizar a partir de la determinación de la desviación estándar (SD) y del porcentaje de desviación estándar relativa (RSD), correspondiente a la ejecución del ensayo en este caso por un mismo analista en un mínimo número de réplicas de una misma muestra. Además, se ha evaluado la exactitud a partir del sesgo medio o diferencia entre la actividad calculada y la de referencia. En la Tabla 4.14 se muestran los resultados obtenidos para las muestras estudiadas.

De acuerdo a los resultados obtenidos, el método para la cuantificación beta total por medida directa y centelleo líquido tiene un RSD inferior al 10 % para un rango de actividades beta total que va de 1 a 350 Bq/L. Respecto a la determinación alfa total, se observa que, para valores en el entorno de 0,5 Bq/L, una de las muestras tiene una dispersión muy pequeña (AF1), mientras que las otras dos presentan una dispersión mayor, característica de las medidas que se encuentran entre 1 y 10 veces el LD (0,13-1,3 Bq/L). Para actividades mayores, este valor es inferior al 5 %. En cualquier caso, se cumplen los requisitos de repetibilidad establecidos estando todos por debajo del 30 %. Además, cuando los valores de actividad, tanto β total como α total, no se encuentran en valores cercanos al LD, los sesgos son inferiores al 10 %. Sin embargo, para las muestras AF1 e I3 con valores de actividad cercanos al LD, el sesgo supera el 30 % para la determinación β total en la muestra AF1 y para la determinación α total en la muestra I3, por lo que estarían fuera del alcance de este procedimiento.

Tabla 4.14. Actividad promedio, desviación estándar, desviación estándar relativa y sesgo calculadas para beta total y alfa total en muestras fortificadas y de intercomparación.

Ref.	Beta Total				Alfa total			
	A _β (Bq/L)	SD (Bq/L)	RSD (%)	Sesgo A _β (%)	A _α (Bq/L)	SD (Bq/L)	RSD (%)	Sesgo A _α (%)
AF1	1,08	0,07	6,5	48,56	0,474	0,012	2,5	-7,24
AF2	18,48	0,17	0,9	8,83	0,54	0,09	16,7	5,68
AF3	17,5	0,4	2,3	7,69	-	-	-	-
AF4	35,5	1,0	2,8	4,11	0,7	2,2	0,7	-7,23
AF5	350,6	2,3	0,7	4,04	0,15	1,2	0,15	3,35
I1	14,08	0,18	1,3	-5,50	-	-	-	-
I2	6,9	0,3	4,3	6,15	-	-	-	-
I3	2,36	0,14	5,9	9,77	0,42	0,07	16,7	-37,31

4.2 Determinación de los índices α total y β total en aerosoles

En este apartado se presenta un procedimiento rápido desarrollado para la medida de la actividad alfa total y beta total en aerosoles. En este caso, tan sólo se medirán aquellos radionucleidos que puedan adherirse a los aerosoles del aire, por tanto, quedan excluidos isótopos como el ^3H y los radioyodos.

4.2.1 Selección del equipo de medida

Para llevar a cabo la medida rápida de la actividad alfa total y beta total en aerosoles se ha seleccionado el **contador proporcional de flujo continuo de gas (GFPC)** porque permite la medida directa del filtro de aire sin tener que llevar a cabo ningún tratamiento previo de la muestra.

Para el trabajo se ha empleado un equipo de bajo fondo LB770-2 de *Berthold* que puede realizar las medidas simultáneas de los emisores α y los emisores β en los distintos tipos de muestras ambientales depositadas en planchetas de acero inoxidable de 50 mm de diámetro. El equipo cuenta con diez detectores o cámaras proporcionales en los que se aplica una diferencia de potencial y por los que pasa un flujo continuo de gas PR (10 % metano, 90 % argón). De esta forma, las desintegraciones producirán pulsos que serán contabilizados y recogidos en un ordenador en función de su forma en cuentas por minuto alfa o beta, permitiendo la medida simultánea de hasta diez muestras. Además, cuenta con un blindaje de plomo y un contador de guarda que envuelve al detector y actúa en anticoincidencia con éste para reducir la radiación ambiental y el ruido electrónico del equipo.

Para la medida de α total y β total, el equipo ha sido calibrado con filtros de celulosa (42 mm de diámetro efectivo, 0,8 μm de tamaño de poro) y de fibra de vidrio (42 mm de diámetro efectivo, $\sim 1,0$ μm de tamaño de poro) marcados con ^{241}Am y $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ preparados en la misma geometría que las muestras ambientales. Se han escogido dichos radionucleidos por ser los que tienen mayores factores de dosis, y como se ha comentado en el Capítulo 2, se emplean comúnmente como isótopos de referencia en las guías de emergencias. Las eficiencias medias obtenidas se sitúan entre el 26 % y 28 % para alfa, y entre 40 % y 44 % para beta.

Para el cálculo de la actividad y la incertidumbre alfa total y beta total se emplean las ecuaciones mostradas en el Apartado 4.1, es decir la Ecuación 4.8 y Ecuación 4.10, y la Ecuación 4.9 y Ecuación 4.11, respectivamente. Sin embargo, en este caso la cantidad de muestra suele expresarse en m^3 de aire recolectado, obteniéndose por tanto la actividad en Bq/m^3 . El fondo de cada detector se determina una vez a la semana con un filtro limpio medido durante 1000 minutos, obteniendo fondos medios de 0,04 cpm para alfa total y 0,74 cpm para beta total. Por otro lado, los límites de detección se calculan a partir de la Ecuación 4.12 y la Ecuación 4.13, y van a depender fundamentalmente del volumen de muestra tomado.

4.2.2 Protocolo de actuación

El protocolo de actuación para la detección de una emergencia radiológica en el aire se ha establecido teniendo en cuenta los límites que proponen organizaciones internacionales como la US EPA. En sus guías indican las dosis máximas y los valores de actividad en aire a partir de los cuales se debería considerar una situación de emergencia (EPA, 2009a). Utilizando los valores de dosis propuestos, los coeficientes de inhalación máximos para adultos recogidos en el (Real Decreto 783/2001) para ^{241}Am (Alfa) y ^{90}Sr (beta), y las eficiencias y fondos del equipo, se han calculado las actividades máximas y las cpm/m^3 brutas que debería tener la muestra en caso de emergencia. Los resultados se muestran en la Tabla 4.15.

Tabla 4.15. Actividades y cpm brutas alfa y beta en aire según el nivel de dosis.

ALFA				
Dosis (mSv)	1	5	10	20
A_α (Bq/m ³)	0,0013	0,0065	0,0129	0,0258
cpm/m ³ brutas	0,06	0,14	0,25	0,46
BETA				
Dosis (mSv)	1	5	10	20
A_β (Bq/m ³)	0,77	3,87	7,75	15,50
cpm/m ³ brutas	20,3	98,4	196,0	391,2

Una vez seleccionado el equipo de medida y los límites de actividad, se van a indicar los pasos a seguir para determinar la actividad α total y β total en aerosoles en caso de emergencia radiológica. Para ello, se van a tener en cuenta dos situaciones o supuestos:

1. **Situación 1:** Declarada la situación de emergencia radiológica. Se lleva a cabo una medida de *screening* para determinar la actividad α total y β total del aire. En ese caso se realiza la toma de muestra in-situ (en el lugar del accidente) y es de corta duración (1 hora).
2. **Situación 2:** Vigilancia rutinaria. Se lleva a cabo la medida normal para determinar la actividad α total y β total semanal del aire dentro del REM. En este caso la toma de muestra se realiza en la estación meteorológica de la Universitat Politècnica de València y es de larga duración (1 semana).

Para cada una de las situaciones se van a indicar las condiciones de preparación y medida de la muestra, se van a mostrar los estudios de evaluación del fondo radiológico realizados, y finalmente se presentan los criterios para valorar situaciones normales y de emergencia para cada uno de los supuestos contemplados.

4.2.2.1 Situación 1: Accidente declarado

En caso de accidente declarado, se propone llevar a cabo la toma de muestra en el lugar de la emergencia, empleando un captador atmosférico de bajo flujo con un filtro de celulosa durante 1 hora a un flujo de 50 L/min. De esta forma, el volumen recogido es de aproximadamente 3 m³. A continuación, el filtro se transporta al laboratorio y se mide de forma directa en el contador durante 1 hora (fraccionada en 3 x 20 minutos). En este caso, y a diferencia de las muestras ambientales rutinarias, la medida se realiza directamente tras la toma de la muestra o unas horas después, en función de la distancia entre el lugar de la emergencia y el laboratorio. Se ha contemplado un tiempo de tránsito entre 30 minutos y 3 horas, que sería el tiempo que se tardaría desde los puntos más alejados de la CV hasta la Universitat Politècnica de València. Sin embargo, la medida directa tiene el inconveniente de introducir también en el contaje la contribución de los hijos de vida corta del ²²²Rn, como son los emisores alfa ²¹⁸Po y ²¹⁴Po, y los emisores beta ²¹⁴Pb y ²¹⁴Bi, que no aparecen en la medida rutinaria de los filtros que se lleva a cabo en los laboratorios 4-5 días después de la toma de la muestra. Por tanto, esta contribución se ha de tener en cuenta a la hora de valorar la emergencia.

Para las condiciones de toma de muestra (1 hora de toma y V = 3 m³) y las condiciones de medida establecidas (1 hora de medida) los límites de detección alcanzados son de 0,0110 Bq/m³ y 0,0285 Bq/m³, para α total y β total respectivamente. De esta forma, según la Tabla 4.15 podrían detectarse emergencias con dosis inferiores a 1 mSv, en caso de emergencia debido a emisores beta. Sin embargo, en estas condiciones tan solo podrían detectarse dosis superiores a 5 - 10 mSv en caso de emergencias alfa.

Para la realización del estudio de la contribución de radón en el contaje alfa y beta, se tomaron 10 muestras de aerosoles en filtros de celulosa en días y horas diferentes dentro de la Universitat Politècnica de València. Dichos filtros se midieron teniendo en cuenta diferentes tiempos de tránsito, desde 30 minutos a 5 horas aproximadamente desde la toma de muestra hasta la medida. Como se observa en la Figura 4.12, la contribución al contaje es muy dependiente de dicho tránsito debido a la rápida desintegración de los hijos de vida corta del radón.

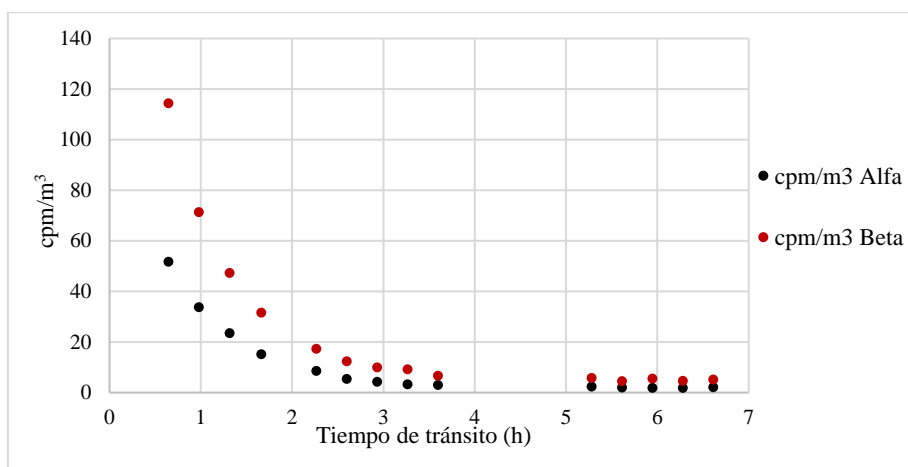


Figura 4.12. Ejemplo de evolución del contaje alfa y beta (cpm/m³) del aire con el tiempo.

En la Tabla 4.16 se muestran los resultados obtenidos para los contajes alfa y beta (en cpm/m³) y la relación α/β . Se ha calculado el valor medio (junto con la SD), la RSD y el rango de valores obtenidos. Como se puede observar, los contajes alfa y beta son muy elevados, y podrían confundirse con una emergencia (Tabla 4.15). En concreto, en el caso del contaje beta las medidas son del orden de la emergencia, mientras que el contaje alfa es muy superior. Por otro lado, la desviación en los contajes para cada tránsito es grande (entre el 17 % y el 44 %), por lo que se cometería un error elevado si se sustrajera directamente su contribución media en la medida de emergencia. Sin embargo, la relación α/β se considera un mejor evaluador para distinguir una emergencia radiológica frente a la presencia normal de radón, ya que la desviación entre los valores es más pequeña, entre 4 % y 12 % en función del tiempo de tránsito.

De forma adicional, debido a la bajada brusca de la actividad de los hijos de vida corta del radón, se han empleado los contajes de las medidas fraccionadas (3 x 20 minutos) para evaluar la emergencia. Para ello se ha representado el logaritmo neperiano de los contajes alfa y beta (cpm/m³) y se ha calculado la pendiente de la recta formada por los tres puntos. Como se observa en la Tabla 4.16, las pendientes van cambiando con el tiempo de tránsito, y su dispersión también se incrementa cuando más alejada esté la medida de la toma de la muestra. Sin embargo, en el caso de que la medida se realice

entre las tres primeras horas de tránsito, también se pueden emplear dichas pendientes para averiguar si el origen del contejo es natural o es una emergencia.

Tabla 4.16. Resultados del estudio de la contribución de la cadena del Radón en la medida directa de filtros de aerosoles.

Tránsito	Parámetros	ALFA cpm/m ³	BETA cpm/m ³	Relación ALFA/BETA	ALFA Pendiente Ln(cpm/m ³)	BETA Pendiente Ln(cpm/m ³)
30 min - 50 min	Media	31,76 (±10,27)	65,38 (±21,14)	0,492 (±0,017)	-1,150 (±0,038)	-1,253 (±0,077)
	RSD	32,3%	32,3%	3,5%	3,3%	6,1%
	Rango	[22,25 ; 56,17]	[45,54 ; 113,88]	[0,471 ; 0,527]	[-1,220 ; -1,098]	[-1,395 ; -1,161]
1 h 20 min - 1 h 50 min	Media	9,05 (±1,56)	18,37 (±3,09)	0,492 (±0,026)	-1,128 (±0,092)	-1,109 (±0,143)
	RSD	17,3%	16,8%	5,3%	8,1%	12,9%
	Rango	[6,86 ; 11,47]	[14,10 ; 22,39]	[0,451 ; 0,529]	[-1,334 ; -1,024]	[-1,276 ; -0,812]
2 h 20 min - 3 h	Media	3,64 (±1,30)	7,76 (±2,71)	0,469 (±0,045)	-0,872 (±0,263)	-0,684 (±0,352)
	RSD	35,7%	34,9%	9,6%	30,1%	51,5%
	Rango	[2,27 ; 6,49]	[4,57 ; 13,07]	[0,379 ; 0,526]	[-1,167 ; -0,443]	[-1,218 ; -0,041]
3h 35 min - 4 h	Media	1,53 (±0,42)	3,56 (±0,90)	0,432 (±0,051)	-0,290 (±0,373)	-0,310 (±0,197)
	RSD	27,7%	25,2%	11,8%	-128,4%	-63,6%
	Rango	[1,08 ; 1,98]	[2,33 ; 4,56]	[0,369 ; 0,492]	[-0,630 ; 0,249]	[-0,549 ; -0,067]
4 h 10 min - 5 h 20 min	Media	1,12 (±0,49)	2,94 (±1,23)	0,381 (±0,040)	-0,362 (±0,432)	-0,171 (±0,094)
	RSD	43,5%	41,8%	10,4%	-119,3%	-55,2%
	Rango	[0,64 ; 1,95]	[1,67 ; 5,14]	[0,330 ; 0,441]	[-0,929 ; 0,046]	[-0,330 ; -0,074]

Para establecer las condiciones del protocolo de actuación, se han simulado tres situaciones de emergencia donde se ha producido una liberación de emisores α y/o β correspondientes a una dosis de 20, 5 y 1 mSv. Para ello se ha empleado el contejo debido al radón obtenido para un filtro en condiciones normales y se ha sumado una contribución alfa y/o beta constante equivalente a las dosis anteriores. En la Tabla 4.17 se muestran los resultados obtenidos para el contejo alfa y beta (cpm/m³), la relación α/β y las pendientes de los contejos para los tres ciclos de 20 min.

El sombreado en rojo muestra aquellos casos en los que los valores de la relación α/β y de la pendiente se alejan considerablemente de los resultados del estudio de contribución de radón de la Tabla 4.16, que son todos aquellos en los que existe una emergencia debido a emisores beta. En esos casos, se ha calculado la actividad beta total según la Ecuación 4.9, pero restando el contejo medio de radón para cada tiempo de tránsito. Los sesgos obtenidos son de -11 %, -6 % y -5 %, para 20 mSv de menor a mayor tiempo de tránsito (0,5 h, 1,5 h y 2,5 h); -30 %, -10 % y -7 %, para 5 mSv; y -131 %, -32 % y -15 %, para 1 mSv; respecto a la actividad real de la emergencia beta. Por tanto, cuanto

mayor tiempo transcurra desde la toma de la muestra a la medida, el cálculo de la actividad será más correcto.

Tabla 4.17. Resultados de alfa y beta en aire para diferentes escenarios de emergencia (Situación 1).

Emergencia	Tránsito	ALFA cpm/m ³	BETA cpm/m ³	Relación ALFA/BETA	ALFA Pendiente Ln(cpm/m ³)	BETA Pendiente Ln(cpm/m ³)
$\alpha > 20$ mSv	30 min	18,65	38,69	0,486	-1,153	-1,227
	1 h 30 min	6,04	11,94	0,506	-1,140	-1,104
	2 h 30 min	2,56	4,82	0,529	-0,687	-0,524
$\beta > 20$ mSv	30 min	18,19	429,94	0,042	-1,184	-0,109
	1 h 30 min	5,59	403,18	0,014	-1,241	-0,033
	2 h 30 min	2,10	396,06	0,005	-0,842	-0,006
$\alpha > 20$ mSv $\beta > 20$ mSv	30 min	18,65	429,94	0,043	-1,153	-0,109
	1 h 30 min	6,04	403,18	0,015	-1,140	-0,033
	2 h 30 min	2,56	396,06	0,006	-0,687	-0,006
$\alpha > 5$ mSv	30 min	18,33	38,69	0,477	-1,174	-1,227
	1 h 30 min	5,73	11,94	0,477	-1,207	-1,104
	2 h 30 min	2,24	4,82	0,462	-0,786	-0,524
$\beta > 5$ mSv	30 min	18,19	137,06	0,130	-1,184	-0,339
	1 h 30 min	5,59	110,30	0,050	-1,241	-0,119
	2 h 30 min	2,10	103,18	0,020	-0,842	-0,024
$\alpha > 5$ mSv $\beta > 5$ mSv	30 min	18,33	137,06	0,131	-1,174	-0,339
	1 h 30 min	5,73	110,30	0,051	-1,207	-0,119
	2 h 30 min	2,24	103,18	0,022	-0,786	-0,024
$\alpha > 1$ mSv	30 min	18,25	38,69	0,474	-1,180	-1,227
	1 h 30 min	5,65	11,94	0,470	-1,227	-1,104
	2 h 30 min	2,16	4,82	0,444	-0,817	-0,524
$\beta > 1$ mSv	30 min	18,19	58,96	0,302	-1,184	-0,792
	1 h 30 min	5,59	32,20	0,169	-1,241	-0,406
	2 h 30 min	2,10	25,08	0,083	-0,842	-0,098
$\alpha > 1$ mSv $\beta > 1$ mSv	30 min	18,25	58,96	0,303	-1,180	-0,792
	1 h 30 min	5,65	32,20	0,171	-1,227	-0,406
	2 h 30 min	2,16	25,08	0,086	-0,817	-0,098

Sin embargo, en el caso de las emergencias producidas por emisores alfa, la contribución de los hijos de vida corta de radón es muy elevada aún pasadas 3 horas de tránsito, y no permiten que se detecte la emergencia. Por tanto, se llevaría a cabo un estudio adicional

para identificar los posibles emisores α y/o β responsables de la emergencia; y proceder a la separación de radionucleidos específicos.

De esta forma, el **protocolo de actuación en situación de emergencia declarada** sería el mostrado a continuación, siendo el tiempo total para evaluar la emergencia de 1,5 horas.

1. Recibir la muestra de aerosoles tomada con un sistema de captación de bajo flujo con filtro de celulosa a 50 L/min durante 1 hora ($V = 3 \text{ m}^3$).
2. Medir directamente el filtro sobre una plancheta de acero inoxidable en el equipo GFPC (LB770-2 de *Berthold*) durante un tiempo de 60 minutos (3 x 20 min.). Anotar el tiempo de tránsito.
3. Calcular el contejo alfa y beta (cpm/m^3), la relación α/β y la pendiente de la recta formada por el $\ln(\text{cpm}/\text{m}^3)$ de alfa y de beta para los 3 ciclos de 20 minutos que componen la medida de 1 hora.
 - a. Si el contejo alfa y/o beta es superior al rango de valores de la Tabla 4.16 para el tránsito correspondiente, y además, la relación α/β y la pendiente son diferentes a las de la tabla, el contejo del filtro no se debe a la contribución del R_n sino que existe algún emisor α/β adicional.
 - b. Si el contejo está dentro del rango o es inferior al de la Tabla 4.16, y la relación α/β y la pendiente se encuentran dentro del rango, se debe llevar a cabo un estudio adicional para determinar si existe contaminación por emisores alfa.*
4. Calcular la actividad alfa y beta y sus incertidumbres (Bq/m^3) según la Ecuación 4.8, Ecuación 4.9, Ecuación 4.10 y Ecuación 4.11. Se toma como fondo el contejo medio debido al radón para cada tiempo de tránsito. Cuanto mayor sea el tiempo de tránsito, el cálculo de la actividad tendrá menor error.
 - a. Si la actividad es superior a los límites mostrados en la Tabla 4.15, se comunica a la autoridad competente para tomar las medidas de protección adecuadas.
 - b. Si la actividad es inferior, no existe contaminación.*

* La contribución de los hijos de vida corta del radón al contejo alfa es muy elevada, por lo que no podrá detectarse una variación en la relación α/β ni la pendiente debido a una emergencia con emisores alfa. En ese caso, se proponen dos opciones: la medida del filtro 24 horas después de la toma de la muestra para conseguir la disminución del contejo alfa hasta los 0,5-1 cpm/m^3 ; o la disolución del filtro empleando un horno microondas según el protocolo que se presenta en el Capítulo 5 (Apartado 5.2), y realizar una medida posterior por centelleo líquido para identificar posibles emisores alfa y/o beta; y proceder a la separación de radionucleidos específicos. La medida previa por espectrometría gamma también es fundamental para la identificación de la contaminación.

4.2.2.2 Situación 2: Vigilancia rutinaria

Como se ha comentado, el LRA-UPV lleva a cabo la vigilancia radiológica ambiental del aire dentro del REM del CSN. De esta forma, van a emplearse las medidas rutinarias de α total y β total en aerosoles que lleva a cabo el laboratorio para evaluar si se existe o no una emergencia o un incidente no declarado, y de origen desconocido. Para ello, se lleva a cabo la toma de muestra semanal de los aerosoles del aire de la Universitat Politècnica de València (15 m sobre el nivel del mar y a 2 km de la costa; 39°28'50" N, 0°21'59" W). Las muestras de aerosoles se toman con los captadores Eberlyne G21DX y Saic AVS28A localizados a 1 m sobre el nivel del suelo, empleando filtros de celulosa (42 mm de diámetro efectivo, 0,8 μm de tamaño de poro). El flujo es aproximadamente de 30 L/min, por lo que el volumen total de aire captado semanalmente es de aproximadamente 300 a 400 m^3 . Los filtros se miden durante 1000 minutos tras 5 días de la toma para asegurar la desintegración de los hijos de vida corta del ^{222}Rn , siendo los límites de detección medios de $0,043 \cdot 10^{-4} \text{ Bq/m}^3$ y $0,120 \cdot 10^{-4} \text{ Bq/m}^3$ para la A_α y A_β , respectivamente.

Para conocer el fondo radiológico ambiental en el punto de muestreo y poder establecer cuándo se ha producido una emergencia, se ha estudiado la evolución semanal de la actividad alfa total y beta total en aerosoles de la UPV entre los años 2009 y 2015. La evolución de las actividades alfa total y beta total se muestra en la Figura 4.13.

En general, la evolución de A_α y A_β es similar con los años y parece que existe una variabilidad cíclica que se repite anualmente. Se aplicó un test Kolmogorov-Smirnov para decidir qué distribución teórica se ajustaba mejor a los datos. El test confirma que ambos, A_α y A_β , se ajustan a una distribución log-normal con p-valores 0,1 y 0,46, respectivamente; por lo que la media geométrica (MG) se ha usado como parámetro descriptivo. El análisis descriptivo completo se muestra en la Tabla 4.18.

Tabla 4.18. Análisis descriptivo de la actividad α total y β total en aerosoles de la UPV (2009-2015).

	$A_\alpha (\text{Bq m}^{-3} \cdot 10^{-4})$	$A_\beta (\text{Bq m}^{-3} \cdot 10^{-4})$	A_α/A_β
Datos	361	361	361
Media aritmética	0,608	6,48	0,097
Desviación estándar	0,342	3,25	0,034
Media geométrica	0,530	5,77	0,092
Desviación estándar geométrica	0,183	1,64	1,400
Máximo	2,971	24,05	0,334
Mínimo	0,071	1,26	0,040

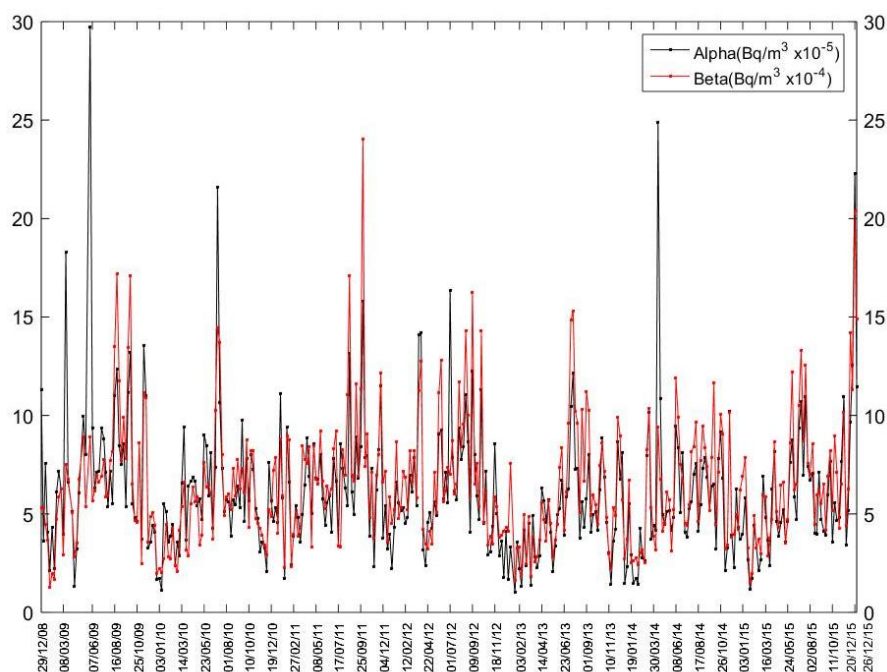


Figura 4.13. Evolución temporal de la actividad alfa total y beta total entre 2009-2015.

Asumiendo una distribución log-normal, la MG para A_α es $0,53 \cdot 10^{-4} \text{ Bq/m}^3$, oscilando en un rango de $0,071 \cdot 10^{-4}$ a $2,97 \cdot 10^{-4} \text{ Bq/m}^3$; y la MG para A_β es $5,77 \cdot 10^{-4} \text{ Bq/m}^3$, con un rango de $1,26 \cdot 10^{-4}$ a $24,0 \cdot 10^{-4} \text{ Bq/m}^3$. Resultados similares han sido presentados por otros autores como (Dueñas, Fernández, Carretero, Liger, & Cañete, 2004), (Dueñas, Fernandez, Carretero, Liger, & Cañete, 2001), (Dueñas, Fernández, Liger, & Carretero, 1999), (García-Talavera, Quintana, García-Díez, & Fernández, 2001), (Hernández, Hernández-Armas, Catalán, Fernández-Aldecoa, & Karlsson, 2005) y (Piñero-García, Ferro-García, Chham, Cobos-Díaz, & González-Rodelas, 2015).

También se ha calculado la relación A_α/A_β , siendo su media aritmética cercana a 0,1, que es la normal para los hijos de vida larga del ^{222}Rn , $^{210}\text{Po}/^{210}\text{Pb}$ (UNSCEAR, 2000), principales responsables de la actividad α total y β total en condiciones ambientales normales. Por tanto, se considera que el origen de α total y β total es natural. Resultados similares se han obtenido en la ciudad de Málaga con una relación de 0,1 (Dueñas, Fernández, Carretero, Liger, & Cañete, 2004). Sin embargo, lugares como Salamanca (García-Talavera, Quintana, García-Díez, & Fernández, 2001) y las Islas Canarias (Hernández, Hernández-Armas, Catalán, Fernández-Aldecoa, & Karlsson, 2005) obtuvieron relaciones A_α/A_β superiores, con 0,14 y 0,2, respectivamente.

Después de aplicar la transformación logarítmica en la A_α y A_β para asumir normalidad, en la Figura 4.14 se ha representado un gráfico Box-Whisker de cada uno de los años.

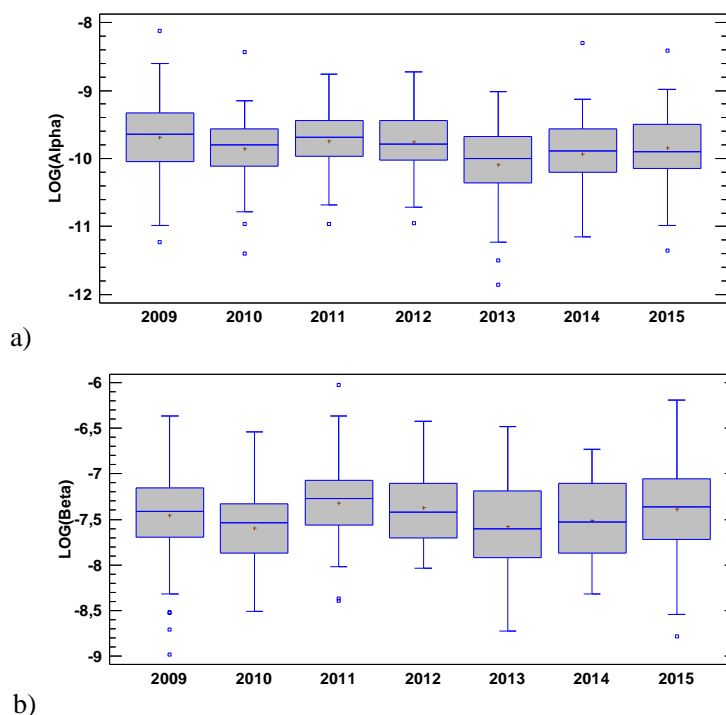


Figura 4.14. Gráfico Box-Whisker del logaritmo de: a) A_α en $\text{Bq/m}^3 \cdot 10^{-5}$ and, b) A_β in $\text{Bq/m}^3 \cdot 10^{-4}$ para cada año.

Como se observa en los gráficos, el valor medio y la variabilidad de la A_α y A_β se mantiene prácticamente constante con los años. Además, se ha aplicado el test ANOVA Tukey's HSD de comparación múltiple para estudiar si las diferencias de la A_α y la A_β entre años y estaciones son estadísticamente significativas. El test, con un p-valor superior a 0,05 para A_β y para la mayoría de años en el caso de A_α , confirma que no hay diferencias anuales en la actividad α total y la actividad β total. Esto es debido a que el principal término fuente de ambas actividades en los aerosoles no cambia.

Por otro lado, la Figura 4.15 muestra una variabilidad intra-anual en función de las estaciones para ambas actividades, con valores máximos en verano, valores mínimos en invierno y valores similares para primavera y verano. El test ANOVA Tukey's HSD confirma estos resultados, presentando diferencias significativas para un intervalo de confianza del 95 %. Las diferencias mayores se dan entre el invierno y verano, y los meses de primavera y verano presentan intervalos solapados, por lo que pueden

analizarse como grupo. Tras consultar la bibliografía, se puede concluir que dichas diferencias pueden deberse principalmente a los factores atmosféricos.

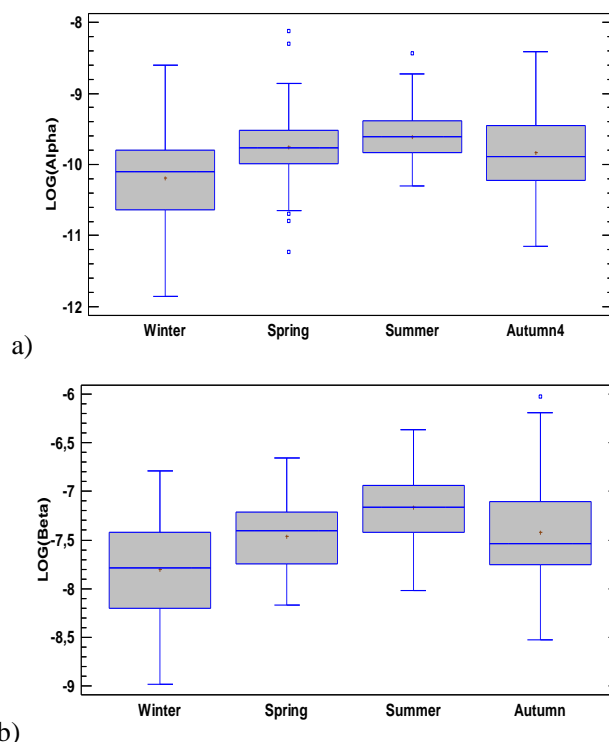


Figura 4.15. Gráfico Box-Whisker del logaritmo de: a) A_{α} en $\text{Bq/m}^3 \cdot 10^{-5}$ and, b) A_{β} in $\text{Bq/m}^3 \cdot 10^{-4}$ para cada estación del año.

Resultados similares de A_{α} (o ^{210}Po) y A_{β} (o ^{210}Pb) se han obtenido en otras ciudades mediterráneas, con actividades superiores en verano e inferiores en invierno (Chham, Piñero-García, González-Rodelas, & Ferro-García, 2017), (Dueñas, y otros, 2011), (Dueñas, Fernández, Cañete, & Pérez, 2009), (Dueñas, Fernandez, Carretero, Liger, & Cañete, 2001), (Dueñas, Fernández, Liger, & Carretero, 1999), (García-Talavera, Quintana, García-Díez, & Fernández, 2001), (Pham, Betti, Nies, & Povinec, 2011) y (Piñero-García, Ferro-García, Chham, Cobos-Díaz, & González-Rodelas, 2015). También, en zonas de altitud elevada se obtienen mayores actividades medias de ^{210}Pb en verano y menores en invierno (Bourcier, y otros, 2011) (Tositti, Brattich, Cinelli, & Baldacci, 2014). Sin embargo, se observa un comportamiento contrario en ciudades de otros países como China (Huang, Tao, Lin, & Shang-Guan, 2009), Nueva York (Kitto, Hartt, & Gillen, 2005) y Milán (Vecchi, Marcazzan, & Valli, 2005), con actividades máximas de β total en los meses de invierno y mínimas en verano.

Para explicar la variación intra-anual de los datos, se han considerado varios factores atmosféricos con datos tomados semanalmente: total de precipitaciones (PP) en dmm, temperatura media (T) en d°C, humedad relativa media (RH) en %, velocidad de viento media (WS) en km/h, contenido en polvo (D) en mg/m³ y dirección de viento predominante (Calma (C) (0°), Norte (N) (33.75°-2.25°), Noroeste (NE) (2.25°-6.75°), Este (E) (6.75°-11.25°), Sureste (SE) (11.25°-15.75°), Sur (S) (15.75°-20.25°), Suroeste (SW) (20.25°-24.75°), Oeste (W) (24.75°-29.25°), Noroeste (NW) (29.25°-33.75°)). Los datos meteorológicos se recogieron en la estación meteorológica de la Universitat Politècnica de València, que se sitúa en el mismo punto de toma de muestra de la actividad alfa y beta.

Se tomaron dichos factores atmosféricos por ser los que afectan principalmente a la meteorología de Valencia, que presenta un clima Mediterráneo subtropical con inviernos suaves y veranos cálidos y largos, y por ser las variables más empleadas en estudios de variabilidad de la A_α y A_β en aire (Arkian, Salahinejad, Bidokhti, & Meshkatee, 2008), (Dueñas, Fernández, Carretero, Liger, & Cañete, 2004), (Dueñas, Fernández, Liger, & Carretero, 1999), (García-Talavera, Quintana, García-Díez, & Fernández, 2001), (Hernández, Hernández-Armas, Catalán, Fernández-Aldecoa, & Karlsson, 2005) y (Huang, Tao, Lin, & Shang-Guan, 2009).

La temperatura tiene un comportamiento cíclico con los años. Valencia tiene temperaturas suaves durante todo el año, variando desde una media de 25(2)°C en verano a 12(2)°C en invierno, con una diferencia térmica durante el año de sólo 13 °C.

Por otro lado, Valencia como ciudad costera tiene una humedad relativa muy elevada a lo largo del año, con un valor medio de 68(9) %. La RH también presenta un ciclo anual, con valores menores en invierno y mayores en verano. En invierno, la RH media es 62 %, con una desviación estándar del 10 %; y en verano, la RH presenta una media de 74 % y una variabilidad menor, de tan sólo un 5 %. Además, existe una gran diferencia en el vapor de agua presente en la atmósfera entre los meses de invierno y verano debido a la temperatura. Cuanto mayor es la temperatura del aire, mayor es el contenido máximo en vapor de agua que la atmósfera es capaz de absorber. En enero, el contenido medio de vapor de agua en la atmósfera es de 6,6 g/m³ de aire, mientras que en agosto es de 16,4 g/m³ (Núñez Mora & Riesco Martín, 2007). Por esta razón, para un mismo contenido de vapor de agua, la humedad relativa debería ser menor en los meses cálidos. Sin embargo, en Valencia la RH es muy similar en ambas estaciones o incluso mayor en los meses de verano, lo que significa que el contenido de vapor de agua en la atmósfera es, al menos, 2,5 veces superior al de invierno. Esto se puede explicar porque los vientos predominantes en verano provienen del este, con origen marino, y por tanto, húmedos.

En relación a las precipitaciones, Valencia tiene un clima seco con lluvia esporádica (sólo 15-20 % de días lluviosos por año). El total de precipitaciones medio anual es de 318 mm/año, y suelen concentrarse principalmente en los meses de septiembre y octubre.

La velocidad de viento se mantiene constante durante los años de estudio con una media de 5 km/h (37 %, RSD). Sin embargo, este factor presenta un comportamiento cíclico intra-anual. El valor medio se mantiene prácticamente constante durante el año (5 km/h), pero la variabilidad cambia con las estaciones. En invierno, la RSD es superior al 40 %, con valores medios semanales de hasta 15 km/h, y en verano la RSD es del 21 %, con valores máximos de 7 km/h. Los vientos en invierno son fuertes e irregulares, mientras que en verano los vientos son suaves y regulares debido a la brisa del mar.

El análisis de la frecuencia de dirección de viento muestra como dirección predominante la ausencia de viento o Calma, que se mantiene bastante constante a lo largo del año (valor medio de 30,7 % con RSD del 40 %), oscilando entre el valor medio de 26,3 % en invierno y 32 % en los otros meses. En cuanto a las otras direcciones, existe una clara predominancia de los vientos del Oeste y Suroeste en los meses de invierno, con una frecuencia media del 48 %; y de los vientos del Este y Noreste en los meses de verano, con una media del 43 %. Los meses de primavera y otoño muestran un comportamiento intermedio entre ambas estaciones. Cabe destacar que los vientos del Oeste y Suroeste provienen de la tierra, mientras que los del Este y Noreste provienen del mar Mediterráneo (Núñez Mora & Riesco Martín, 2007).

Finalmente, el contenido en polvo recogido en el filtro también ha sido un factor estudiado. En los datos no se observa ninguna tendencia, pero existen algunos puntos anómalos con alto contenido en polvo, que pueden ser debidos a masas de aire que provienen del Sahara o a otras contribuciones. El valor medio es de 0,028 mg/m³, que se corresponde con un contenido de 10 mg por filtro semanal.

Una vez estudiados los factores a tener en cuenta, con el objetivo de evaluar las relaciones lineales entre los factores atmosféricos y la actividad alfa total y beta total, se han calculado las correlaciones de Spearman por pares. Se ha empleado esta técnica no paramétrica debido a la no normalidad de los datos A_α y A_β . Los resultados se muestran en la Tabla 4.19.

Tabla 4.19. Correlaciones Spearman entre A_α , A_β y los factores atmosféricos en Valencia en 2009-2015.

	A_α	A_β	D	RH	T	PP	WS
A_α	1	0,845	0,507	0,606	0,383	-0,183	-0,561
A_β		1	0,348	0,558	0,453	-0,237	-0,586
D			1	0,266	0,048	-0,209	-0,268
RH				1	0,410	0,089	-0,523
T					1	-0,138	-0,033
PP						1	0,000
WS							1

En la Tabla 4.19 se observa una fuerte correlación positiva entre la A_α y A_β en la ciudad de Valencia ($r = 0,85$). Esta correlación pone de manifiesto que el origen de α total y β total es el mismo, y no existe ninguna evidencia que sugiera la presencia de una fuente antropogénica en la actividad de alfa y beta. Otros estudios observan correlaciones similares, variando entre 0,72 y 0,88 (Hernandez, Karlsson, & Hernandez-Armas, 2007), (Hernández, Hernández-Armas, Catalán, Fernández-Aldecoa, & Karlsson, 2005) y (Thakur & Mulholland, 2011).

El contenido en polvo (D) en mg/m^3 presenta también una alta correlación lineal con A_α y A_β . Se trata de una correlación lineal positiva, es decir a mayor contenido en polvo mayor es la actividad. Sin embargo, no todo el polvo es radiactivo, por lo que la correlación es inferior a 0,5. Como puede observarse en la Tabla 4.19, esta correlación es más importante para alfa que para beta.

Por otro lado, en Valencia existe una alta correlación positiva entre la humedad relativa (RH) y la A_α y A_β (0,60 and 0,55, respectivamente) al igual que en otras ciudades costeras, como Málaga con 0,18 y 0,17, respectivamente (Dueñas, Fernández, Liger, & Carretero, 1999); Tenerife con 0,04 y 0,001, respectivamente (Hernández, Hernández-Armas, Catalán, Fernández-Aldecoa, & Karlsson, 2005); y Mónaco, con una correlación de 0,41 entre ^{210}Pb y RH (Pham, Betti, Nies, & Povinec, 2011). Sin embargo, sus correlaciones lineales son bajas en comparación con la ciudad de Valencia. Por el contrario, una ciudad con clima continental como Salamanca (García-Talavera, Quintana, García-Díez, & Fernández, 2001) o zonas alpinas (Tositti, Brattich, Cinelli, & Baldacci, 2014) presentan una fuerte relación negativa entre A_α (o ^{210}Po) y A_β (o ^{210}Pb) con RH. Esto puede ser debido a que la RH en Valencia es muy elevada y ese vapor de agua en el aire beneficia la formación de *clusters* de hijos del radón.

La correlación entre la temperatura (T) y A_α (o ^{210}Po) y A_β (o ^{210}Pb) es claramente positiva y en el rango de otros estudios, con valores entre 0,18 – 0,36 para alfa y 0,11 – 0,63 para beta (Dueñas, Fernández, Cañete, & Pérez, 2009), (Dueñas, Fernández, Liger, & Carretero, 1999), (García-Talavera, Quintana, García-Díez, & Fernández, 2001), (Hernández, Hernández-Armas, Catalán, Fernández-Aldecoa, & Karlsson, 2005), (Pham, Betti, Nies, & Povinec, 2011) y (Tositti, Brattich, Cinelli, & Baldacci, 2014). Esto es debido a que el radón emana más fácilmente del suelo cuando la temperatura se incrementa.

Por el contrario, las correlaciones entre las precipitaciones (PP) y la A_α y A_β son muy bajas debido al clima seco de Valencia, y negativas, porque la lluvia suprime la emanación de radón desde el suelo y lava el aire de aerosoles (Kitto, Hartt, & Gillen, 2005). Estos resultados están en concordancia con previos estudios donde A_α (o ^{210}Po) y A_β (o ^{210}Pb) decrecen con PP (Dueñas, Fernández, Cañete, & Pérez, 2009), (Dueñas, Fernández, Liger, & Carretero, 1999), (García-Talavera, Quintana, García-Díez, & Fernández, 2001), (Hernández, Hernández-Armas, Catalán, Fernández-Aldecoa, & Karlsson, 2005), (Huang, Tao, Lin, & Shang-Guan, 2009) y (Likuku, 2006).

La correlación de A_α y A_β con la velocidad de viento (WS) en Valencia también ha sido analizada. Los resultados muestran que la WS es muy influyente en la actividad alfa total y beta total de forma negativa, como ocurre en otras ciudades (Dueñas, Fernández, Liger, & Carretero, 1999) y (Hernández, Hernández-Armas, Catalán, Fernández-Aldecoa, & Karlsson, 2005); y en el caso del ^{210}Pb (Dueñas, Fernández, Cañete, & Pérez, 2009), (Tositti, Brattich, Cinelli, & Baldacci, 2014) y (Vecchi, Marcazzan, & Valli, 2005). Esto puede ser debido a que el viento elimina los aerosoles del aire.

De acuerdo a la comentado anteriormente, es interesante estudiar las correlaciones entre las direcciones de viento predominantes y las actividades alfa y beta y WS, D y RH. Los resultados de este estudio se muestran en la Tabla 4.20.

Tabla 4.20. Correlaciones Spearman entre A_α , A_β , WS, D y RH y la frecuencia de vientos predominantes en Valencia en 2009-2015.

	C	N	NE	E	SE	S	SW	W	NW
A_α	0,575	0,216	0,431	0,500	0,135	-0,280	-0,524	-0,585	-0,116
A_β	0,592	0,073	0,385	0,511	0,063	-0,303	-0,511	-0,559	-0,151
WS	-0,852	-0,052	-0,128	-0,206	-0,100	0,191	0,355	0,424	0,110
D	0,368	0,219	0,204	0,195	0,224	-0,037	-0,182	-0,353	-0,124
RH	0,551	0,373	0,573	0,518	-0,028	-0,376	-0,608	-0,733	-0,210

Como se observa, la A_α y A_β presentan correlaciones positivas con los vientos de Calma (C), Norte (N), Noreste (NE), Este (E) y Sureste (SE); y correlaciones negativas con los vientos del Sur (S), Suroeste (SW), Oeste (W) y Noroeste (NW). En particular, los vientos del Este y Noreste (positivos) y Oeste y Suroeste (negativos) presentan correlaciones más elevadas, porque son los vientos predominantes en Valencia en los meses de verano e invierno, respectivamente. Resultados similares se han obtenido para las correlaciones entre las direcciones de viento, y el contenido en polvo y la humedad relativa. Por el contrario, para la velocidad de viento y las direcciones predominantes los resultados son opuestos, ya que los vientos en invierno (W, SW) se caracterizan por tener velocidades de viento más elevadas que en verano (E, NE). Además, la Calma es la ausencia de viento, por lo que se explica la fuerte correlación negativa con WS.

Como se concluye de los resultados, en Valencia los vientos en invierno se caracterizan por una alta velocidad con direcciones principales W y SW, y una humedad relativa baja por tratarse de viento que procede de la tierra. En consecuencia, el contenido en polvo disminuye, y también la A_α y A_β . Los aerosoles de ^{210}Pb y ^{210}Po tienen un diámetro aerodinámico pequeño que oscila entre 0,24 a 0,57 μm y 0,29 a 0,80 μm , respectivamente (Camacho, Valles, Vargas, Gonzalez-Perosanz, & Ortega, 2009). Resultados similares han sido obtenidos en Finlandia, donde 38 – 61 % de la actividad de ^{210}Pb está asociada a partículas de aerosoles inferiores a 0,69 μm (Paatero, Ioannidou, Ikonen, & Lehto, 2017). Por ello, una RH baja no permite a los aerosoles del aire (junto con los hijos del ^{222}Rn) incrementar su diámetro y ser atrapados por los filtros de captación (tamaño de

poro de 0,8 μm). Por el contrario, los vientos en los meses de verano son suaves y húmedos, con direcciones predominantes E y NE, que provienen del mar Mediterráneo. Estas condiciones atmosféricas más estables impiden la eliminación del polvo del aire y la alta RH beneficia la formación de *clusters* de hijos de radón. Además, se justifica el comportamiento similar entre la A_α y A_β con los factores atmosféricos debido a que tienen el mismo origen natural.

Otros autores han estudiado también la influencia de las direcciones de viento y el origen de las masas de aire con la A_α (o ^{210}Po) y A_β (o ^{210}Pb). En los estudios de (García-Talavera, Quintana, García-Díez, & Fernández, 2001) existía una correlación positiva significativa con la actividad alfa total y la dirección de viento predominante en Salamanca (NW); sin embargo, esta influencia no era significativa para la A_β . Por otro lado, (Carvalho, 1995) mostró que la concentración de ^{222}Rn estaba fuertemente asociada con el origen de las masas de aire, siendo muy baja para vientos de origen marino (0,1 Bq/m^3) y mucho mayores en masas de aire continental (2 – 10 Bq/m^3), ya que el radón emana principalmente de los suelos continentales. Al igual que en otras localizaciones europeas, con mayores concentraciones de ^{210}Pb en masas de aire continental que en las oceánicas (Bourcier, y otros, 2011), (Dueñas, y otros, 2011) y (Likuku, 2006). Sin embargo, este comportamiento no se observa en la ciudad de Valencia, debido a la influencia en la A_α y A_β de muchos otros factores al mismo tiempo. De este modo, aunque los vientos de verano vengan del mar, son vientos suaves, y junto con las altas temperaturas y la alta humedad relativa producen actividades A_α y A_β mayores que en invierno.

En el estudio también se llevó a cabo un Análisis de Regresión Lineal Múltiple (MLR) para obtener información de los factores que afectan a la variabilidad de α total y β total y proponer un modelo predictivo para A_α y A_β . MLR es una técnica estadística multivariante que se emplea para examinar la relación entre una variable dependiente y un conjunto de variables independientes. Los principales objetivos del MLR son la explicación y la predicción. La explicación viene relacionada con los coeficientes de regresión (magnitud, signo e interferencia estadística) para cada variable independiente, mientras que la predicción se basa en la medida en que las variables independientes pueden predecir la variable dependiente (Hair, Black, Babin, & Anderson, 2009). Los modelos MLR se expresan según la Ecuación 4.14.

$$Y_t = X_t\beta + \varepsilon_t \quad \text{Ecuación 4.14}$$

Donde: Y_t es el valor estimado para un tiempo t , $X_t = (1, x_{1t}, x_{2t}, \dots, x_{kt})$ es un vector de k variables explicativas para un tiempo t , $\beta = (\beta_0, \beta_1, \dots, \beta_k)^T$ es el vector de coeficientes, y ε_t es un término de error aleatorio para un tiempo t , $t = 1, \dots, N$. El término de error debe ser independiente y presentar una distribución Gaussiana.

El poder explicativo del MLR se mide comúnmente por el coeficiente R^2 definido según la Ecuación 4.15.

$$R^2 = \left(\frac{\sigma_{\hat{Y}_t, Y_t}^2}{\sigma_{\hat{Y}_t}^2 \sigma_{Y_t}^2} \right) 100 \% \quad \text{Ecuación 4.15}$$

Donde $\sigma_{\hat{Y}_t, Y_t}^2$ es la covarianza de los valores estimados y los valores reales; $\sigma_{\hat{Y}_t}^2$ y $\sigma_{Y_t}^2$ es la varianza de los valores estimados y los valores reales, respectivamente.

En concreto se presentan dos casos de estudio para la actividad alfa total y beta total. En primer lugar, se ha realizado el MLR considerando todos los datos de los años 2009-2015, que se denomina análisis MLR global. En segundo lugar, se ha desarrollado el análisis MLR considerando diferentes estaciones: 1) invierno, 2) primavera-otoño y 3) verano. En ambos casos de estudio se han empleado todos los factores atmosféricos para realizar el análisis y se han seleccionado aquellos factores que son estadísticamente significativos en el modelo de regresión.

En el caso del MLR global, la Tabla 4.21 muestra que el 64,3 % y el 62,8 % de la variabilidad de A_α y A_β , respectivamente, se explica por los factores atmosféricos. Los R^2 son superiores a los obtenidos en otros estudios con un 25 % de explicación para A_α y A_β en la referencia (Dueñas, Fernández, Liger, & Carretero, 1999), y un 59 % para A_β en la referencia (Piñero-García, Ferro-García, Chham, Cobos-Díaz, & González-Rodelas, 2015); por lo que permiten predecir de forma bastante aproximada la A_α y A_β en aire.

Tabla 4.21. Análisis de MLR global para alfa total y beta total en aerosoles (361 datos).

MLR Modelo	R^2
$LN(A_\alpha) = -10.917(\pm 0.217) + 20.724(\pm 1.966)\mathbf{D} + 0.010(\pm 0.003)\mathbf{RH} + 0.002(\pm 0.0004)\mathbf{T} - 0.091(\pm 0.012)\mathbf{WS} - 1.011(\pm 0.319)\mathbf{SW}$	64,3 %
$LN(A_\beta) = -7.430(\pm 0.108) + 10.537(\pm 1.932)\mathbf{D} + 0.003(\pm 0.000)\mathbf{T} - 0.140(\pm 0.010)\mathbf{WS} - 1.692(\pm 0.454)\mathbf{SE} - 1.237(\pm 0.332)\mathbf{N} - 0.949(\pm 0.319)\mathbf{SW}$	62,8 %

Cabe comentar que aunque A_α y A_β presentan correlaciones de Spearman similares con las variables atmosféricas, la variabilidad en ambos modelos no está afectada explícitamente por los mismos factores, ya que existe correlación entre algunos de ellos. Por ejemplo, la humedad relativa (RH) está correlacionada positivamente con la A_β ($r = 0,558$), y la velocidad de viento (WS) está negativamente correlacionada con A_β ($r = -0,586$). Sin embargo, la RH no es estadísticamente significativa en el modelo global de A_β porque explica la misma parte de la variabilidad de A_β pero en el sentido contrario (destacar que RH y WS están fuertemente correlacionados $r = -0,523$). Por ello, RH no está explícitamente en el modelo de A_β , pero sí implícitamente a través de WS. En general, el análisis MLR selecciona los factores más relevantes que explican una parte

diferente de la variabilidad de A_α y A_β , y excluye aquellos factores que explican la misma variabilidad que otros.

Además, en los modelos globales propuestos, A_α y A_β están afectados positivamente por el contenido de polvo, y negativamente por la velocidad de viento; que son las mismas tendencias obtenidas con las correlaciones de Spearman. Sin embargo, la influencia de la humedad relativa y la dirección de viento son diferentes en cada modelo. La actividad alfa está afectada por RH y la dirección de viento SW, mientras que la variabilidad de beta se explica con los vientos SE, N y SW. En relación con las precipitaciones, la lluvia esporádica en Valencia hace que ese factor no sea significativo para la variabilidad de alfa total y beta total.

Por otro lado, como se ha presentado en el análisis descriptivo de los datos, existe un comportamiento cíclico de la A_α y A_β con las estaciones. Es por ello que se presenta el segundo caso de estudio, donde se tienen en cuenta los datos en diferentes grupos (invierno, primavera-otoño y verano) para estudiar la influencia de las variables atmosféricas en A_α y A_β según la estación del año. De esta forma, se propone la aplicación de diferentes análisis MLR para cada uno de los grupos. Los resultados para cada uno de los modelos se muestran en la Tabla 4.22.

Tabla 4.22. Análisis MLR para A_α y A_β en función de las estaciones del año.

Estación	Modelo MLR	R ²
Invierno (90 datos)	$LN(A_\alpha)_W = -9.936(\pm 0.205) + 18.689(\pm 4.414)\mathbf{D}$ $- 0.068(\pm 0.024)\mathbf{WS} - 0.602(\pm 0.325)\mathbf{W}$ $- 1.285(\pm 0.615)\mathbf{SW}$	71,8 %
	$LN(A_\beta)_W = -7.445(\pm 0.158) + 8.564(\pm 3.414)\mathbf{D}$ $- 0.120(\pm 0.015)\mathbf{WS} + 1.447(\pm 0.643)\mathbf{E}$	71,3 %
Primavera- otoño (179 datos)	$LN(A_\alpha)_{SA} = -11.356(\pm 0.342) + 26.057(\pm 2.688)\mathbf{D}$ $+ 0.014(\pm 0.004)\mathbf{RH} + 0.002(\pm 0.001)\mathbf{T}$ $+ 0.0005(\pm 0.0002)\mathbf{PP} - 0.082(\pm 0.020)\mathbf{WS}$ $- 0.841(\pm 0.411)\mathbf{SW}$	63,7 %
	$LN(A_\beta)_{SA} = -7.502(\pm 0.151) + 11.138(\pm 2.591)\mathbf{D} + 0.004(\pm 0.001)\mathbf{T}$ $- 0.157(\pm 0.014)\mathbf{WS} - 0.001(\pm 0.0002)\mathbf{PP}$ $- 1.755(\pm 0.616)\mathbf{SE} - 3.975(\pm 1.625)\mathbf{NW}$	56,9 %
Verano (93 datos)	$LN(A_\alpha)_S = -11.734(\pm 0.490) + 0.029(\pm 0.007)\mathbf{RH}$	17,6 %
	$LN(A_\beta)_S = -10.381(\pm 0.734) + 0.024(\pm 0.007)\mathbf{RH}$ $+ 0.007(\pm 0.002)\mathbf{T} + 21.221(\pm 7.263)\mathbf{NW}$ $- 2.929(\pm 0.946)\mathbf{SE} - 0.906(\pm 0.440)\mathbf{NE}$	32,1 %

Los factores atmosféricos considerados explican la mayor parte de la variabilidad en los meses de invierno ($R^2 > 70\%$) y primavera-otoño ($R^2 \approx 60\%$). Los factores principales son D (positivamente) y WS (negativamente). Sin embargo, la T y RH (ambos

positivamente) y PP (negativamente) también afectan ligeramente a A_α y A_β en los meses de primavera-otoño. También contribuyen a los modelos las diferentes direcciones de viento. Se observa que la influencia de los factores atmosféricos en la variabilidad de A_α y A_β es mucho menor en los meses de verano ($R^2 < 35\%$). La variabilidad de α total sólo está ligeramente explicada por RH, y la variabilidad de β total por RH, T y diferentes direcciones de viento. La evolución de A_α y A_β es más constante en los meses de verano, y también la evolución de algunos de los factores atmosféricos, como la velocidad de viento y la humedad relativa. La baja influencia de las variables atmosféricas en A_α y A_β puede ser debida a esas condiciones estacionarias. Además, parte de la variabilidad de A_α y A_β puede estar asociada a la incertidumbre en la determinación de la actividad, aunque también se podrían considerar otros factores para intentar explicar la variabilidad de alfa y beta, como por ejemplo la presión atmosférica o el campo electrostático (García-Talavera, Quintana, García-Díez, & Fernández, 2001). También podrían plantearse predicciones con series temporales donde se tendrían en cuenta las actividades de alfa y beta de semanas previas (Dueñas, Fernandez, Carretero, Liger, & Cañete, 2001).

Por otro lado, las variables atmosféricas están medidas en diferentes unidades, por lo que se emplean los coeficientes estandarizados (la varianza de las variables dependientes e independientes está estandarizada a 1) para identificar la importancia o el efecto de cada variable en la variabilidad de A_α y A_β . Estos coeficientes se muestran en la Tabla 4.23.

Tabla 4.23. Coeficientes estandarizados de los modelos MLR para A_α y A_β (global y estaciones).

Fact. Atmosf.	Modelo MLR							
	Global		Invierno		Primavera-Otoño		Verano	
	$LN(A_\alpha)$	$LN(A_\beta)$	$LN(A_\alpha)_W$	$LN(A_\beta)_W$	$LN(A_\alpha)_{SA}$	$LN(A_\beta)_{SA}$	$LN(A_\alpha)_S$	$LN(A_\beta)_S$
D	0,363	0,196	0,356	0,192	0,472	0,229	-	-
RH	0,174	-	-	-	0,241	-	0,419	0,339
T	0,200	0,361	-	-	0,135	0,315	-	0,331
WS	-0,321	-0,522	-0,295	-0,611	-0,240	-0,585	-	-
PP	-	-	-	-	-0,118	-0,152	-	-
C	-	-	-	-	-	-	-	-
N	-	-0,133	-	-	-	-	-	-
NE	-	-	-	-	-	-	-	-0,219
E	-	-	-	0,172	-	-	-	-
SE	-	-0,131	-	-	-	-0,152	-	-0,309
S	-	-0,127	-	-	-	-	-	-
SW	-0,127	-	-0,146	-	-0,119	-	-	-
W	-	-	-0,218	-	-	-	-	-
NW	-	-	-	-	-	-0,128	-	0,282

De esta forma, una vez caracterizado el fondo radiológico del aire en condiciones normales, se estableció el **protocolo de actuación** en la situación en la que la **emergencia no** hubiera sido **declarada**. En este caso el tiempo necesario para la evaluación de la actividad es el rutinario, situándose en torno a una semana.

1. Establecer un gráfico de control con la media geométrica de la actividad alfa y la actividad beta de los valores de 2009 a 2015 y con límites ± 3 veces la desviación estándar geométrica correspondiente según la Tabla 4.18.
2. Tras tomar la muestra en condiciones rutinarias y esperar 5 días con el filtro en el desecador, éste se mide sobre una plancheta de acero inoxidable en el equipo GFPC (LB770-2 de *Berthold*) durante un tiempo de 1000 minutos.
3. Calcular la actividad alfa total y beta total y su incertidumbre (Bq/m^3) según la Ecuación 4.8, Ecuación 4.9, Ecuación 4.10 y Ecuación 4.11. Y representar en el gráfico de control.
 - a. Si la actividad alfa y beta con alguna de sus dos incertidumbres (positiva y negativa) se encuentra dentro del rango de aceptación se considera un valor normal.
 - b. Si la actividad alfa y/o beta con sus dos incertidumbres aparece fuera de las bandas de control, se ha de estudiar dicho punto.
4. En el caso de que el punto aparezca fuera de las bandas, se han de emplear los modelos de regresión calculados para alfa total y beta total. Inicialmente se empleará el modelo global (ver Tabla 4.21), pero en el caso de los datos de la estación de invierno, se empleará el modelo de su estación por presentar un mejor ajuste que el anterior (ver Tabla 4.22).
 - a. Si el valor real con su incertidumbre se encuentra dentro del valor predicho con el modelo y su incertidumbre, se considerará que el valor es normal.
 - b. Si el valor no se solapa con el predicho se deberá seguir estudiando.
5. En los casos en los que los modelos no expliquen el valor obtenido se calculará la relación A_α/A_β para ver si se asemeja al valor de 0,1 debido a los hijos de vida larga del radón (^{210}Po y ^{210}Pb) y se comparará también con los valores de cribado de la Tabla 4.15.
 - a. Si la actividad de ambos índices es inferior a los límites establecidos para una dosis de 1 mSv, se considerará que no existe una emergencia. Además, si la relación A_α/A_β es del orden de 0,1 puede indicar que su origen es de la cadena del radón.
 - b. Si la actividad de alguno de los dos índices es del orden de la dosis de 1 mSv se declarará que existe una emergencia radiológica.

4.2.3 Resultados

En este apartado se van a evaluar los protocolos de actuación establecidos tanto para la situación de emergencia declarada, como para la situación normal de vigilancia donde no se conoce que se haya producido ningún accidente.

En la **situación 1**, en la que se simula una emergencia, se han tomado muestras de aire in-situ con las condiciones establecidas en el protocolo de actuación y se han medido teniendo en cuenta diferentes tiempos de tránsito desde la toma de muestra hasta la llegada al laboratorio. En la Tabla 4.24 se muestran los resultados obtenidos para diferentes filtros tomados durante 1 hora con flujos de 50 L/min y 30 L/min, para comprobar también la influencia del flujo en la medida.

Tabla 4.24. Resultados alfa total y beta total de filtros de aerosoles (toma de muestra 1 hora).

Flujo (L/min)	Muestra	Tránsito	ALFA cpm/m ³	BETA cpm/m ³	Relación ALFA/BETA	ALFA Pendiente Ln(cpm/m ³)	BETA Pendiente Ln(cpm/m ³)
50	M1	30 min	18,19	38,69	0,472	-1,184	-1,227
		1 h 30 min	5,59	11,94	0,464	-1,241	-1,104
		2 h 30 min	2,10	4,82	0,431	-0,842	-0,524
		3 h 30 min	1,17	3,26	0,358	-0,608	-0,203
	M2	30 min	22,02	46,46	0,483	-1,073	-1,282
		1 h 30 min	7,12	15,35	0,459	-1,008	-0,876
		2 h 30 min	2,97	6,58	0,455	-0,479	-0,575
		3 h 30 min	1,96	4,79	0,412	-0,049	-0,290
30	M3	30 min	13,96	29,19	0,486	-0,969	-1,160
		1 h 30 min	4,61	9,19	0,503	-0,880	-0,892
		2 h 30 min	1,71	3,88	0,444	-0,447	-0,614
		3 h 30 min	1,21	2,86	0,421	-0,505	-0,113
	M4	30 min	8,51	17,46	0,493	-1,089	-1,217
		1 h 30 min	2,81	5,62	0,491	-1,196	-0,987
		2 h 30 min	1,07	2,37	0,453	-0,571	-0,689
		3 h 30 min	0,68	1,37	0,497	-0,173	-0,346

Como se puede observar, los contajes alfa y beta (cpm/m³) son inferiores o del orden de los obtenidos en el estudio de radón (Tabla 4.16) para cada uno de los tránsitos considerados. Por otro lado, las relaciones de contaje alfa/beta se encuentran dentro del rango de valores obtenidos para los hijos de vida corta del radón, junto con las pendientes de las rectas formadas por los contajes alfa y beta de las tres medidas de 20 minutos, que presentan también valores próximos a dichos rangos.

De esta forma, parece que las muestras tomadas no presentan contaminación por emisores beta, y que el contaje se debe a los hijos del radón. Sin embargo, como se ha comentado en el protocolo de actuación, debería continuar estudiándose la muestra para identificar si existe contaminación por emisores alfa.

En el caso de la **situación 2** en el que no se ha declarado un accidente radiológico, se analizan los datos semanales de la actividad de alfa y beta en aire tomadas en la estación meteorológica de la UPV. Como ejemplo se muestran en la Figura 4.16 los datos semanales recogidos durante los años 2016 y 2017, junto con la media geométrica y la desviación 3σ .

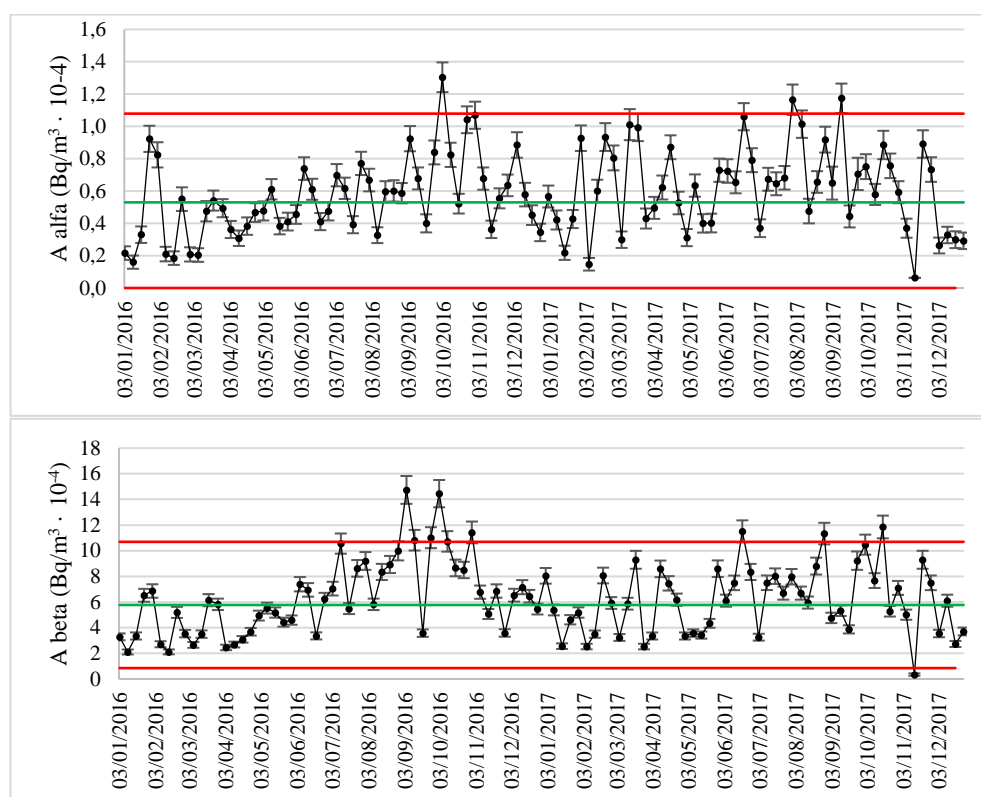


Figura 4.16. Evolución de la actividad alfa total y beta total en la UPV durante los años 2016-17.

Como se puede observar todos los puntos se encuentran dentro de las bandas de control, excepto una medida en alfa (02/10/2016) y tres en beta (04/09/2016, 02/10/2016 y 16/10/2017), cuyo valor menos la incertidumbre se encuentra fuera de las bandas. Estos puntos se han estudiado empleando los modelos de regresión globales obtenidos en función de las variables meteorológicas (Tabla 4.21). Sin embargo, las actividades reales siguen estando por encima de los valores predichos más su incertidumbre, por lo que dichas variables meteorológicas no explican el incremento de actividad. Por otro lado,

en el caso del punto 02/10/2016 ambas actividades son elevadas y calculando la relación α/β , su valor se aproxima a 0,1 posiblemente debido a un incremento en la concentración de los hijos de vida larga del radón.

En el caso de los otros puntos sin justificación, los valores siguen siendo muy inferiores a los límites de aire mostrados en la Tabla 4.15, por lo que no se trataría de un accidente radiológico.

4.3 Determinación de los índices α total y β total en suelos y vegetación

En este apartado se detallan los procedimientos rápidos desarrollados para la medida de la actividad alfa total y beta total en suelos y vegetación. Al igual que para los aerosoles, la medida se lleva a cabo con un contador proporcional de flujo de gas LB770-2 de *Berthold*, que presenta las ventajas ya comentadas en el Apartado 4.2. Además, se llevaron a cabo calibraciones puntuales con ^{241}Am y $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ para los espesores másicos generados en la preparación de las muestras de suelos y las muestras de vegetación. Se obtuvieron eficiencias en torno al 12 % y 39 %, para alfa y beta en suelos; y 16 % y 43 % para alfa y beta en vegetación.

4.3.1 Suelos

En primer lugar, se ha llevado a cabo un estudio del fondo radiológico de los suelos de la zona para poder identificar posibles emergencias. Se han tomado los resultados de actividad beta total de puntos de la Comunitat Valenciana (Villanueva de Castellón, Gilet, Ayora, Burjassot y Paterna), que se encuentran en la REM. La actividad beta total media de los 25 datos recogidos es de 831,8 Bq/kg seco, siendo la desviación entre ellos del 13 %. Sin embargo, la actividad en otros puntos de España es muy diferente, con un rango de oscilación de 82 Bq/kg a 2066 Bq/kg en función del tipo de suelo. A partir de los datos recogidos en la zona de Valencia, se ha establecido un gráfico de control con el valor medio y los límites de aceptación de ± 3 veces la desviación.

En el caso de la actividad alfa, su análisis en España sólo se lleva a cabo en algunos programas de vigilancia ambiental de instalaciones que trabajen con emisores de ese tipo, como las fábricas de elementos combustibles. En esos puntos, la actividad alfa también es muy variable, con una media de 449,2 Bq/kg (RSD: 68 %) y un rango de 51 Bq/kg a 2870 Bq/kg.

De esta forma, para completar el estudio del fondo radiológico de la zona de Valencia, se ha medido la A_α y A_β de 7 suelos alrededor de la UPV. En el caso de la A_β los resultados se han representado en el gráfico de control establecido anteriormente, junto con los valores de los puntos de la REM. En la Figura 4.17 se observa que los valores de beta total en la UPV se mantienen dentro del rango de aceptación, siendo el valor medio de 830,6 Bq/kg (RSD: 8 %). Los resultados de A_α son menos uniformes, con una

actividad media de 386,5 Bq/kg (RSD: 36 %) y un rango de actividades de 274 Bq/kg a 625 Bq/kg. Sin embargo, se encuentran dentro del rango de otros puntos de España.

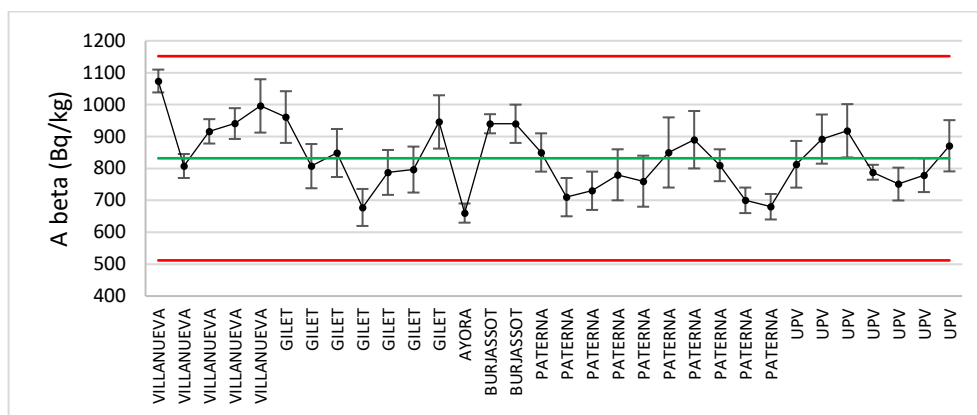


Figura 4.17. Actividad beta total de suelos de diferentes puntos de la Comunitat Valenciana.

El procedimiento de determinación de la actividad alfa total y beta total en suelos se muestra a continuación, siendo el tiempo necesario para su evaluación en torno a las 2 horas.

1. Homogenizar la muestra y disgregarla con una maza.
2. Tomar una alícuota de 50 g y pasar por un tamiz de 0,5 mm.
3. Pesar de 5 a 10 g y proceder a su secado en una estufa a 105 °C, para conocer la relación peso seco/peso húmedo y el porcentaje de humedad.
4. De forma paralela, transferir 200 mg de muestra a una plancheta de acero inoxidable, previamente tarada.
5. Distribuir la muestra lo más homogéneamente posible con ayuda de un poco de agua destilada, evitando que quede por las paredes de la plancheta o salpique. Secar bajo lámpara de infrarrojos y pesar.
6. Colocar la plancheta en el detector. Medir 60 minutos.*

*A partir del conteo (cpm) alfa y beta (previo al cálculo de la actividad) se puede identificar visualmente una situación de emergencia. Es por ello, que se prestará también atención al conteo y se comparará con los obtenidos para muestras de suelo de la zona. El valor medio obtenido para alfa total es de 0,4 cpm, variando entre 0,27 y 0,52 cpm; y en el caso de beta total es de 4,2 cpm, con un rango de 3,9 a 4,5 cpm.

7. Calcular las actividades alfa y beta total e incertidumbres de acuerdo a la Ecuación 4.8, Ecuación 4.9, Ecuación 4.10 y Ecuación 4.11, en Bq/kg.

8. Comparar los resultados con el fondo radiológico de la CV, a partir del gráfico de control establecido para la actividad beta y el rango de valores obtenido para la actividad alfa de la zona. Además, si alguna actividad sobrepasa dichos límites, se comparará con los valores de “cribado” correspondientes de la Tabla 2.4.

Como se ha comentado, las eficiencias medias para el espesor másico obtenido con 200 mg de suelo son 12 % y 39 %, para α y β respectivamente. Por otro lado, los límites de detección en las condiciones propuestas se sitúan en torno a los 370 Bq/kg seco para alfa, y 460 Bq/kg seco para beta. En el caso de la A_α natural en suelos de la CV, está próxima al LD para el tiempo de medida y la cantidad de muestra seleccionada. Sin embargo, en caso de emergencia el conteo será superior al del fondo radiológico y podrá cuantificarse la actividad de la muestra.

4.3.2 Vegetación

El procedimiento de determinación rápida de la actividad alfa total y beta total en vegetación puesto a punto se basa en la calcinación rápida de la muestra y la medida con GFPC. Para ello se optimizó la etapa de calcinación empleando diferentes muestras de vegetación fresca y seca, como césped, hojas de romero y acículas de pino. Los parámetros evaluados fueron la cantidad de muestra (fresca o seca, según como se reciba en el laboratorio) en cada crisol y las rampas y temperaturas de calcinación, teniendo en cuenta que la temperatura máxima en la mufla fue de 400 °C para evitar la volatilización del cesio (MARLAP, 2004b). Las condiciones que consiguen una calcinación completa de la muestra en el menor tiempo posible se muestran en el procedimiento final.

De forma adicional, con el objetivo de valorar adecuadamente las situaciones de emergencia, se ha caracterizado el fondo radiológico de la CV de las muestras de vegetación anteriores, determinando la A_α y A_β natural que presentan. Las actividades, junto con su incertidumbre se muestran en la Figura 4.18.

La A_β media de las muestras es de 211 Bq/kg húmedo, con un rango entre 104 y 308 Bq/kg; mientras que la A_α media es de 3,2 Bq/kg húmedo, variando entre 1,1 y 5,7 Bq/kg. Estos valores se han comparado con los resultados de actividades alfa y beta de otros tipos de vegetación obtenidos en algunos programas de vigilancia radiológica ambiental en el entorno de instalaciones, como la planta Quercus de fabricación de concentrados de uranio. En este caso, se trata de plantas acuáticas y bioacumuladoras como el Potamogetum, Cladophora y Scirpus (junco). Los resultados a lo largo de los años (2006-2017) tienen gran variabilidad, siendo la A_β media para las dos primeras de 1012 Bq/kg (rango: 67 – 5340 Bq/kg). Para el Scirpus los valores son más similares a la vegetación analizada en el laboratorio, con una media de 184 Bq/kg (rango: 112 – 363 Bq/kg). Para la A_α , los resultados también son muy variables, con un valor medio de 1263 Bq/kg (rango: 78 – 3840 Bq/kg) y 96 Bq/kg (rango: 7 – 595 Bq/kg), respectivamente. Estos

resultados son muy superiores a los encontrados en la vegetación de la CV, principalmente por la diferente concentración de uranio en el suelo.

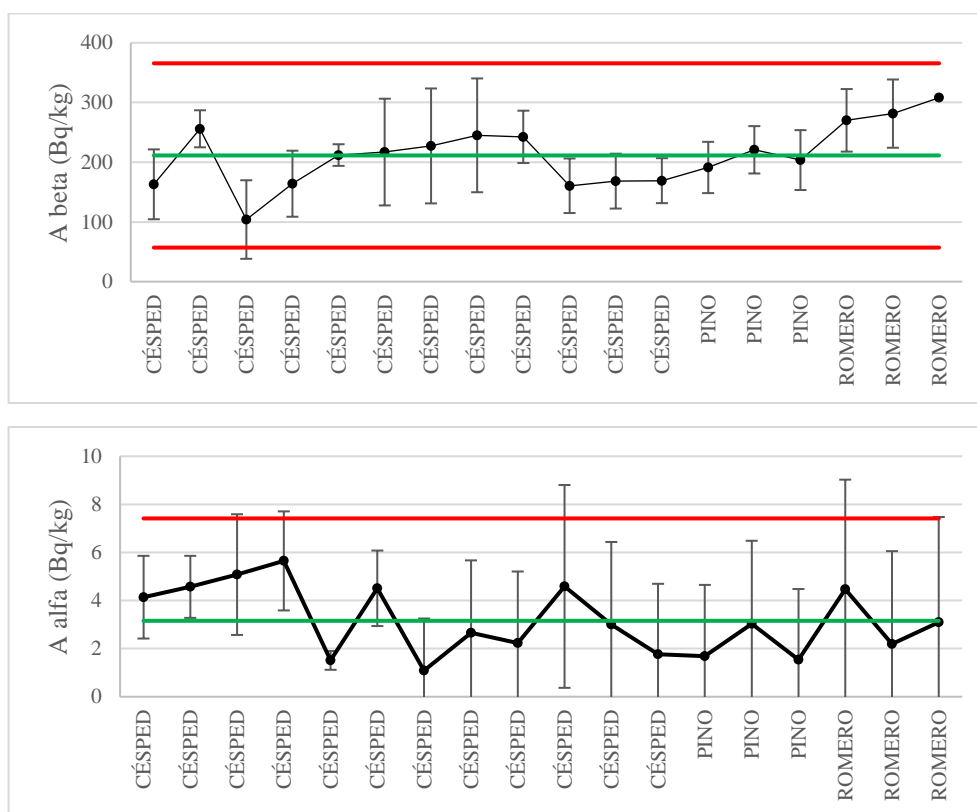


Figura 4.18. Actividad beta total y alfa total de muestras de vegetación de la CV.

Establecido el protocolo de calcinación, el procedimiento propuesto para la determinación de la actividad alfa total y beta total en muestras de vegetación en situaciones de emergencia tiene las etapas que se describen a continuación, siendo el tiempo total necesario para la evaluación de 4,5 h.

1. Homogenizar la muestra.
2. Separar 50 gramos y cortar en trozos homogéneos y más pequeños con el objetivo de disminuir el volumen de la muestra.
3. Colocar 20 gramos de muestra en una bandeja de acero inoxidable y proceder a su secado en una estufa a 105 °C, para conocer la relación peso seco/peso húmedo y el porcentaje de humedad. Pesar las muestras.

4. De forma paralela, separar otros 5 g de muestra fresca o 2,5 g de muestra seca (pesar) en un crisol de porcelana y proceder a su calcinación rápida. El protocolo establecido es: 25-250 °C, 1 h; 250 °C, 15 min.; 250-400 °C, 15 min.; y 400°C, durante 1 h.
5. Extraer en caliente y dejar enfriar. Pesar el residuo calcinado. Calcular la relación peso fresco/peso calcinado.
6. Homogeneizar la muestra y transferir 75 mg de muestra calcinada a una plancheta de acero inoxidable, previamente tarada. Esta masa se corresponde con aproximadamente 2,6 g de muestra fresca.
7. Distribuir la muestra lo más homogéneamente posible con ayuda de un poco de agua destilada, evitando que quede por las paredes de la plancheta o salpique. Secar bajo lámpara de infrarrojos y pesar una vez enfriada.
8. Colocar la plancheta en el detector. Medir 60 minutos.*

*A partir del conteo (cpm) alfa y beta (previo al cálculo de la actividad) se puede identificar visualmente una situación de emergencia. Es por ello, que se prestará también atención al conteo y se comparará con los obtenidos para muestras de vegetación de la zona. El valor medio obtenido para alfa total es de 0,1 cpm, variando entre 0,07 y 0,15 cpm; mientras que el valor medio para beta total es de 15 cpm, con un rango de 11 a 21 cpm.
9. Calcular las actividades alfa y beta total e incertidumbres de acuerdo a la Ecuación 4.8, Ecuación 4.9, Ecuación 4.10 y Ecuación 4.11, en Bq/kg fresco o seco según requiera la autoridad competente.
10. Comparar los resultados con el fondo radiológico de la CV a partir del gráfico de control establecido para la actividad alfa total y beta total.

Las eficiencias medias para el espesor másico obtenido con 75 mg de vegetación son 16 % y 43 %, para alfa y beta respectivamente. Por otro lado, los límites de detección en las condiciones propuestas se sitúan en torno a los 18 Bq/kg húmedo para alfa, y 30 Bq/kg húmedo para beta. En el caso de la actividad alfa natural en vegetación de la CV, su valor es inferior al LD para el tiempo de medida y la cantidad de muestra seleccionada. Sin embargo, en caso de emergencia el conteo será superior al del fondo radiológico y podrá cuantificarse la actividad de la muestra.

4.4 Conclusiones

En este apartado se han presentado los procedimientos rápidos puestos a punto para la determinación de la actividad alfa total y beta total en diferentes muestras ambientales (agua, aerosoles, suelos y vegetación). Estos procedimientos sirven como métodos de *screening* para valorar el nivel de contaminación debido a la emergencia radiológica y

establecer si la contaminación es debida a emisores α y/o β . A partir de los resultados de estos ensayos se procederá a la medida de los radionucleidos específicos.

En el caso de las muestras de agua se ha propuesto la medida directa de la muestra por centelleo líquido. Para ello, se ha puesto a punto el equipo Quantulus 1220: selección de las ventanas de conteo (α : 400 – 1024; β : 250 – 1024); selección de los radionucleidos de referencia (α : ^{241}Am ; β : $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$); selección del parámetro discriminador de impulsos PSA para conseguir la mejor separación α/β en función de la extinción de la muestra (SQP(E)), siendo el PSA óptimo de 90 para muestras normales de agua continental con SQP(E) de 740; cálculo de la eficiencia α y β en función del PSA óptimo; y cálculo de la actividad e incertidumbre de las muestras. Una vez calibrado el equipo se ha establecido un protocolo de actuación, que permite identificar las muestras más activas y calcular la actividad de las muestras que suponen una situación de emergencia en menos de dos horas. Además, el procedimiento ha sido probado con muestras marcadas con diferentes proporciones de $\alpha(^{241}\text{Am})/\beta(^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y})$, 1:1, 1:10 y 10:1, siendo los sesgos inferiores al 10 % en todos los casos. Finalmente, el protocolo de actuación ha sido validado con muestras fortificadas en el laboratorio y muestras de intercomparación, obteniendo también sesgos inferiores al 10 % para alfa y beta excepto en aquellas muestras muy cercanas al límite de detección (que estarían fuera del alcance de este procedimiento).

En el caso de las muestras de aerosoles, se han propuesto dos situaciones: la primera situación donde se ha declarado un accidente con posible contaminación radiactiva al medio, y una segunda, de vigilancia radiológica rutinaria donde no se conoce que haya habido ningún accidente. En el primer caso, la toma de muestra se realiza en el lugar de la emergencia y la medida se lleva a cabo una vez ésta llega al laboratorio en un GFPC. Para valorar la emergencia, se ha propuesto un protocolo de actuación que tiene en cuenta la posible contribución de los hijos de radón en la medida y la cuantificación de la actividad alfa y beta en menos de 1,5 horas. Por otro lado, en la situación rutinaria, la valoración de la actividad del filtro se lleva a cabo *a posteriori* comparándola con la evolución de la actividad alfa y beta desde 2009 a 2015 en la UPV. Además, los valores anómalos también se comparan con los resultados de los modelos de regresión obtenidos para la actividad α y β en Valencia en función de las principales variables meteorológicas (temperatura, humedad relativa, contenido en polvo, velocidad y direcciones de viento, precipitaciones).

Para la valoración de la emergencia en muestras de suelo y vegetación se han propuesto sendos procedimientos rápidos que llevan a cabo la medida por GFPC. En el caso del suelo la medida es directa, siendo el tiempo necesario para la evaluación de la emergencia de 2 horas, mientras que la vegetación ha de ser sometida a un procedimiento de calcinación rápido, siendo el tiempo total de 4,5 horas. Finalmente, los resultados de las muestras analizadas se comparan con el fondo radiológico de muestras ambientales de la CV empleando gráficos de control y también con valores de cribado de organizaciones internacionales, cuando éstos existan.

Capítulo 5

Desarrollo de procedimientos de VRA en emergencias: radioestroncio (^{89}Sr , ^{90}Sr)

Como se ha comentado en el capítulo de Metodología (Capítulo 3), en caso de accidente nuclear o radiológico, una vez se ha llevado a cabo el *screening* de la actividad alfa total y beta total en las muestras ambientales es necesario determinar los radionucleidos específicos. En particular, uno de los emisores beta más peligrosos es el radioestroncio (^{89}Sr y ^{90}Sr), como ya ha sido presentado en el Estado del arte (Apartado 2.3.1). Por tanto, se ha seleccionado como radionucleido de interés para poner a punto su procedimiento de determinación.

De esta forma, en este apartado se detallan los estudios llevados a cabo para el desarrollo de los procedimientos rápidos de determinación de radioestroncio en leche, aerosoles y vegetación. El pretratamiento de cada una de las muestras ha sido diferente, mientras que la etapa de separación es común, y se ha realizado empleando resinas de centelleo

plástico (*PS resin*) selectivas para estroncio. Como se ha presentado en el capítulo de Estado del arte (Apartado 2.3.2), las *PS resin* actúan como las resinas de extracción cromatográfica, pero permiten reducir tiempo en la determinación mediante la eliminación de la etapa de preparación para la medida. En este caso, el radioestroncio retenido en la resina puede ser medido directamente en un equipo de centelleo de bajo fondo, como el Quantulus 1220, sin tener que eluirse de ella, por lo que resultan muy convenientes en análisis de emergencia. Además, se describen los estudios de puesta a punto realizados, los resultados obtenidos para cada matriz y las conclusiones extraídas.

5.1 Determinación de radioestroncio en leche

En este apartado se presenta el desarrollo de un procedimiento rápido para la determinación y medida de radioestroncio en muestras de leche empleando *PS resin*. Dicho procedimiento requiere unas etapas de pretratamiento de la muestra antes de que el estroncio sea completamente aislado con las *PS resin*. Por ello, a continuación se presenta el estudio de puesta a punto del procedimiento, tanto de las etapas de pretratamiento de la muestra como las de separación con *PS resin*. Además, se ha probado el procedimiento para diferentes tipos de leche; y una vez fijado el procedimiento, se presentan los resultados de validación con muestras marcadas con diferente proporción de ^{89}Sr y ^{90}Sr , y con muestras de intercomparación.

5.1.1 Puesta a punto del procedimiento

5.1.1.1 Optimización de la etapa de pretratamiento

Después de consultar la bibliografía comentada en el capítulo de Estado del arte (Apartado 2.3.2.2), se seleccionaron las etapas para el pretratamiento de las muestras de leche. En primer lugar, se realiza una etapa de eliminación de la grasa y las proteínas mediante la acidificación con ácido tricloroacético (TCA); y a continuación, la concentración de estroncio y otros metales alcalino-térreos (principalmente calcio) mediante la precipitación de oxalatos. Estas son las etapas principales que se llevan a cabo en la determinación de calcio en leche (ISO 12081:2010, 2010) (UNE 34829:1983, 1983), y también fueron usadas por (Kabai, Hornung, Savkin, Poppitz-Spuhler, & Hiersche, 2011) para la determinación de radioestroncio, debido a que este radionucleido presenta un comportamiento similar al calcio. Además, se seleccionaron para el presente estudio debido a su simplicidad y efectividad en situaciones de emergencia.

Para la optimización de las etapas de pretratamiento se han empleado muestras de leche de diferente contenido en grasa, como leche de vaca entera (3.6 g / 100 mL), semidesnatada (1.6 g / 100 mL) y desnatada (0.3 g / 100 mL); de diferente animal, en

concreto, vaca, cabra y oveja; y diferente tipo de tratamiento, como leche en polvo, leche tratada a alta temperatura (UHT), leche pasteurizada y leche sin tratar.

En primer lugar, se ha optimizado la **etapa de separación de la grasa y proteínas** con TCA. Para ello, se ha estudiado la influencia del volumen de TCA en la recuperación de estroncio, tanto en la etapa desnaturalización de las grasas y proteínas de la leche, como en la etapa de precipitación con oxalatos. Se añadieron a la muestra 5 mg de portador Sr^{2+} (en forma de nitrato de estroncio) para poder calcular el rendimiento químico de separación tras cada etapa empleando la técnica de Absorción atómica. En la Tabla 5.1 se muestra la recuperación de estroncio, después de realizar ambas etapas, empleando 50 mL, 75 mL y 100 mL de TCA para 100 mL de leche de vaca entera (se analizaron tres réplicas en cada caso). Como se observa en la Tabla 5.1, en ambas etapas se consiguieron elevados rendimientos de recuperación de estroncio en todos los casos (96 – 100 %), lo que indica que el volumen de TCA no afecta en gran medida ni a la separación de grasas y proteínas ni a la precipitación de oxalatos. Finalmente, se eligió la relación 1:1 (v/v), es decir 100 mL de TCA, para la desnaturalización de las proteínas, aunque se pueden emplear volúmenes menores de ácido manteniendo una buena recuperación de estroncio.

Tabla 5.1. Recuperación de estroncio tras la eliminación de las grasas y proteínas, y tras la precipitación con oxalatos: empleando 50 mL, 75 mL y 100 mL de TCA. Condiciones: 5 mg de Sr^{2+} ; 1,5 g de *PS resin*; leche de vaca entera; 5 g ácido oxálico.

Etapas	Recuperación (%) (SD)		
	50 mL TCA	75 mL TCA	100 mL TCA
Eliminación grasa y proteínas	97 (4)	98 (1)	101 (4)
Precipitación oxalatos	96 (1)	98 (2)	100 (1)

Por otro lado, los elementos alcalino-térreos (incluido el Sr) fueron separados de otros grupos empleando ácido oxálico como agente precipitante, en forma de sales insolubles de oxalato de estroncio. Para ello, se evaluaron diferentes cantidades de ácido oxálico. La Tabla 5.2 muestra la recuperación de estroncio después de las etapas de separación de las grasas y proteínas y la **etapa de precipitación con oxalatos** para 100 mL de leche de vaca entera. En este caso, se usaron 50 mL de TCA en la primera etapa, y 1 g, 2 g y 5 g de ácido oxálico en la segunda. Se analizaron tres réplicas en cada caso, alcanzando recuperaciones altas en todas las muestras analizadas (97 – 99 %) debido a que la cantidad de ácido oxálico está en exceso en comparación con el contenido de estroncio y calcio en la leche. En el procedimiento final, se decidió emplear 5 g de ácido oxálico para la precipitación de sales de oxalato de estroncio y calcio para evitar pérdidas de estroncio en muestras de otros tipos de leche con alto contenido en calcio.

Tabla 5.2. Recuperación de estroncio tras la eliminación de las grasas y proteínas, y tras la precipitación con oxalatos: empleando 1 g, 2 g y 5 g de ácido oxálico. Condiciones: 5 mg of Sr²⁺; 1,5 g de PS resin; leche de vaca entera; 50 mL de TCA).

Etapas	Recuperación (%) (SD)		
	1 g ácido oxálico	2 g ácido oxálico	5 g ácido oxálico
Eliminación grasa y proteínas	99 (3)	98 (4)	97 (4)
Precipitación oxalatos	94 (2)	96 (2)	96 (1)

A continuación, se evaluó la **influencia del tipo de leche** en las etapas de pretratamiento. La composición de la leche cambia en función del tipo de animal y del contenido en grasa, y la concentración de los diferentes elementos (calcio, potasio, magnesio, etc.) puede afectar a la recuperación de estroncio en la separación. Para evaluar la influencia de dichos parámetros en las diferentes etapas del pretratamiento, se han analizado muestras de leche de vaca entera, semidesnatada y desnatada, y también leche de vaca, oveja y cabra, con tres réplicas en cada caso.

En la Tabla 5.3 se muestra el porcentaje de recuperación de estroncio para el tratamiento de leche de vaca con diferentes contenidos en grasa. Se observa que los rendimientos son bastante elevados en todos los casos, por lo que el método es robusto y puede emplearse para cualquier contenido en grasa. Sin embargo, a mayor cantidad de grasa el tiempo de filtrado para eliminar la grasa y proteínas es mayor (de 15 a 30 minutos).

Tabla 5.3. Recuperación de estroncio tras la eliminación de las grasas y proteínas, y tras la precipitación con oxalatos: empleando leche de vaca entera, semidesnatada y desnatada. Condiciones: 5 mg de Sr²⁺; 1,5 g de PS resin; 100 mL de TCA; 5 g de ácido oxálico.

Etapas	Recuperación (%) (SD)		
	Entera	Semidesnatada	Desnatada
Eliminación grasa y proteínas	101 (4)	95	100 (1)
Precipitación oxalatos	100 (1)	91	100 (1)

Sin embargo, el consumo de leche por parte de la población no se limita exclusivamente a leche de vaca, sino también a leche de oveja y cabra principalmente. En función del animal cambia la composición de la leche, como se mostrará más adelante en la Tabla 5.7. Así, por ejemplo, la leche de oveja presenta un mayor contenido en calcio, sodio y fósforo que los otros tipos de leche. Además, la concentración de estroncio varía entre los 0,5 y 2,7 mg/L, por lo que la adición de 5 mg de Sr²⁺ estable para la separación supone menos del 5 % de error relativo en el cálculo del rendimiento químico.

En la Tabla 5.4 se muestran los resultados obtenidos para el análisis de leche de vaca, oveja y cabra. Como se observa, la recuperación de estroncio tras la etapa de eliminación de las grasas y proteínas se reduce ligeramente según el tipo de origen animal de la leche, obteniendo el menor valor para la leche de oveja. Sin embargo, la recuperación tras la etapa de precipitación con oxalatos es elevada en todos los casos a pesar del diferente contenido en calcio.

Tabla 5.4. Recuperación de estroncio tras la eliminación de las grasas y proteínas, y tras la precipitación con oxalatos: empleando leche de vaca (entera), cabra y oveja (semidesnatada). Condiciones: 5 mg de Sr^{2+} ; 1.5 g de *PS resin*; 75 mL de TCA; 5 g de ácido oxálico.

Etapas	Recuperación (%) (SD)		
	Vaca	Cabra	Oveja
Eliminación grasa y proteínas	98 (1)	86 (1)	78(1)
Precipitación oxalatos	98 (2)	102 (3)	94(2)

Por tanto, estos resultados muestran que el procedimiento de pretratamiento propuesto obtiene rendimientos de recuperación de estroncio elevados para los diferentes tipos de leche y contenidos en grasa.

5.1.1.2 Optimización de la separación con *PS resin*

Como se ha comentado en el capítulo de Estado del Arte (Apartado 2.3.2.3), el grupo Grupo Questram, del Departament d'Enginyeria Química i Química Analítica de la Universitat de Barcelona desarrolló las **resinas selectivas de centellador plástico** (*PS resin*) que probaron inicialmente para muestras de agua (Bagán, Tarancón, Rauret, & García, 2011). Para adaptar las resinas a la determinación rápida de radioestroncio en leche en situaciones de emergencia, se han realizado una serie de cambios, tanto en las resinas como en las etapas, y son los que se describen a continuación:

- Reducción del diámetro de las *PS resin* (de 190 μm a 60 μm) para mejorar las eficiencias de separación y detección;
- Empleo de cartuchos de extracción de 2 mL, donde se introducen las *PS resin*, y separación con caja de vacío; en vez del uso de viales de 6 mL adaptados a una bomba peristáltica, para simplificar la etapa de separación. Además, se ha disminuido la cantidad de *PS resin* empleada por cartucho (de 3 g a 1 g), reduciendo de esta forma el coste de producción.
- Reemplazar el uso de LiNO_3 como solución de la muestra a pasar por la *PS resin*, por HNO_3 para poder disolver el precipitado de oxalato de estroncio y calcio de la etapa de pretratamiento, lo que redunda en un menor coste. Además,

se reducen las etapas de acondicionamiento y lavado del cartucho de 5 mL y 20 mL a 2 mL y 8 mL, respectivamente. Lo que supone una mayor rapidez y menor residuo líquido.

- Optimizar el recubrimiento de las microesferas con extractante selectivo para estroncio desde 1:1/4 a 1:1/8, relación esfera:extractante, con la finalidad de reducir el coste de material.
- Estudiar la capacidad de la resina para determinar las condiciones óptimas de separación en función de la composición de la matriz, y adaptación del contenido de portador Sr^{2+} en función de dicha capacidad y del contenido de estroncio natural en la muestra.

En primer lugar, se estudió la **composición de las PS resín y las condiciones de separación**. El grupo de la Universidad de Barcelona llevó a cabo la modificación del diámetro de las PS resín a 60 μm y la adaptación a cartuchos de separación comerciales de 2 mL con 1 g de PS resín empleando una cámara de vacío de doce posiciones. Fijadas esas condiciones, se llevó a cabo la separación con muestras sintéticas preparadas con 1 mg de estroncio estable para calcular el rendimiento químico de separación, y marcadas con trazador ^{90}Sr (1,2 Bq) o ^{89}Sr (2,8 Bq) para calcular la eficiencia de detección. Además, se siguieron las mismas etapas de separación que en los estudios previos (5 mL de 6 M LiNO_3 para el acondicionamiento, 10 mL de muestra en 6 M LiNO_3 y cuatro etapas de lavado con 5 mL de 6 M LiNO_3). La medida se llevó a cabo con el equipo de centelleo de bajo fondo Quantulus 1220 del Departament d'Enginyeria Química i Química Analítica de la Universitat de Barcelona.

Los resultados de la Tabla 5.5 muestran altas eficiencias de detección para ^{90}Sr y valores de SQP(E) para el primer cambio en las condiciones. Respecto al estudio previo (Bagán, Tarancón, Rauret, & García, 2011), la recuperación se reduce ligeramente (de 100 % a 92 %), posiblemente debido al aumento en la cantidad de estroncio estable añadido (de 0,1 mg a 1 mg). Sin embargo, los valores obtenidos confirman que los cambios introducidos (tamaño de la PS resín, tipo de cartucho y sistema de control de flujo) no afectan significativamente a la calidad de los parámetros de separación y medida con PS resín, por lo que se seleccionan para los estudios posteriores.

Tabla 5.5. Valores de recuperación de estroncio, eficiencia de detección y parámetro SPQ(E) para la optimización de las etapas de separación y medida de radioestroncio con PS resín.

Modificaciones	Recuperación (%)	Eficiencia de detección (%)	SQP(E)
Lavado con 20 mL de LiNO_3	92(2)	93(5)	796(3)
Lavado con 8 mL de LiNO_3	96(3)	93(3)	794(4)
Uso de HNO_3 en vez de LiNO_3	91(2)	96(2)*	791(7)
1:1/8 proporción de extractante	93(2)	94(4)	785(3)

* ^{89}Sr

El segundo cambio introducido ha sido la reducción de la cantidad de disolución de limpieza de 20 mL a 8 mL, para reducir el tiempo requerido en la separación y la cantidad de residuo generado. Como se observa en la Tabla 5.5, los resultados son similares a los obtenidos para 20 mL de disolución, por lo que se redujo dicho volumen para estudios posteriores.

En el tercer cambio evaluado, el LiNO_3 se reemplazó parcialmente por HNO_3 para reducir costes. El acondicionamiento se llevó a cabo con 2 mL de 6 M HNO_3 , el medio de la muestra fueron 10 mL de 6 M HNO_3 y los dos primeros lavados de la resina se realizaron con 6 M HNO_3 , mientras que para los dos últimos se mantuvo el 6 M LiNO_3 para evitar la quimioluminiscencia producida por los protones del ácido en la medida por centelleo. Como en los casos anteriores, las modificaciones no han causado variaciones significantes en los parámetros de recuperación y medida. Tan sólo, la eficiencia de detección es ligeramente superior porque en este caso las muestras se marcaron con ^{89}Sr en vez de ^{90}Sr , que tiene una energía superior. Sin embargo, ambas eficiencias fueron elevadas, como se observa en la Tabla 5.5.

La última variable evaluada fue la reducción de la impregnación de las microesferas centelleadoras (PSm) con el extractante DtBuCH18C6 en 1-octanol, de 1:1/4 a 1:1/8. Observando la Tabla 5.5, de nuevo se constata que no aparecen diferencias considerables respecto a las condiciones anteriores.

Por tanto, debido a los resultados obtenidos después de evaluar todas las modificaciones, dichos cambios se consolidan para el establecimiento de las condiciones finales de separación, y para el **estudio de la capacidad de la resina**.

Como se ha comentado previamente, se añade una cantidad de estroncio estable a la muestra desde el inicio del procedimiento analítico para calcular el rendimiento químico de separación. La cantidad añadida en las muestras de leche en situación de emergencia varía desde 4 a 30 mg (Tabla 2.6), según el método empleado y la cantidad de leche analizada. Así, la cantidad de estroncio va a depender de dos componentes: del contenido natural de estroncio en la leche y del añadido como portador para determinar el rendimiento químico de separación.

Además, el contenido de estroncio estable en leche puede variar con respecto al tipo de animal, su alimentación, etc., con valores entre 0,5 y 3 mg/mL, por lo que la cantidad de portador de estroncio añadido tiene que ser lo suficientemente grande para evitar errores sistemáticos debido al contenido de estroncio natural en la muestra. Por otro lado, se sabe que la recuperación de estroncio por parte de la resina puede disminuir en función de la cantidad de estroncio añadido. Por ello, se ha evaluado la capacidad de las *PS resin* variando el contenido en estroncio estable entre 1 mg y 50 mg. La Figura 5.1 muestra la caída del rendimiento químico con el aumento de la cantidad de estroncio añadido, ya que la *PS resin* no tiene capacidad para retener todo el estroncio de la muestra.

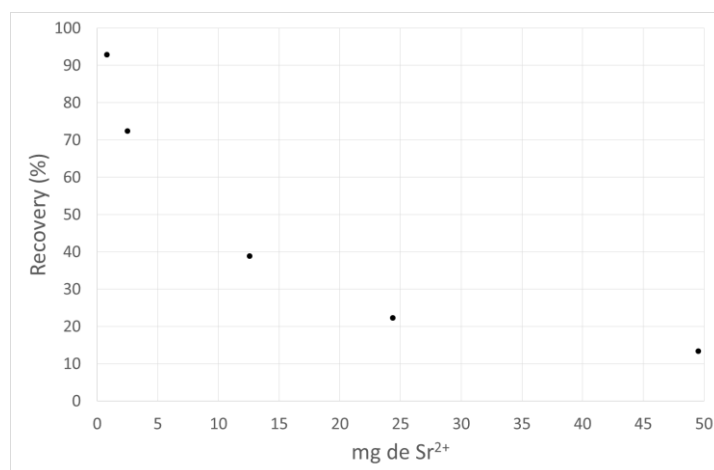


Figura 5.1. Variación del rendimiento químico de columna en función de la cantidad de estroncio añadido (columnas de 1 g de *PS resin*).

De los resultados obtenidos, se llegó a la conclusión de seleccionar como situación de compromiso la adición de 5 mg de portador de estroncio estable a la muestra, ya que es lo suficientemente grande para minimizar los errores por el contenido de estroncio natural en la muestra, y el rendimiento químico sigue siendo elevado. En esta situación, se puede considerar que analizando 100 mL de leche con un contenido natural de estroncio de 1 mg/L, el error sistemático cometido por la adición de 5 mg de portador, será menor al 2 % en la concentración de estroncio y el rendimiento químico será superior al 50 %. Finalmente, para mejorar la capacidad de la columna se decidió ampliar el contenido en *PS resin* en el cartucho de 1 a 1,5 g. Las condiciones finales y la comparación con el primer estudio se muestran en la Tabla 5.6.

Tabla 5.6. Modificaciones en las *PS resin* y las condiciones de separación en comparación con el estudio previo (Bagán, Tarancón, Rauret, & García, 2011).

Condiciones	Estudio previo	Presente estudio
Diámetro PSm	190 µm	60 µm
Soporte	6 mL PE vial	2 mL cartucho
Control de flujo	Bomba peristáltica	Caja de vacío
<i>PS resin</i>	3 g	1,5 g
PSm: extractante	1:1/4	1:1/8
Portador Sr ²⁺	0,1 mg	5 mg
Condiciones de separación	1) 5 mL 6 M LiNO ₃ 2) 10 mL muestra (6 M LiNO ₃) 3) 4x 5 mL 6 M LiNO ₃	1) 2 mL 6 M HNO ₃ 2) 10 mL muestra (6 M HNO ₃) 3) 2x 2 mL 6 M HNO ₃ 4) 2x 2 mL 6 M LiNO ₃

5.1.1.3 Estudio de la composición elemental

Para completar el estudio de las etapas de pretratamiento y separación con *PS resin*, se ha analizado la composición elemental de la muestra después de cada etapa, con la finalidad de probar la efectividad de la separación propuesta para los diferentes elementos químicos; con especial atención a los principales elementos monovalentes y divalentes que contiene la leche, y que son los principales interferentes para el estroncio.

Las diferencias en la composición de la leche se deben principalmente al tipo de animal del que proviene. La Tabla 5.7 muestra la composición elemental media de los diferentes tipos de leche (vaca, oveja y cabra) tras la eliminación de las grasas y proteínas, tras la disolución del precipitado de oxalato, y en el residuo tras la separación con *PS resin*.

Tabla 5.7. Composición elemental en las diferentes etapas del procedimiento para leche de vaca, oveja y cabra.

Leche		Ca	Mg	Zn	Na	K	P	Ba
Vaca	Eliminación grasa (mg L ⁻¹)	1073	101	4,88	460	1526	715	1,74
	Oxalato disuelto (mg L ⁻¹)	1014	1,5	0,52	15	9,0	4,2	0,90
	Eliminación de oxalatos (%)	5,6	98	89	96	99	99	48
	Residuo <i>PS resin</i> (mg L ⁻¹)	881	1,4	0,45	18	8,0	6,4	0,72
	Retención <i>PS resin</i> (%)	13,1	-	12	-	-	-	20
Oveja	Eliminación grasa (mg L ⁻¹)	1746	158	6,4	1121	1127	1532	2,24
	Oxalato disuelto (mg L ⁻¹)	1599	2,9	0,97	46	10	14,9	1,28
	Eliminación de oxalatos (%)	8,4	98	85	96	99	99	42
	Residuo <i>PS resin</i> (mg L ⁻¹)	1347	2,3	0,80	49	8	15,3	0,98
	Retención <i>PS resin</i> (%)	15	-	18	-	-	-	24
Cabra	Eliminación grasa (mg L ⁻¹)	1255	129	4,7	627	1783	884	1,87
	Oxalato disuelto (mg L ⁻¹)	1125	1,7	0,47	22	14	5,6	1,07
	Eliminación de oxalatos (%)	10	99	89	97	99	99	43
	Residuo <i>PS resin</i> (mg L ⁻¹)	973	1,4	0,43	27	12	6,5	0,85
	Retención <i>PS resin</i> (%)	14	-	9,2	-	-	-	20

En dicha Tabla se observa el porcentaje de eliminación de interferentes calculado para la etapa de precipitación con oxalatos, comparando la composición elemental en esa etapa con la de la etapa previa de eliminación de las grasas. También se calculó el porcentaje de retención de las *PS resin*, teniendo en cuenta la composición de la disolución residuo tras pasar por la resina y la de la etapa previa (eliminación con oxalatos).

Como puede observarse en la Tabla 5.7, la precipitación con oxalatos consigue eliminar los elementos monovalentes (Na, K, P) y algunos divalentes que permanecen en disolución, como magnesio y zinc, con valores medio de eliminación entre 85 – 100 %. Otros metales divalentes precipitan total o parcialmente en forma de sales de oxalato insolubles, como el calcio y bario, con una media de 6 – 10 % y 42 – 48 % de eliminación, respectivamente. En relación a la separación con *PS resin*, los resultados muestran que sólo el 13 – 16 % del calcio remanente y el 20 – 24 % del bario quedan retenidos en el cartucho. Además, si comparamos el Ca y Ba retenido en la *PS resin* con su contenido inicial en la leche, se observa que los porcentajes son aún menores (12 -13 % Ca and 10-13 % Ba), consiguiendo un elevado aislamiento del estroncio.

5.1.1.4 Calibración en eficiencia

En primer lugar, se ha estudiado cómo afecta la matriz de la muestra y las etapas de pretratamiento en la eficiencia de detección de ^{90}Sr y ^{89}Sr con *PS resin*. Para identificar los parámetros que podrían influir, se analizaron con *PS resin* varias de las muestras empleadas en la optimización del pretratamiento tras ser marcadas con ^{90}Sr (2,5 Bq) y ^{89}Sr (1,7 Bq), y posteriormente se midieron con un equipo de centelleo de bajo fondo Quantulus 1220. En la Figura 5.2 se muestran los espectros de ^{89}Sr obtenidos para diferentes tipos de leche: de diferente animal (leche de vaca, oveja y cabra); leche de diferente contenido en grasa (entera y desnatada); leche pretratada con diferente contenido en ácido oxálico (1 g y 2 g); y leche pretratada con diferente cantidad de TCA (75 mL y 100 mL). Para la visualización óptima de la forma del espectro, los datos experimentales se han suavizado con un filtro Savitzky–Golay, algoritmo que calcula la media de conteo en una ventana de 10 puntos por cada lado (Savitzky & Golay, 1964). El espectro neto normalizado se ha obtenido restando el espectro del blanco y dividiendo entre el conteo neto en la ventana total.

Los valores medios del parámetro de extinción SQP(E) fueron de 786(6) (n=30), y los espectros obtenidos en todos los casos aparecen en la misma posición, por lo que no existe efecto de extinción o *quenching* de ningún tipo que pueda afectar a la eficiencia de detección, que es 86(6) % (n=11) y 91(6) % (n=11), para ^{90}Sr y ^{89}Sr respectivamente. Además, el estudio de los valores obtenidos para los diferentes parámetros evaluados (animal, contenido en grasa, tratamiento industrial, volumen de TCA y cantidad de ácido oxálico) no muestran ninguna correlación con la eficiencia de detección.

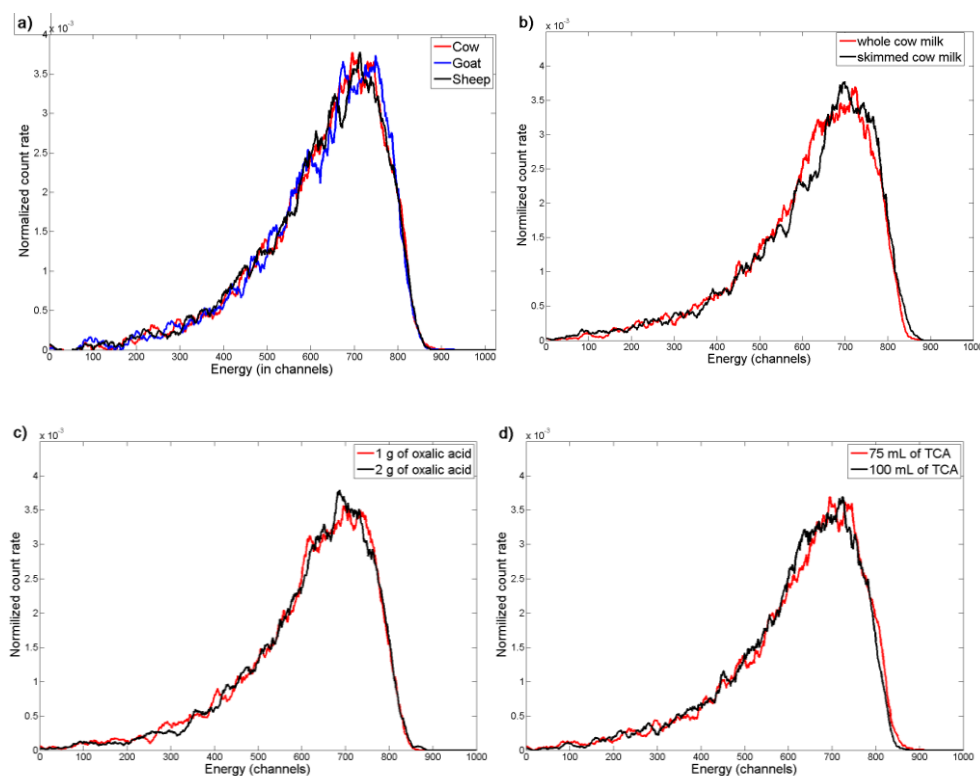


Figura 5.2. Espectros de ^{89}Sr con *PS resins* de muestras de: a) leche de vaca, oveja y cabra; b) leche de vaca entera y desnatada; c) leche de vaca pretratada empleando 1 y 2 g de ácido oxálico; d) leche de vaca pretratada con 75 y 100 mL de TCA.

De esta forma, se decidió calibrar las eficiencias de detección de ^{90}Sr y ^{89}Sr con cinco muestras de diferente contenido en estroncio estable (2 a 6 mg) marcadas con ^{90}Sr (7,5 Bq) y ^{89}Sr (0,5 Bq). Las muestras fueron procesadas con *PS resin* y medidas en Quantulus 1220. A partir de los resultados obtenidos se han calculado tres parámetros de calibración:

- Eficiencia de ^{90}Sr : media de las eficiencias de detección en la ventana total (1 – 1024) para las muestras que sólo contienen ^{90}Sr .
- Eficiencia de ^{89}Sr : media de las eficiencias de detección en la ventana total (1 – 1024) para las muestras que sólo contienen ^{89}Sr .
- Eficiencia combinada de ($^{90}\text{Sr} + ^{89}\text{Sr}$): media de las eficiencias de detección en la ventana total (1 – 1024) para todas las muestras de calibración.

Siendo la Eficiencia de detección la ratio entre el contaje neto del patrón en la ventana total y la actividad retenida en la *PS resin* (actividad del patrón con el que se ha marcado la muestra por la retención en la *PS resin*).

Los resultados de las eficiencias individuales de ^{90}Sr y ^{89}Sr en función del contenido en estroncio estable se muestran en la Figura 5.3. Se observa que la eficiencia de detección para el ^{90}Sr disminuye a mayor contenido de estroncio estable, presentando una relación lineal. Sin embargo, esto no es tan evidente en el caso de ^{89}Sr , donde la disminución no es tan acusada ya que la incertidumbre asociada al proceso experimental es posiblemente del mismo orden que la variación de la eficiencia en el rango estudiado. Por otro lado, los SQP(E) no presentan ninguna tendencia y el valor medio es 789(7), muy similar al obtenido variando la matriz y el pretratamiento de la muestra. Además, las eficiencias medias calculadas son muy similares a las obtenidas en el pretratamiento: 82(7) % para ^{90}Sr y 89(4) para ^{89}Sr .

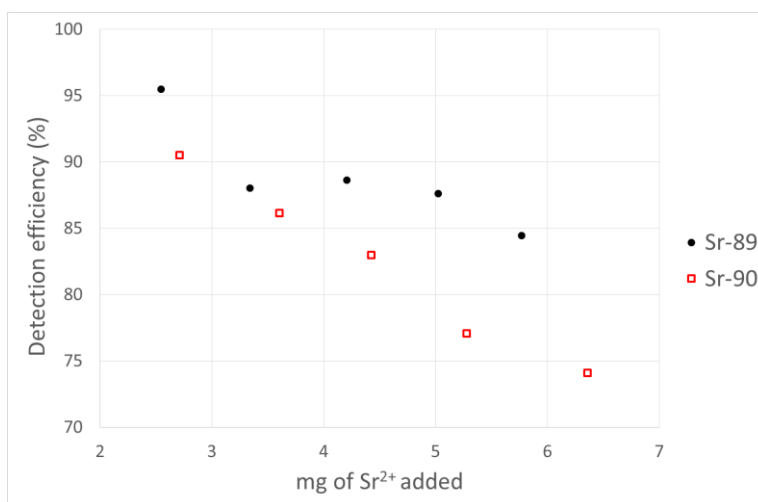


Figura 5.3. Valores de eficiencia de detección de ^{90}Sr y ^{89}Sr en función del contenido de Sr^{2+} añadido.

Por otro lado, existen diferentes métodos de calibración para cuantificar mezclas de radionucleidos. En el caso de mezclas como las de ^{90}Sr y ^{89}Sr , se han empleado sistemas de ventanas, métodos de deconvolución y métodos de calibración multivariante (Eikenberg, Beer, Rüthi, Zumsteg, & Vetter, 2005), (Fons-Castells, Tent-Petrus, & Llauro, 2017), (Heckel & Vogl, 2009), (Kabai, Savkin, Mehlsam, & Poppitz-Spuhler, 2017), (Kim, Al-Hamwi, Törvényi, Kis-Benedek, & Sansone, 2009). El objetivo principal del trabajo fue desarrollar un método rápido y sencillo que permitiera determinar el riesgo asociado al radioestroncio (^{90}Sr + ^{89}Sr) en muestras de leche en situaciones de emergencia. De esta forma, y ya que las diferencias entre las eficiencias de ^{90}Sr y ^{89}Sr no son muy importantes, se ha calculado la eficiencia combinada, que es la

media entre todas las muestras de calibración, siendo su valor de 86(6) %. A partir de dicha eficiencia se puede determinar la actividad total de radioestroncio, mientras que en muestras donde aparezca sólo uno de los dos radionucleidos puede emplearse la eficiencia individual para el cálculo de la actividad. En la Figura 5.4 se muestran ejemplos de los espectros suavizados de patrones de ^{89}Sr y ^{90}Sr .

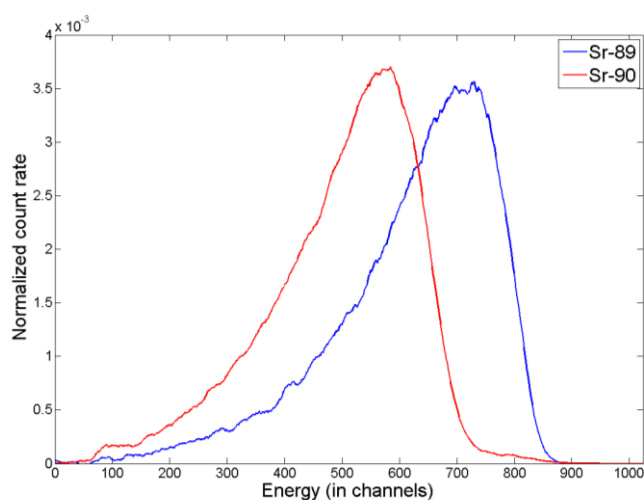


Figura 5.4. Espectros de ^{89}Sr y ^{90}Sr en Quantulus 1220-

El procedimiento de calibración ha sido validado con tres muestras marcadas con ^{89}Sr y ^{90}Sr en proporciones de (1:1; 2:1 y 1:2). Las desviaciones obtenidas en la cuantificación de la actividad total de radioestroncio ($^{89}\text{Sr} + ^{90}\text{Sr}$) se muestran en la Tabla 5.8. Los sesgos son en los tres casos inferiores al 10 %, por lo que esta aproximación puede emplearse para determinar la suma de ^{89}Sr y ^{90}Sr .

Tabla 5.8. Sesgo en la determinación de la actividad de radioestroncio ($^{89}\text{Sr} + ^{90}\text{Sr}$) en una muestra de agua.

Relación $^{89}\text{Sr}:^{90}\text{Sr}$	Sesgo $^{89}\text{Sr} + ^{90}\text{Sr}$ (%)
1:1	1,4
2:1	5,3
1:2	5,9

5.1.1.5 Cálculo de actividad y límite de detección

La **actividad total de radioestroncio** ($^{90}\text{Sr} + ^{89}\text{Sr}$) en las muestras se ha calculado según la Ecuación 5.1.

$$A_{(^{90}\text{Sr} + ^{89}\text{Sr})} (\text{Bq/L}) = \frac{(cpm_M - cpm_B)}{60 \cdot E_{comb} \cdot R_1 \cdot R_2 \cdot V} \quad \text{Ecuación 5.1}$$

donde:

cpm_M : cuentas por minuto en el espectro de la muestra.

cpm_B : cuentas por minuto en el espectro del blanco.

E_{comb} : eficiencia combinada, media de las eficiencias de detección en la ventana total (1 – 1024) para todas las muestras de calibración de ^{89}Sr y ^{90}Sr . En tanto por uno.

R_1 : rendimiento químico del pretratamiento. En tanto por uno.

R_2 : retención de la *PS resín*. En tanto por uno.

V : Volumen o masa de la muestra (en L o kg).

En el caso de muestras en las que a priori se sepa que sólo contiene uno de los radionucleidos, la actividad de dicho radionucleido (^{89}Sr o ^{90}Sr) puede calcularse con su eficiencia de detección individual correspondiente.

El **Rendimiento químico del pretratamiento (R_1)** se ha calculado como la ratio entre la cantidad de Sr^{2+} contenido en la muestra tras la adición del portador de Sr^{2+} y la cantidad de Sr^{2+} contenido en la disolución antes de pasar por la *PS resín*. La **retención de la *PS resín* (R_2)** se ha calculado como la ratio entre la cantidad de Sr^{2+} contenido en la *PS resín*, es decir, la diferencia entre la cantidad de Sr^{2+} contenida en la disolución antes de pasar por la *PS resín* y la cantidad de Sr^{2+} contenida en el residuo eluido del cartucho (muestra + lavados), y la cantidad de Sr^{2+} contenida en la disolución antes de pasar por la *PS resín*. La variabilidad se ha calculado a partir de la desviación estándar de los valores de las muestras triplicadas.

El **Límite de detección (LD)** se ha calculado a partir de las muestras de blancos siguiendo la Ecuación 5.2 (Currie, 1968).

$$LD (\text{Bq/L}) = \frac{2,71 + 4,65\sqrt{cpm_B \cdot t_B}}{60 \cdot E_{comb} \cdot R_1 \cdot R_2 \cdot V} \quad \text{Ecuación 5.2}$$

donde:

cpm_B : cuentas por minuto en el espectro del blanco.

t_B : tiempo de medida del blanco en minutos.

E_{comb} : eficiencia combinada, media de las eficiencias de detección en la ventana total (1 – 1024) para todas las muestras de calibración de ^{89}Sr y ^{90}Sr . En tanto por uno.

R_1 : rendimiento químico del pretratamiento. En tanto por uno.

R_2 : retención de la *PS resín*. En tanto por uno.

V : Volumen o masa de la muestra (en L o kg).

5.1.2 Procedimiento final

Una vez puestas a punto cada una de las etapas del procedimiento, se ha seleccionado el método completo a emplear para determinar radioestroncio en muestras de leche. El procedimiento final se compone de cuatro etapas: eliminación de la grasa y proteínas, concentración de estroncio y otros alcalino-térreos, separación con *PS resin* y medida con contador de centelleo en Quantulus 1220. En la Figura 5.5 se muestra un esquema del método con el tiempo necesario para la realización de cada etapa.

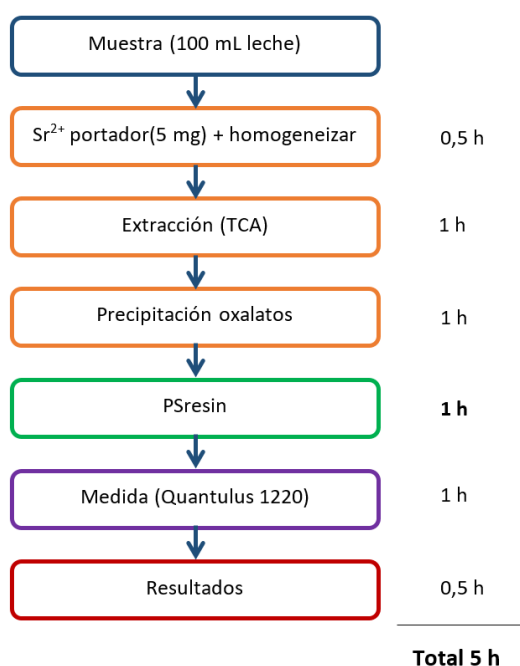


Figura 5.5. Esquema del procedimiento de separación de radioestroncio en leche con *PS resin*.

En el procedimiento se toman 100 mL de una muestra de leche que ha sido homogeneizada previamente y se añaden 5 mg de portador de estroncio estable (como solución de $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$) para obtener el rendimiento químico en la separación. Algunas de las muestras también han sido marcadas con trazadores de ^{90}Sr y/o ^{89}Sr para validar el procedimiento. Para ello se añaden actividades conocidas de trazador empleando pipetas automáticas calibradas. A continuación, la muestra se homogeneiza mediante agitación y calor en una placa calefactora durante 15 minutos.

Para la eliminación de la grasa y las proteínas la leche se acidifica con 20 % de ácido 2,2,2-tricloroacético (TCA) durante 30 minutos, usando la relación óptima 1:1 (v/v) de TCA y muestra de leche. De esta forma se produce la desnaturalización de las proteínas,

y se eliminan por filtración con papel de filtro Whatman GF/C (tamaño de poro de 1,2 μm) en un embudo Büchner (Figura 5.6).



Figura 5.6. Separación de la grasa y las proteínas de la leche.

De esta forma se obtiene por una parte la grasa y las proteínas, y por otra el suero de la leche con los elementos característicos de ésta (P, K, Na, Ca, etc.), como se observa en la Figura 5.7.



Figura 5.7. Grasa y proteínas residual y suero de la leche filtrado

A continuación, se separan los elementos alcalino-térreos de otros grupos utilizando ácido oxálico como agente de precipitación (en forma de sales insolubles de oxalato de estroncio, calcio, etc.). Para ello, se añade la cantidad optimizada de 5 g de ácido oxálico a la disolución obtenida tras la filtración y se agita y calienta en una placa calefactora durante 5 minutos. El pH se ajusta a 5-6 con amoníaco hasta que precipitan los oxalatos, como se muestra en la Figura 5.8 El precipitado formado se centrifuga a 5000 rpm durante 15 minutos empleando una centrífuga adecuada, y se disuelve en 10 mL de 6M HNO_3 con la ayuda de un baño de agua caliente o baño de arena para facilitar la disolución. De la disolución final se toma una alícuota de la muestra para determinar el rendimiento químico en la etapa de pretratamiento midiendo el contenido de estroncio por ICP-OES o Absorción atómica.



Figura 5.8. Precipitación de oxalatos y separación por centrifugación.

Los isótopos de estroncio (^{89}Sr y ^{90}Sr) se aíslan de otros interferentes presentes en la muestra de leche (principalmente calcio y bario) e ^{90}Y (en caso de presencia de ^{90}Sr) mediante resinas de centelleo plástico (*PS resin*). Después de la optimización del proceso de separación, el cartucho se acondiciona con 2 mL de 6M HNO_3 y se pasa la muestra. A continuación la resina se lava con 2 mL de 6M HNO_3 (2 veces) para eliminar los principales interferentes. El último lavado se realiza con 2 mL de 6M LiNO_3 (2 veces) para evitar la quimioluminiscencia en la medición debida a la presencia de ácido nítrico en el cartucho. En el caso de tratarse de resinas de extracción cromatográfica el lavado final podría realizarse con 6M HNO_3 . El flujo de paso en todos los casos es aproximadamente de 1 mL/min. La muestra pasada por la columna y todos los lavados se recogen en un tubo de centrifuga de 50 mL y se toma una alícuota para medir la concentración de estroncio en el residuo mediante ICP-OES o AAS. La diferencia entre el contenido de estroncio en la solución de muestra y el residuo proporciona el rendimiento de separación en el cartucho. Finalmente, el cartucho se coloca en un vial de polietileno de 20 mL y se mide directamente en un detector de centelleo de bajo fondo Quantulus 1220, como muestra en la Figura 5.9.

Todas las medidas se realizaron en el detector Quantulus de bajo fondo con la configuración “low coincidence bias” y sin aplicar ningún nivel de PAC ni PSA. Los tiempos de contaje fueron de 60 minutos (3 ciclos de 20 minutos) para los blancos y muestras activas y 1 minuto para la fuente externa gamma que indica el nivel de extinción de la muestra. En todos los casos, los cartuchos se midieron inmediatamente después de la separación para evitar el crecimiento de radionucleidos hijos como el ^{90}Y .

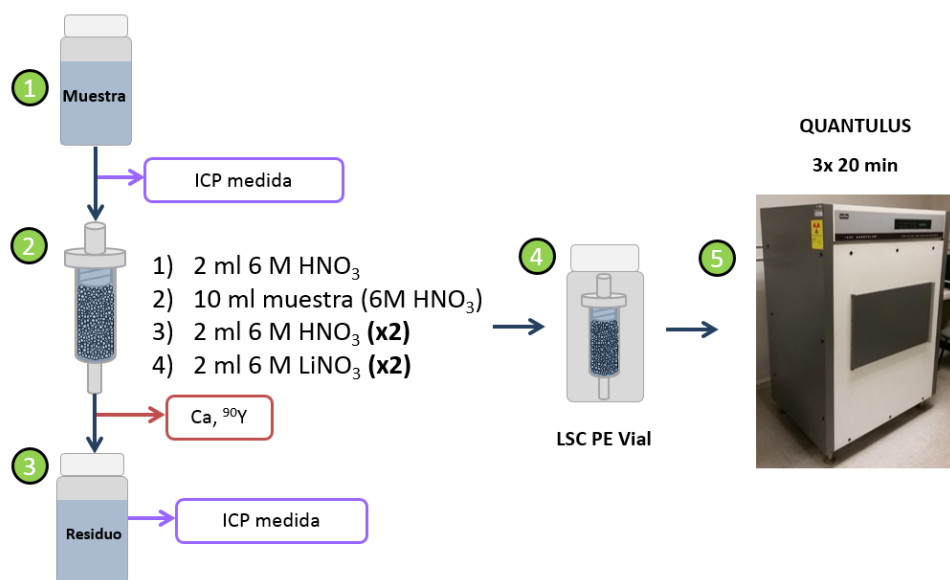


Figura 5.9. Etapas de separación y medida de radioestronecio con PS resin.

5.1.3 Resultados

5.1.3.1 Validación del método

El procedimiento final se validó con diferentes tipos de muestras de leche: contenido de grasa diferente (entera, semidesnatada y desnatada), diferente tratamiento (leche UHT, en polvo, pasteurizada y sin tratar) y diferente origen animal (vaca, oveja y cabra). Se analizaron un total de 21 muestras, 5 de las cuales eran muestras de blancos y 16 se marcaron en el laboratorio con patrones certificados de ⁸⁹Sr y ⁹⁰Sr. A dos de las muestras se añadieron solo uno de los dos patrones, y en los otros, se consideraron diferentes relaciones de ⁸⁹Sr/⁹⁰Sr para comprobar la robustez del método. Como se sabe que la cantidad liberada de ⁸⁹Sr al medio ambiente después de una emergencia nuclear es superior a la cantidad ⁹⁰Sr, se consideraron las relaciones de ⁸⁹Sr/⁹⁰Sr de 1:1, 2:1 y 10:1. La actividad más alta considerada fue de 125 Bq/L, ya que es el límite para leche y productos lácteos en las regulaciones europeas (Reglamento (Euratom) 2016/52).

La Tabla 5.9 muestra las recuperaciones de estronecio después del pretratamiento y de la separación con PS resin. El rendimiento químico total se obtiene al multiplicar ambos valores. Como se puede observar, los rendimientos en el pretratamiento son altos, entre

el 87 y el 96 %, y el valor promedio es del 93 % con una desviación estándar relativa del 4 %. La retención de estroncio en la *PS resina* oscila entre el 64 y el 72 % debido a la capacidad de la resina, con un valor promedio del 70 % (RSD: 6 %). Esto muestra que se pueden obtener buenos rendimientos químicos de estroncio para situaciones de emergencia, con una recuperación total promedio del 65 % (RSD: 7 %).

Tabla 5.9. Rendimientos químicos de estroncio para diferentes tipos de leche analizadas con el procedimiento propuesto.

Tipo de leche	Rendimiento pretratamiento (%) (R ₁)	Retención <i>PS resina</i> (%) (R ₂)	Rendimiento Total (%) (R ₁ ·R ₂)
Vaca (x7)	93,0 ± 2,9 (3%)	69,1 ± 2,0 (3%)	64,3 ± 3,4 (3%)
Oveja (x4)	93,6 ± 6,1 (6%)	64,3 ± 2,7 (3%)	60,3 ± 6,0 (10%)
Cabra (x4)	96,2 ± 2,7 (3%)	69,6 ± 1,8 (3%)	66,9 ± 3,1 (3%)
Semidesnatada	86,5	71,7	62,0
Desnatada	90,2	71,1	64,1
En polvo (x2)	95,3 % ± 1,3 (1%)	68,3 ± 0,5 (1%)	65,1 ± 1,4 (2%)
Pasteurizada	94,8	68,2	64,7
Material referencia (x3)	91,2 ± 2,4 (3%)	78,4 ± 1,5 (2%)	71,5 ± 1,6 (2%)
Total muestras	93,3 ± 3,7 (4%)	69,7 ± 4,3 (6%)	65,0 ± 4,5 (7%)

Las actividades de radioestroncio se calcularon aplicando el valor de la eficiencia de detección combinada. La Tabla 5.10 muestra el sesgo relativo para la actividad de radioestroncio total (^{89}Sr + ^{90}Sr) calculado para diferentes muestras de leche marcadas. Las tasas de conteo del blanco se restaron a las de la muestra en el cálculo de actividad. Los valores de los blancos para leche de vaca (M1, M2, M10), oveja (M14) y leche de cabra (M18) varían de 1,8 a 3 cpm en la ventana total (1 - 1024). Las muestras marcadas con un solo patrón (M3, M4) obtuvieron un sesgo relativo por debajo del 7% para ^{90}Sr y ^{89}Sr , respectivamente, y por debajo del 5 % si se usa el valor de eficiencia de detección correspondiente. En las muestras marcadas con ambos isótopos, el sesgo relativo total fue inferior al 7 % en todos los casos excepto en uno y, para todas las relaciones $^{89}\text{Sr}/^{90}\text{Sr}$ estudiados.

También se analizó un material de referencia certificado (leche en polvo IAEA-473) para validar el método. La muestra contenía ^{90}Sr , ^{134}Cs y ^{137}Cs , con 197,2, 158 y 212 Bq/kg seco, respectivamente, en el momento de la separación. Como puede verse en la Tabla 5.11, el rendimiento químico en el pretratamiento y en la resina son altos, obteniendo una buena recuperación total de estroncio. Además, el sesgo relativo para ^{90}Sr está por debajo del 7 % en las tres réplicas realizadas y por debajo del 3 % si se usa la eficiencia de detección de ^{90}Sr , lo que confirma la validez del método.

Tabla 5.10. Sesgo relativo obtenido para las muestras de leche marcadas y analizadas con el procedimiento propuesto

Ref.	Tipo de leche	Actividad ⁸⁹ Sr (Bq/L)	Actividad ⁹⁰ Sr (Bq/L)	Relación ⁸⁹ Sr/ ⁹⁰ Sr	Sesgo ⁸⁹ Sr + ⁹⁰ Sr (%)
M3	Vaca/entera/UHT	-	27	0:1	-2,2 (1,9*)
M4	Vaca/entera /UHT	15	-	1:0	6,6 (3,0*)
M5	Vaca/entera /UHT	27	27	1:1	-1,9
M8	Vaca/semidesnatada/UHT	27	27	1:1	4,5
M9	Vaca/desnatada/UHT	27	27	1:1	6,1
M11	Vaca/entera/en polvo	27	27	1:1	1,7
M12	Vaca/entera/pasteurizada	27	27	1:1	2,6
M13	Cabra/entera/cruda	27	27	1:1	-1,9
M15	Oveja/semidesnatada/UHT	27	27	1:1	7,0
M19	Cabra/semidesnatada/UHT	27	27	1:1	5,2
M6	Vaca/entera/UHT	27	13,5	2:1	1,6
M15	Oveja/semidesnatada/UHT	27	13,5	2:1	20,2
M19	Cabra/semidesnatada/UHT	27	13,5	2:1	6,5
M7	Vaca/entera/UHT	125	13,5	10:1	-4,1
M17	Oveja/semidesnatada/UHT	125	13,5	10:1	-3,9
M21	Cabra/semidesnatada/UHT	125	13,5	10:1	-4,1

* calculado usando la eficiencia de detección correspondiente (⁹⁰Sr o ⁸⁹Sr)

Tabla 5.11. Rendimiento químico de estroncio obtenido (%), actividad calculada de ⁹⁰Sr (Bq/kg peso seco) en el momento de la separación, y sesgo relativo (%) obtenido.

Ref.	Rendimiento pretratamiento (%) (R ₁)	Retención PS resin (%) (R ₂)	Rendimiento total (%) (R ₁ ·R ₂)	Actividad ⁹⁰ Sr+ ⁸⁹ Sr (Bq/kg peso seco)	Sesgo ⁹⁰ Sr+ ⁸⁹ Sr (%)
MR1	88,6	79,6	70,5	207,0 (198,0*)	-3,5 (0,4*)
MR2	93,1	78,7	73,3	204,6 (195,7*)	-4,7 (-0,8*)
MR3	92,1	76,7	70,6	203,3 (194,4*)	-5,2 (-1,4*)

* calculado usando la eficiencia de detección correspondiente (⁹⁰Sr)

5.1.3.2 Comparación con otros procedimientos

También se ha desarrollado un método alternativo para determinar radioestroncio en leche empleando resinas comerciales de extracción cromatográfica (*Sr resin* de Triskem International) en vez de *PS resin*. La diferencia fundamental es que la *Sr resin* requiere eluir el estroncio con 8 mL de 0,05M HNO_3 para ser medido por centelleo, lo que conlleva un tiempo adicional de separación de unas 2 horas. El procedimiento completo se muestra en la Figura 5.10.

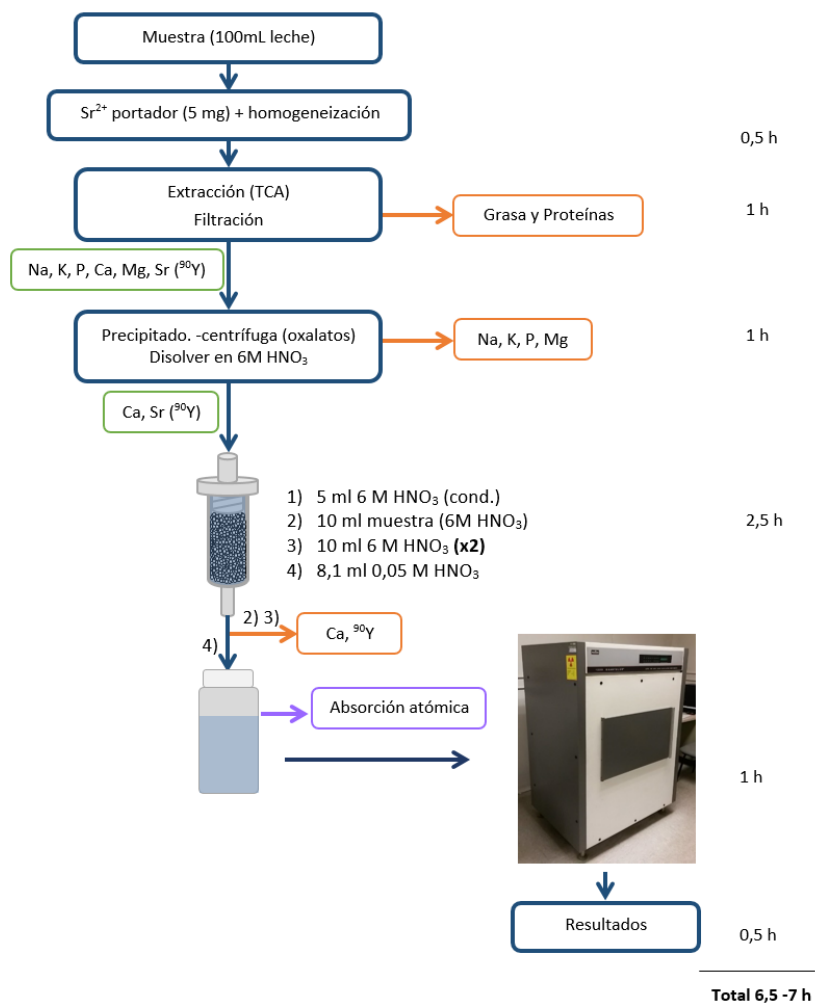


Figura 5.10. Procedimiento rápido de determinación de radioestroncio en muestras de leche empleando resinas de extracción cromatográfica *Sr resin*.

En este caso para validar el método se ha analizado un material de referencia (MR leche en polvo, IAEA-473) y dos muestras de intercomparación (MI), una de la IAEA (leche en polvo, intercomparación IAEA-TEL-2017-03) y otra del CSN (leche en polvo A, intercomparación CSN 2018). Todas las muestras contenían ^{90}Sr en el momento del análisis. Las actividades de referencia fueron suministradas por el organizador correspondiente, y los resultados del análisis se muestran en la Tabla 5.12.

Tabla 5.12. Resultados obtenidos para las muestras de intercomparación y de referencia empleando resinas de extracción cromatográfica.

Ensayo	RQ Pretratamiento (%)	RQ Eluido (%)	SQP(E)	A (Bq)	Sesgo
IAEA-MI-1	95,4%	72,9%	697	108,41	8,52%
IAEA-MI-2	94,8%	74,5%	696	103,07	3,17%
IAEA-MI-3	96,7%	78,8%	697	104,54	4,64%
Media (SD)	96(1)%	75(3)%	697(1)	105,3(2,8)	5,4(2,8)%
IAEA-MR-1	95,3%	75,1%	699	207,6	-0,67%
IAEA-MR-2	96,2%	82,9%	699	202,31	-3,20%
IAEA-MR-3	94,0%	82,9%	699	199,38	-4,60%
Media (SD)	95(1)%	80(5)%	699(0)	203,1(4,2)	-2,8(2,0)%
CSN-MI-1	91,3%	74,3%	698	14,31	-11,78%
CSN-MI-2	89,2%	79,1%	700	15,49	-4,51%
CSN-MI-3	89,6%	80,8%	700	15,44	-4,80%
Media (SD)	90(1)%	78(3)%	699(1)	15,1(0,7)	-7,0(4,1)%

Como se puede observar, el rendimiento químico de la etapa de pretratamiento es muy elevado, entre 90 y 96 %; obteniendo un RQ final, o rendimiento de estroncio tras ser eluido del cartucho de *Sr resin*, entre el 75 y 80 %. Por otro lado, en este caso el equipo empleado para la medida fue el equipo de centelleo Quantulus 1220 del LRA-UPV, en vez del utilizado en los estudios anteriores del Departament d'Enginyeria Química i Química Analítica de la Universitat de Barcelona. Debido a la dependencia del equipo con el parámetro de extinción, los valores de SQP(E) difieren de los obtenidos en el estudio con *PS resin*, por lo que no podrían compararse entre ellos. Sin embargo, este parámetro no ha variado entre las muestras, por lo que se puede considerar una eficiencia constante de 96,4 % para ^{90}Sr , de 99 % para ^{89}Sr , y una eficiencia combinada del 98 % aproximadamente. Finalmente, el sesgo o diferencia porcentual de la actividad calculada respecto a la de referencia, es inferior al 10 % en valor medio para todas las muestras.

Este procedimiento, junto con otros procedimientos rápidos de determinación de radioestroncio en muestras de leche encontrados en bibliografía, se han comparado en la Tabla 5.13. Se observa que los RQ finales oscilan entre el 62 y 94 % para las diferentes técnicas de separación. En el caso de los estudios realizados en esta Tesis Doctoral, destacan valores medios del 65 % en el caso de las *PS resin*, y ligeramente superiores empleando *Sr resin*, con un 78 % de media. En cuanto al sesgo de la actividad, en todos

los casos los valores medios se sitúan por debajo del 15 %, lo que se considera adecuado en análisis de radiactividad ambiental. El límite de detección oscila entre 0,1 y 5 Bq/L en función de la técnica de medida, el volumen de muestra y el tiempo de medida. En los dos procedimientos propuestos los LD son similares, en torno a 0,2 – 0,3 Bq/L, lo que es adecuado para emergencias.

Por otro lado, el tiempo de respuesta es uno de los factores decisivos a tener en cuenta en un método rápido. Los métodos más rápidos encontrados en bibliografía, junto con el método desarrollado con *Sr resin*, necesitan de 7 a 8 h para obtener un valor fiable de la actividad de radioestroncio. Sin embargo, con el método propuesto empleando *PS resin* el tiempo consigue reducirse y permite obtener una respuesta en tan sólo 5 horas. Como se ha mostrado en la Figura 5.5, la mejora en el tiempo se debe principalmente a la etapa de separación con *PS resin*. En dicha etapa se requieren de 2 a 3 h para separar y preparar la muestra para la medida, pero con *PS resin* sólo es necesaria 1 h gracias a la medida directa en un vial de centelleo, simplificando así las etapas de separación.

Tabla 5.13. Comparación de diferentes métodos rápidos de determinación de radioestroncio en muestras de leche.

Ref.	Volumen (L)	Sr ²⁺ portador (mg)	Rendimiento % (SD)	Medida	Sesgo % (SD)	LD (Bq/L)	Tiempo (h)
(Brun, 2002)	0,5	10	62,2 (6,8)	GFPC	-1,44 (5,3)	0,09	14 - 15
(Maxwell, 2009)	0,1	4,19	75,1 (17,0)	GFPC	0,52 (5,7)	0,5	7 - 8
(Kabai, 2011)	0,1	10	93,5 (6,6)	LSC	-	0,8	7 - 8
(IAEA, 2013a)	0,25	10	70 - 75	LSC	<15	2 - 5	7 - 8
Estudio <i>Sr resin</i>	0,1	5	78 (4)	LSC	<10	0,2	7
Estudio <i>PS resin</i>	0,1	5	65,0 (4,5)	Centelleo plástico	3,97 (1)	0,34	5

5.2 Determinación de radioestroncio en aerosoles y vegetación

5.2.1 Puesta a punto

Los procedimientos de determinación de radioestroncio en aerosoles y vegetación desarrollados en este trabajo se basan en el procedimiento desarrollado para el análisis de muestras de leche empleando *PS resin*. De esta forma, la etapa de separación con dichas resinas es la misma para todos los procedimientos, mientras que la etapa previa de pretratamiento y preconcentración se ha puesto a punto para cada una de las matrices estudiadas. En la Figura 5.11 se muestran las etapas del pretratamiento de filtros de aerosoles y vegetación puestas a punto en el trabajo, con el tiempo dedicado en cada etapa.

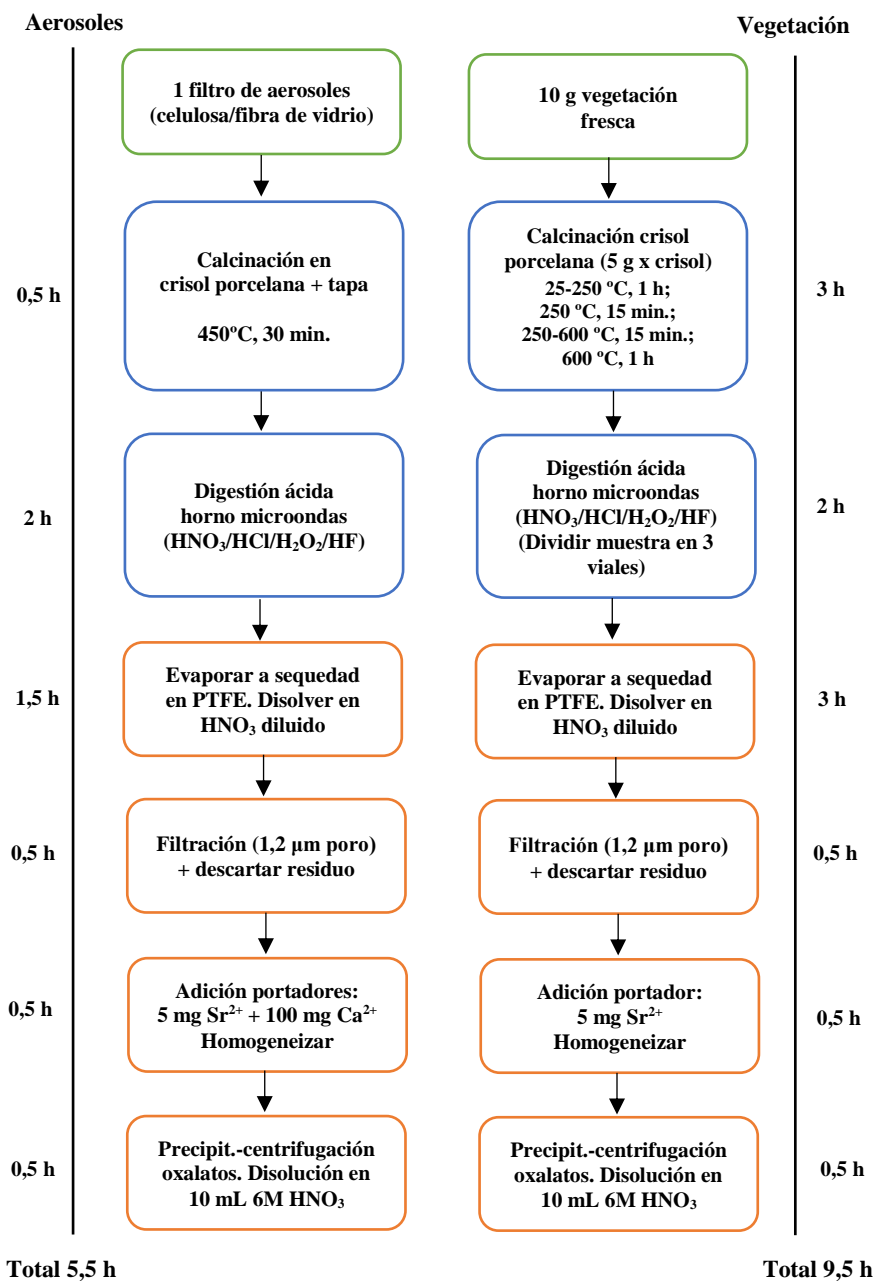


Figura 5.11. Etapas de los procedimientos de pretratamiento y preconcentración de Sr en filtros de aerosoles y vegetación.

En el caso de los filtros de partículas, se lleva a cabo una calcinación rápida (30 min., 450°C) para destruir el filtro (filtros de celulosa) y la posible materia orgánica presente en el residuo, como se muestra en la Figura 5.12. En el caso de los filtros de fibra de vidrio, éstos no son destruidos, pero sí el posible carbón presente en el residuo, que experimenta una reducción media de peso de 60,2 % (RSD: 6 %).

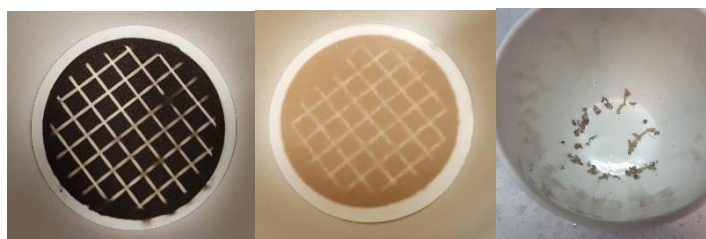


Figura 5.12. Filtros de captación de aerosoles empleados: filtro con residuo de una semana de captación; filtro de fibra de vidrio calcinado; cenizas filtro de celulosa tras calcinación.

A continuación, las cenizas o el filtro de fibra de vidrio calcinado y cortado en 8 trozos se digieren completamente en un equipo microondas (Multiwave GO de *Anton Paar*) con una mezcla de ácidos ($\text{HNO}_3/\text{HCl}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{HF}$) según las etapas detalladas en la Figura 5.11 y la Tabla 5.14.

Tabla 5.14. Etapas de digestión de los filtros de aerosoles y vegetación con el horno microondas Multiwave GO de *Anton Paar*.

Método	Disolución	Rampa	Temperatura	Tiempo
Etapa 1	8 mL HNO_3 +	15 min.	100 °C	4 min.
	2 mL HCl + 2 mL H_2O_2	15 min.	165 °C	8 min.
Etapa 2	+ 2 mL HF	10 min.	150 °C	5 min.

Tras evaporar a sequedad para eliminar el ácido fluorhídrico presente en la disolución, el residuo se redissuelve en ácido nítrico diluido y se filtra en un filtro de 1,2 μm (tamaño de poro) para recoger el posible residuo que pudiera quedar de la digestión. Dicho residuo se ha cuantificado durante la puesta a punto del procedimiento, obteniendo un porcentaje de digestión de la muestra (filtro + deposición) del 98,3 % (RSD: 1 %) y 95,5 % (RSD: 5 %) para filtros de celulosa y de fibra de vidrio, respectivamente. De forma adicional, se determinó la actividad alfa total y beta total del residuo tras la digestión con un GFPC, obteniendo unos valores próximos al fondo del equipo.

Posteriormente, se lleva a cabo la concentración de estroncio mediante la precipitación de oxalatos de calcio y estroncio, como en el pretratamiento de muestras de leche. Sin embargo, el contenido en calcio de los filtros de aerosoles es bajo, por lo que es necesaria la adición de portador de Ca^{2+} (100 mg) para favorecer la precipitación. Finalmente, el precipitado de oxalatos se redissuelve en 6M HNO_3 para ser pasado posteriormente por la *PS resin*.

Para el tratamiento de la vegetación se siguen unas etapas similares, siendo en este caso crítica la etapa de calcinación. En los procedimientos rutinarios se llevan a cabo ciclos de calcinación de 24 - 48 horas; sin embargo, en situaciones de emergencia donde la respuesta debe ser rápida no son viables. Tras estudiar diferentes combinaciones de cantidad de muestra y rampas de calcinación, las condiciones seleccionadas de calcinación son: 5 g de muestra fresca en cada crisol de 250 mL (10 g en total) con dos rampas de temperatura (250 °C y 600 °C) y una duración total de 2,5 horas, como se muestra en la Figura 5.11. En este caso fueron analizados tres tipos diferentes de vegetación: vegetación terrestre como césped, arbustos como romero, y vegetación aérea como acículas de pino. El aspecto de las muestras antes y después de la calcinación se muestra en la Figura 5.13.



Figura 5.13. Muestras de 5 g de césped, pino y romero antes y después de la calcinación rápida.

Por otro lado, en caso de que la actividad tuviera que ser calculada en Bq/kg seco, se llevaría a cabo de forma paralela el secado de 20 g de otra alícuota de la muestra original para obtener el porcentaje de humedad de dicha muestra. En el caso de los tipos de vegetación analizados, el porcentaje de humedad medio es del 76,1 % (RSD: 4 %) para el césped; del 56,4 % (RSD: 15 %) para el romero; y del 58,2 % (RSD: 10 %) para las acículas de pino. Además, en función de la masa de las cenizas obtenidas tras la calcinación se calculó el porcentaje de materia orgánica de la muestra respecto a la muestra seca, siendo la media de 89,5 % (RSD: 2 %) para el césped; 90,6 % (RSD: 2 %) para el romero; y 94,1 % (RSD: 4 %) para el pino.

Posteriormente, como en el caso de los filtros de aerosoles, el residuo de la calcinación se digiere en un equipo microondas según el protocolo de digestión de la Tabla 5.14, pero en este caso dividiendo el residuo generado en 3 viales (~0,1 g de cenizas en cada vial). A continuación, se evapora a sequedad la disolución, se redisuelve en HNO₃

diluido y se filtra para eliminar el residuo que pueda quedar de la digestión. La cantidad de residuo obtenido respecto a la cantidad de muestra calcinada se ha tenido en cuenta para calcular el rendimiento de la digestión. En el caso del césped se ha obtenido un valor medio de 93,1 % (RSD: 10 %), un 96,3 % (RSD: 5 %) para el romero, y un 87,0 % (RSD: 11 %) para las acículas de pino. Además, se midieron los residuos por GFPC obteniendo valores próximos al fondo del equipo en todos los casos. Por lo que puede concluirse que la digestión de las muestras es completa.

Una vez digerida la muestra se lleva a cabo de nuevo la preconcentración de estroncio en forma de oxalatos. Sin embargo, en este caso no es necesario añadir portador de calcio porque su contenido en vegetación es suficiente para producir la correcta precipitación de estroncio, como se muestra en la Tabla 5.15. Finalmente, el precipitado de oxalatos se disuelve en 6M HNO_3 antes de pasar por la *PS resin*.

Las diferencias más importantes en los tiempos de pretratamiento de filtros de aerosoles y vegetación se deben principalmente a la etapa de calcinación inicial de la muestra, que en el caso de la vegetación es de mayor duración, por el mayor contenido en materia orgánica; y en la etapa de evaporación, para poder eliminar el HF de la disolución tras la digestión. Así, el volumen a evaporar en el caso de la vegetación es tres veces superior y, por tanto, el tiempo de la etapa también es mayor. De esta forma, el tiempo total para completar el pretratamiento de filtros de aerosoles es de aproximadamente 5,5 horas, mientras que el de la vegetación es de ~9,5 horas.

De forma adicional, se llevó a cabo un estudio de la composición elemental de las muestras de filtros de aerosoles y vegetación estudiados a partir de la disolución obtenida en la digestión. En la Tabla 5.15 se muestran los resultados obtenidos de composición media de Sr y otros elementos para filtros de aerosoles con residuo de una semana de captación y 10 gramos de césped, romero y acículas de pino. Para cada tipo de muestra fueron analizadas tres alícuotas.

En relación al contenido en estroncio estable, en el caso de los filtros de aerosoles, éste es despreciable comparado con la cantidad de portador añadido en el procedimiento (5 mg Sr^{2+}). Por otro lado, en el caso de la vegetación puede suponer un error superior al 5 % (error: césped ~5 %, romero ~12 %, pino ~2,5 %), por lo que es necesario determinar el contenido en estroncio estable de la muestra disuelta antes de añadir el portador mediante ICP-OES o AAS. Sin embargo, se ha desestimado incrementar la cantidad de portador añadido para no saturar la capacidad de la *PS resin*.

En relación al resto de elementos, la composición principal de las muestras es calcio, magnesio, sodio, potasio y fósforo en el caso de la vegetación, y también silicio en el caso de los filtros de fibra de vidrio. Como se ha comentado anteriormente, el contenido en calcio de los filtros es muy bajo en comparación con la vegetación, por lo que se añaden 100 mg de portador de Ca^{2+} para favorecer la precipitación de los oxalatos en los filtros de aerosoles.

Tabla 5.15. Composición elemental de muestras de filtros de celulosa y fibra de vidrio con depósito de aerosoles de 1 semana de captación y muestras de césped, romero y acículas de pino.

Elemento	mg totales				
	Filtro Celulosa	Filtro Vidrio	Césped (10 g)	Romero (10 g)	Acículas Pino (10 g)
Sr	-	0,05	0,22	0,62	0,12
Ca	0,60	4,49	22,26	61,53	26,76
Mg	0,08	0,23	4,81	9,78	11,07
Zn	0,02	2,67	0,13	0,25	0,12
Na	0,33	5,41	23,97	2,98	6,30
K	-	2,24	48,82	95,04	29,47
P	-	-	6,76	10,68	2,77
Ba	0,01	3,58	0,03	0,06	0,03
Si	0,60	7,29	5,47	3,36	2,76

5.2.2 Procedimiento final

Una vez seleccionadas las etapas de pretratamiento de los filtros de aerosoles y vegetación se estableció el procedimiento completo de determinación de radioestroncio, que se muestra en la Figura 5.14. Como se puede observar, a la muestra obtenida del pretratamiento se le aplica el mismo procedimiento de separación con *PS resin* que se puso a punto para las muestras de leche, y finalmente se lleva a cabo la medida en Quantulus 1220. En cuanto a los tiempos de determinación, el procedimiento para filtros de aerosoles tiene una duración de 8 horas hasta dar los resultados de radioestroncio, mientras que en el caso de la vegetación debido a su mayor complejidad de disolución se extiende hasta las 12 horas.

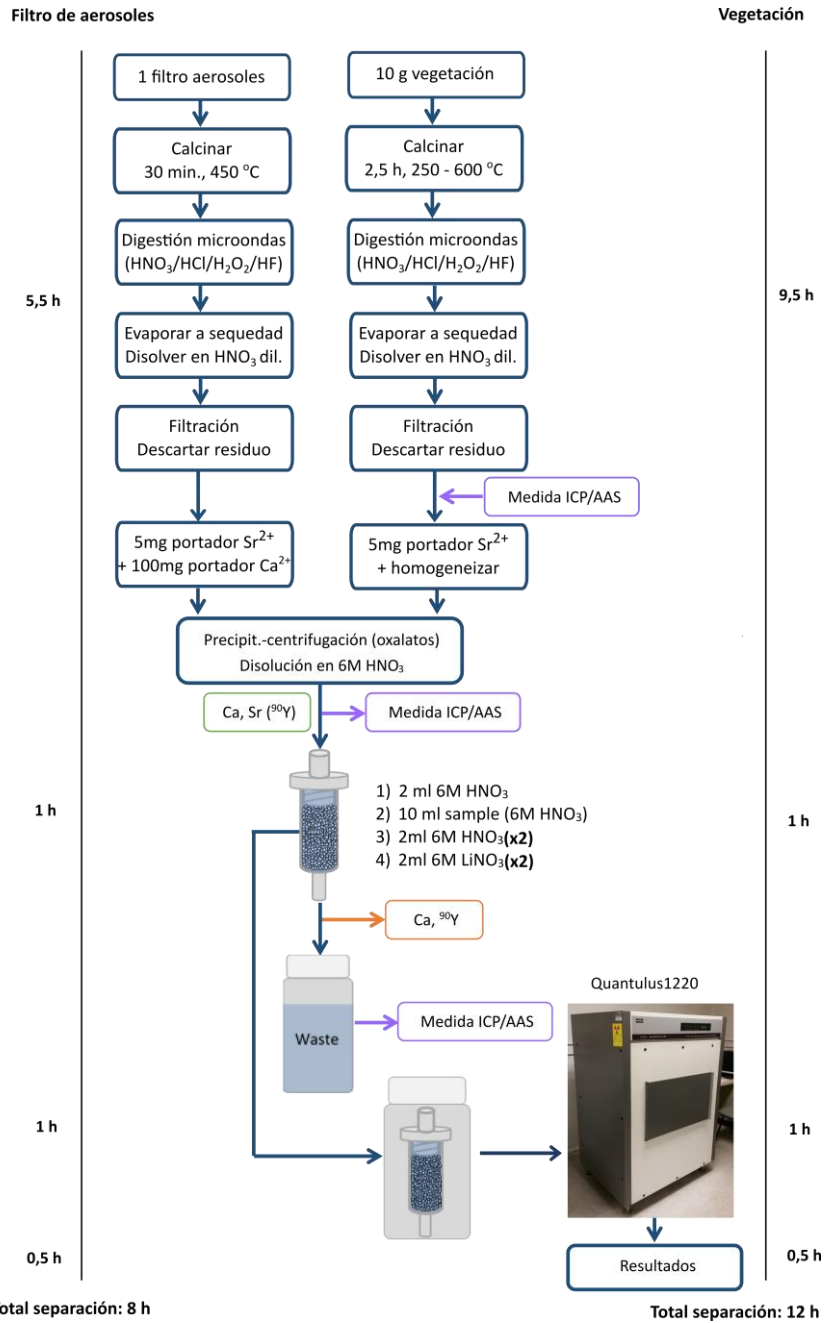


Figura 5.14. Esquema de los procedimientos de determinación de radioestrucio en filtros de aerosoles y vegetación.

5.2.3 Resultados

En este apartado se van a mostrar los resultados obtenidos para la puesta a punto de los procedimientos de determinación de radioestroncio en filtros de aerosoles y vegetación. Durante el trabajo llevado a cabo en esta tesis doctoral se han estudiado los rendimientos químicos de separación de estroncio en la etapa de pretratamiento y en la etapa de separación con las *PS resín*. Además, se ha estudiado el comportamiento de los elementos interferentes en la etapa de pretratamiento.

En la Tabla 5.16 se muestran los rendimientos químicos obtenidos para las diferentes muestras. Los rendimientos son elevados en la etapa de pretratamiento, lo que demuestra que la precipitación con oxalatos permite recuperar prácticamente todo el estroncio de la muestra. Por otro lado, el rendimiento de retención de las *PS resín* en este estudio ha sido superior al 90 % en todos los casos, lo que puede atribuirse a una mejora en la capacidad de la resina.

Tabla 5.16. Rendimientos químicos de estroncio obtenidos para las diferentes muestras ensayadas.

Tipo de muestra	Rendimiento pretratamiento (%)	Rendimiento <i>PS resín</i> (%)	Rendimiento Total (%)
Filtro Fibra Vidrio (x3)	96,7 ± 1,7 (2%)	95,2 ± 1,7 (2%)	92,0 ± 1,7 (2%)
Filtro Celulosa (x3)	98,9 ± 0,2 (1%)	94,9 ± 1,6 (2%)	94,0 ± 1,5 (2%)
Romero (x3)	97,7 ± 1,2 (1%)	94,2 ± 2,3 (2%)	92,0 ± 2,7 (3%)
Césped (x3)	88,8 ± 8,7 (10%)	99,0 ± 1,0 (1%)	87,8 ± 7,8 (9%)
Pino (x3)	97,5 ± 2,7 (3%)	95,3 ± 2,0 (2%)	92,9 ± 4,1 (4%)

Por otro lado, la Tabla 5.17 muestra los resultados obtenidos para la composición elemental de las diferentes muestras tras la etapa de digestión (composición inicial de la muestra) y tras la precipitación con oxalatos. De esta forma, se ha calculado el porcentaje de eliminación de los interferentes en dicha etapa.

El comportamiento es similar al observado en las muestras de leche (ver Tabla 5.7). Con la precipitación con oxalatos se eliminan gran parte de los interferentes como el Mg, Zn, Na, K, P y Si. En el caso de elementos divalentes, algunos precipitan completamente como el Ca²⁺, y otros parcialmente (40-50 %), como el Ba²⁺. De esta forma, se puede afirmar que la preconcentración del estroncio es efectiva y permite la posterior separación con resinas *PS resín*.

Tabla 5.17. Composición elemental de filtros de aerosoles y vegetación en las etapas del pretratamiento y porcentaje de eliminación tras la precipitación con oxalatos.

Tipo de muestra	Etapas	Ca*	Mg	Zn	Na	K	P	Ba	Si
Filtro Fibra Vidrio (x3)	Muestra disuelta (mg)	2,68	0,51	2,92	-	2,47	-	3,96	4,86
	Oxalato disuelto (mg)	90,36	0,265	0,465	-	-	-	1,55	-
	Eliminación oxalatos	12%	48%	84%	-	100%	-	61%	100%
Filtro Celulosa (x3)	Muestra disuelta (mg)	0,68	0,22	0,02	-	-	-	0,01	-
	Oxalato disuelto (mg)	87,43	-	-	-	-	-	-	-
	Eliminación oxalatos	13%	-	-	-	-	-	-	-
Césped (x3)	Muestra disuelta (mg)	30,47	7,50	0,19	28,11	49,96	8,25	0,04	2,81
	Oxalato disuelto (mg)	30,14	0,28	0,03	-	0,70	-	0,01	-
	Eliminación oxalatos	1%	96%	83%	100%	99%	100%	66%	100%
Romero (x3)	Muestra disuelta (mg)	47,97	9,31	0,20	-	64,92	6,64	0,04	0,89
	Oxalato disuelto (mg)	47,97	0,28	0,03	-	0,98	-	0,02	-
	Eliminación oxalatos	0%	97%	86%	-	98%	100%	52%	100%
Pino (x3)	Muestra disuelta (mg)	70,79	6,58	0,26	11,41	68,74	6,48	0,04	1,20
	Oxalato disuelto (mg)	69,49	0,32	0,05	-	1,54	-	0,02	-
	Eliminación oxalatos	2%	95%	81%	100%	98%	100%	47%	100%

* En el caso de los filtros fueron añadidos posteriormente 100 mg de portador de Ca^{2+} .

5.3 Conclusiones

En este Capítulo se ha propuesto un método nuevo y rápido para la determinación de radioestroncio en muestras de leche empleando resinas de centelleo plástico (*PS resin*). Este procedimiento combina la separación y la etapa de preparación para la medida, por lo que permite la reducción del tiempo de determinación, y simplifica el procedimiento de separación. Además, elimina la producción de residuos mixtos (peligrosos y radiactivos). El método propuesto es más rápido que los encontrados en bibliografía y que el método alternativo también propuesto que emplea resinas comerciales *Sr resin*, siendo el tiempo total necesario para completar la separación, medida y cuantificación de 5 horas.

Después de la optimización de las etapas de pretratamiento y separación con *PS resin*, se consiguen rendimientos de separación buenos y reproducibles (65,0 % (4,5 %) de media) para los diferentes tipos de leche (contenido en grasa, tipo de animal, tratamiento, etc.). El sesgo obtenido para la actividad total de radioestroncio ($^{89}\text{Sr} + ^{90}\text{Sr}$) fue inferior al 7 % en todas las muestras marcadas en el laboratorio con diferentes proporciones de $^{89}\text{Sr}:^{90}\text{Sr}$ (1:1, 2:1 and 10:1), excepto un caso. Además, el procedimiento ha sido validado con una muestra de referencia obteniendo sesgos inferiores al 6 %.

Por otro lado, también se ha presentado el desarrollo de los procedimientos de determinación de radioestroncio en filtros de aerosoles y vegetación empleando *PS resins*. Para ello se han puesto a punto las etapas de pretratamiento de ambas matrices y posteriormente se han seleccionado las etapas de separación con *PS resin* establecidas en el método para muestras de leche. Los rendimientos globales de los procedimientos son altos y reproducibles para todas las matrices (superiores al 90 %). Sin embargo, los procedimientos todavía han de ser estudiados con muestras marcadas de ^{89}Sr : ^{90}Sr y validados con muestras de referencia o intercomparación.

Como conclusión, en la Tabla 5.18 se recogen los tiempos de análisis de cada uno de los procedimientos, junto con las cantidades analizadas y los límites de detección aproximados de las técnicas. En todos los casos el tiempo de análisis (separación, medida y obtención de los resultados) es inferior a 1 - 1,5 veces la jornada laboral, con unos límites de detección adecuados en caso de emergencia. Además, el uso de *PS resin* simplifica las etapas de separación, consiguiendo una reducción de hasta 2 horas respecto a otros procedimientos rápidos obtenidos en la literatura. De esta forma, se demuestra que los procedimientos propuestos son apropiados para ser utilizados en situaciones de emergencia.

Tabla 5.18. Análisis de tiempos y límites de detección para los procedimientos de determinación de radioestroncio propuestos.

Matriz	Tiempo análisis (h)	Cantidad de muestra	Límite de detección
Leche	5	100 mL	0,34 Bq/L
Filtros de aerosoles	8	1 filtro	0,03 Bq/filtro
Vegetación	12	10 g	3 Bq/kg

Capítulo 6

Desarrollo de procedimientos de VRA en emergencias: Uranio y Plutonio

En este capítulo se presentan los estudios desarrollados para la puesta a punto de procedimientos de análisis de los isótopos de uranio y plutonio. En particular, el estudio se ha centrado en la determinación en suelos y sedimentos debido a su mayor complejidad dentro de las matrices ambientales.

El desarrollo de parte del procedimiento se llevó a cabo durante la estancia de tres meses en el *Department of Radiation Physics* de la Universidad de Gotemburgo, donde se participó en el proyecto SSM 2015 2389 “*Redistribution of Radionuclides in a raised peat bog following a fire*”, financiado por la SSM (*Swedish Radiation Safety Authority*) y dirigido por el Profesor Elis Holm (Universidad de Gotemburgo) y el Profesor Juan Mantero (Universidad de Gotemburgo y Universidad de Sevilla). En dicho proyecto se analizó el contenido en uranio y plutonio de diferentes *cores* o testigos de una turbera situada en la reserva natural “Vakö mire” (sur de Suecia) que sufrió un gran incendio en 1992. Se han analizado testigos de zonas afectadas por el fuego y de zonas no afectadas, para estudiar la influencia que ha tenido el fuego en la distribución de los radionucleidos en el suelo veinte años después del incendio (muestreo realizado en 2015).

Posteriormente, se han puesto a punto procedimientos rápidos para el pretratamiento de las muestras de suelos y sedimentos mediante la técnica de fusión. Tras valorar diferentes alternativas, se seleccionaron dos posibles pretratamientos (fusión con boratos y fusión con hidróxido de sodio), y finalmente se validó uno de ellos por ser más adecuado para el objetivo indicado. Con este método se analizaron sedimentos marinos de Cantabria.

6.1 Puesta a punto del procedimiento

6.1.1 Equipo de medida

Como se ha comentado en el capítulo de Estado del arte (Apartado 2.3.3) los principales isótopos de plutonio ($^{239+240}\text{Pu}$ y ^{238}Pu) y uranio (^{238}U , ^{235}U y ^{234}U) son emisores alfa, por ello para su medida se ha empleado la técnica de **espectrometría alfa** con detectores de semiconductor. Esta técnica se basa la ionización producida por las partículas alfa emitidas por la fuente en el material del detector. Las partículas interaccionan con el medio en el que depositan toda o parte de su energía, proporcionando una señal determinada que da información sobre el número de partículas emitidas por la fuente y su energía característica, de esta forma pueden identificarse los diferentes isótopos. Un esquema del sistema se muestra en la Figura 6.1.

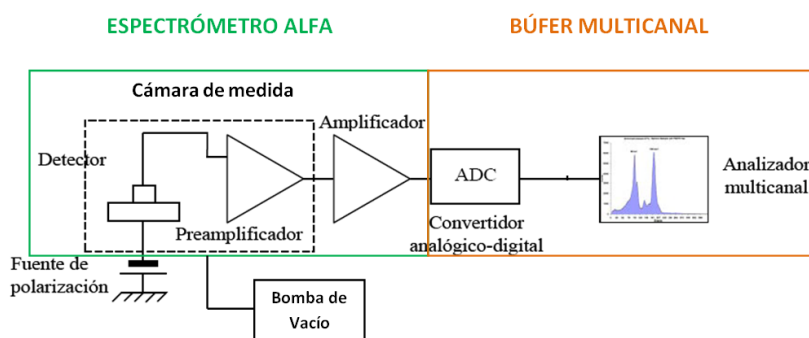


Figura 6.1. Esquema del sistema de espectrometría alfa.

Para el trabajo se han empleado cámaras de vacío verticales “576A Dual Alpha Spectrometer” de EG&G Ortec, con detectores de barrera de superficie de Si, “BR-SNA-450-100” de EG&G ORTEC, con 450 mm² de área activa. Las señales generadas al crear una diferencia de potencial se amplifican y se adaptan con un convertidor analógico-digital. Finalmente, dichas señales digitales se recogen en un analizador multicanal que clasifica los impulsos procedentes del sistema de detección y los almacena en función de su amplitud en canales. El equipo empleado es un “919E EtherNIM Multichannel Buffer” de EG&G ORTEC. De esta forma, se pueden analizar los espectros obtenidos mediante el programa de adquisición “MAESTRO” de EG&G ORTEC.

El equipo se ha calibrado en energía y en eficiencia con una fuente triple patrón certificada por el Departamento de Metrología de Radiaciones Ionizantes del CIEMAT, de ^{233}U , $^{239+240}\text{Pu}$ y ^{241}Am de $242,6 \pm 1,3$ Bq (para $k = 3$), siendo la eficiencia media obtenida para los diferentes detectores de un 26,2 %. Por otro lado, el fondo de los detectores se ha medido con una plancheta vacía de acero inoxidable (25 mm de diámetro y 1 mm espesor) durante 300000 segundos.

6.1.2 Cálculo de la actividad, incertidumbre, rendimiento químico y límite de detección

Para llevar a cabo la puesta a punto del procedimiento y los posteriores estudios, la **actividad de los diferentes isótopos alfa** se ha calculado a partir de la Ecuación 6.1 y Ecuación 6.2.

$$A \text{ (Bq/kg)} = \frac{cps_M - cps_{FM}}{RT \cdot M} \quad \text{Ecuación 6.1}$$

siendo:

$$RT = \frac{cps_{Traz} - cps_{FTraz}}{A_{Traz} \cdot V_{Traz}} \quad \text{Ecuación 6.2}$$

donde:

cps_M : cuentas por segundo del isótopo de interés en el espectro de la muestra.

cps_{FM} : cuentas por segundo en la región del isótopo en el espectro del fondo.

RT : rendimiento total del proceso.

M : Cantidad de muestra (kg)

cps_{Traz} : cuentas por segundo del trazador en el espectro de la muestra.

cps_{FTraz} : cuentas por segundo en la región del trazador en el espectro del fondo.

A_{Traz} : Actividad del trazador añadido (Bq/mL)

V_{Traz} : Volumen de trazador añadido (mL)

Por otro lado, el **rendimiento químico** (RQ) del proceso se ha calculado a partir del Rendimiento total (RT) y la Eficiencia de detección (Ef), según la Ecuación 6.3.

$$RQ(\%) = \frac{RT}{Ef} \cdot 100 \quad \text{Ecuación 6.3}$$

La **incertidumbre de la actividad y del rendimiento químico** se ha calculado según la GUM (JCGM, 2008) con la Ecuación 6.4 y la Ecuación 6.5, respectivamente. Siendo la **incertidumbre del rendimiento total** la mostrada en la Ecuación 6.6.

$$u(A) = A \cdot \sqrt{\frac{u^2(cps_M) + u^2(cps_{FM})}{(cps_M - cps_{FM})^2} + \frac{u^2(RT)}{RT^2} + \frac{u^2(M)}{M^2}} \quad \text{Ecuación 6.4}$$

$$u(RQ) = RQ \cdot \sqrt{\frac{u^2(RT)}{RT^2} + \frac{u^2(Ef)}{Ef^2}} \quad \text{Ecuación 6.5}$$

$$u(RT) = RT \cdot \sqrt{\frac{u^2(cps_{Traz}) + u^2(cps_{FTraz})}{(cps_{Traz} - cps_{FTraz})^2} + \frac{u^2(A_{Traz})}{A_{Traz}^2} + \frac{u^2(V_{Traz})}{V_{Traz}^2}} \quad \text{Ecuación 6.6}$$

donde:

$u(cps_M), u(cps_{FM})$: incertidumbre del conteo en la región del isótopo de interés en el espectro de la muestra y en el del fondo.

$u(cps_{Traz}), u(cps_{FTraz})$: incertidumbre del conteo en la región del trazador en el espectro de la muestra y en el del fondo.

$u(Ef)$: incertidumbre de la eficiencia.

$u(M)$: incertidumbre de la masa de la muestra (balanza de precisión).

$u(A_{Traz})$: incertidumbre de la actividad del patrón de trazador.

$u(V_{Traz})$: incertidumbre del volumen de trazador añadido (pipeta).

El cálculo del límite de detección (LD) se ha llevado a cabo según (Currie, 1968) empleando la Ecuación 6.7, suponiendo que el tiempo de medida del fondo y de la muestra es el mismo.

$$LD (Bq/kg) = \frac{2,71 + 4,65 \cdot \sqrt{c_F}}{t_M \cdot RT \cdot M} \quad \text{Ecuación 6.7}$$

donde:

c_F : cuentas del fondo en la región del isótopo de interés.

RT : rendimiento total.

M : masa de muestra (kg).

t_M : tiempo de medida de la muestra (s).

6.1.3 Separación mediante extracción cromatográfica

En primer lugar, se puso a punto la etapa de separación secuencial de uranio y plutonio con resinas de extracción cromatográfica, en concreto con la resina **UTEVA** (Triskem International). Dicha resina está compuesta por el extractante DP[PP] (Dipentil pentilfosfonato), que presenta gran afinidad por el uranio (VI), torio (IV), neptunio (IV) y plutonio (IV), en función del medio en el que se encuentren (Figura 6.2). Por lo que serán necesarias diferentes etapas de limpieza de la columna para aislar y eluir los isótopos de interés.

Atendiendo a las especificaciones de la resina UTEVA, se probaron diferentes formas de separar los isótopos de uranio y plutonio. Como se observa en la Figura 6.2, la mayor parte de actínidos son fuertemente retenidos ($k' > 100$) en la resina en un medio ácido concentrado, con excepción del americio. Es por ello, que se ha seleccionado el 8M HNO_3 como medio de la muestra a pasar por la columna. Sin embargo, es necesario que previamente se ajuste el estado de oxidación de Pu^{3+} a Pu^{4+} para que éste sea retenido por la resina. Para ello, como agente oxidante se empleó NaNO_2 . En la resina queda retenido el uranio, plutonio y torio, siendo el torio el principal interferente que aparece en cualquier suelo natural.

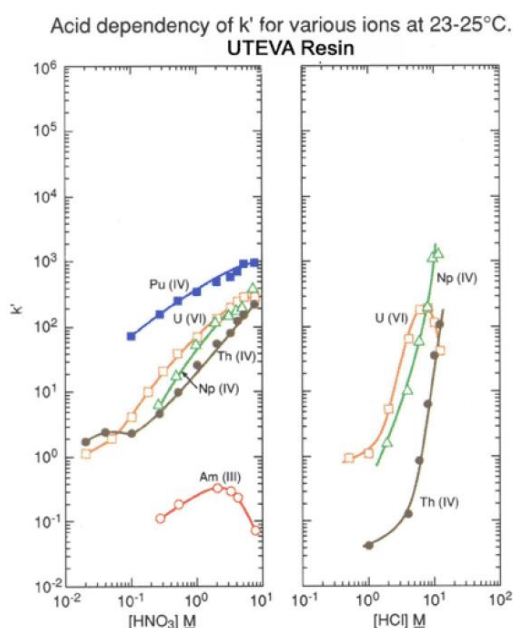


Figura 6.2. Factores de capacidad de retención k' en UTEVA para diferentes actínidos en función de la concentración de ácido (Horwitz, y otros, 1992).

La Figura 6.2 también muestra la retención de los actínidos en medio HCl . En una concentración 4 – 6M de HCl existe una gran diferencia en el coeficiente de retención k' del uranio y del torio, que permite la elución selectiva del torio mientras el uranio y el plutonio permanecen retenidos (considerando que el Pu^{4+} se comporta de forma similar al Np^{4+}).

Para la elución de uranio y plutonio existen diferentes opciones que han sido probadas durante la puesta a punto del procedimiento experimental. Por un lado, los isótopos de plutonio pueden ser eluidos cambiando de nuevo su estado de oxidación. El Pu^{4+} puede ser reducido en la resina a Pu^{3+} con un agente reductor, como puede ser hidroxilamina, *rongalite* (hidroximetanosulfonato de sodio), TiCl_3 , etc. En dicha valencia el plutonio se comporta de forma similar al Am^{3+} y puede ser eluido de la resina.

Otra opción es la adición de ácido oxálico para formar un complejo con el plutonio. La Figura 6.3 muestra el diferente efecto del ácido oxálico frente al uranio y neptunio. Si se considera que el Pu^{4+} se comporta de forma similar al Np^{4+} , el ácido oxálico puede emplearse para separar el uranio del plutonio. El Np/Pu puede eluirse de la resina con HCl conteniendo 0,05M de ácido oxálico, mientras el U quedará retenido.

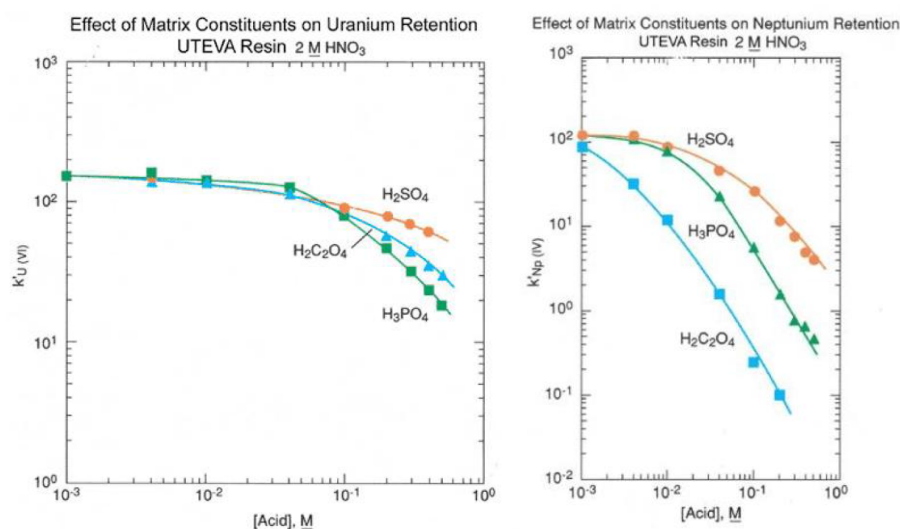


Figura 6.3. Efecto de la adición de H₂SO₄, H₂C₂O₄ y H₃PO₄ en la retención de U(IV) y Np(IV) en 2M HNO₃.

Para la puesta a punto del procedimiento se llevó a cabo un total de 18 ensayos, con muestras de 8M HNO₃-NaNO₂ marcadas con trazador de ²³²U (0,06 Bq), ²⁴²Pu (0,02 Bq) y ²⁴³Am (0,02 Bq), para obtener el rendimiento químico de la separación y observar la presencia de interferentes en cada una de las fracciones. A las muestras también se les añadió 20 mg de Fe³⁺, para simular la posible presencia de hierro debido a la previa preconcentración de los actínidos con hidróxidos de hierro. Cada una de las disoluciones eluidas con las fracciones de uranio y plutonio fueron electrodepositadas según (Hallstadius, 1984) y medidas por espectrometría alfa. Además, a la vista de los resultados se fueron cambiando las etapas de elución de uranio y plutonio para mejorar los rendimientos químicos (RQ) y evitar la presencia de interferentes. Los flujos de paso de todas las disoluciones fueron de 1 mL/min con la ayuda de una cámara de vacío. En el caso de las condiciones de la muestra y las etapas iniciales de la separación se mantuvieron fijas en los valores que se muestran a continuación:

- Muestra: 20 mL 8M HNO₃-NaNO₂
- Lavado: 10 mL 8M HNO₃
- Elución torio: 4 mL 9M HCl
20 mL 5M HCl

Cada una de las modificaciones realizadas sobre las etapas posteriores de elución de uranio y plutonio se presentan en la Tabla 6.1.

Tabla 6.1. Resultados de las pruebas de puesta a punto de la etapa de separación secuencial de uranio y plutonio con UTEVA.

Ensayos	Elución	Etapas	RQ(%) ± U(k=2)	Interferentes
P1 (x3)	Plutonio	15mL 4M HCl-0,05M ácido oxálico	73,5 ± 4,3	Uranio (1,5%)
	Uranio	10mL 0,01M HCl	76,6 ± 4,2	No interferentes
P2 (x1)	Lavado	5 mL 8M HNO ₃	-	-
	Uranio	15 mL 0,1M HNO ₃	84,7 ± 4,5	Plutonio (15%)
	Plutonio	15 mL 0,1 HNO ₃ -0,3M NH ₂ OH·HCl	74,5 ± 4,3	Uranio (1,5%)
P3 (x4)	Lavado	5 mL 8M HNO ₃	-	-
	Plutonio	15 mL 2M HNO ₃ -0,05M ácido oxálico	94,7 ± 5,5	Torio (5%)
	Uranio	15 mL 0,01M HNO ₃	86,3 ± 5,1	Torio (2%)
P4 (x4)	Lavado	5 mL 8M HNO ₃	-	-
	Plutonio	15 mL 2M HNO ₃ -0,3M NH ₂ OH·HCl	62,5 ± 4,0	No interferentes
	Uranio	15 mL 0,01M HNO ₃	81,9 ± 4,8	Plutonio (30%)
P5 (x6)	Lavado	5 mL 8M HNO ₃	-	-
	Plutonio	20 mL 2M HNO ₃ - 0,04M rongalite	92,7 ± 5,5	No interferentes
	Uranio	20 mL 0,01M HNO ₃	48,7 ± 2,9	No interferentes

Como se puede observar, en la primera prueba (P1), en la que se lleva a cabo la elución de plutonio con ácido oxálico en medio clorhídrico con una posterior elución del uranio, los rendimientos químicos medios de separación tanto de uranio como de plutonio son aceptables (calculados según las ecuaciones del apartado anterior). Sin embargo, en la fracción de plutonio aparecía un pequeño porcentaje de uranio, por lo que se probaron separaciones alternativas.

En la prueba 2 (P2), se propone eluir primero la fracción de uranio y posteriormente la de plutonio cambiando su estado de oxidación con el uso de hidroxilamina. En este caso los rendimientos continúan siendo aceptables, pero parte del plutonio era eluido en la fracción de uranio. Por ello, estas etapas fueron descartadas.

En la prueba 3 (P3), de nuevo se propuso la elución del plutonio con ácido oxálico, pero en este caso en medio nítrico. Posteriormente se eluyó el uranio también en medio nítrico. Sin embargo, el empleo de ácido oxálico produjo que en ambas fracciones se observara la aparición de contaje debido al ²²⁸Th (hijo del ²³²U). Este fenómeno podría ocurrir siempre que el torio no hubiera sido eluido correctamente de la resina en las etapas anteriores, por lo que se descartó esta metodología.

En la prueba 4 (P4) y prueba 5 (P5), se sustituyó el empleo de ácido oxálico por un agente reductor, como la hidroxilamina o el *rongalite*, que cambia el estado de oxidación del plutonio. En primer lugar, se propuso el uso de hidroxilamina, por ser un reactivo más común. Sin embargo, en la Tabla 6.1 se puede observar en el rendimiento químico que la fuerza reductora de la hidroxilamina no es suficiente para eluir completamente la fracción de plutonio y parte aparece como interferente en la fracción de uranio.

Por tanto, finalmente se propuso el empleo de *rongalite* (hidroximetanosulfonato de sodio) como agente reductor para eluir el plutonio de la resina por su alto rendimiento químico. La fracción de uranio alcanzaba rendimientos químicos menores, pero normalmente la actividad de dicho radionucleido es muy superior a la de plutonio, por lo que podría cuantificarse sin problemas.

6.1.4 Pretratamiento

Una vez puestas a punto las etapas de separación con la resina, se llevó a cabo la evaluación de diferentes métodos de disolución de suelos y sedimentos. Entre las posibles técnicas disponibles y los métodos consultados en bibliografía, se seleccionaron diferentes alternativas: *leaching* o lixiviación, que consiste en la digestión parcial de la muestra; y la disolución total, donde todos los elementos de la muestra quedan en disolución. En particular, como métodos de lixiviación se llevó a cabo la digestión ácida en vaso abierto y la digestión ácida con horno microondas; y como métodos de disolución total, se pusieron a punto dos tipos de fusión según el fundente seleccionado: metaborato y tetraborato de litio (LiBO_2 , $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$), e hidróxido de sodio (NaOH).

6.1.4.1 Lixiviación

En la Figura 6.4 se muestran las etapas de pretratamiento por lixiviación en vaso abierto y en horno microondas, que en este caso fue un *Multiwave 3000* con rotor *XF100* (*Anton Paar*). El primer método está basado en un procedimiento de digestión de matrices sólidas inorgánicas (suelos o sedimentos) con vaso abierto (Absi, 2005), mientras que el segundo está basado en los métodos recomendados por el fabricante del equipo microondas (*Anton Paar*) para la lixiviación de suelos.

En todos los casos se parte de una muestra de 5 g de suelo previamente calcinada durante al menos 2 h a 525 °C. Ambas digestiones se llevan a cabo con una mezcla de ácidos comunes (HNO_3 y HCl), y a continuación se lleva a cabo una filtración para eliminar el posible residuo que pueda quedar, ya que esta mezcla de ácidos no consigue disolver compuestos refractarios presentes en los suelos y otros materiales, como los óxidos de silicio (Croudace I. , Warwick, Reading, & Russell, 2016). Finalmente, se lleva a cabo una coprecipitación de los actínidos con hidróxidos de hierro.

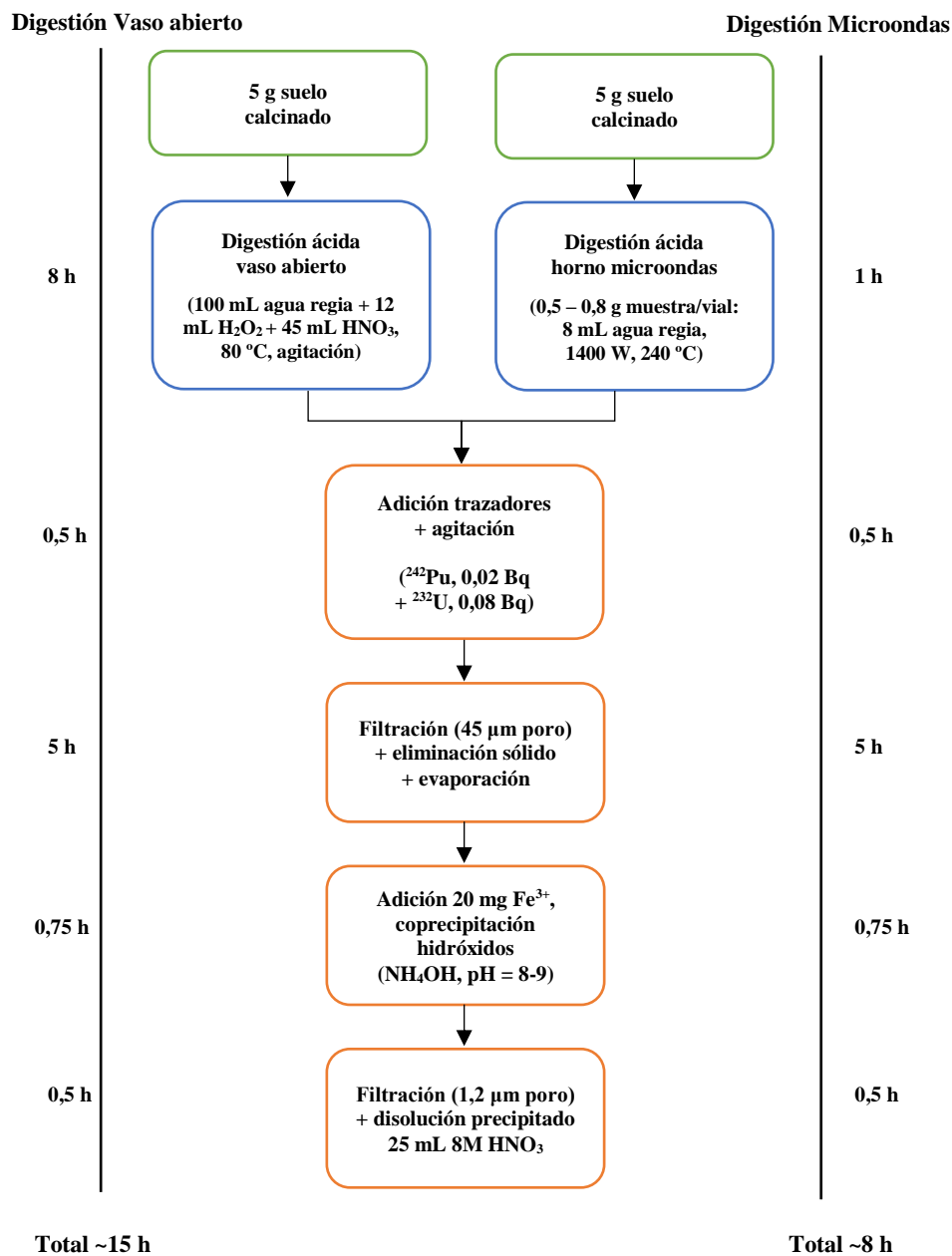


Figura 6.4. Etapas de los procedimientos de pretratamiento de suelos por lixiviación: digestión en vaso abierto y en horno microondas.

El tiempo requerido para llevar a cabo la digestión en el caso del vaso abierto es elevado, aproximadamente 8 h. Sin embargo, la digestión en horno microondas es mucho más rápida, alrededor de 1 h, porque se realiza a presión y temperatura más elevada, y el calentamiento con ondas microondas es mucho más efectivo. Una vez la muestra se encuentra en disolución, las etapas posteriores de preconcentración de los actínidos con hidróxidos de hierro son comunes para ambos métodos, y hacen que los pretratamientos completos se alarguen hasta las 15 y 8 horas, respectivamente. Finalmente, el precipitado de hierro se disuelve en 8M HNO₃, medio a pasar por la columna UTEVA.

6.1.4.2 Fusión

En el caso de tener que analizar muestras de suelo con gran contenido refractario, el empleo de la lixiviación por digestión en vaso abierto o en horno microondas no es suficiente para extraer los radionucleidos de matrices tan complejas. Una alternativa es la adición de ácido fluorhídrico (HF) para disolver los silicatos de la muestra u otros compuestos refractarios. Esta técnica ha dado buenos resultados para cantidades pequeñas de muestra (inferiores a 0,5 g) (Lozano, y otros, 2017); además, es necesaria su posterior eliminación por evaporación, ataque con HClO₄ o H₂SO₄, o complejación con H₃BO₄, porque ataca al vidrio; y su uso está restringido en algunos países por su alta toxicidad (Qiao, Hou, Miró, & Roos, 2009). Sin embargo, incluso empleando HF en dichos métodos, en ocasiones el residuo obtenido es elevado y contiene gran parte de la actividad de uranio u otros elementos naturales como el torio, que suelen estar incorporados dentro de la estructura de compuestos insolubles como circón, apatita, titanita, allanita, etc. (Jurečič, y otros, 2014). Además, en una emergencia en la que hubiera presencia de partículas calientes de material refractario depositado en el suelo, como óxidos de plutonio, sería necesario un procedimiento más agresivo de ataque de la muestra (Qiao, Hou, Miró, & Roos, 2009).

Por ello, en la bibliografía consultada se propone el uso del método de fusión para romper la estructura mineral del suelo y conseguir la disolución completa de la muestra (Croudace I. , Warwick, Taylor, & Dee, 1998), (Croudace I. , Warwick, Reading, & Russell, 2016), (Galindo, Mougín, & Nourreddine, 2007), (IAEA, 2009a), (Jurečič, y otros, 2014), (Maxwell S. , Culligan, Hutchison, & McAlister, 2015), (Luo, y otros, 2018), (Mantero, Lehitane, Hurtado, & García-Tenorio, 2010) y (Reading, Croudace, Warwick, & Britton, 2015), entre otros. La ventaja de este método es que también permite el análisis de mayor cantidad de muestra de forma rápida.

De entre las alternativas de fusión presentadas en la Tabla 2.11 del capítulo de Estado del arte (Apartado 2.3.3), se han seleccionado dos métodos que emplean fundentes diferentes por ser dos de los más usuales encontrados en bibliografía. Como se muestra en la Figura 6.5, por un lado se propone el uso de sales de borato (LiBO₂, Li₂B₄O₇) como fundente, y por otro, el empleo de hidróxido de sodio (NaOH).

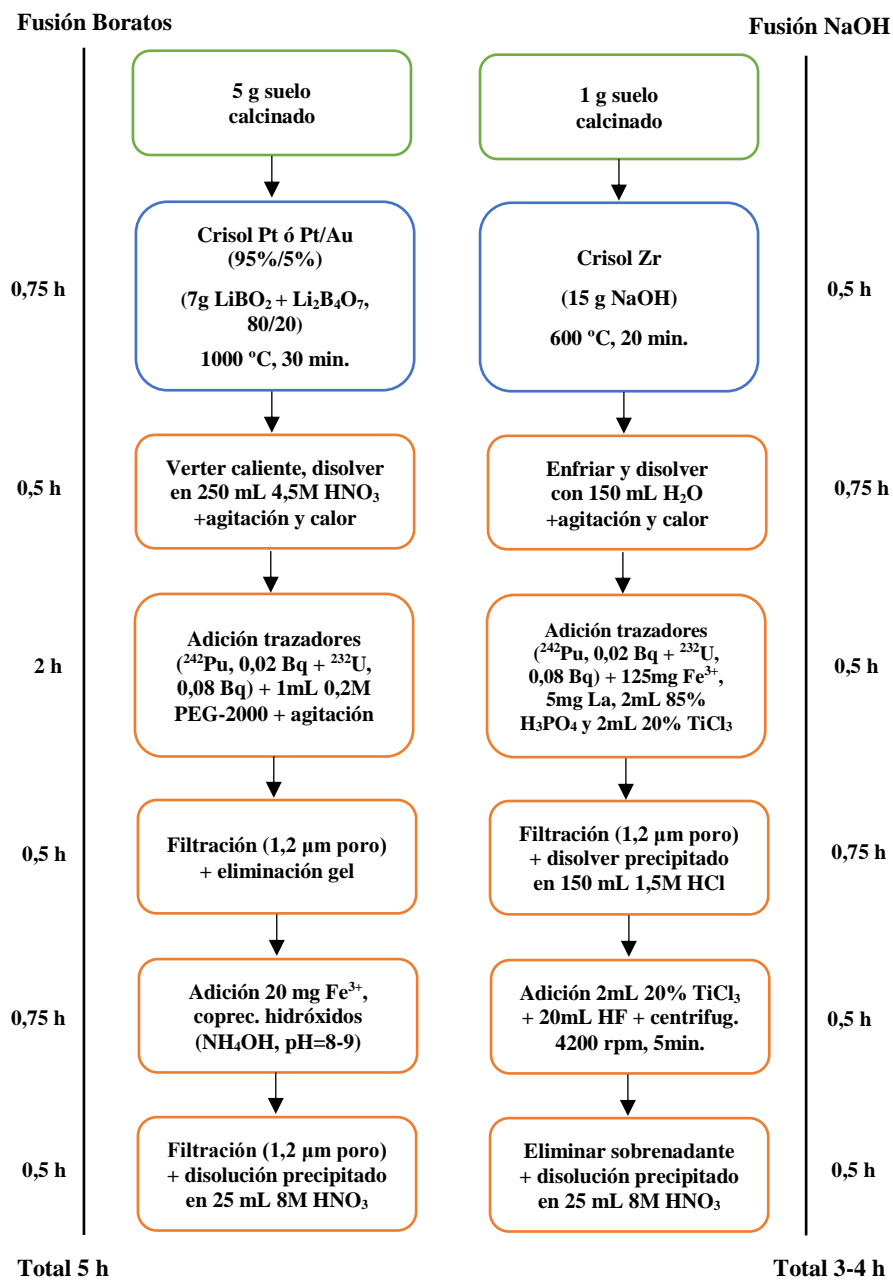


Figura 6.5. Etapas de los procedimientos de pretratamiento de suelos por digestión total: fusión con boratos y fusión con hidróxido de sodio.

El primer método está basado en el procedimiento de fusión propuesto por (Croudace I. , Warwick, Taylor, & Dee, 1998) para la determinación de uranio y plutonio en suelos. Mientras que el método de fusión con NaOH está basado en el método de disolución y preconcentración propuesto por (Maxwell S. , Culligan, Hutchison, & McAlister, 2015) para la determinación de actínidos en muestras de suelo de masa elevada, y las guías de la US EPA para el tratamiento de matrices complejas como cemento y ladrillos (EPA, 2014f).

En ambos procedimientos se parte de suelos previamente calcinados durante al menos 2 h a 525 °C, pero de nuevo, en caso de emergencia podría aplicarse el procedimiento a la muestra seca en suelos con contenido inorgánico mayoritario. Además, en el caso de la fusión con boratos es necesario llevar a cabo un pretratamiento previo con H₂O₂ y HNO₃ en aquellas muestras con alto contenido en carbonatos. De esta forma, se evita que se produzcan salpicaduras por el CO₂ formado durante la fusión.

Las diferencias principales entre ambos métodos se dan en el fundente empleado, el tipo de crisol adecuado en cada caso, y la temperatura de fusión. En el caso de las mezclas de metaborato y tetraborato, éstas permiten la disolución de óxidos alcalinos o metálicos, como CaO, MgO y Al₂O₃; y óxidos ácidos o no metálicos, que son compuestos muy insolubles, como la sílice (SiO₂) y el rutilo (TiO₂) (MARLAP, 2004a). Además, funden a temperaturas muy elevadas (LiBO₂, ~840°C; Li₂B₄O₇, 930°C), por lo que se necesita un crisol de un material inerte y que funda a temperaturas superiores, como puede ser el platino (~1770°C) o Pt/Au (95/5%). La mezcla con oro le confiere mayor resistencia mecánica y antiadherencia de la muestra fundida al crisol. En caso de no disponer de este tipo de crisoles, es necesario añadir unos miligramos de un reactivo no humectante que actúa como tensioactivo e impide que el fundido se adhiera al crisol. Suelen emplearse compuestos halógenos de yodo, bromo o flúor, como KI, LiI, LiBr y NaI. En este trabajo se utilizó hasta 1 g de NaI, aunque seguía observándose cierta adherencia al crisol de Pt. En el caso del crisol de Pt/Au el fundido se desprende completamente con facilidad, aunque el coste del material es mayor.

En la Figura 6.6 se observan varias imágenes del proceso de fusión con sales de borato, tanto del crisol caliente con la mezcla fundida al ser extraído de la mufla, como de los restos que quedan pegados en el crisol tras verter el fundido y ser enfriado rápidamente.



Figura 6.6. Fusión de un suelo con LiBO₂ y Li₂B₄O₇ (80/20): crisol caliente (izquierda y centro), restos enfriados tras ser vertido el fundido (derecha).

En el caso de emplear hidróxidos de sodio como fundente, su baja temperatura de fusión ($\sim 320^{\circ}\text{C}$) permite que la fusión se lleve a cabo a menor temperatura; y, por tanto, pueden emplearse crisoles más económicos como los de circonio. Sin embargo, esta fusión es menos agresiva y puede disolver menos compuestos que las sales de borato (Croudace I. , Warwick, Reading, & Russell, 2016), aunque esta técnica también ha sido utilizada por la comunidad científica para la disolución de suelos y otras matrices minerales (EPA, 2014f), (Maxwell S. , Culligan, Hutchison, & McAlister, 2015), (Maxwell, Culligan, & Noyes, 2010c). En este caso, se lleva a cabo la fusión de la muestra con el crisol tapado para evitar pérdidas por salpicadura como se muestra en la Figura 6.7.



Figura 6.7. Fusión de un suelo con NaOH: crisol caliente (izquierda), tras 10 min. de enfriamiento (derecha).

Una vez se ha completado la fusión, en ambos procedimientos se procede a disolver el fundido. En el método de fusión con boratos, se disuelve el fundido en ácido diluido ($4,5\text{M HNO}_3$) tras ser vertida la muestra en caliente; mientras que en la fusión alcalina es suficiente con emplear agua destilada una vez se ha enfriado el fundido. En esta etapa también se lleva a cabo la adición de los trazadores ^{242}Pu (0,02 Bq) y ^{232}U (0,08 Bq).

A continuación, se seleccionaron las etapas de preconcentración de los actínidos antes de la separación con resinas de extracción cromatográfica (UTEVA), para eliminar los elementos interferentes de la matriz y del fundente. En el caso de la fusión con boratos las etapas son más simples y similares a las de los procedimientos de lixiviación. Se propone la adición de Polietilenglicol (PEG) 2000, que produce la coagulación de la sílice y el ácido bórico en forma de gel y el residuo se elimina por filtración como se muestra en la Figura 6.8.



Figura 6.8. Gel formado en el pretratamiento de la muestra por fusión con boratos.

En el caso de la fusión con NaOH, el pretratamiento posterior de preconcentración y eliminación de interferentes es más complejo. Las etapas propuestas por (Maxwell S. , Culligan, Hutchison, & McAlister, 2015) y puestas a punto en este trabajo conllevan la adición de distintos portadores, como portador de Fe^{3+} , para producir la coprecipitación de los actínidos en forma de hidróxidos; portador de La^{3+} , que favorece la precipitación de Am en el caso de adaptar el procedimiento también para la medida de dicho radionucleido; portador de PO_4^{3-} , para favorecer la precipitación de uranio, y Ca^{2+} en muestras con bajo contenido; también se añade TiCl_3 como agente reductor para asegurar que el U(VI) soluble pase a U(IV), más insoluble. Posteriormente el precipitado se disuelve en HCl diluido y se lleva a cabo la coprecipitación de los actínidos con LaF_3 y CaF_3 , quedando en disolución los elementos de la matriz y los portadores añadidos, como Si, Ti, Ca, Fe, etc.

El inconveniente principal de este procedimiento es la disolución del precipitado final de fluoruro de calcio y lantano. Para suelos con alto contenido en calcio, el análisis de 5 gramos de muestra no ha sido posible, debido a la gran cantidad de precipitado a disolver en 25 mL 8M HNO_3 . Por tanto, dicho método se ha limitado a 1 gramo de muestra, siendo el tiempo para completar el pretratamiento ligeramente inferior a la fusión con boratos, alrededor de 3-4 horas para la fusión con NaOH y 5 horas en el caso la fusión con boratos.

6.1.4.3 Comparación métodos lixiviación y fusión

Para la evaluación de los métodos de lixiviación y fusión se llevó a cabo el análisis de varias muestras de suelos y sedimentos ambientales. Se han comparado los procedimientos de disolución total, mediante fusión con sales de borato y fusión con hidróxidos de sodio, con la digestión en vaso abierto como método de lixiviación. Se ha escogido el procedimiento en vaso abierto por ser uno de los más empleados, pero el estudio podría ampliarse a la comparación también con digestión en microondas.

En el estudio se han ensayado de una a tres alícuotas de dos suelos ambientales (S1 y S3) y un sedimento (S2). Para llevar a cabo la comparación se han analizado cada una de las muestras con los procedimientos de pretratamiento propuestos, seguidos de la separación con la resina UTEVA, electrodeposición de las fracciones de uranio y plutonio eluidas de la columna y la medida por espectrometría alfa de las fuentes generadas. En la Tabla 6.2 se muestran los resultados medios obtenidos de rendimientos químicos de uranio y plutonio, y las actividades de los principales isótopos de uranio (^{238}U , ^{234}U y ^{235}U) e incertidumbres medias para $k=2$, calculados según las ecuaciones del Apartado 6.1.2; así como la desviación estándar relativa que aparece entre paréntesis.

Tabla 6.2. Rendimientos químicos de uranio y plutonio y actividades obtenidas con los diferentes pretratamientos ensayados. Incertidumbres calculadas para $k=2$ y desviaciones típicas relativas entre paréntesis.

Método	Muestra	RQ (%) Uranio	A (Bq/kg) ^{238}U	A (Bq/kg) ^{234}U	A (Bq/kg) ^{235}U	RQ (%) Plutonio
Vaso abierto	S1	87,7 ± 6,9	6,4 ± 0,7 (2%)	7,1 ± 0,7 (1%)	0,2 ± 0,1 (33%)	92,5 ± 5,3
	S2	40,0 ± 3,4	6,8 ± 1,0 (2%)	8,3 ± 1,2 (2%)	0,3 ± 0,2 (65%)	68,0 ± 5,4
	S3	91,6 ± 7,5	2,8 ± 0,4 (3%)	2,7 ± 0,4 (1%)	0,1 ± 0,1 (28%)	83,0 ± 6,8
Fusión Boratos	S1	29,7 ± 3,1	18,9 ± 2,5	18,6 ± 2,5	0,5 ± 0,2	21,7 ± 2,4
	S2	60,1 ± 4,9	20,3 ± 2,1 (1%)	20,4 ± 2,1 (1%)	0,9 ± 0,2 (27%)	67,1 ± 4,5
	S3	56,3 ± 4,7	27,5 ± 2,9	26,4 ± 2,8	0,8 ± 0,2	63,9 ± 4,4
Fusión NaOH	S1	59,3 ± 4,9	20,4 ± 2,2 (1%)	18,8 ± 2,1 (2%)	0,8 ± 0,3 (2%)	29,6 ± 2,9
	S2	65,1 ± 5,6	18,3 ± 2,3 (20%)	19,3 ± 2,4 (11%)	0,8 ± 0,4 (57%)	30,7 ± 3,0
	S3	60,0 ± 4,9	18,8 ± 2,1 (5%)	18,0 ± 2,0 (16%)	1,3 ± 0,4 (21%)	75,3 ± 5,0

Como se observa, los rendimientos químicos medios, tanto para uranio como plutonio, son más elevados para el pretratamiento con el método de vaso abierto. Sin embargo, las actividades calculadas para los principales isótopos de uranio están muy por debajo de los que cabe esperar en muestras ambientales de suelos, donde la actividad de ^{238}U y ^{234}U suele estar en torno a los 30 Bq/kg (UNSCEAR, 2010). En concreto, la actividad real de dichas muestras fue calculada paralelamente por espectrometría gamma a través del ^{214}Pb , obteniéndose valores en torno a los 20 Bq/kg en las tres muestras.

Por otro lado, como puede observarse, las actividades obtenidas para las muestras analizadas con los métodos de fusión con boratos y fusión con hidróxido de sodio son mucho más próximas a la actividad real, junto con la relación $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$, que se sitúa cercana a 1. En el caso de los isótopos de plutonio no pudo calcularse su actividad porque se trata de muestras ambientales no contaminadas. De esta forma, se concluye que con los métodos de fusión se consigue extraer completamente los elementos de la matriz, a diferencia del pretratamiento de lixiviación con ácidos en vaso abierto, al menos para el uranio.

Por tanto, a la vista de los resultados obtenidos se puede afirmar que, la digestión en vaso abierto es un método sencillo donde se pueden analizar cantidades elevadas de muestra, pero es un método largo y que no consigue extraer completamente los elementos de la matriz. Sin embargo, el pretratamiento por fusión (en sus dos alternativas estudiadas), permite cuantificar de forma correcta las actividades de isótopos de uranio y plutonio en un periodo de tiempo más corto, a pesar de su mayor complejidad y coste. De esta forma, el método de fusión resulta más adecuado para la determinación de los principales isótopos de uranio y plutonio en muestras de suelos y sedimentos. En concreto, se ha seleccionado el método de fusión con boratos por la posibilidad de analizar mayor cantidad de muestra (5 gramos en vez de 1 gramo) y por la mayor simplicidad de las etapas de separación posteriores, a pesar del inconveniente del elevado coste del material necesario (crisol de Pt).

6.2 Procedimiento final

Una vez evaluados las diferentes alternativas de pretratamiento y puestas a punto las etapas de separación con la resina UTEVA, se han seleccionado las etapas finales del procedimiento de determinación secuencial de uranio y plutonio en suelos y sedimentos. El procedimiento completo, con los tiempos dedicados a cada bloque (pretratamiento, separación y preparación para la medida), se muestran en la Figura 6.9.

El método de pretratamiento seleccionado ha sido la fusión con sales de borato, ya que consigue extraer completamente los radionucleidos de la matriz y permite el análisis de hasta 5 gramos de muestra en un tiempo corto en comparación con otros métodos. Las etapas detalladas y los tiempos de cada una de ellas aparecen en la Figura 6.5.

A continuación, se lleva a cabo la separación con la resina UTEVA, empleando las etapas de separación optimizadas en el Apartado 6.1.3. El tiempo requerido en esta etapa es aproximadamente de 2,5 horas. Finalmente se lleva a cabo la preparación de las fuentes alfa por electrodeposición (Hallstadius, 1984) y la medida por espectrometría alfa. El tiempo de esta etapa se extiende hasta las 3,5 horas debido a la necesidad de evaporar cada una de las disoluciones con las fracciones de uranio y plutonio extraídas de la columna. Sin embargo, este tiempo de separación podría reducirse empleando la microprecipitación como alternativa a la electrodeposición en la preparación de la fuente. La microprecipitación consiste en realizar la coprecipitación de los actínidos en forma de fluoruros de cerio o neodimio, recogiendo el microprecipitado en una capa fina que puede ser medida por espectrometría alfa. La resolución de los picos puede ser mejor en el caso de la electrodeposición, pero la alternativa que se propone es un método sencillo y rápido que puede ser empleado en situaciones de emergencia.

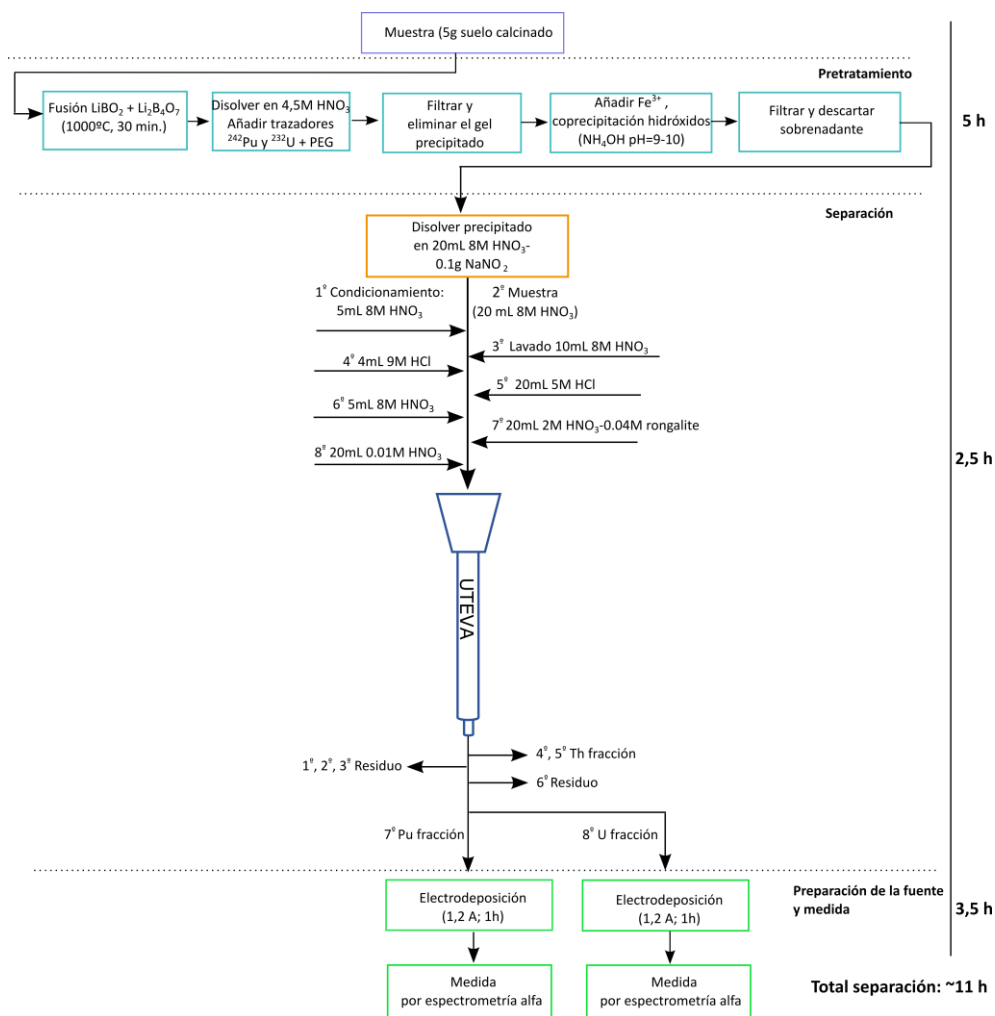


Figura 6.9. Esquema del procedimiento de determinación secuencial de uranio y plutonio en suelos y sedimentos.

Como se puede observar, el tiempo aproximado para llevar a cabo el procedimiento es de 11 horas. A dicho tiempo de separación habría que sumar el tiempo de medida, que en condiciones normales es de 5000 minutos (alrededor de 83 horas), pero en emergencias puede ajustarse en función de la actividad de la muestra. Por ello, dicho procedimiento podría emplearse en situaciones de emergencia en los que se requiera una respuesta rápida.

6.3 Resultados

6.3.1 Suelos y sedimentos

La cuantificación de uranio y plutonio en las muestras de suelos y sedimentos se realizó de acuerdo al método de determinación secuencial de uranio y plutonio puesto a punto mediante pretratamiento por fusión con boratos. Para ello, en primer lugar se evaluó la robustez del procedimiento en cuanto al rendimiento químico de separación de uranio y plutonio mediante el análisis de diferentes muestras de sedimentos. Una vez evaluado el RQ, se validó el procedimiento con un material de referencia del Organismo Internacional de Energía Atómica (IAEA-326).

Las muestras de sedimentos marinos analizadas fueron suministradas por la Universidad de Cantabria, y forman parte del proyecto: “Harea-Geología Litoral”, dentro de las ayudas de apoyo a las actividades de grupos de investigación del sistema universitario vasco (IT976-16) del Gobierno Vasco. En concreto, se analizó el contenido en isótopos de uranio y plutonio de 24 muestras de sedimentos que presentaban un contenido medio en materia orgánica del 7,5 %, con un rango entre el 4 % y el 14 %. Los resultados obtenidos se recogen en la Tabla 6.3 y Tabla 6.4, para uranio y plutonio respectivamente.

Las muestras presentan actividades de ^{238}U y ^{234}U comprendidas entre 35 y 65 Bq/kg, y entre 1 y 3 Bq/kg para ^{235}U . En cuanto al RQ obtenido para uranio, de las 24 muestras ensayadas, 6 de ellas presentan unos valores por debajo del 30 %. Sin embargo, el RQ medio obtenido para el resto de muestras es del 58,9 %, con un rango entre 35,6 % y 83,0 % y una desviación estándar relativa del 18 %. Cabe destacar que dicho rendimiento es suficiente para la determinación de los isótopos de uranio en muestras normales de suelos y sedimentos con una incertidumbre y límite de detección adecuados, debido a la actividad media de 30 Bq/kg que suelen presentar (UNSCEAR, 2010). Además, la relación $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ media es de 0,98 (RSD: 2 %), por lo que se comprueba el equilibrio secular en las muestras de sedimentos estudiadas.

Por otro lado, se ha calculado la actividad de los isótopos de plutonio, situándose entre los 0,1 y 1,5 Bq/kg para el $^{239+240}\text{Pu}$, y hasta los 0,08 Bq/kg para ^{238}Pu , aunque éste en la mayoría de muestras se encuentra por debajo del LD. En relación al RQ medio para el plutonio se ha obtenido un valor del $67,5 \pm 4,4$ %, con una desviación estándar relativa inferior al 30 %. En este caso el rendimiento químico es superior al de uranio y es más reproducible, lo que permite una mejor cuantificación de los isótopos de plutonio que suelen presentar actividades más bajas.

Tabla 6.3. Resultados obtenidos para muestras de sedimentos naturales con el método propuesto: rendimiento químico de uranio, actividades, incertidumbres (k=2) y límites de detección para ^{238}U , ^{234}U y ^{235}U .

Muestra	RQ (%) Uranio	A (Bq/kg) ^{238}U	LD (Bq/kg) ^{238}U	A (Bq/kg) ^{234}U	LD (Bq/kg) ^{234}U	A (Bq/kg) ^{235}U	LD (Bq/kg) ^{235}U
SDF-1	5,7 ± 0,7	50,87 ± 7,33	0,64	51,14 ± 7,38	0,91	1,64 ± 0,69	0,72
SDF-2	57,1 ± 4,5	53,51 ± 4,32	0,08	52,10 ± 4,21	0,11	2,05 ± 0,25	0,07
SDF-3	63,8 ± 5,0	57,18 ± 4,56	0,07	55,76 ± 4,45	0,11	2,11 ± 0,25	0,07
SDF-4	65,4 ± 5,1	52,94 ± 4,21	0,07	53,12 ± 4,22	0,10	1,81 ± 0,22	0,05
SDF-5	15,3 ± 1,5	45,84 ± 4,70	0,17	42,72 ± 4,39	0,21	1,66 ± 0,35	0,17
SDF-6	51,3 ± 4,1	48,08 ± 3,92	0,07	46,71 ± 3,81	0,07	1,81 ± 0,22	0,05
SDF-7	27,1 ± 2,4	41,60 ± 3,79	0,38	40,73 ± 3,71	0,27	1,51 ± 0,27	0,21
SDF-8	46,2 ± 3,7	36,38 ± 3,03	0,08	35,08 ± 2,92	0,08	1,43 ± 0,20	0,06
SDF-9	59,1 ± 4,8	34,10 ± 2,86	0,08	33,25 ± 2,79	0,07	1,02 ± 0,16	0,06
SDF-10	60,6 ± 4,8	53,79 ± 4,32	0,06	50,40 ± 4,06	0,06	2,01 ± 0,23	0,04
SDF-11	60,7 ± 4,8	58,26 ± 4,63	0,05	56,31 ± 4,48	0,05	2,20 ± 0,23	0,04
SDF-12	29,4 ± 2,5	59,65 ± 5,30	0,45	56,50 ± 5,02	0,25	3,01 ± 0,41	0,21
SDF-13	35,6 ± 3,0	49,23 ± 4,21	0,07	48,09 ± 4,12	0,07	2,13 ± 0,28	0,06
SDF-14	54,9 ± 4,4	51,83 ± 4,20	0,19	51,01 ± 4,13	0,13	2,05 ± 0,25	0,11
SDF-15	65,8 ± 5,1	50,24 ± 3,98	0,04	49,54 ± 3,92	0,04	1,96 ± 0,22	0,03
SDF-16	19,9 ± 1,8	53,59 ± 5,16	0,60	53,69 ± 5,16	0,41	1,96 ± 0,37	0,28
SDF-17	61,8 ± 4,9	57,31 ± 4,55	0,04	56,37 ± 4,48	0,04	2,05 ± 0,23	0,03
SDF-18	67,9 ± 5,3	65,80 ± 5,19	0,18	65,94 ± 5,20	0,11	2,48 ± 0,26	0,08
SDF-19	7,2 ± 0,9	60,41 ± 7,90	1,13	58,96 ± 7,71	0,78	2,30 ± 0,71	0,76
SDF-20	83,0 ± 6,4	62,38 ± 4,95	0,08	62,60 ± 4,97	0,08	2,37 ± 0,32	0,06
SDF-21	68,1 ± 5,3	61,21 ± 4,83	0,03	60,21 ± 4,75	0,04	2,46 ± 0,26	0,03
SDF-22	44,6 ± 3,6	52,89 ± 4,39	0,25	52,06 ± 4,32	0,15	1,93 ± 0,25	0,13
SDF-23	50,7 ± 4,1	51,79 ± 4,23	0,04	51,07 ± 4,17	0,06	2,05 ± 0,24	0,03
SDF-24	63,6 ± 5,0	47,07 ± 3,76	0,04	44,79 ± 3,58	0,05	2,17 ± 0,24	0,03

Tabla 6.4. Resultados obtenidos para muestras de sedimentos naturales con el método propuesto: rendimiento químico de plutonio, actividades, incertidumbres (k=2) y límites de detección para $^{239+240}\text{Pu}$ y ^{238}Pu .

Muestra	RQ (%) Plutonio	A (Bq/kg) $^{239+240}\text{Pu}$	LD (Bq/kg) $^{239+240}\text{Pu}$	A (Bq/kg) ^{238}Pu	LD (Bq/kg) ^{238}Pu
SDF-1	88,0 ± 5,1	0,307 ± 0,067	0,067	<LD	0,035
SDF-2	99,2 ± 5,5	0,122 ± 0,041	0,041	<LD	0,030
SDF-3	78,8 ± 4,8	0,396 ± 0,085	0,085	0,055 ± 0,034	0,041
SDF-4	85,9 ± 5,0	0,271 ± 0,063	0,063	<LD	0,035
SDF-5	62,0 ± 4,2	0,214 ± 0,057	0,057	<LD	0,038
SDF-6	60,1 ± 4,1	0,164 ± 0,050	0,050	<LD	0,047
SDF-7	77,9 ± 4,8	0,102 ± 0,038	0,038	<LD	0,026
SDF-8	63,2 ± 4,3	0,130 ± 0,047	0,047	<LD	0,050
SDF-9	53,0 ± 3,9	0,166 ± 0,056	0,056	<LD	0,045
SDF-10	73,5 ± 4,6	0,555 ± 0,084	0,084	<LD	0,033
SDF-11	56,0 ± 4,0	0,428 ± 0,081	0,081	<LD	0,033
SDF-12	74,5 ± 4,7	0,585 ± 0,088	0,088	<LD	0,007
SDF-13	64,6 ± 4,3	0,140 ± 0,044	0,044	<LD	0,008
SDF-14	70,6 ± 4,5	0,137 ± 0,042	0,042	<LD	0,008
SDF-15	23,2 ± 2,5	0,220 ± 0,096	0,096	<LD	0,023
SDF-16	54,0 ± 3,9	0,164 ± 0,053	0,053	<LD	0,027
SDF-17	72,3 ± 4,6	0,281 ± 0,058	0,058	<LD	0,007
SDF-18	78,5 ± 4,8	0,868 ± 0,106	0,106	0,022 ± 0,015	0,007
SDF-19	12,9 ± 1,9	1,572 ± 0,390	0,390	<LD	0,040
SDF-20	100,0 ± 5,6	1,508 ± 0,202	0,202	0,050 ± 0,033	0,015
SDF-21	75,1 ± 4,7	1,497 ± 0,154	0,154	0,083 ± 0,029	0,007
SDF-22	56,4 ± 4,0	0,771 ± 0,117	0,117	0,034 ± 0,022	0,009
SDF-23	61,5 ± 4,2	0,196 ± 0,057	0,057	<LD	0,024
SDF-24	79,2 ± 4,9	0,097 ± 0,032	0,032	<LD	0,007

Finalmente, se llevó a cabo la validación del método con el material de referencia IAEA-326. Se trata de un suelo natural que presenta 29,4 Bq/kg y 27,9 Bq/kg, de ^{238}U y ^{234}U , respectivamente; y 0,5 Bq/kg de $^{239/240}\text{Pu}$ y 0,02 Bq/kg de ^{238}Pu . Sin embargo, el límite de detección (LD) del equipo para el ^{238}Pu analizando 5 gramos de muestra y midiendo 300000 segundos (condiciones usuales) es de aproximadamente 0,03 Bq/kg para el ^{238}Pu , por lo que en este caso no puede cuantificarse.

En la Tabla 6.5 se muestran los resultados obtenidos para el rendimiento químico (RQ) de uranio y plutonio de tres alícuotas del material de referencia (MR), junto con las actividades calculadas para cada isótopo y el sesgo respecto al valor de referencia. Como se observa, los RQ son elevados para ambos elementos, y los sesgos obtenidos se sitúan por debajo del $\pm 15\%$ en todos los casos. Además, la desviación estándar relativa para la actividad calculada en las tres réplicas es del 4 % para los isótopos de uranio y del 8 % para el plutonio. De esta forma, se ha comprobado la reproducibilidad del procedimiento y el método ha quedado validado.

Tabla 6.5. Resultados obtenidos para el rendimiento químico, actividad de uranio y plutonio y sesgos del suelo de referencia (IAEA-326).

Muestra	RQ (%) Uranio	A (Bq/kg) ^{238}U	LD (Bq/kg) ^{238}U	A (Bq/kg) ^{234}U	LD (Bq/kg) ^{234}U	Sesgo ^{238}U	Sesgo ^{234}U
MR-1	70,2 \pm 5,5	28,3 \pm 2,3	0,06	26,1 \pm 2,1	0,09	-3,7%	-6,6%
MR-2	64,4 \pm 5,0	29,9 \pm 2,4	0,07	28,0 \pm 2,3	0,10	1,5%	0,3%
MR-3	49,6 \pm 4,0	27,6 \pm 2,3	0,04	26,7 \pm 2,3	0,06	-6,1%	-4,4%
Muestra	RQ (%) Plutonio	A (Bq/kg) $^{239/240}\text{Pu}$	LD (Bq/kg) $^{239/240}\text{Pu}$	A (Bq/kg) ^{238}Pu	LD (Bq/kg) ^{238}Pu	Sesgo $^{239/240}\text{Pu}$	Sesgo ^{238}Pu
MR-1	89,5 \pm 4,9	0,43 \pm 0,08	0,06	< LD	0,03	-13,0%	-
MR-2	83,1 \pm 4,7	0,50 \pm 0,09	0,06	< LD	0,03	0,7%	-
MR-3	68,7 \pm 4,3	0,48 \pm 0,09	0,06	< LD	0,03	-4,7%	-

Además, se participó en la intercomparación de la IAEA de 2018 con el análisis de una muestra de suelo agrícola (Sample 04, IAEA-TEL-2018) que presentaba isótopos naturales y había sido marcada con emisores gamma artificiales. En este caso se solicitaba determinar la actividad de los isótopos de uranio (^{238}U , ^{235}U y ^{234}U). De nuevo los resultados mostrados en la Tabla 6.6 han sido aceptados para los tres isótopos de uranio, ya que los sesgos obtenidos son inferiores al máximo de $\pm 20\%$ para ^{238}U y ^{234}U , y $\pm 30\%$ para ^{235}U . La participación de los laboratorios dentro de la intercomparación en la determinación de dichos isótopos en suelos ha sido muy baja. Así, los laboratorios que han reportado resultados de uranio en la muestra de suelo ha supuesto entre el 15 y 27 % del total de 267 laboratorios y aquéllos que han dado resultados satisfactorios, tan solo entre el 6 – 11 % del total. De esta forma, se pone de manifiesto la complejidad del

análisis de los isótopos de uranio en dichas muestras, y la validez del método desarrollado en este estudio.

Tabla 6.6. Resultados obtenidos para el suelo de intercomparación Sample 04, IAEA-TEL-2018.

Muestra	RQ (%) Uranio	Isótopo	A (Bq/kg)	LD (Bq/kg)	Sesgo
IAEA 2018	41,2 ± 3,5	²³⁸ U	26,6 ± 2,4	0,11	6,4%
		²³⁵ U	0,93 ± 0,19	0,08	-7,0%
		²³⁴ U	25,9 ± 2,3	0,13	3,6%

6.3.2 Turberas

A diferencia de los suelos y sedimentos, en el caso de las muestras de turberas se decidió emplear el método de lixiviación con horno microondas en vez de la fusión con sales de borato (ver Figura 6.4). Las muestras de turberas se caracterizan por tener un alto contenido en materia orgánica, que oscila entre el 80 y 99 %. De esta forma, la fracción inorgánica y refractaria de dichas muestras es muy baja y pueden ser disueltas a priori por el método de lixiviación. En cuanto a las etapas posteriores, éstas se mantuvieron como el procedimiento mostrado en la Figura 6.9.

En primer lugar, se ha estudiado la distribución de actividad de los isótopos de uranio y plutonio en muestras de turberas de Suecia. Una turbera (*peat bog*, en inglés), es una zona húmeda que acumula materia orgánica o material vegetal en descomposición, generalmente musgos. La particularidad de las turberas es que tienden a acumular los radionucleidos con el paso de los años (Fiałkiewicz-Kozieł & Smieja-Król, 2010). Las turberas son archivos del pasado sobre el clima y otras condiciones ambientales. Las capas superiores contienen información más reciente sobre la deposición atmosférica de radionucleidos naturales y artificiales y permite correlacionar dicha deposición con hechos históricos recientes. Al igual que en el caso de los sedimentos marinos, o de lagos, el estudio de sus perfiles permite datar cada una de las capas del *core* o testigo a partir de radionucleidos específicos.

En el caso de la turbera estudiada en la reserva natural de “Vakö mire” (sur de Suecia), tiene la característica de que en 1992 sufrió un gran incendio durante meses que produjo la calcinación de gran parte de la materia orgánica acumulada. De esta forma, se produjo la redistribución de los radionucleidos en la turbera, es decir, el cambio en su distribución vertical y la liberación o pérdida de dichos radionucleidos por evaporación y resuspensión. Entre los radionucleidos más importantes a tener en cuenta por su peligrosidad destacan el ²¹⁰Pb, ¹³⁷Cs y ²³⁹⁺²⁴⁰Pu, entre otros. Por tanto, es importante estudiar la exposición a la radiación de la población que habita próxima a una zona contaminada y que ha sufrido un incendio.

Suecia está formada por gran cantidad de zonas de turberas, y la turba se suele emplear como fuente de energía. Por esta razón, ha sido estudiada la radiactividad presente en gran cantidad de turberas anteriormente (Holm, Gäfvert, Henricsson, & Ranebo, 2010), (Łokas, 2013), (Quinto, y otros, 2013). En concreto, el objetivo de este trabajo es el estudio del comportamiento de los diferentes radionucleidos presentes en la turbera de “Vakö mire”, en comparación con un área de la misma turbera no afectada por el fuego.

En la reserva natural de “Vakö mire” existe una zona de turberas de 13 km², siendo una de las más grandes de Suecia. La mayor parte de ella quedó afectada por el fuego, sin embargo, algunas zonas permanecen intactas. En la Figura 6.10 se muestra la zona del incendio y los puntos donde se tomaron las muestras a finales de 2015.



Figura 6.10. Reserva natural "Vakö mire", puntos de muestreo e imagen de la turbera.

De las diferentes muestras se analizó el perfil de dos *cores* o testigos verticales de 15 cm de profundidad en capas de 1 cm cada una, tomadas con un *corer* o sacabocados de 7,7 cm de diámetro, que se muestran en la Figura 6.11. Uno de ellos se cogió en el Punto 3 (Core 10, área no afectada) y el otro del Punto 4 (Core 12, área afectada). Asumiendo un crecimiento de las capas de la turbera de 2 mm/año, cabe esperar un crecimiento de 4-5 cm al haber transcurrido 24 años desde el incendio, profundidad a la que se encontrará la capa de cenizas. Por otro lado, también se debería observar el fallout de ²³⁹⁺²⁴⁰Pu, debido a las pruebas nucleares, sobre los 10 cm de profundidad. Sin embargo, el incendio llegó a quemar una profundidad superior, hasta incluso 20 cm, por lo que cabe esperar una concentración de radionucleidos en las áreas afectadas.

Las capas de 1 cm de cada uno de los *cores* se secaron, para eliminar la humedad; se calcinaron, para eliminar la materia orgánica; y se determinó la actividad por unidad de masa. En el caso del Core 12 (zona afectada), está compuesto principalmente por materia orgánica (un 97% de media), mientras que el Core 10 (zona no afectada) muestra una fracción más inorgánica, especialmente a partir de los primeros 10 cm de profundidad, aunque sigue formada por un 75% de materia orgánica.



Figura 6.11. Core de la turbera en el área afectada por el fuego (izquierda), donde se observa la capa de cenizas sobre los 5 cm. Y core de una zona no quemada (derecha).

Los primeros 10 cm de cada *core* en capas de 1 cm se emplearon para el análisis de isótopos de plutonio ($^{239+240}\text{Pu}$ y ^{238}Pu) y uranio (^{238}U y ^{234}U). En la Figura 6.12 se muestran los resultados de actividad de $^{239+240}\text{Pu}$ y ^{238}Pu junto con la incertidumbre asociada para ambos testigos en función de la profundidad. Como se puede observar, la actividad de $^{239+240}\text{Pu}$ en el *core* quemado experimenta un máximo a los 6 – 7 cm de profundidad, lo que se corresponde aproximadamente con la capa quemada. Este aumento de la actividad es debido a la acumulación de los radionucleidos por el quemado de la materia orgánica de la turbera hasta los 20 cm de profundidad. De esta forma, las capas con *fallout* de $^{239+240}\text{Pu}$ de las pruebas nucleares se han concentrado en la capa quemada.

Esto no se observa en la actividad de $^{239+240}\text{Pu}$ en el *core* de la zona no afectada. Tan solo se produce un ligero aumento de la actividad en capas en torno a los 8 – 10 cm de profundidad, que puede ser debido al *fallout*. Por otro lado, en el caso del ^{238}Pu los resultados no son tan claros. En la Figura 6.12 se observa un incremento de la actividad en el *core* quemado, a la misma profundidad que el $^{239+240}\text{Pu}$. Sin embargo, en el *core* no quemado las actividades de ^{238}Pu son muy bajas, y en ocasiones es difícil su cuantificación.

Por otro lado, se ha estudiado el comportamiento de los isótopos de uranio en la turbera. Como se puede observar en la Figura 6.13, este comportamiento es completamente diferente al de los isótopos de plutonio. El testigo del área no quemada presenta valores de actividad de ^{238}U (Bq/m^2) muy superiores a los del testigo del área afectada. Observándose la relación entre la actividad y la pérdida por calcinación, puede indicar que a mayor contenido inorgánico mayor es la actividad de uranio. Además, el incendio pudo producir que este elemento aumentara su movilidad debido a las condiciones meteorológicas, y como resultado, el contenido de uranio en el *core* quemado es muy inferior al total acumulado en el *core* del área sin quemar. También cabe destacar, que el ^{238}U y ^{234}U se encuentran en equilibrio secular.

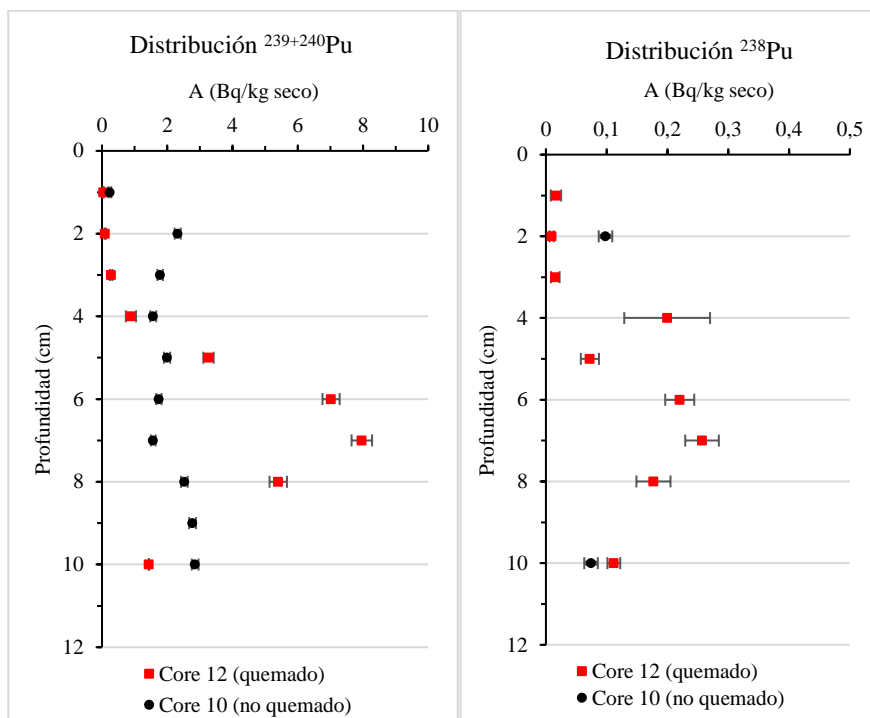


Figura 6.12. Distribución de la actividad de $^{239+240}\text{Pu}$ y ^{238}Pu (Bq/kg seco) en los *cores* analizados en función de la profundidad.

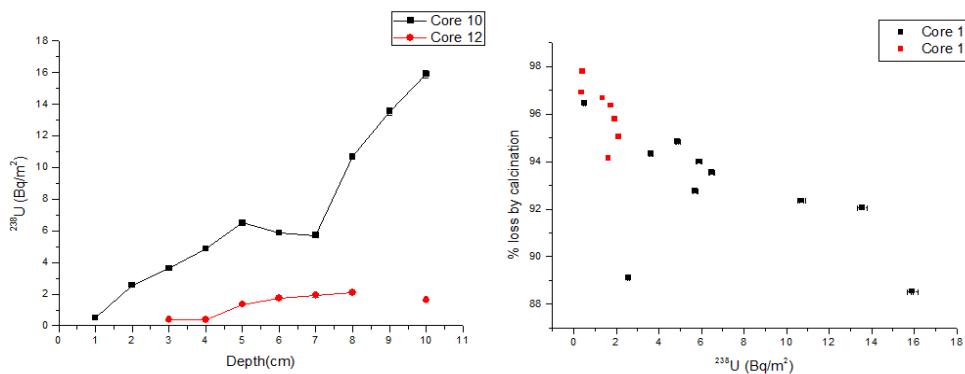


Figura 6.13. Concentración de actividad de ^{238}U (Bq/m²) en función de la profundidad (izquierda). Y contenido en materia orgánica (representado como % de pérdida por calcinación) en función de la actividad de ^{238}U (derecha).

6.4 Conclusiones

En este Capítulo se ha puesto a punto un procedimiento para la determinación secuencial de la actividad de los principales isótopos de uranio y plutonio en muestras de suelos y sedimentos empleando resinas de extracción cromatográfica y la medida por espectrometría alfa. Para ello, se han valorado diferentes técnicas de pretratamiento: lixiviación (en vaso abierto o en horno microondas) y disolución total (fusión con sales de borato o hidróxido de sodio).

En el caso de las muestras de suelos y sedimentos los resultados muestran que sólo con la disolución total se consiguen extraer completamente los radionucleidos de la matriz. En particular, se seleccionó como óptima la fusión con metaborato y tetraborato de litio (80/20) por ser más sencilla y permitir el análisis de mayor cantidad de muestra (hasta 5 gramos). Dicho método ha sido empleado para analizar muestras de sedimentos marinos, obteniendo un rendimiento químico medio para uranio del 58,9 % (RSD: 18 %), con un rango de 35,6 % a 83,0 %; y ligeramente superior para el plutonio, con un valor medio de 72,0 % (RSD: 19 %) y un rango del 53 % al 100 %. Además, el método ha sido validado con muestras de referencia e intercomparación, obteniendo sesgos inferiores al 15 % en todos los casos, tanto para los isótopos de uranio como para los de plutonio.

De forma adicional, se han analizado muestras de testigos de una turbera de Suecia (“Vako Mire”) que sufrió un gran incendio en 1992. De esta forma, a partir del estudio de la actividad de plutonio a diferentes profundidades en muestras afectadas por el incendio y muestras no afectadas, se determinó la redistribución de los radionucleidos en la turbera debido al incendio. En este caso, las muestras de turberas presentaban un gran contenido en materia orgánica (80 – 99 %) por lo que fueron analizadas empleando el pretratamiento por lixiviación en horno microondas. Los resultados muestran un incremento en la actividad de plutonio a la profundidad aproximada en la que se produjo el incendio. Sin embargo, en el testigo no afectado la actividad no experimenta cambios tan bruscos con la profundidad.

El tiempo aproximado para completar el procedimiento de separación mediante pretratamiento por fusión con boratos es de 11 horas, sin tener en cuenta el tiempo de calcinación previo de la muestra que se situaría en al menos 2 h. Sin embargo, el tiempo de medida puede ajustarse en función de la actividad de la muestra, o el límite de detección que se desee cumplir. Por ello, el método es adecuado para ser empleado en situaciones de emergencia.

Capítulo 7

Conclusions and contributions

7.1 Conclusions of the PhD thesis

In the following section, the conclusions of the PhD thesis are presented and the degree of compliance of the objectives proposed in the initial chapter is evaluated.

In Chapter 1, the need to develop environmental radiological surveillance plans in emergency situations was exposed, in order to support the decision-making aimed to provide a suitable response in case of a nuclear or radiological emergency in a nuclear power plant or a radioactive facility, or in case of a malicious act with use of dirty bombs or orphan sources. In this context, the Laboratorio de Radiactividad Ambiental de la Universitat Politècnica de València is a support laboratory in the event of an emergency as considered within the Plan Especial ante el Riesgo Radiológico de la Comunitat Valenciana (Decreto 114/2013). In this way, the main objective of this PhD thesis has been the development of rapid procedures for the evaluation of contamination in different environmental matrices such as water, air, food, soil or vegetation due to the presence of radioactive isotopes. Specifically, it is focused on the determination of alpha and beta emitters using radiochemical procedures when necessary.

For that purpose, firstly, regulation and safety guidelines in emergencies of international organizations (IAEA, US EPA, etc.) were studied, and the state of the art related to emergency testing procedures was assessed (Chapter 2). From this study, alpha and beta screening values were identified in order to establish emergency response plans and

evaluate the level of the emergency in the different environmental matrices. Additionally, different alternatives found in the literature to perform rapid test procedures of several radionuclides and matrices were shown. From the conclusions drawn in this chapter, the following chapters were planned and developed (Chapters 3, 4, 5 and 6), being the main contribution of this PhD thesis.

The specific objective in Chapter 3 was the study of a methodology of emergency response and the study of the origin of the source term that can produce an emergency in the Valencian Community. As a result, the phases of the emergency in which the laboratory should take part have been determined (Intermediate Phase, with rapid methods, and Recovery Phase, with fast and/or routine methods); and the procedures that should be used in each case. Firstly, it was necessary to perform an initial analysis with screening methods to determine the total alpha and total beta activity in the different environmental matrices, and a subsequent analysis of specific alpha and beta radionuclides. For the selection of specific procedures, the most common isotopes in nuclear power plants, radioactive facilities, orphan sources and dirty bombs have been taken into account; together with its radiotoxicity or hazard level to the population and the environment. As a result, strontium isotopes (^{89}Sr and ^{90}Sr) were selected as beta emitters, and actinides (uranium and plutonium isotopes), as alpha emitters.

The screening procedures developed permit the rapid determination of total alpha and total beta activity in different environmental matrices, such as water, aerosols in the air, soils and vegetation (Chapter 4). The rapid procedure in water is based on the direct measurement by liquid scintillation with Quantulus 1220, which allows the analysis of a large number of samples without pre-treatment. In this way, the problem of handling samples with high activity and cross-contamination between samples are avoided. In the case of aerosols in the air, the direct measurement of particulate filters is performed in a gas flow proportional counter (GFPC). However, in this case the contribution of the disintegration of the short-lived radon decay has to be discounted in order to compare the measurement in emergencies with the environmental radiological background in Valencia. Soils and vegetation are also measured in GFPC; however, in case of vegetation, a rapid calcination of the sample is necessary in order to analyze a higher amount of sample. In addition, emergency response plans have been established in each case to evaluate the emergency with decision levels and prioritize the measurement of most active samples.

Among the specific procedures, different rapid methods have been developed for the determination of radiostrontium in samples of milk, aerosols and vegetation (Chapter 5). With this aim, the pretreatment steps for each of the environmental samples have been optimized, using rapid calcination techniques, microwave oven digestion and co-precipitation with oxalates. In the separation step, selective plastic scintillation resins for strontium (PS resin) have been used. The advantage of these resins is that, unlike commercial resins, allow the separation and direct measurement in a scintillation counter, thus reducing the time of analysis in comparison with other rapid methods found in literature. Therefore, the presented procedures achieve the determination of

radiostrontium in a time of 5 hours, 8 hours and 12 hours, for samples of milk, aerosols and vegetation respectively; what makes them suitable for being used in emergency situations.

By last, in the case of alpha emitters, a rapid procedure has been developed for the sequential determination of the activity of uranium and plutonium isotopes in soils and sediments using alpha spectrometry (Chapter 6). Once the separation steps with chromatographic extraction resins (UTEVA) were optimized, different pretreatments were evaluated for the digestion and preconcentration of the actinides before passing through the separation column. Among the methods of leaching (open vessel digestion and microwave oven digestion) and total dissolution methods (fusion with borate salts and fusion with sodium hydroxide), the fusion method with LiBO_2 and $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ (80 / 20) was finally selected. This fusion method achieves the complete extraction of the radionuclides from the matrix and allows the analysis of a larger quantity of sample (up to 5 grams), unlike the other techniques studied in which the sample is not completely dissolved. With this procedure it is possible to complete the sequential separation of uranium and plutonium in solid matrices in an approximate time of 11 hours, so it can be used in emergency situations.

7.2 Future work and research lines

Regarding future work, within the same research line of this thesis there are different subjects that have remained open and require to do further work.

On the one hand, the rapid methods for radiostrontium determination in aerosols and vegetation have to be completed with the evaluation of samples spiked with different ratios of ^{89}Sr : ^{90}Sr and be validated with the analysis of reference or intercomparison samples. In addition, the study could be extended to the determination of radiostrontium in other matrices such as soils and sediments. Additionally, the methods can be improved by implementing calibration systems that allow the individual calculation of ^{89}Sr and ^{90}Sr activities. For this purpose, the use of window systems, deconvolution methods or multivariate calibration methods is proposed. Currently, the study of the implementation of deconvolution methods with Fourier series, Laguerre polynomials and Legendre polynomials has been started. All of them achieve a good adjustment of the beta spectra of ^{89}Sr and ^{90}Sr and the activities of both isotopes could be determined individually and immediately.

On the other hand, the versatility of the rapid procedure for uranium and plutonium determination in soils and sediments has been demonstrated. It is useful, both for emergency situations and the determination of environmental uranium and plutonium activities in studies of dating or redistribution of radionuclides in soils and sediments. Due to the high capacity of dissolution achieved by the fusion pretreatment with borate salts, the procedure could be used for the analysis of other types of solid mineral matrices. Among the materials of interest are ceramic materials or NORM samples, such

as zirconium silicates, and construction materials, such as concrete, asphalt, clay, etc. Moreover, a reduction in the time of analysis could be achieved by removing the calcination step in soils with high inorganic content. In addition, this reduction can be also achieved by replacing the electrodeposition, by microprecipitation. Many authors of rapid methods have used this technique, so it could be convenient in emergency situations.

In addition, the procedure developed for uranium and plutonium could be completed with the sequential determination of U, Pu and Am. During the Doctoral Thesis different studies were also performed for the sequential analysis of americium by stacking another chromatographic extraction resin (DGA of Triskem International) to UTEVA resin. The tests performed so far showed good results for the separation of uranium, plutonium and americium in water. However, problems of resolution in the Am spectra in soil samples were found when the open vessel digestion method was employed. The study should be completed with the adaptation of the fusion method to the sequential separation of U, Pu and Am.

Last, and more generally, new rapid procedures could be developed for the determination of other radionuclides that can appear in accidents in nuclear power plants, radioactive facilities, dirty bombs or orphan sources. Among them, alpha emitters such as ^{210}Po , ^{237}Np , ^{226}Ra , etc.; and beta emitters such as ^{99}Tc , ^{14}C , ^{90}Y , etc., can be highlighted because of their greater probability of appearance or radiotoxicity. Additionally, the determination of these radionuclides and those studied during the Doctoral Thesis could be extended not only to environmental matrices, but also to biological matrices, such as urine and excreta. In fact, in the event of a nuclear or radiological emergency, the analysis of both, the contamination in the environment and the contamination of the people, is a requirement of the emergency preparedness and response plans.

7.3 Contributions

7.3.1 Main publications

This thesis has generated the following contributions at the level of articles and international and national conferences. In order to facilitate the understanding and the relationship between the different contributions presented with the chapters of this thesis, in Table 7.1 each contribution is linked to the chapter to which is related. Additionally, other contributions and collaborations made during the doctoral thesis related to the field of study are shown, but not directly associated with the objectives of the thesis.

Tabla 7.1. Contributions in relation to the chapters of the thesis.

Contribution	Chapter 2	Chapter 3	Chapter 4	Chapter 5	Chapter 6
1			X		
2				X	
3			X		
4				X	
5					X
6					X
7				X	
8				X	
9				X	
10			X		
11			X		
12				X	
13			X		
14	X	X			
15	X	X			
16	X	X			

7.3.1.1 *Publications in scientific journals related to the thesis:*

- Title:** Analysis of the evolution of gross alpha and gross beta activities in airborne samples in Valencia (Spain)
Authors: M. Sáez-Muñoz, M.C. Bas, J. Ortiz, S. Martorell
Journal: Journal of Environmental Radioactivity 183 (2018) 94–101
Year: 2018
- Title:** Rapid method for radiocesium determination in milk in emergency situations using PS resin
Authors: M. Sáez Muñoz, H. Bagán, A. Tarancón, J.F. García, J. Ortiz, S. Martorell
Journal: Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry 315 (2018) 543–555
Year: 2018

7.3.1.2 *Presentations in international conferences:*

3. **Title:** Analysis of the evolution of gross alpha and beta activities in airborne samples in Valencia
Authors: M. Sáez-Muñoz, M.C. Bas, J. Ortiz, S. Martorell
Conference: 4th International Conference on Environmental Radioactivity: Radionuclides as Tracers of Environmental Processes (ENVIRA 2017)
City: Vilnius, Lithuania **Date:** 29/05-02/06/2017
4. **Title:** $^{89}\text{Sr}/^{90}\text{Sr}$ determination in milk in emergency situations by using PSresins
Authors: M. Sáez Muñoz, H. Bagán, A. Tarancón, J.F. García, J. Ortiz, S. Martorell
Conference: International conference on advances in Liquid Scintillation Spectrometry (LSC 2017)
City: Copenhagen, Denmark **Date:** 01-15/05/2017
5. **Title:** Study of plutonium redistribution in a raised peat bog following a fire.
Authors: M. Sáez-Muñoz, E. Holm, J. Mantero, R. Thomas, S. Martorell, R. García-Tenorio
Conference: II International Conference on Radioecological Concentration Processes (50 years later)
City: Seville, Spain **Date:** 06-09/11/2016

7.3.1.3 *Presentations in national conferences:*

6. **Title:** Determinación de Uranio y Plutonio en muestras de suelos por el método de fusión.
Authors: M. Sáez Muñoz, J. Ortiz, S. Carlos, S. Martorell
Conference: 44 Reunión Anual Sociedad Nuclear Española
City: Ávila **Date:** 26-28/09/2018
7. **Title:** Desarrollo de diferentes métodos de deconvolución de espectros de emisores beta (^{89}Sr y ^{90}Sr).
Authors: M. Sáez Muñoz, D. Ginestar, S. Carlos, S. Martorell
Conference: VI Congreso I+D+i Campus d'Alcoi. Creando Sinergias
City: Alcoy **Date:** 04-05/07/2018
8. **Title:** Determinación rápida de radioestroncio en muestras ambientales en situaciones de emergencia empleando resinas de centelleo plástico (PS resin).
Authors: M. Sáez Muñoz
Conference: X Jornadas Calidad en el control de la radiactividad ambiental
City: Bilbao **Date:** 19-22/06/2018

9. **Title:** Procedimiento rápido para la determinación de radioestroncio en leche empleando resinas selectivas de centelleo plástico (PSresin).
Authors: M. Sáez Muñoz, H. Bagán, A. Tarancón, J.F. García, J. Ortiz, S. Martorell
Conference: 43 Reunión Anual Sociedad Nuclear Española
City: Málaga **Date:** 04-06/10/2017
ISBN: 978-84-090-1616-7
10. **Title:** Procedimiento rápido para la medida alfa total y beta total en aguas en el marco del Plan especial ante el Riesgo Radiológico de la Comunitat Valenciana.
Authors: M. Sáez Muñoz, J. Ortiz, S. Carlos, S. Martorell, I. Piles, J. Peiró, D. Calvet
Conference: 43 Reunión Anual Sociedad Nuclear Española
City: Málaga **Date:** 04-06/10/2017
ISBN: 978-84-090-1616-7
11. **Title:** Desarrollo de un procedimiento rápido para el cribado de emisores alfa y beta en muestras de agua en situaciones de emergencia.
Authors: M. Sáez Muñoz, J. Ortiz, S. Carlos, S. Martorell
Conference: V Congreso I+D+i Campus d'Alcoi. Creando Sinergias
City: Alcoy **Date:** 07/07/2017
ISBN: 978-84-946481-9-9
12. **Title:** Determinación de $^{89}\text{Sr}/^{90}\text{Sr}$ en leche en situaciones de emergencia empleando resinas de centelleo plástico (PS Resin).
Authors: M. Sáez Muñoz, H. Bagán, A. Tarancón, J.F. García, J. Ortiz, S. Martorell
Conference: 5º Congreso Conjunto Sociedad Española de Física Médica y Sociedad Española de Protección Radiológica (21 SEFM - 16 SEPR)
City: Girona **Date:** 13-16/06/2017
ISBN: 978-84-697-4064-4
13. **Title:** Procedimiento de determinación de los índices Alfa total y Beta total en aguas en situaciones de emergencia.
Authors: M. Sáez Muñoz, J. Ortiz, S. Carlos, S. Martorell
Conference: 5º Congreso Conjunto Sociedad Española de Física Médica y Sociedad Española de Protección Radiológica (21 SEFM - 16 SEPR)
City: Girona **Date:** 13-16/06/2017
ISBN: 978-84-697-4064-4

14. **Title:** Estudio de la adecuación de procedimientos de vigilancia radiológica ambiental en caso de emergencias en instalaciones radiactivas.
Authors: M. Sáez Muñoz, S. Martorell, J. Ortiz
Conference: 41 Reunión Anual de la Sociedad Nuclear Española
City: A Coruña **Date:** 23-25/09/2015
ISBN: 978-84-608-2453-4
15. **Title:** Estudio de las necesidades y capacidades disponibles para la vigilancia radiológica ambiental en emergencias.
Authors: M. Sáez Muñoz, J. Ortiz, S. Carlos, S. Martorell
Conference: III Congreso I+D+i Campus de Alcoi. Creando sinergias
City: Alcoy **Date:** 14/07/2015
ISBN: 978-84-942655-8-7
16. **Title:** Desarrollo de procedimientos de vigilancia para su aplicación en emergencias en instalaciones radiactivas.
Authors: S. Martorell, J. Ortiz, M. Sáez-Muñoz
Conference: 4º Congreso Conjunto Sociedad Española de Física Médica y Sociedad Española de Protección Radiológica (20 SEFM - 15 SEPR)
City: Valencia **Date:** 23-26/06/2015
ISBN: 978-84-943642-4-2

7.3.2 *Other work performed during the thesis*

- **Title:** Intercomparison of full energy peak efficiency curves for an HPGe detector using MCNP6 and GEANT4.
Authors: J. Ordóñez, S. Gallardo, J. Ortiz, M. Sáez-Muñoz, S. Martorell
Journal: Radiation Physics and Chemistry
Year: 2018
- **Title:** Full energy peak efficiency of an HPGe detector. Simulation using MCNP6 and GEANT4
Authors: J. Ordóñez, S. Gallardo, J. Ortiz, M. Sáez-Muñoz, S. Martorell
Conference: 10th International Topical Meeting on Industrial Radiation and Radioisotope Measurement Applications (IRRMA X)
City: Chicago, EEUU **Date:** 09-13/07/2017
- **Title:** Improvement of the procedure for ²³⁸Pu and ^{239/240}Pu determination in water samples based on HASL-300 methodology.
Authors: M. Sáez-Muñoz, J. Ortiz, L. Ballesteros, S. Carlos, S. Martorell
Conference: European Nuclear Conference (ENC 2016)
City: Warsaw, Poland **Date:** 09-13/10/2016
ISSN: 978-92-95064-27-0

- **Title:** Comparación de dos procedimientos para la determinación de plutonio en aguas.
Authors: M. Sáez Muñoz, J. Ortiz, L. Ballesteros, S. Carlos, S. Martorell
Conference: 42 Reunión Anual de la Sociedad Nuclear Española
City: Santander **Date:** 28-30/09/2016
ISBN: 978-84-617-4660-6
- **Title:** Simulación con Monte Carlo de detectores HPGe para medidas de radiactividad ambiental. Aplicación a diferentes matrices.
Authors: J. Ordóñez-Ródenas, M. Sáez-Muñoz, S. Gallardo, J. Ortiz, S. Martorell
Conference: 42 Reunión Anual de la Sociedad Nuclear Española
City: Santander **Date:** 28-30/09/2016
ISBN: 978-84-617-4660-6
- **Title:** Puesta a punto de un procedimiento de medida de tritio en aguas. Aplicación a medidas de baja actividad.
Authors: M. Sáez Muñoz, S. Martorell, J. Ortiz
Conference: 41 Reunión Anual de la Sociedad Nuclear Española
City: A Coruña **Date:** 23-25/09/2015
ISBN: 978-84-608-2453-4

Capítulo 8

Referencias

- Absi, A. (2005). *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*. Universidad de Sevilla: Tesis Doctoral.
- Akcay, S., Tulumen, S., Oymak, S., & Kaya, H. (2007). Determination of gross α and β activities in Ankara airborne particulate samples in 2003–2004. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 273, 603–608.
- Ali, N., Khan, E., Akhter, P., Khattak, N., Khan, F., & Rana, M. (2011). The effect of air mass origin on the ambient concentrations of ^7Be and ^{210}Pb in Islamabad, Pakistan. *Journal of Environmental Radioactivity* 102, 35–42.
- Amano, H., Sakamoto, H., Shiga, N., & Suzuki, K. (2016). Method for rapid screening analysis of Sr-90 in edible plant samples collected near Fukushima, Japan. *Applied Radiation and Isotopes* 112, 131–135.
- Arkian, F., Salahinejad, M., Bidokhti, A., & Meshkatee, A. (2008). Analysis of gross alpha, gross beta activities and beryllium-7 concentrations in surface air: their variations and statistical prediction model. *Environmental Monitoring and Assessment* 140, 325–330.
- Bagán, H., Hartvig, S., Tarancón, A., Rauret, G., & García, J. (2009). Plastic vs. liquid scintillation for ^{14}C radiotracers determination in high salt matrices. *Analytica Chimica Acta* 631, 229–236.
- Bagán, H., Tarancón, A., Rauret, G., & García, J. (2011). Radiostrontium separation and measurement in a single step using plastic scintillators plus selective extractants. Application to aqueous sample analysis. *Analytica Chimica Acta* 686, 50–56.

- Barrera, J., Tarancón, A., Bagán, H., & García, J. (2016). A new plastic scintillation resin for single-step separation, concentration and measurement of technetium-99. *Analytica Chimica Acta* 936, 259-266.
- Baskaran, M. (2011). Po-210 and Pb-210 as atmospheric tracers and global atmospheric Pb-210 fallout: a Review. *Journal of Environmental Radioactivity* 102, 500–513.
- Bourcier, L., Masson, O., Laj, P., Pichon, J., Paulat, P., Freney, E., & Sellegri, K. (2011). Comparative trends and seasonal variation of ⁷Be, ²¹⁰Pb and ¹³⁷Cs at two altitude sites in the central part of France. *Journal of Environmental Radioactivity* 102, 294–301.
- Brun, S., Bessac, S., Uridat, D., & Boursier, B. (2002). Rapid method for the determination of radiostrontium in milk. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 253 (2), 191–197.
- Camacho, A., Valles, I., Vargas, A., Gonzalez-Perosanz, M., & Ortega, X. (2009). Activity size distributions for long-lived radon decay products in aerosols collected in Barcelona (Spain). *Applied Radiation and Isotopes* 67, 872–875.
- Carvalho, F. (1995). Origins and concentrations of ²²²Rn, ²¹⁰Pb, ²¹⁰Bi and ²¹⁰Po in the surface air at Lisbon, Portugal, at the Atlantic edge of the European continental landmass. *Atmospheric Environment* 29, 1809–1919.
- Casacuberta, N., Lehitani, M., Mantero, J., Masqué, P., Garcia-Orellana, J., & Garcia-Tenorio, R. (2012). Determination of U and Th α -emitters in NORM samples through extraction chromatography by using new and recycled UTEVA resins. *Applied Radiation and Isotopes* 70, 568–573.
- Chham, E., Piñero-García, F., González-Rodelas, P., & Ferro-García, M. (2017). Impact of air masses on the distribution of ²¹⁰Pb in the southeast of Iberian Peninsula air. *Journal of Environmental Radioactivity* 177, 169–183.
- Chobola, R., Mell, P., Daróczy, L., & Vincze, A. (2006). Rapid determination of radiostrontium isotopes in samples of NPP origin. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 267 (2) , 297–304.
- Corcho-Alvarado, J., Diaz-Asencio, M., Froidevaux, P., Bochud, F., Alonso-Hernández, C., & Sanchez-Cabeza, J. (2014). Dating young Holocene coastal sediments in tropical regions: use of fallout ^{239,240}Pu as alternative chronostratigraphic marker. *Quaternary Geochronology* 22, 1 - 10.
- Croudace, I., Warwick, P., Reading, D., & Russell, B. (2016). Recent contributions to the rapid screening of radionuclides in emergency responses and nuclear forensics. *Trends in Analytical Chemistry* 85, 120–129.
- Croudace, I., Warwick, P., Taylor, R., & Dee, S. (1998). Rapid procedure for plutonium and uranium determination in soils using a borate fusion followed by ion-

- exchange and extraction chromatography. *Analytica Chimica Acta* 371, 217-225.
- CSN. (1.16). *Procedimiento 1.16, Procedimiento para la determinación de índice de actividad alfa total en aguas potables mediante la metodología de desecación y medida en detectores de ZnS(Ag) o contador proporcional*. Colección Informes Técnicos 11. 2014, Serie Vigilancia Radiológica Ambiental, Consejo de Seguridad Nuclear.
- CSN. (1.17). *Procedimiento 1.17, Procedimiento para la determinación del índice de actividad alfa total en aguas potables mediante el método de coprecipitación y medida en detectores de centelleo de ZnS o en contador proporcional*. Colección Informes Técnicos 11. 2014, Serie Vigilancia Radiológica Ambiental, Consejo de Seguridad Nuclear.
- CSN. (1.18). *Procedimiento 1.18, Procedimiento para la determinación de los índices de actividad alfa total y beta total en aguas potables mediante el método de concentración y detección por centelleo líquido*. Colección Informes Técnicos 11. 2014, Serie Vigilancia Radiológica Ambiental, Consejo de Seguridad Nuclear.
- CSN. (1993). *GSG-04.01. Diseño y desarrollo del Programa de Vigilancia Radiológica Ambiental para centrales nucleares*. Madrid: Consejo de Seguridad Nuclear.
- CSN. (2014). *El estudio de la problemática existente en la determinación del índice de actividad alfa total en aguas potables*. Colección Informes Técnicos 37.2014. Consejo de Seguridad Nuclear.
- CSN. (2017). *Protocolo sobre vigilancia radiológica de materiales metálicos - Año 2017*. Consejo de Seguridad Nuclear.
- Currie, L. (1968). Limits for qualitative detection and quantitative determination. Application to radiochemistry, *Analytical Chemistry* 40 (3), 586–593.
- Decreto 114/2013. (s.f.). 30 agos., del Consell, por el que se aprueba el Plan Especial ante el Riesgo Radiológico de la Comunitat Valenciana, DOCV 02-09-2013.
- Directiva 2013/51/EURATOM. (s.f.). por la que se establecen requisitos para la protección sanitaria de la población con respecto a las sustancias radiactivas en las aguas destinadas al consumo humano. Diario Oficial de la Unión Europea.
- Dueñas, C., Fernández, M., Cañete, S., & Pérez, M. (2009). 7Be to 210Pb concentration ratio in ground level air in Málaga (36.7°N, 4.5°W). *Atmospheric Research* 92, 49-57.

- Dueñas, C., Fernandez, M., Carretero, J., Liger, E., & Cañete, S. (2001). Gross- α and gross- β activities in airborne particulate samples. Analysis and prediction models. *Applied Radiation and Isotopes* 54, 645-654.
- Dueñas, C., Fernández, M., Carretero, J., Liger, E., & Cañete, S. (2004). Long-term variation of the concentrations of long-lived Rn descendants and cosmogenic ⁷Be and determination of the MRT of aerosols. *Atmospheric Environment* 38, 1291-1301.
- Dueñas, C., Fernández, M., Liger, E., & Carretero, J. (1999). Gross alpha, gross beta activities and ⁷Be concentrations in surface air: analysis of their variations and prediction model. *Atmospheric Environment* 33, 3705-3715.
- Dueñas, C., Orza, J., Cabello, M., Fernández, M., Cañete, S., Pérez, M., & Gordo, E. (2011). Air mass origin and its influence on radionuclide activities (⁷Be and ²¹⁰Pb) in aerosol particles at a coastal site in the western Mediterranean. *Atmospheric Research* 101, 205-214.
- Eikenberg, J., Beer, H., Rüthi, M., Zumsteg, I., & Vetter, A. (2005). Precise determination of ⁸⁹Sr and ⁹⁰Sr/⁹⁰Y in various matrices: the LSC 3-window approach. . *LSC2005 Advances in Liquid Scintillation Spectrometry, Radiocarbon*, AZ, (págs. 237–249).
- EPA. (2002). *Federal Guidance Report 13 CD Supplement: Cancer Risk Coefficients for Environmental Exposure to Radionuclides*. EPA 402-C-99-001, Rev.1. Washington, DC.: Office of Air and Radiation.
- EPA. (2008). *EPA 402-R-07-007. Radiological Laboratory Sample Analysis Guide for Incidents of National Significance - Radionuclides in Water*. Montgomery: U.S. Environmental Protection Agency.
- EPA. (2009a). *EPA 402-R-09-007. Radiological Laboratory Sample Analysis Guide for Incidents of National Significance - Radionuclides in Air*. Montgomery: U.S. Environmental Protection Agency.
- EPA. (2009b). *EPA 402-R-09-008. Radiological Laboratory Sample Screening Analysis Guide for Incidents of National Significance*. Montgomery: U.S. Environmental Protection Agency.
- EPA. (2009c). *Technical Notes for EPA Method 900.0 - Gross Alpha and Gross Beta Radioactivity in Drinking Water. Revision 0*. U. S. Environmental Protection Agency.
- EPA. (2010). *EPA 402-R-10-001. Rapid Radiochemical Methods for Selected Radionuclides in Water for Environmental Restoration Following Homeland Security Events*. Montgomery: U.S. Environmental Protection Agency.

-
- EPA. (2012a). *EPA 402-R-12-007. Uses of Field and Laboratory Measurements During a Radiological or Nuclear Incident*. Montgomery: U.S. Environmental Protection Agency.
- EPA. (2012b). *EPA 402-R-12-006. Radiological Laboratory Sample Analysis Guide for Incident Response - Radionuclides in Soil*. Montgomery: U.S. Environmental Protection Agency.
- EPA. (2012c). *Rapid Method for Acid Digestion of Glass-Fiber and Organic/Polymeric Composition Filters and Swipes Prior to Isotopic U, Pu, Am, Sr and Ra Analyses for Environmental Remediation Following Homeland Security Events*, EPA 402-R12-009. Montgomery: U.S. Environmental Protection Agency.
- EPA. (2012d). *Rapid Method for Sodium Carbonate Fusion of Glass-Fiber and Organic/Polymeric Composition Filters and Swipes Prior to Isotopic U, Pu, Am, Sr, Ra Analyses for Environmental Remediation Following Homeland Security Events*, EPA 402-R12-008. Montgomery: U.S. Environmental Protection Agency.
- EPA. (2012e). *Rapid Method for Fusion of Soil and Soil-Related Matrices Prior to Americium, Plutonium, and Uranium Analyses for Environmental Remediation Following Radiological Incidents*. Montgomery: U.S. Environmental Protection Agency.
- EPA. (2014a). *EPA 402-R14-001. Rapid Radiochemical Method for Total Radiostrontium (Sr-90) in Building Materials for Environmental Remediation Following Radiological Incidents*. Montgomery: U.S. Environmental Protection Agency.
- EPA. (2014b). *EPA 402-R14-002. Rapid Radiochemical Method for Radium-226 in Building Materials for Environmental Remediation Following Radiological Incidents*. . Montgomery: U.S. Environmental Protection Agency.
- EPA. (2014c). *EPA 402-R14-005. Rapid Radiochemical Method for Isotopic Uranium in Building Materials for Environmental Remediation Following Radiological Incidents*. Montgomery: U.S. Environmental Protection Agency.
- EPA. (2014d). *EPA 402-R14-006. Rapid Radiochemical Method for Plutonium-238 and Plutonium-239/240 in Building Materials for Environmental Remediation Following Radiological Incidents*. Montgomery: U.S. Environmental Protection Agency.
- EPA. (2014e). *EPA 402-R14-007. Rapid Radiochemical Method for Americium-241 in Building Materials for Environmental Remediation Following Radiological Incidents*. Montgomery: U.S. Environmental Protection Agency.
- EPA. (2014f). *Rapid Method for Sodium Hydroxide Fusion of Concrete and Brick Matrices Prior to Americium, Plutonium, Strontium, Radium, and Uranium*

- Analyses for Environmental Remediation Following Radiological Incidents, EPA 402-R-14-004.* Montgomery: U.S. Environmental Protection Agency.
- Eurachem. (2014). *The Fitness for Purpose of Analytical Methods, A Laboratory Guide to Method Validation and Related Topics, Second Edition.*
- Fiałkiewicz-Kozieł, B., & Smieja-Król, B. P. (2010). Multiproxy Environmental Studies in Poland Using Peatlands. En *Mires and Peat* (págs. 9-18). University of Latvia Press.
- Fons, J., Zapata-García, D., Tent, J., & Llauradó, M. (2013). Simultaneous determination of gross alpha, gross beta and ²²⁶Ra in natural water by liquid scintillation counting. *Journal of Environmental Radioactivity* 125, 56-60.
- Fons-Castells, J., Tent-Petrus, J., & Llauradó, M. (2017). Simultaneous determination of specific alpha and beta emitters by LSC-PLS in water samples. *Journal of Environmental Radioactivity* 166, 195-201.
- Gaffney, J., Marley, N., & Cunningham, M. (2004). Natural radionuclides in fine aerosols in the Pittsburgh area. *Atmospheric Environment* 38, 3191-3200.
- Galindo, C., Mougin, L., & Nourredine, A. (2007). An improved radiochemical separation of uranium and thorium in environmental samples involving peroxide fusion. *Applied Radiation and Isotopes* 65, 9-16.
- García Cadierno, J. (2015). *Los Dispositivos de Dispersión Radiológica. "Bombas sucias". Curso sobre planificación de emergencias radiológicas.* Universitat Politècnica de València. Valencia.
- García-Talavera, M., Quintana, B., García-Díez, E., & Fernández, F. (2001). Studies on radioactivity in aerosols as a function of meteorological variables in Salamanca (Spain). *Atmospheric Environment* 35, 221-229.
- Gordo, E., Dueñas, C., Fernández, M., Liger, E., & Cañete, S. (2015). Behavior of ambient concentrations of natural radionuclides ⁷Be, ²¹⁰Pb, ⁴⁰K in the Mediterranean coastal city of Málaga (Spain). *Environmental Science and Pollution Research* 22, 7653–7664.
- Hair, J., Black, W., Babin, B., & Anderson, R. (2009). *Multivariate Data Analysis, seventh ed.* New Jersey: Pearson Prentice Hall.
- Hallstadius, L. (1984). A method for the electrodeposition of actinides. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research* 223, 266–267.
- Heckel, A., & Vogl, K. (2009). Rapid method for determination of the activity concentrations of ⁸⁹Sr and ⁹⁰Sr. *Applied Radiation and Isotopes* 67, 794–796.
- Hernández, F., Hernández-Armas, J., Catalán, A., Fernández-Aldecoa, J., & Karlsson, L. (2005). Gross alpha, gross beta activities and gamma emitting radionuclides

- composition of airborne particulate samples in an oceanic island. *Atmospheric Environment* 39, 4057-4066.
- Hernandez, F., Karlsson, L., & Hernandez-Armas, J. (2007). Impact of the tropical storm Delta on the gross alpha, gross beta, ⁹⁰Sr, ²¹⁰Pb, ⁷Be, ⁴⁰K and ¹³⁷Cs activities measured in atmospheric aerosol and water samples collected in Tenerife (Canary Islands). *Atmospheric Environment* 41, 4940–4948.
- Holm, E. (1991). Fallout of Transuranium Elements in Sweden Following the Chernobyl Accident. En *The Chernobyl Fallout in Sweden. The Swedish Radiation Protection Institute* (págs. 67-81). Ed. Moberg L.
- Holm, E., & Persson, R. (1975). Fallout plutonium in Swedish Reindeer Lichens. *Health Physics* 29, 43-51.
- Holm, E., Gäfvert, T., Henricsson, F., & Ranebo, Y. (2010). Natural radioactivity in a raised peat bog. *6TH INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON NATURALLY OCCURRING RADIOACTIVE MATERIAL (NORM VI)*. Morocco .
- Horwitz, E., Dietz, M., Chiarizia, R., Diamond, H., Essling, A., & Graczyk, D. (1992). Separation and preconcentration of uranium from acidic media by extraction chromatography. *Analytica Chimica Acta* 266, 25-37.
- Huang, Y., Tao, Y., Lin, J., & Shang-Guan, Z. (2009). Annual cycle of gross β activities in aerosol around Daya Bay area, China. *Chemosphere* 75, 929-933.
- IAEA. (1992). *Safety Series No. 75-INSAG-7. The Chernobyl accident: updating of INSAG-1. INSAG-7*. Viena: International Atomic Energy Agency.
- IAEA. (1999). *IAEA-TECDOC-1092. Generic procedures for monitoring in a nuclear or radiological emergency*. Viena: International Atomic Energy Agency.
- IAEA. (2004). *Safety Standards Series No. GS-R-2. Preparación y respuesta a situaciones de emergencia nuclear o radiológica*. Viena: International Atomic Energy Agency.
- IAEA. (2006). *Environmental consequences of the chernobyl accident and their remediation: 20 years of experience, Report of the UN Chernobyl forum expert group ‘environment’*, *Radiological Assessment Reports Series No. 8*. Viena: International Atomic Energy Agency.
- IAEA. (2009a). *A Procedure for the Rapid Determination of Pu Isotopes and Am-241 in Soil and Sediment Samples by Alpha Spectrometry*, *IAEA/AQ/11, IAEA Analytical Quality in Nuclear Applications Series No. 11*. Viena: International Atomic Energy Agency.
- IAEA. (2009b). *Clasificación de las fuentes radiactivas, Guía de seguridad No. RS-G-1.9*. Viena: International Atomic Energy Agency.

- IAEA. (2010). *Safety Standards N° GS-G-2.1. Disposiciones de preparación para emergencias nucleares o radiológicas*. Viena: International Atomic Energy Agency.
- IAEA. (2011). *Safety Standards Series No. GSG-2. Criteria for Use in Preparedness and Response for a Nuclear or Radiological Emergency*. Viena: International Atomic Energy Agency.
- IAEA. (2013a). *Rapid Simultaneous Determination of ⁸⁹Sr and ⁹⁰Sr in Milk: a Procedure Using Cerenkov and Scintillation Counting, IAEA Analytical Quality in Nuclear Applications No. IAEA/AQ/27*. Viena: International Atomic Energy Agency.
- IAEA. (2013b). *Estrategia nacional para recuperar el control de fuentes huérfanas y mejorar el control de fuentes vulnerables, Guía de Seguridad Específica N° SSG-19*. Viena: International Atomic Energy Agency.
- IAEA. (2014). *EPR-Lessons Learned 2012. Enseñanzas extraídas de la respuesta a emergencias radiológicas (1945–2010)*. Viena: International Atomic Energy Agency.
- IAEA. (2015a). *El accidente de Fukushima Daiichi. Informe del Director General*. Viena: International Atomic Energy Agency.
- IAEA. (2015b). *The Fukushima Daiichi accident, Technical radiological consequences, Vol 4*. Viena: International Atomic Energy Agency.
- IAEA. (2015c). *Characteristics and measurement of radioactivity and radiation levels. Annex 1 of Technical Volume 4. Technical Volume 4/5. Radiological Consequences. The Fukushima Daiichi Accident*. Viena: International Atomic Energy Agency.
- ICRP. (1995). *ICRP Publication 66: Human Respiratory Tract Model for Radiological Protection. International Commission on Radiological Protection. Volume 24, Nos.1–3*. Elsevier Science Ltd.
- ICRP. (1996). *Publication 72: Age-dependent Doses to Members of the Public from intake of Radionuclides: Part 5 Compilation of Ingestion and Inhalation Dose Coefficients. International Commission on Radiological Protection, Volume 26, No.1*. Elsevier Science Ltd.
- Instrucción IS/05. (s.f.). *de 26 de febrero de 2003, del Consejo de Seguridad Nuclear, por la que se definen los valores de exención para nucleidos según se establece en las tablas A y B del anexo I del Real Decreto 1836/1999*.
- IRSN. (2011). *Rapport IRSN DEI/STEME n°2011-02. Guide de bonnes pratiques des laboratoires de mesure de radioactivité en situation post-accidentelle*. Nanterre: Institut de Radioprotection et de Sûreté Nucléaire.

- ISO 11704:2009. (2009). *Water quality. Measurement of gross alpha and gross beta activity in non-saline water. Thin source deposit method*. International Organization for Standardization.
- ISO 11704:2010. (2010). *Water quality. Measurement of gross alpha and beta activity concentration in non-saline water. Liquid scintillation counting method*. International Organization for Standardization.
- ISO 12081:2010. (2010). *IDF 36:2010, Milk—Determination of calcium content—titrimetric method*.
- ISO 9697:2015. (2015). *Water quality — Gross beta activity in non-saline water — Test method using thick source*.
- Janda, J., Sladek, P., & Sas, D. (2012). Rapid dissolution of biological samples using microwave digestion for determination of radionuclide contamination by liquid scintillation. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 293, 223–229.
- JCGM. (2008). *JCGM 100:2008, GUM 1995 with minor corrections. Evaluation of measurement data — Guide to the expression of uncertainty in measurement*. Working Group 1 of the Joint Committee for Guides in Metrology (JCGM/WG 1).
- Jurečič, S., Benedik, L., Planinšek, P., Nečemer, M., Kump, P., & Pihlar, B. (2014). Analysis of uranium in the insoluble residues after decomposition of soil samples by various techniques. *Applied Radiation and Isotopes* 87, 61–65.
- Kabai, E., Hornung, L., Savkin, B., Poppitz-Spuhler, A., & Hiersche, L. (2011). Fast method and ultra fast screening for determination of ⁹⁰Sr in milk and dairy products. *Science of the Total Environment* 410-411, 235–240.
- Kabai, E., Savkin, B., Mehlsam, I., & Poppitz-Spuhler, A. (2017). Combined method for the fast determination of pure beta emitting radioisotopes in food samples. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 311, 1401–1408.
- Kim, C., Al-Hamwi, A., Törvényi, A., Kis-Benedek, G., & Sansone, U. (2009). Validation of rapid methods for the determination of radiostrontium in milk. *Applied Radiation and Isotopes* 67, 786–793.
- Kitto, M., Hartt, G., & Gillen, E. (2005). Airborne activities of gross beta, ⁷Be, and ¹³¹I in New York. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 264, 387-392.
- Lederer, M., Hollander, J., & Perlman, I. (1967). *Table of Isotopes, Sixth Edition*. New York: John Wiley & Sons, Inc.
- Lee, M., Jung, E., Kim, W., & Jee, K. (2007). Sequential separation of the actinides in environmental and radioactive waste samples. *Journal of Alloys and Compounds* 444–445, 544–549.

- Likuku, A. (2006). Factors influencing ambient concentrations of ^{210}Pb and ^7Be over the city of Edinburgh (55.9°N , 03.2°W). *Journal of Environmental Radioactivity* 87, 289–304.
- Lin, C., Wang, J., Huang, J., Yeh, C., Yuan, M., & Chang, B. (2012). Evaluating practicability of an LSC method for routine monitoring gross alpha and beta activities in water samples in Taiwan. *Applied Radiation and Isotopes* 70, 1981–1984.
- Lluch, E., Barrera, J., Tarancón, A., Bagán, H., & García, J. (2016). Analysis of ^{210}Pb in water samples with plastic scintillation resins. *Analytica Chimica Acta* 940, 38-45.
- Łokas, E. M. (2013). Sources and vertical distribution of ^{137}Cs , ^{238}Pu , $^{239+240}\text{Pu}$ and ^{241}Am in peat profiles from southwest Spitsbergen. *Applied Geochemistry* 28, 100–108.
- Lozano, J. C., Herranz, M., Mosqueda, F., Manjón, G., Idoeta, R., Quintana, B., . . . Bolívar, J. P. (2017). Low-level determination of Th-isotopes by alpha spectrometry. Part 2: evaluation of methods for dissolution of samples and for test sample preparation. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 314, 2519–2529.
- Luo, M., Xing, S., Yang, Y., Song, L., Ma, Y., Wang, Y., . . . Happel, S. (2018). Sequential analyses of actinides in large-size soil and sediment samples with total sample dissolution. *Journal of Environmental Radioactivity* 187, 73-80.
- Mantero, J., Lehritane, M., Hurtado, S., & García-Tenorio, R. (2010). Radioanalytical determination of actinoids in refractory matrices by alkali fusion. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 286, 557–563.
- MARLAP. (2004a). Part II: Chapter 13. Sample Dissolution, (Volume II), EPA 402-B-04-001B. En *Multi-Agency Radiological Laboratory Analytical Protocols Manual (MARLAP)* (págs. 13-1, 13-30).
- MARLAP. (2004b). Part II: Chapter 12. Laboratory Sample Preparation, (Volume II), EPA 402-B-04-001B. En *Multi-Agency Radiological Laboratory Analytical Protocols Manual (MARLAP)* (págs. 12-1, 12-44).
- Martin, J., & Odell, K. (1998). The Development of Emergency Radioanalytical Techniques for the Determination of Radiostrontium and Transuranic Radioisotopes in Environmental Materials. *Radioactivity and Radiochemistry* 9 (3), 49-59.
- Maxwell, S. L., Culligan, B., & Noyes, G. (2010a). Rapid separation method for actinides in emergency air filter samples. *Applied Radiation and Isotopes* 68, 2125–2131.

- Maxwell, S., & Culligan, B. (2009). Rapid method for determination of radiostrontium in emergency milk samples. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 279 (3), 757–760.
- Maxwell, S., Culligan, B., & Noyes, G. (2010b). Rapid separation of actinides and radiostrontium in vegetation samples. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 286, 273–282.
- Maxwell, S., Culligan, B., & Noyes, G. (2010c). Rapid separation method for actinides in emergency soil samples. *Radiochimica Acta* 98, 793–800.
- Maxwell, S., Culligan, B., Hutchison, J., & McAlister, D. (2015). Rapid fusion method for the determination of Pu, Np, and Am in large soil samples. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 305, 599–608.
- Montaña, M. F.-G., Guillén, J., Serrano, I., Tent, J., Baeza, A., Llauradó, M., & Vallés, I. (2013). A comparative experimental study of gross alpha methods in natural waters. *Journal of Environmental Radioactivity* 118, 1-8.
- NKS. (2006). *NKS-142. Emergency Monitoring Strategy and Radiation Measurements. Working Document of the NKS Project Emergency Management and Radiation Monitoring in Nuclear and Radiological Accidents (EMARAD)*. Roskilde: Nordic nuclear safety research.
- NKS. (2009). *NKS-207. Proficiency Test in the Analysis of Gamma Spectra for Malevolent Radiological Situations (MALRAD)*. Roskilde: Nordic nuclear safety research.
- NKS. (2014). *NKS-297. Nordic sharing of experience from radiation emergency preparedness exercises*. Roskilde: Nordic Nuclear Safety Research.
- Núñez Mora, J., & Riesco Martín, J. (2007). *Climatología de la ciudad de Valencia. Serie Monografías*. España: Ministerio de Medio Ambiente.
- OECD/NEA. (2000). *Monitoring and Data Management Strategies for Nuclear Emergencies*. París: OECD Publications.
- OMS. (2006). *Guías para la calidad del agua potable: incluye el primer apéndice. Vol. 1: Recomendaciones. Tercera edición*. Organización Mundial de la Salud.
- Paatero, J., Ioannidou, A., Ikonen, J., & Lehto, J. (2017). Aerosol particle size distribution of atmospheric lead-210 in northern Finland. *Journal of Environmental Radioactivity* 172, 10–14.
- Palomo, M., Villa, M., Casacuberta, N., Peñalver, A., Borrull, F., & Aguilar, C. (2011). Evaluation of different parameters affecting the liquid scintillation spectrometry measurement of gross alpha and beta index in water samples. *Applied Radiation and Isotopes* 69, 1274–1281.

- Papastefanou, C. (2008). *Radioactive Aerosols. Vol. 12. 1st edition*. Elsevier Science.
- Pates, J., Cook, G., MacKenzie, A., & Passo, C. (1998). Implications of beta energy and quench level for alpha/beta liquid scintillation spectrometry calibration. *Analyst* 123 (10), 2201- 2207.
- Pham, M., Betti, M., Nies, H., & Povinec, P. (2011). Temporal changes of ⁷Be, ¹³⁷Cs and ²¹⁰Pb activity concentrations in surface air at Monaco and their correlation with meteorological parameters. *Journal of Environmental Radioactivity* 102, 1045–1054.
- Piñero-García, F., Ferro-García, M., Chham, E., Cobos-Díaz, M., & González-Rodelas, P. (2015). A cluster analysis of back trajectories to study the behaviour of radioactive aerosols in the south-east of Spain. *Journal of Environmental Radioactivity* 147, 142–152.
- Povinec, P., Hirose, K., & Aoyama, M. (2013). *Fukushima accident: radioactivity impact on the environment*. China: Elsevier.
- Qiao, J., Hou, X., Miró, M., & Roos, P. (2009). Determination of plutonium isotopes in waters and environmental solids: A review. *Analytica Chimica Acta* 652, 66–84.
- Quinto, F., Hrncsek, E., Krachler, M., Shotyk, W., Steier, P., & Winkler, S. (2013). Determination of ²³⁹Pu, ²⁴⁰Pu, ²⁴¹Pu and ²⁴²Pu at femtogram and attogram levels - evidence for the migration of fallout plutonium in an ombrotrophic peat bog profile. *Environmental Science: Processes Impacts* 15, 839-847.
- Reading, D., Croudace, I., Warwick, P., & Britton, R. (2015). A rapid dissolution procedure to aid initial nuclear forensics investigations of chemically refractory compounds and particles prior to gamma spectrometry. *Analytica Chimica Acta* 900, 1-9.
- Real Decreto 1564/2010. (s.f.). *de 19 de noviembre, por el que se aprueba la Directriz básica de planificación de protección civil ante el riesgo radiológico*. BOE 20-11-2010.
- Real Decreto 1836/1999. (s.f.). *, de 3 de diciembre, por el que se aprueba el Reglamento sobre instalaciones nucleares y radiactivas*, BOE-A-1999-24924.
- Real Decreto 1836/1999. (s.f.). *de 3 de diciembre, por el que se aprueba el Reglamento sobre instalaciones nucleares y radiactivas*. BOE-A-1999-24924.
- Real Decreto 229/2006. (s.f.). *, de 24 de febrero, sobre el control de fuentes radiactivas encapsuladas de alta actividad y fuentes huérfanas*, BOE-A-2006-3445.
- Real Decreto 314/2016. (s.f.). *modifica el RD 140/2003 (criterios sanitarios de la calidad del agua de consumo humano), RD 1798/2010 (explotación y*

- comercialización de aguas minerales naturales y aguas de manantial envasadas para consumo humano*) y RD 1799/2010 (*elaboración y comerciali.*
- Real Decreto 783/2001. (s.f.). *de 6 de julio, por el que se aprueba el Reglamento sobre protección sanitaria contra radiaciones ionizantes.* BOE-A-2001-14555.
- Reglamento (Euratom) 2016/52. (s.f.). *de 15 de enero de 2016, por el que se establecen tolerancias máximas de contaminación radiactiva de los alimentos y los piensos tras un accidente nuclear o cualquier otro caso de emergencia radiológica.* Diario Oficial de la Unión Europea.
- Rey del Castillo, C. (2014). *Métodos Rápidos en emergencias. Protocolos de actuación según el término fuente.* Área de Vigilancia Radiológica Ambiental del CSN. *VIII Jornadas sobre calidad en el control de la radiactividad ambiental.* Huelva.
- Rodas Ceballos, M., Borràs, A., Gomila, E., Estela, J., Cerdà, V., & Ferrer, L. (2016). Monitoring of ^{7}Be and gross beta in particulate matter of surface air from Mallorca Island, Spain. *Chemosphere* 152, 481-489.
- Ródenas Diago, J. (2003). *Introducción a la ingeniería de la contaminación radiactiva.* Valencia: Intertécnica.
- Rusconi, R., Azzellino, A., Bellinzona, S., Forte, M., Gallini, R., & Sgorbati, G. (2004). Assessment of drinking water radioactivity content by liquid scintillation counting: set up of high sensitivity and emergency procedures. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 379, 247–253.
- Rusconi, R., Forte, M., Caresana, M., Bellinzona, S., Cazzaniga, M., & Sgorbati, G. (2006). The evaluation of uncertainty in low-level LSC measurements of water samples. *Applied Radiation and Isotopes* 64, 1124–1129.
- Sánchez-Cabeza, J., & Pujol, L. (1995). A rapid method for the simultaneous determination of gross alpha and beta activities in water samples using a low background liquid scintillation counter. *Health Physics* vol. 68 (5), 674-682.
- Savitzky, A., & Golay, M. (1964). Smoothing and differentiation of data by simplified least-squares procedures. *Analytical Chemistry* 36, 1627–1639.
- Stojković, I., Tenjović, B., Nikolov, J., & Todorović, N. (2015). Radionuclide, scintillation cocktail and chemical/color quench influence on discriminator setting in gross alpha/beta measurements by LSC. *Journal of Environmental Radioactivity* 144, 41-46.
- Tarancón, A., Bagán, H., & García, J. (2017). Plastic scintillators and related analytical procedures for radionuclide analysis. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 314, 555–572.

- Thakur, P., & Mulholland, G. (2011). Monitoring of gross alpha, gross beta and actinides activities in exhaust air released from the waste isolation pilot plant. *Applied Radiation and Isotopes* 69, 1307-1312.
- Todorović, N., Nikolov, J., Tenjović, B., Bikit, I., & Veskovic, M. (2012). Establishment of a method for measurement of gross alpha/beta activities in water from Vojvodina region. *Radiation Measurements* 47, 1053-1059.
- Tormos, J., Jouve, A., Revy, D., Millan-Gomez, R., Zanon, R., & Erario, M. (1995). A Rapid Method for Determining Strontium-90 in Contaminated Samples of Soil and Plant. *Journal of Environmental Radioactivity* 27 (3), 193-206.
- Tositti, L., Brattich, E., Cinelli, G., & Baldacci, D. (2014). 12 years of ⁷Be and ²¹⁰Pb in Mt. Cimone, and their correlation with meteorological parameters. *Atmospheric Environment* 87, 108–122.
- UNE 34829:1983. (1983). *Leche. Determinación del contenido en calcio.*
- UNE-EN ISO 11704. (2016). *Calidad del agua. Medición de la concentración de actividad de alfa total y beta total en agua no salina. Método de recuento de centelleo líquido.* AENOR.
- UNSCEAR. (2000). *United Nations Scientific Committee on the Effects of Ionizing Radiation, Sources and Effects of Ionizing Radiation.* New York: United Nations sales publication E.00.IX.3.
- UNSCEAR. (2010). *Sources and Effects of Ionizing Radiation. Volume I: Sources: Report to the General Assembly, Scientific Annexes A and B. UNSCEAR 2008 Report.* . United Nations, New York: United Nations Scientific Committee on the Effects of Atomic Radiation. United Nations sales publication E.10.XI.3.
- Vajda, N., & Chang-Kyu, K. (2010). Determination of radiostrontium isotopes: A review of analytical methodology. *Applied Radiation and Isotopes* 68, 2306–2326.
- Vecchi, R., Marcazzan, G., & Valli, G. (2005). Seasonal variation of ²¹⁰Pb activity concentration in outdoor air of Milan (Italy). *Journal of Environmental Radioactivity* 82, 251–266.
- Wang, J. (2013). A quick liquid scintillation counting technique for analysis of ⁹⁰Sr in environmental samples. *Applied Radiation and Isotopes* 81, 169–174.
- Zapata-García, D., Llauradó, M., & Rauret, G. (2009). Establishment of a method for the rapid measurement of gross alpha and gross beta activities in sea water. *Applied Radiation and Isotopes* 67, 978–981.