



Facultad de Física

Departamento de Física Atómica, Molecular Y Nuclear

Trabajo Fin de Grado

**Caracterización Radiológica de Agua de Consumo
Humano**

Carla Tatiana Muñoz Chimbo

Tutores:

Dr. Manuel García León

Dr. Guillermo Manjón Collado

Junio 2022

Agradecimientos

En primer lugar, quiero dedicar unas palabras de agradecimiento a mis tutores: Dr. Manuel García León y el Dr. Guillermo Manjón Collado por el tiempo y esfuerzo dedicado para la realización de este trabajo, por los conocimientos impartidos y las oportunidades brindadas, además de las interesantes conversaciones entabladas en los tiempos de espera de la preparación de muestras en el laboratorio. Además agradezco el interés mostrado por mi trabajo por los integrantes del Grupo Física Nuclear Aplicada. Gracias por la ayuda importante de D. José Díaz, que me ha facilitado mucho hacer el trabajo en los laboratorios.

En segundo lugar, quisiera dedicar este trabajo de fin de grado a mis padres, que a pesar de la distancia intercontinental me dieron su apoyo incondicional para llevar a cabo la aventurada carrera de física en España.

Seguidamente, agradezco a mis hermanas por ser mi apoyo emocional y económico para poder llegar hasta aquí.

A mis amigos de la facultad por los momentos de alegría y estrés que hemos sabido sobrellevar juntos, especialmente a mi mejor amigo Pedro, por las risas y por ser capaz de entender mi acento en estos años de carrera.

Finalmente, agradezco a mi familia y a mis mejores amigas Pavlova y Julissa en Ecuador por haber confiado en mí y darme su apoyo día a día para conseguir mis metas.

Resumen

El agua de consumo humano puede contener sustancias radiactivas que presentan un riesgo para la salud, por lo que se han establecido criterios para evaluar la seguridad del agua con respecto a su contenido de radionucleidos.

En este trabajo se han determinado las concentraciones de actividad de isótopos de uranio ^{238}U , ^{235}U , ^{234}U , isótopos de torio ^{232}Th y polonio ^{210}Po en un total de 7 muestras de aguas minerales embotelladas y agua del grifo de la empresa EMASESA. Para ello se ha empleado radioquímica de separación cromatográfica con procesos de electrodeposición y autodeposición para la preparación de fuentes delgadas emisoras alfa, las cuales se han medido mediante espectrometría de partículas alfa con detectores de silicio.

Las concentraciones de actividad obtenidas están en el rango de 1.0 – 24.3 mBq/L para el ^{238}U , 4.1 – 77.8 mBq/L para el ^{234}U ; para el torio ^{232}Th se tiene un rango entre 4.3 – 9.0 mBq/L y un rango entre 5.6 – 65.6 mBq/L para el ^{210}Po . Todas ellas se encuentran por debajo del nivel de referencia establecido por la Unión Europea y las legislaciones españolas.

Los resultados han mostrado que las aguas de consumo humano accesibles para la población de Sevilla son aptas desde un punto de vista radiológico.

Índice de Contenidos

1. Introducción	6
2. Conceptos fundamentales	7
A. Radiactividad natural.	7
i. Isótopos radiactivos	7
ii. Presencia de radionucleidos en la naturaleza.	8
iii. Series radiactivas naturales.	9
iv. Presencia de radionucleidos naturales en aguas de consumo	10
B. Espectrometría de la radiación alfa. Dispositivo experimental	11
i. Física de los detectores de semiconductor.	12
ii. Esquema general de un espectrómetro de Si para espectrometría de radiación alfa.	14
iii. Configuración de un espectrómetro de Si para espectrometría de radiación alfa	16
C. Descripción del sistema experimental utilizado.	18
D. Selección de las condiciones de trabajo del equipo	19
E. Validez del sistema para la medida de muy pequeñas concentraciones de actividad (LLC).	20
3. Experimentos	21
A. Detectores	21
i. Calibración canal – energía	21
ii. Distancia Fuente – Detector	24
iii. Condiciones de trabajo: eficiencia	27
B. Radionucleidos de interés.	29
C. Necesidad de separación radioquímica	32
i. Necesidad de un procedimiento radioquímico	32
ii. Trazadores	32
iii. Pretratamiento de la muestra.	33
iv. Separación por cromatografía	35
v. Preparación de fuentes delgadas por electrodeposición	36
vi. Preparación de las fuentes delgadas por autodeposición	37
D. Análisis de espectros.	38
i. Concentración de Actividad	38
ii. Rendimientos químicos	38
iii. Actividad mínima detectable	41

4.	Aplicación a análisis de agua.	43
A.	Muestras	43
B.	Resultados y discusión	44
5.	Conclusiones	47
6.	Referencias	49
7.	Apéndice	51
A.	Reactivos y Materiales	51
B.	Fuente certificada usada en Calibración	53
C.	Certificado de Trazador de ^{232}U	54
D.	Certificado de Trazador de ^{229}Th	55
E.	Certificado de Trazador de ^{209}Po	56

1. Introducción

La calidad del agua de consumo humano está regulada desde diversas Organizaciones en diferentes ámbitos. Así, la Organización Mundial de la Salud (WHO, 1993) estableció una serie de recomendaciones que la Unión Europea tuvo en cuenta a la hora de hacer la Directiva Europea 98/83/CE (EU, 1998). Finalmente, en España la regulación se desarrolla en el Real Decreto 140/2003, de 7 de febrero, en el que se establecen los criterios sanitarios para asegurar el consumo de agua (BOE, 2003).

Entre los criterios sanitarios, constan un conjunto de parámetros radiactivos que deben ser controlados al encontrarse sus valores limitados para que las aguas sean aptas para el consumo: concentración de actividad de tritio, índice alfa total e índice beta total.

En el caso del límite del índice alfa total en agua, si éste se alcanza o sobrepasa, la Guía de Seguridad 7.7 del Consejo de Seguridad Nuclear (CSN, 1994) establece la necesidad de determinar, entre otras, las concentraciones de actividad de isótopos de uranio, isótopos de torio y ^{210}Po .

Como consecuencia de lo anterior, el Consejo de Seguridad Nuclear ha realizado convenios de investigación con universidades, entre las que se encuentra la Universidad de Sevilla, en los que establece que sus laboratorios se encuentren en condiciones de realizar esas medidas en su apartado “Caracterización Radiológica de Agua Potable” (BOE, 2020).

En el marco de estas regulaciones y convenios, nos proponemos en este trabajo el análisis de aguas de consumo humano, agua del grifo y aguas minerales comercializadas, desde un punto de vista radiactivo. En este análisis se determinarán concentraciones de actividad de isótopos de uranio, isótopos de torio y ^{210}Po .

La estructura de esta memoria consiste en cinco capítulos, más este capítulo introductorio. En el capítulo 2 procederemos a definir los conceptos fundamentales que se van a manejar en los capítulos siguientes y tiene, también, un marcado carácter introductorio. En el capítulo 3 destacaremos las tareas, de carácter

experimental, que se han tenido que aprender y poner a punto para el desarrollo de este trabajo. En el capítulo 4 nos centraremos en la aplicación de la metodología señalada en el capítulo anterior a la medida de niveles radiactivos de interés en muestras de agua de consumo humano. Finalmente, en el capítulo 5 tenemos las conclusiones de este trabajo. Por último, se tienen las referencias que se han ido señalando a lo largo del texto.

2. Conceptos fundamentales

A. Radiactividad natural.

i. Isótopos radiactivos

En general, cada elemento que aparece en el sistema periódico presenta varios isótopos. Estos se caracterizan por tener un núcleo con el mismo número de protones, pero diferente número de neutrones. Así, en el caso del hidrógeno, podemos señalar sus tres isótopos más conocidos: ^1H , ^2H y ^3H . Sucede habitualmente que, los isótopos de un elemento cuyo núcleo tiene un mayor número de neutrones son inestables, es decir emiten radiactividad. La radiactividad surge como un proceso espontáneo de un núcleo inestable en su búsqueda por la estabilidad nuclear mediante la emisión de partículas alfa, beta o radiación gamma.

La emisión de partículas está afectada por una constante radiactiva, λ que relaciona la actividad (número de emisiones por unidad de tiempo) con el número de núcleos que hay en una población radiactiva.

$$A = \lambda N \quad [1]$$

Donde A es la actividad expresada en bequerelios (Bq), que es equivalente a una desintegración por segundo y N el número de núcleos de un determinado isótopo.

El número de núcleos de una fuente emisora disminuye con el tiempo, conforme va emitiéndose radiación, siguiendo la conocida ley exponencial de la radiactividad

$$N = N_0 e^{-\lambda t} \quad [2]$$

Donde N_0 es el número de núcleos que hay en el instante inicial y N el número de núcleos que quedan después de un tiempo t, posterior. Al relacionar las ecuaciones

[1] y [2] se obtiene la ecuación para la evolución de la actividad de una determinada emisión radiactiva en el tiempo

$$A = A_0 e^{-\lambda t} \quad [3]$$

Donde A_0 representa la actividad de la población en un instante inicial y A la actividad transcurrido un tiempo t posterior.

La constante radiactiva λ nos da la probabilidad desintegración por unidad de tiempo y se relaciona con $T_{1/2}$, el periodo de semidesintegración del núcleo, que se define como el tiempo transcurrido en el cual una población se reduce a la mitad, de la siguiente manera

$$\lambda = \frac{\ln 2}{T_{1/2}} \quad [4]$$

De acuerdo con el periodo de semidesintegración se hablará de radionucleidos de larga y corta vida.

ii. Presencia de radionucleidos en la naturaleza.

Según el origen de cada radioisótopo presente en la naturaleza se distinguen dos tipos: radioisótopos naturales y radioisótopos artificiales. Los radioisótopos naturales pueden ser primigenios, presentes en la Tierra desde su creación, se encuentra en la corteza terrestre, rocas y sedimentos; causados por radiación cósmica o raramente como consecuencias de reacciones de fisión natural.

Mientras que los radioisótopos artificiales se han desarrollado mediante procesos industriales por reacciones de fisión controladas con fines civiles o militares, la producción en aceleradores o, en general, mediante su producción en los distintos estadios del ciclo del combustible nuclear. Su presencia en la naturaleza es consecuencia de la realización de ensayos atmosféricos de armas nucleares, emisión controlada de residuos radiactivos o por accidentes en plantas de producción de energía eléctrica.

En este trabajo nos enfocaremos en los radionucleidos de origen primigenio.

iii. Series radiactivas naturales.

La presencia de radionucleidos primigenios se debe a su largo periodo de semidesintegración comparable con la edad del planeta, que hace posible su presencia en la corteza terrestre. Algunos de estos radionucleidos primigenios dan origen a un conjunto de radionucleidos en su proceso de emisión de radiactividad, que llamaremos transmutación o desintegración. Este conjunto de radionucleidos que aparecen de forma ordenada en procesos de desintegración sucesiva constituye una serie radiactiva.

En la naturaleza se conocen 3 series radiactivas, las cuales se describen en la Tabla 2-1 a continuación:

Tabla 2-1 Principales características de las familias radiactivas naturales obtenido de (Vasilyeva y Starkov, 2001)

Serie Radiactiva	Progenitor	Periodo de semidesintegración	Último isótopo de la serie
Uranio	^{238}U	$4,468 \times 10^9$ años	^{206}Pb
Torio	^{232}Th	$1,405 \times 10^{10}$ años	^{208}Pb
Uranio - Actinio	^{235}U	$7,04 \times 10^8$ años	^{207}Pb

Las series radiactivas en sus transiciones emiten diferentes radiaciones alfa, beta y muy frecuentemente acompañadas de emisión de radiación gamma.

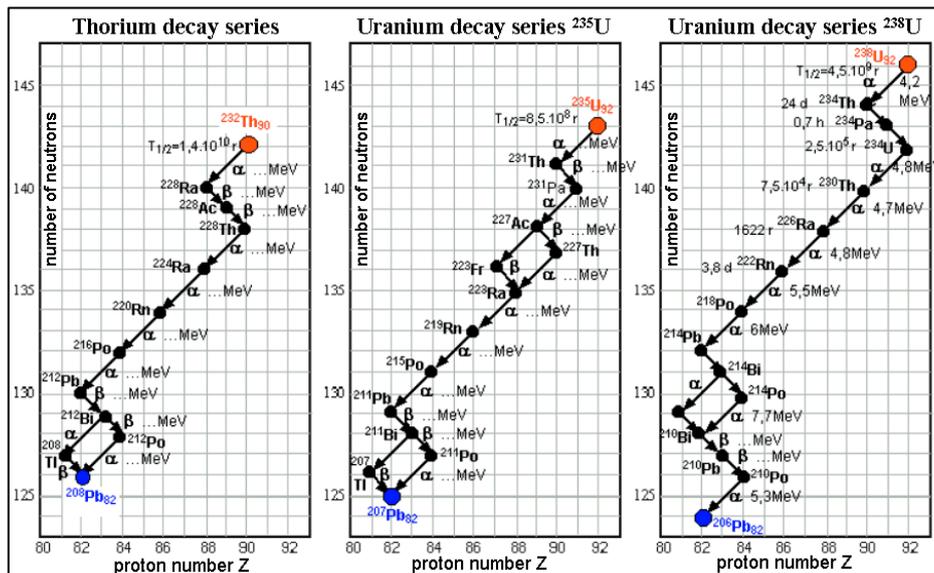


Figura 2-1 Series radiactivas naturales de torio ^{232}Th y uranio ^{235}U y ^{238}U , tomado de (Ullmann, 2019)

En este trabajo nos fijaremos en el progenitor de la serie del torio ^{232}Th y 4 radionucleidos que pertenecen a la serie del uranio: ^{238}U , ^{235}U , ^{234}U y ^{210}Po . Estos 5 radionucleidos son emisores alfa, por lo cual se usará espectrometría alfa para su detección.

iv. Presencia de radionucleidos naturales en aguas de consumo

La presencia de radionucleidos naturales en aguas de consumo humano se explica por procesos de transferencia desde la roca en los manantiales. La presencia de elevadas concentraciones de radionucleidos naturales en la roca, afectada por sus características geológicas, y su facilidad de movilización desde la roca hasta el agua, pueden causar elevadas concentraciones de estos radionucleidos en el agua en disolución. Las diferentes características de los manantiales, como puede ser su profundidad y el tiempo de contacto del agua con las rocas, explican altos niveles de radionucleidos naturales en el agua (Palau Miguel *et al.*, 2019).

Así, el agua de consumo puede contener concentraciones radiactivas naturales que podrían presentar un riesgo para la salud humana, ya que pueden provocar valores de dosis de radiación altos, lo que supone una gran preocupación para los responsables sanitarios (OMS, 2018).

El Real Decreto 140/2003, de 7 de febrero, por el que se establecen los criterios sanitarios de la calidad del agua de consumo humano, considera parámetros de dosis indicativas (DI) de actividad total alfa y beta, con el fin de proteger la salud de las personas de los efectos radiológicos en el agua de consumo; asegurando una dosis efectiva inferior a 0,1mSv/año suponiendo un consumo de 2 litros de agua al día.

En la Tabla 2-2 se presentan las concentraciones de actividad de referencia para los radionucleidos de interés en este trabajo. Superar estos valores sería indicativo de que las aguas no serían aptas para el consumo humano.

Tabla 2-2 Valores de concentración de actividad que darían lugar a una dosis de 0,1 mSv/año (BOE, 2003; OMS, 2018)

Descripción	Radionucleido	Concentración derivada (Bq/l)
Inicia serie del Uranio	^{238}U	3,0
Pertenece a la serie de desintegración del uranio	^{234}U	2,8
	^{230}Th	1
	^{210}Po	0,1
Inicia serie del Torio	^{232}Th	1

La relativamente baja concentración de actividad que limita el consumo de agua para estos radionucleidos se basa en que todos emiten partículas alfa, que tienen pequeña penetración, en particular en tejido biológico, y que suponen elevadas dosis cuando se ha producido su ingesta.

En este trabajo trataremos de determinar las concentraciones de actividad de los radionucleidos que aparecen en la Tabla 2-2 para comprobar que se encuentran por debajo de esos valores de referencia.

B. Espectrometría de la radiación alfa. Dispositivo experimental

Uno de los principales objetivos de este trabajo es la determinación cuantitativa de las concentraciones de actividad de isótopos de uranio, de isótopos de torio y de ^{210}Po , que son emisores de partículas alfa, las cuales poseen energías de emisión muy similares, por lo que es necesario un método de medida preciso, eficiente y validado para la detección de estos radionucleidos.

La espectrometría alfa es una técnica de recuento que tiene por objetivo la cuantificación e identificación de emisores alfa, a través de la respuesta de detectores al paso de una partícula cargada (Monedero, 2009).

El fundamento de esta técnica es la ionización producida por partículas alfa emitidas por una fuente radiactiva al atravesar un detector, típicamente los detectores convierten la energía depositada por la radiación en una señal eléctrica que se

emplea en la determinación del número de partículas emitidas por la fuente y su energía (Holm y Fukai, 1977).

Las partículas alfa son generalmente emitidas por núcleos muy pesados, hacia la búsqueda de una estabilidad nuclear. Éstas presentan un espectro de energía monoenergético, es decir, en cada transición entre un estado inicial y final se emite una diferencia de energía fija. La espectroscopía alfa identifica la fuente emisora a partir de estas energías características generalmente en el rango de energía entre 4 y 6 MeV.

El sistema de espectrometría está conformado por un detector al que se acopla una cadena electrónica que transmite y almacena la información necesaria para la cuantificación y determinación de energías de las emisiones detectadas; todo este conjunto será explicado en detalle en los siguientes apartados.

Los detectores de radiación se pueden clasificar en 3 grupos: los detectores de ionización gaseosa, los centelladores y los detectores de semiconductor. Estos últimos son los elegidos para el problema que investigamos, debido a su muy buena resolución en energía, además de su tamaño compacto, respuesta temporal rápida y precisión para la determinación de radionucleidos en bajas concentraciones (Knoll, 2010).

i. Física de los detectores de semiconductor.

Los portadores fundamentales de información en los detectores de semiconductor son los pares electrón-hueco creados a lo largo de la trayectoria de una partícula cargada y su movimiento en un campo eléctrico aplicado, que genera una señal eléctrica como respuesta a la radiación detectada.

Dentro de la familia de los detectores de semiconductor, los de Si basados en una unión PN son los más adecuados para realizar espectrometría de la radiación alfa.

Esta unión consta de dos regiones adyacentes de semiconductores con dopado alternativo, uno tipo n y otro de tipo p, el primero posee impurezas donadoras es decir electrones como portadores de carga y el otro contiene huecos como sus portadores mayoritarios. En la zona de contacto entre los semiconductores se forma una región virtualmente vacía de portadores móviles conocida como zona de deplexión, es aquí donde tendrá lugar la detección de partículas alfa. La zona de

depleción que se genera de manera natural, es excesivamente estrecha comparada con el rango de la radiación alfa en Si. Por otra parte, el potencial de contacto que aparece como consecuencia de la emigración de carga es también excesivamente pequeño. Para aumentar la longitud de la zona de depleción y optimizar la recolección de pares electrón-hueco que se crean al paso de la partícula alfa, se aplica un potencial externo de manera inversa; es decir, el polo positivo se aplica a la zona N y el negativo a la P, de esa manera se amplía la zona de depleción y se aplica un campo eléctrico suficiente en la misma (Knoll, 2010).

Al incidir una partícula alfa en esta zona, ésta cederá energía mediante la creación de pares electrón-hueco, en un número que dependerá de la energía depositada. Debido a la presencia de campo eléctrico los electrones y huecos se moverán en sentidos opuestos, produciendo una corriente de tal manera que la carga recogida en los electrodos ponga de manifiesto el paso de la radiación alfa y la energía que ha depositado habida cuenta de que la cantidad de pares electrón-hueco producidos depende de ella (Lehritani, 2012).

Dado que las partículas alfa tienen carga eléctrica alta, el doble que la del electrón, y son muy másicas, interaccionan con la materia de forma que pueden variar algunas de sus propiedades como energía y dirección. Su capacidad de penetración en la materia es muy baja (del orden de los milímetros), presentando una elevada pérdida de energía por unidad de longitud recorrida (Choppin, Liljenzin y Rydberg, 2002).

La pérdida de energía que sufren las partículas en el aire hace que pierdan energía en su camino al detector y las cuentas sean detectadas a una energía menor que con la que inicialmente fueron emitidas. El efecto del aire también influye en la localización y forma del pico que se puede formar en el espectro, aumentando la anchura del pico medido (Ulla, 2015).

Ello justifica la necesidad de practicar vacío para minimizar la absorción de energía en la capa de aire que separa la fuente del detector.

ii. Esquema general de un espectrómetro de Si para espectrometría de radiación alfa.

La interacción de la radiación con el detector crea un pulso de corriente que es procesado por una cadena instrumental electrónica que da como resultado un histograma llamado espectro de altura de pulsos, que presenta en un canal el número de eventos registrados de una determinada energía.

Al ser la emisión de partículas alfa monoenergética, sería esperable que todos los pulsos correspondientes a la misma emisión se contasen en el mismo canal quedando el espectro en forma de delta de Dirac como se ilustra en la Figura 2-2 (a), sin embargo la respuesta real presentará una sucesión de picos anchos y asimétricos cada uno correspondiente a una misma emisión de partículas alfa como se aprecia en (b), una explicación detallada de la forma de los picos será descrita en el siguiente apartado sobre la resolución.

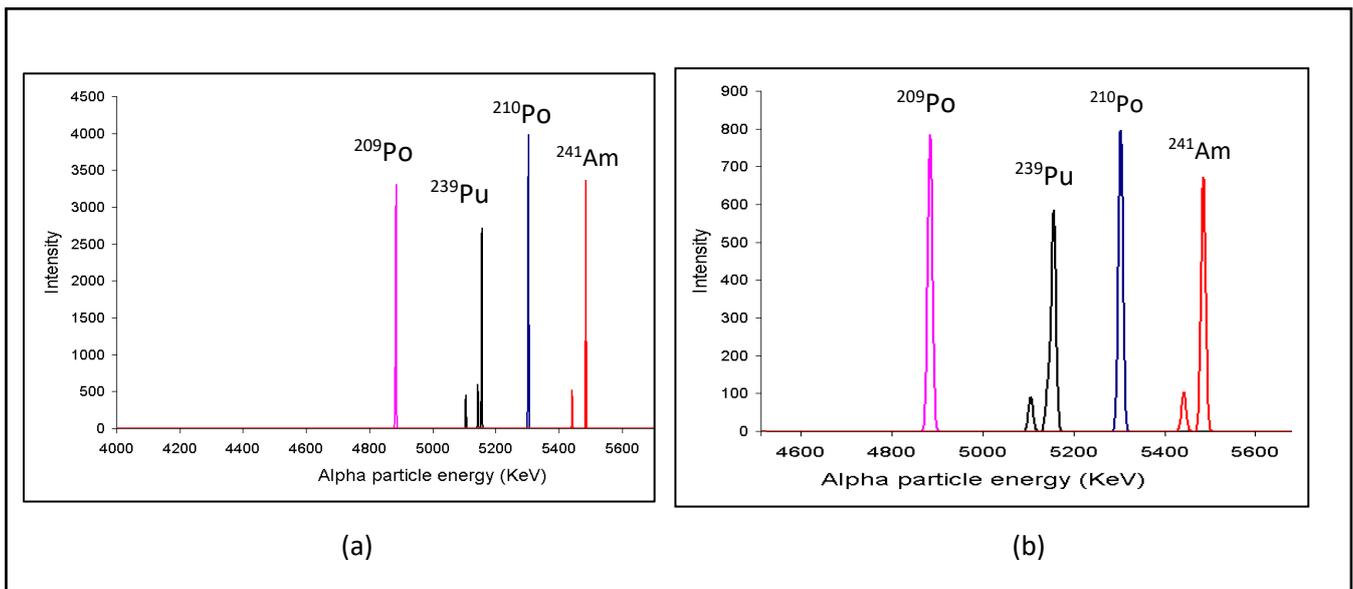


Figura 2-2 Espectros de altura de pulsos, (a) respuesta ideal; (b) respuesta real (Wikipedia, 2022)

La cadena electrónica asociada al espectrómetro de radiación alfa consta de:

1. Fuente de tensión: Polariza adecuadamente el semiconductor, para facilitar la movilización de pares electrón hueco y recoger la carga eléctrica liberada.
2. Detector de semiconductor PIPS introducido en una cámara de vacío: Las partículas cargadas interactúan con el detector creando pares electrón-hueco a lo largo de su trayectoria. Es necesario un entorno en vacío para

evitar la pérdida de energía de la partícula alfa entre la superficie de la fuente radiactiva y la superficie del detector.

3. Preamplificador: Se localiza lo más próximo al detector, transforma el pulso de corriente en un pulso de tensión.
4. Amplificador: cumple dos funciones, amplifica el pulso de voltaje mejorando la relación señal/ruido, y modifica la forma de la señal, de manera que su amplitud sea proporcional a la energía depositada en el detector. Es también necesario para facilitar el tratamiento del pulso por el convertidor analógico digital.
5. Convertidor Analógico Digital (ADC): Convierte los pulsos analógicos procedentes del amplificador en pulsos codificados digitalmente.
6. Analizador multicanal (MCA): Consta de un control por ordenador y una unidad de memoria dividida en un número de canales en cada uno de los cuales un contador asocia el número de pulsos codificados en el ADC con una determinada amplitud. La amplitud del pulso es proporcional a la energía depositada por la cámara alfa en el detector.

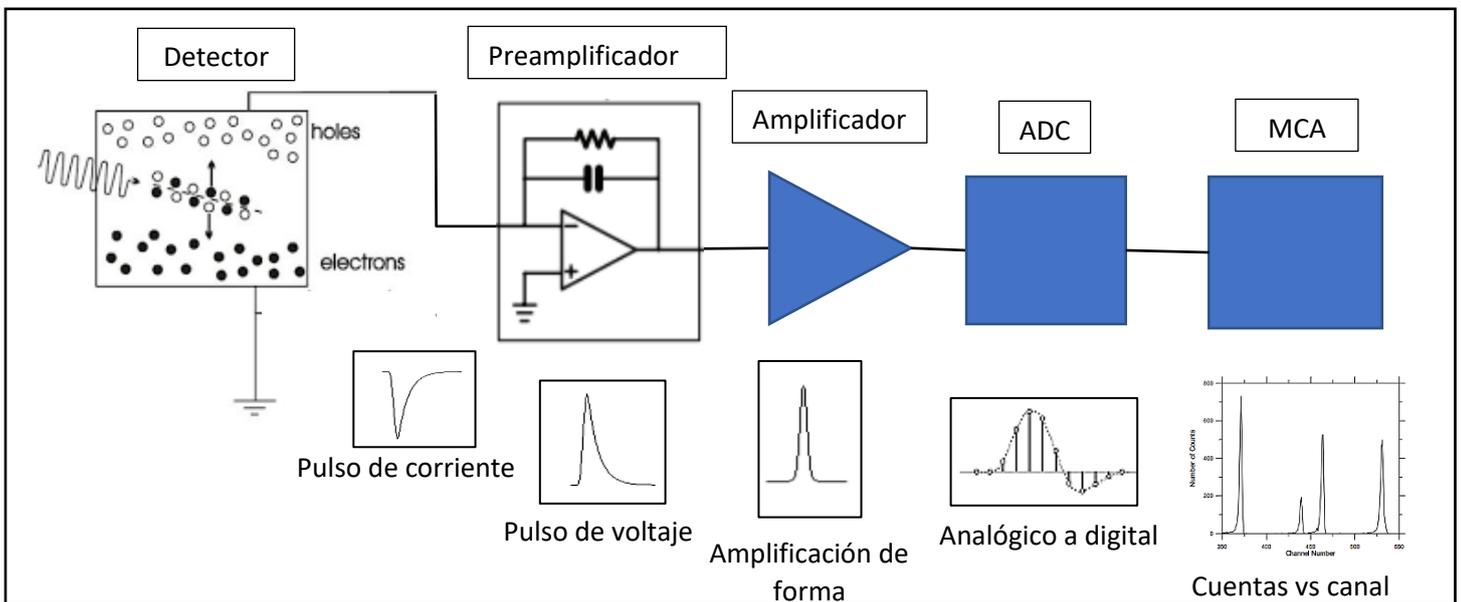


Figura 2-3 Cadena electrónica para espectrometría de radiación alfa

iii. Configuración de un espectrómetro de Si para espectrometría de radiación alfa

En un espectrómetro alfa se deben seleccionar o ajustar un conjunto de parámetros de tal manera que las medidas se realicen en condiciones óptimas. Vamos a ver cada uno de ellos.

Relación número de canal y energía depositada.

El MCA cuenta con un conjunto de direcciones de memoria o canales en los que se almacenan los recuentos del número de pulsos de igual amplitud, que corresponden al mismo depósito de energía. Una relación que debe obtenerse es la ecuación de una recta que convierte el número de canal con la energía depositada, tal como expresa la ecuación [5].

$$E = mc + n \quad [5]$$

Donde E es la energía depositada por la partícula alfa en el detector, c es el número de canal, m es la pendiente de la recta y n es la ordenada de la misma recta. El ajuste así obtenido cambia con la ganancia de amplificación, ya que un aumento en la ganancia del amplificador provoca un aumento de la amplitud del pulso y, por tanto, su recuento por el MCA en un canal superior.

Resolución y anchura a media altura

Debemos distinguir entre resolución y anchura a media altura. Hablamos de resolución cuando nos referimos a la capacidad de distinguir dos emisiones alfa próximas. En el caso de anchura a media altura nos referimos a la diferencia de energía correspondiente a los canales en los que el número de pulsos registrados es la mitad del número máximo de pulsos registrados por canal para esa emisión.

El espectro alfa obtenido está conformado de una sucesión de picos anchos y asimétricos, cada uno correspondiente a una misma emisión de partículas alfa. Así tenemos, en primer lugar, que el número de pares electrón – hueco, para un mismo depósito de energía, varía según leyes estadísticas. Esto causa un ensanchamiento simétrico del pico. Esta simetría se ve modificada en la parte de bajas energías debido a que parte de la energía de las partículas alfa se pierden en el grosor de la fuente y en su camino al detector incluso en vacío, además de las pérdidas

producidas en la ventana del detector, cuando las partículas inciden con un ángulo distinto a 90° explorando más ventana antes de llegar a la zona de deplexión.

En la Figura 2-4 se ilustra la forma de un pico real.

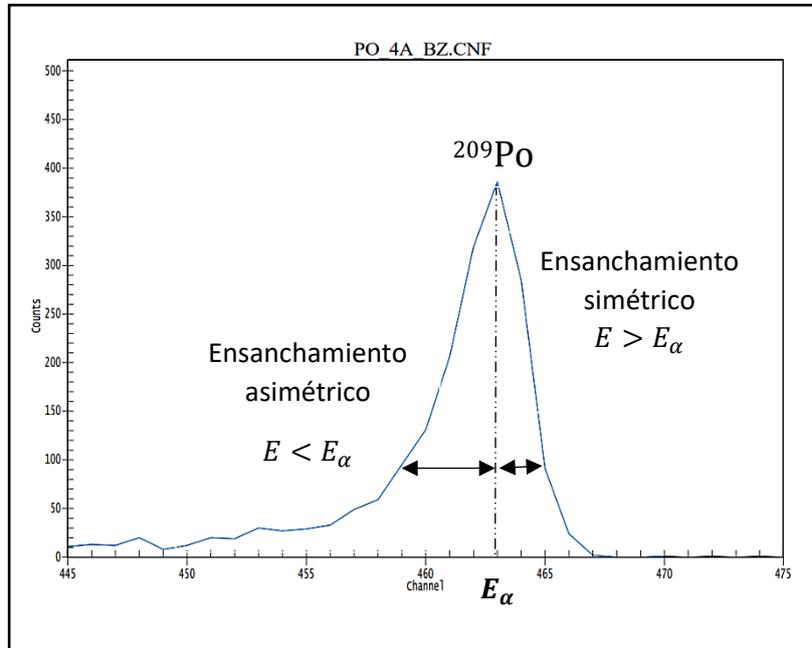


Figura 2-4 Esquema de un pico real del ^{209}Po de una muestra de agua

Distancia fuente – superficie del detector

Se conoce que el número de partículas alfa que salen de una fuente radiactiva no es igual al número de partículas alfa que alcanzan la superficie del detector. Esta proporción se explica como un factor geométrico que depende de la situación relativa de la fuente radiactiva y la superficie del detector.

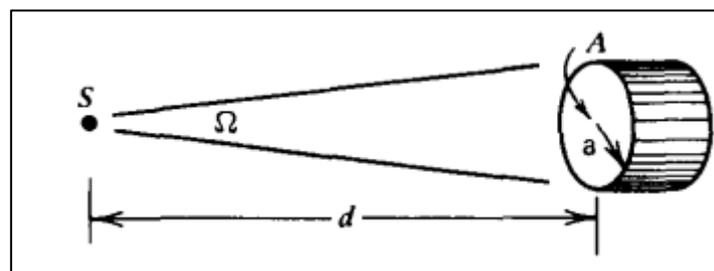


Figura 2-5 Ángulo sólido Ω que conforma una fuente puntual y la superficie del detector (Knoll, 2010)

Al porcentaje del número de emisiones que tienen lugar en la fuente radiactiva que llegan a la superficie del detector se le denomina eficiencia geométrica y va a ser uno

de los parámetros más importantes a la hora de estimar el número de emisiones que llegan a la superficie del detector.

Por tanto, para conocer el número de emisiones que se cuentan en un espectro de medida, al número de emisiones que se producen en la fuente radiactiva hemos de restarle las que no logran salir de la muestra (autoabsorción), se frenan por el camino (para evitarlo se introducen fuente y detector en una cámara de vacío) o no atraviesan la pared del detector. Al final tendremos un factor indicativo, denominado eficiencia, que se define en la ecuación [6].

$$\varepsilon = \frac{n}{A \times I \times t} \quad [6]$$

Donde n es el número de pulsos que se han detectado procedentes de un emisor alfa, A es la actividad, I la intensidad de la emisión y t el tiempo de medida.

C. Descripción del sistema experimental utilizado.

Las medidas de espectrometría alfa realizadas en muestras de agua de consumo humano fueron obtenidas empleando Alpha Analyst Integrated Alpha Spectrometer del fabricante Canberra junto con el software Genie2000 desarrollado para la adquisición y manipulación de espectros, calibración de energías y unidad de control del sistema.

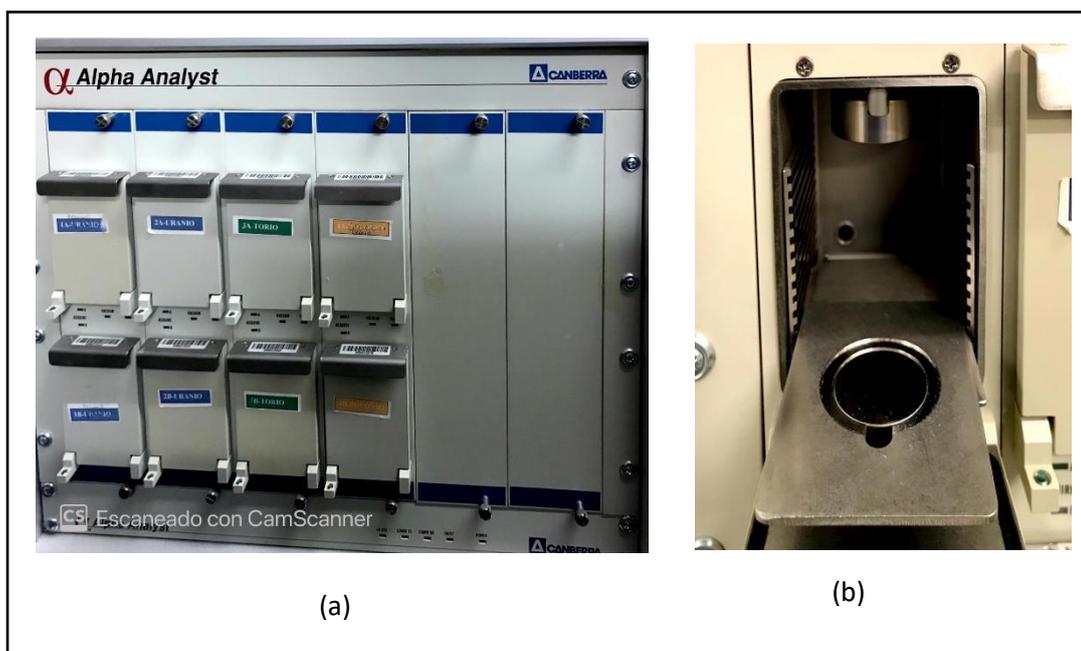


Figura 2-6 (a) Sistema experimental Alpha Analyst de Canberra; (b) Cámara de detección que posee un detector PIPS, una cámara de vacío y un portamuestras

El sistema consta de 8 cámaras de detección independientes cada una con un detector Mirion PIPS (Passivated Implanted Planar Silicon) modelo A450-18AM cuyo uso es más ventajoso que el de los detectores tradicionales de barrera de superficie SSB y dispositivos de unión difusa (DJ), con una resolución energética certificada de 18 keV (para un pico de ^{241}Am) para una distancia fuente-detector igual al diámetro del detector y eficiencia del 25% para una distancia fuente – detector de menos de 1mm (Canberra, 2017); además, el sistema, posee una bomba de vacío rotatoria capaz de generar un rango de vacío de 0 a >200 Torr, que proporciona las condiciones apropiadas para la medición de radiación alfa.

El software Genie2000 es la unidad de control del sistema de detección, pues es capaz de gestionar el voltaje aplicado a los detectores, la ganancia de amplificación, el estado de vacío de cada módulo conformado por 2 cámaras detección y además se encarga de la ventilación de la cámara, el inicio y final del proceso de medición de muestras, adquisición de espectros e incluso su calibración canal- Energía.

D. Selección de las condiciones de trabajo del equipo

Previo a la toma de medidas es necesario poner a punto el detector para conseguir que el espectro adquirido cubra un rango de energías y una cierta resolución óptima para detectar las emisiones de los isotopos de uranio, torio y polonio de interés.

Es necesario definir los parámetros variables del sistema: parámetros del convertidor Analógico Digital ADC, parámetros del amplificador, voltaje de polarización y grado de vacío.

- Ganancia de conversión ADC: Se han asignado como 1024 canales en los que se dividirá el ADC, además de un offset de -250 canales.
- Voltaje de polarización se fija en un rango de entre 0 a 100V, aplicándose 40V que es el recomendado por el fabricante de los detectores (Lehritani, 2012).
- El grado de vacío se fija entre 0,05 y 0,5 Torr, entre estos valores de vacío el sistema procederá a aplicar el voltaje de polarización en el detector de semiconductor y se iniciará la medida. El grado de vacío está limitado superiormente para facilitar el paso de las partículas alfa desde la fuente hasta el detector. El límite inferior se utiliza para que el vacío no sea tan

elevado que se puedan implantar en la superficie del detector núcleos de retroceso de la fuente radiactiva.

De acuerdo con estos parámetros, se espera detectar partículas alfa cuya energía se encuentra entre los 1,6 MeV y 8,8 MeV, un rango correcto para cubrir las energías de emisión de los radioisótopos de interés.

E. Validez del sistema para la medida de muy pequeñas concentraciones de actividad (LLC).

Los detectores pueden registrar cuentas incluso en ausencia de fuente radiactiva. A estas señales se les conoce como fondo, y su importancia aumenta en aquellas aplicaciones que implican fuentes de radiación de baja actividad, como sucede en el caso de los radioisótopos que vamos a determinar en el agua de consumo.

El fondo está compuesto de varias fuentes de radiactividad, que se pueden agrupar en las siguientes categorías (Knoll, 2010):

1. Campo de radiación gamma ambiental.- Los materiales de construcción del laboratorio, de equipos auxiliares, soporte, blindaje e incluso el propio detector contienen elementos radiactivos *emisores γ* que contribuyen al fondo de los detectores
2. *Radiactividad α , β o γ en la sustancia detectora.- El material constitutivo del volumen activo del propio detector *contienen impurezas capaces de emitir radiaciones α , β y γ .**
3. Radiación cósmica.- La componente cargada de la radiación cósmica contribuye de manera directa dejando una traza parecida a la de la radiación β y la componente nucleónica contribuye indirectamente mediante reacciones nucleares.
4. Ruido electrónico.- Los componentes electrónicos del equipo de espectrometría introducen pulsos eléctricos espurios que dan origen a un ruido de fondo.

Debido a que la respuesta del detector a la irradiación por la fuente puede ser indistinguible del fondo mismo, en la mayoría de los detectores de radiación es necesario el uso de un blindaje externo.

En el caso de la espectrometría alfa con detectores de silicio, no es necesario blindaje, dado que la radiactividad inherente del material semiconductor de alta pureza es insignificante en los detectores de diodos de silicio, además que la zona de depleción de las barreras superficiales de silicio es demasiado pequeña para desarrollar pulsos significativos a partir de los rayos cósmicos o de las interacciones con los rayos gamma, por lo que el fondo residual está limitado a las partículas alfa de las superficies cercanas (Knoll, 2010).

3. Experimentos

A. Detectores

i. Calibración canal – energía

La calibración canal – Energía es uno de los primeros pasos para estudiar las muestras por espectrometría alfa. Para realizar la calibración se tomará medidas en cada cámara de detección de una fuente radiactiva certificada por el Centro de investigaciones Medioambientales y Tecnológicas (Ciemat), que proporciona datadas sus principales características tales como su actividad, tasa de emisión de partículas alfa en geometría 2π e información complementaria que será útil para la calibración; el documento de certificación se adjunta en el apéndice 1. Por otra parte, se conocen con precisión las energías de la radiación alfa emitida. En la Tabla 3-1 resumimos los datos que da el certificado.

Tabla 3-1 Especificaciones técnicas de fuente radiactiva certificada

Radionucleido	Actividad alfa total aproximada	Fecha de Referencia
$^{233}\text{U} + ^{239}\text{Pu} + ^{241}\text{Am}$	$(73,0 \pm 1,1) \text{ Bq}$	12/03/2018
Relación de actividades: $^{233}\text{U}: ^{239}\text{Pu}: ^{241}\text{Am} = 1: (0,794 \pm 0,012): (0,955 \pm 0,014)$		

En la Tabla 3-2 se presentan las intensidades y energía de las partículas alfa para cada uno de los emisores que hay en la fuente calibrada.

Tabla 3-2 Energías de emisión alfa de muestra de calibración

Isótopo	Intensidades	Energía (MeV)
^{233}U	0,844	4,824
	0,132	4,783
^{239}Pu	0,733	5,155
	0,151	5,143
^{241}Am	0,86	5,486
	0,127	5,443

Las partículas alfa detectadas se mostrarán en un espectro de pulsos, cuentas frente al canal donde se ha detectado la señal; para la muestra de calibración se manifestarán 3 picos con un máximo de cuentas, que se relacionará con la energía de emisión del radionucleido de interés tal como se ilustra en la Figura 3-1.

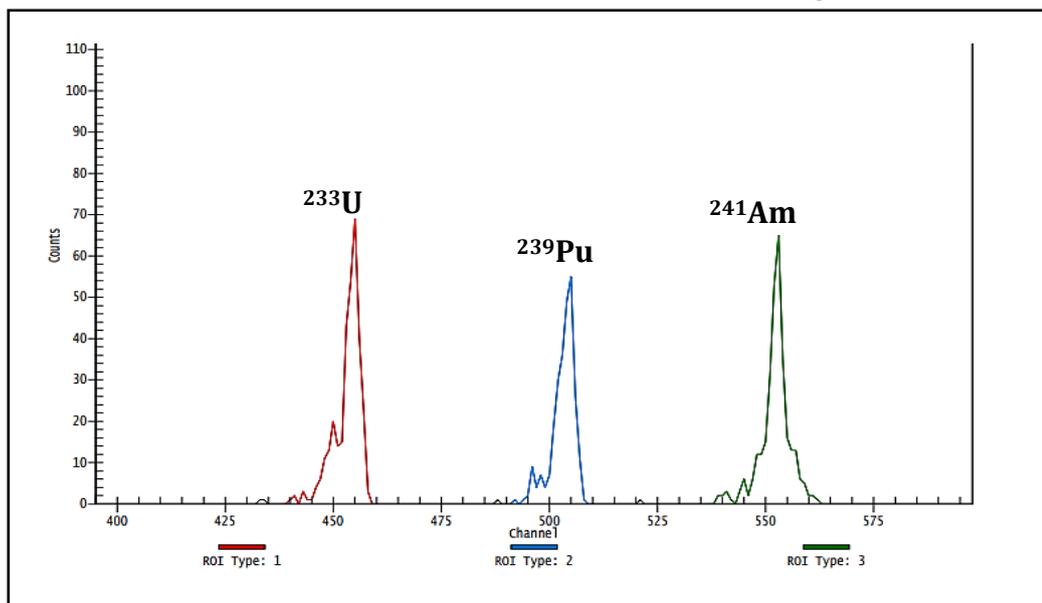


Figura 3-1 Espectro de la muestra de calibración en la cámara 1A a 5mm de distancia fuente - detector

Como antes indicamos, es interesante notar la forma asimétrica del pico, con un máximo relevante. La asimetría se debe a que parte de las partículas alfa no llegan directamente al detector con la energía de emisión, sino que una parte se pierde en su recorrido hacia el detector; estas pérdidas pueden darse también en la ventana del detector, o incluso dentro de la misma plancheta que contiene la muestra pues su espesor es finito y las partículas alfa de la zona más interna de las planchetas pierden energía al salir hacia el exterior y llegar al detector. A esto también

contribuye el distinto ángulo de incidencia de las partículas que hará que explore más o menos zona muerta o ventana del detector.

A partir de los 3 picos detectados, se establece una relación entre el canal que posea el máximo del pico y la energía de emisión conocida para cada radionucleido, con lo que obtenemos 3 pares de valores (canal, energía) con los cuales mediante una regresión lineal se obtiene la pendiente y ordenada al origen de la recta de calibración. Estos resultados obtenidos se introducen en el programa informático Genie2000 que automáticamente mostrará la energía asociada a los canales del espectro, lo cual facilitará el análisis de los espectros medidos.

Dicho procedimiento es necesario realizarlo en cada una de las 8 unidades de detección del sistema de espectrometría Alpha Analyst.

Los resultados de calibración obtenidos para cada cámara se detallan en la siguiente tabla:

Cámara	Recta de ajuste		
	Pendiente (keV/canal)	Ordenada (keV)	r^2
1A	$6,75 \pm 0,08$	$1748,6 \pm 40,3$	0,9999
1B	$6,75 \pm 0,08$	$1741,9 \pm 40,3$	0,9999
2A	$6,75 \pm 0,08$	$1721,6 \pm 40,6$	0,9999
2B	$6,75 \pm 0,07$	$1075,4 \pm 40,6$	0,9999
3A	$6,69 \pm 0,04$	$1773 \pm 19,8$	0,9999
3B	$8,49 \pm 0,09$	$2167,5 \pm 40,6$	0,9999
4A	$6,69 \pm 0,04$	$1782,7 \pm 19,7$	0,9999
4B	$6,76 \pm 0,04$	$1763,9 \pm 15,2$	0,9997

Tabla 3-3 Coeficientes de la recta de ajuste de calibración en energía por cámara

ii. Distancia Fuente - Detector

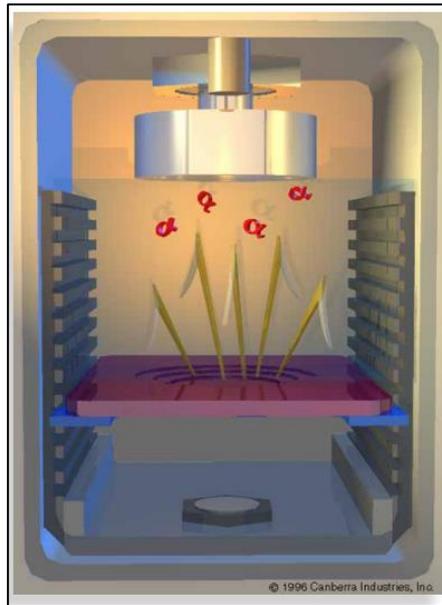


Figura 3-2 Ilustra el factor geométrico presente en la eficiencia de recuento del detector PIPS. Referencia: (Canberra, 2017)

En la Figura 3-2 se muestra la estructura interna de una cámara de detección, que consta de un detector PIPS y un portamuestras que se puede colocar a diferentes distancias del detector. La distancia fuente - detector es un factor determinante en la confiabilidad de la obtención de medidas, debido a que de esta depende la eficiencia en recuento y la resolución en energía con la que puede trabajar el detector.

Las distancias fuente - detector están prefijadas desde 1mm a 45mm con incrementos de 4mm. Para encontrar la posición óptima para la medición de la muestra, se realizará un análisis de la eficiencia y la resolución en energía en función de la distancia fuente-detector usando la muestra de calibración de tres fuentes (^{233}U , ^{239}Pu y ^{241}Am) de diámetro 25 mm medida en la cámara 1A.

El cálculo de eficiencia se realizará a partir del área de la región de interés, el tiempo de medida y la actividad del radionucleido siguiendo la ecuación [6].

La resolución de energía será expresada por medio de la anchura a media altura, abreviada FWHM (del inglés Full Width at Half Maximum), que viene dada por la diferencia entre dos valores extremos de energía contenida en el pico para la mitad del valor máximo de cuentas.

La Tabla 3-4 se proporciona los resultados obtenidos en resolución y eficiencia absoluta en función de la distancia fuente – detector para cada fuente.

Tabla 3-4 Variaciones en la eficiencia y resolución de energía con respecto a la distancia fuente – detector

Distancia fuente – detector (mm)	Eficiencia (%)	Resolución – FWHM (keV)
5	22,9 ± 1,3	23,83
13	10,4 ± 0,6	20,56
21	5,7 ± 0,3	20,31
29	3,48 ± 0,20	17,88
37	2,31 ± 0,13	17,68
45	1,66 ± 0,09	19,49

La eficiencia máxima de (22,9 ± 1,3)% se puede observar a 5mm de distancia y la mínima de (1,66 ± 0,09)% a 45 mm siendo esta la posición más alejada en el detector. Se puede observar que un aumento en la distancia fuente-detector implica una reducción significativa de la eficiencia absoluta que reduce el límite de detección, como se representa en la Figura 3-3.

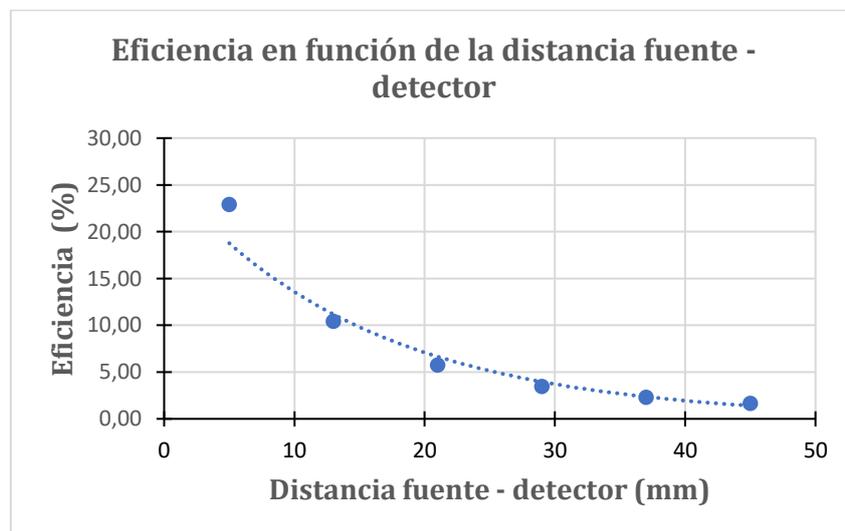


Figura 3-3 Decrecimiento de la eficiencia con el aumento de la distancia fuente – detector

Para la resolución se encontró que el FWHM disminuyó de aproximadamente 23 keV a aproximadamente 18 keV para las distancias de entre 5mm y 37 mm, mientras que

para 45 mm el FWHM aumentó hasta 19,49 keV con una incertidumbre despreciable del orden de 10^{-7} keV. Se esperaría que el FWHM disminuyera conforme se aumenta la distancia, lo que correspondería a que el rango de ángulos de incidencia de las partículas se estrecha, lo que reduciría las pérdidas en la ventana del detector, mostrando un pico más esbelto y definido. Este aumento de FWHM es un efecto producido por las fuentes de la muestra de calibración, debido a que cada fuente de la muestra (^{233}U , ^{239}Pu y ^{241}Am) emite dos partículas alfa con energías cercanas entre sí, como se especificó en la Tabla 3-2, lo cual debería reflejarse en la formación de dos picos para cada fuente radiactiva.

A distancias suficientemente largas pueden distinguirse dos picos en el espectro de cuentas correspondientes a las partículas alfa más intensas como se representa en (b) en la Figura 3-4 con una distancia de 45mm, por el contrario a cortas distancias fuente-detector las dos emisiones confluyen en un solo pico, como se observa en el espectro medido a 5mm de distancia fuente-detector en (a) en la Figura 3-4.

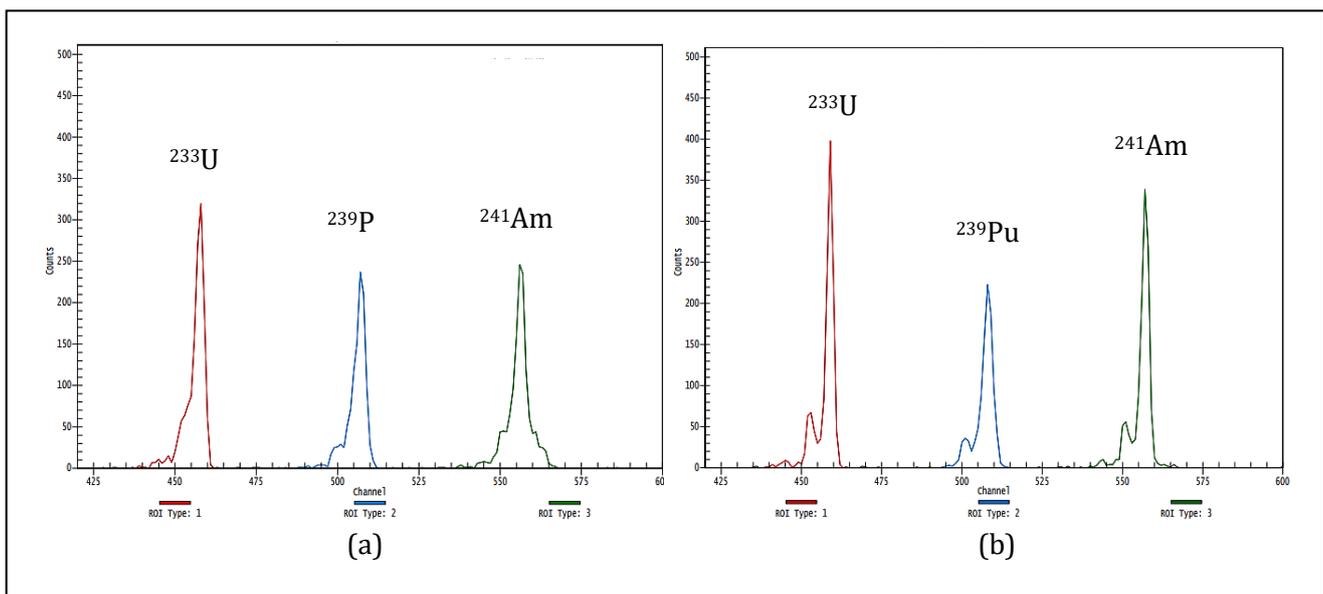


Figura 3-4 (a) Espectro medido a 5 mm distancia fuente – detector. (b) Espectro medido a 45 mm distancia fuente - detector

Los resultados obtenidos muestran que a una distancia fuente – detector de 5mm, la eficiencia se maximiza, lo cual es importante para medir pequeñas actividades de radionucleidos que son conocidos como se pretende en este trabajo. Por lo cual está será la distancia óptima para realizar las medidas experimentales.

Las muestras ambientales de agua poseen una concentración muy baja de actividad en los radionucleidos que vamos a determinar, por lo cual es necesario maximizar la eficiencia de recuento, pero al mismo tiempo poseer una resolución lo suficientemente amplia que nos permita discriminar e identificar los picos de las emisiones alfa detectadas

iii. Condiciones de trabajo: eficiencia

El número de partículas detectadas con respecto al número de emisiones producidas por la fuente se puede determinar a partir del espectro de pulsos obtenido en las medidas de la fuente certificada para cada una de las 8 cámaras del sistema de detección, a una distancia fuente – detector fijado, en este caso colocaremos la muestra a una distancia fuente – detector de 5mm que es la posición que proporciona mayor eficiencia.

Se calcula la eficiencia con la ecuación [7]

$$\varepsilon = \frac{\frac{n}{t} - \frac{f}{t_f}}{A \cdot I} \quad [7]$$

donde n representa el número de cuentas detectadas en el intervalo de canales bajo el pico de distribución de pulsos, t el tiempo empleado para realizar esa medida, f el número de cuentas detectadas en ausencia de fuente emisora (fondo o contaminación) en el mismo intervalo de canales que n y t_f el tiempo de medida del fondo, A la actividad radiactiva de cada radioisótopo y finalmente I la intensidad con la que se dará la emisión alfa.

El criterio utilizado para calcular n es realizar la integral del número de cuentas bajo el pico de la distribución, en un intervalo de energías donde se puede apreciar la energía de emisión alfa esperada por la fuente, sin traspasar el área de integración de otra partícula alfa esperada. Este método es relativo, debido a que no existe un criterio estricto cuando se detectan radioisótopos de baja actividad.

Se ha obtenido la eficiencia para cada uno de los 3 radionucleidos presentes en la muestra, y se ha realizado un promedio para cada cámara, por consiguiente, los resultados de la eficiencia expresado en porcentaje se encuentran en la Tabla 3-5.

Tabla 3-5 Eficiencia de recuento de las 8 unidades de detección

Cámara	Eficiencia (%)
1A	21,5 ± 1,9
1B	21,5 ± 1,9
2A	21,4 ± 1,9
2B	20,4 ± 1,8
3A	21,3 ± 1,9
3B	21,0 ± 1,9
4A	20,8 ± 1,8
4B	20,4 ± 1,8

La incertidumbre en la eficiencia se calcula mediante propagación cuadrática, de acuerdo con la ecuación [8], si consideramos la incertidumbre del tiempo t y t_f despreciable, se obtiene:

$$\Delta\varepsilon = \sqrt{\left(\varepsilon \times \frac{\Delta A}{A}\right)^2 + \left(\frac{1}{A \times I}\right)^2 \times \left(\left(\frac{\Delta n}{t}\right)^2 + \left(\frac{\Delta f}{t_f}\right)^2\right)} \quad [8]$$

Donde ΔA es la incertidumbre obtenida de la propagación cuadrática ecuación [3] para la actividad de una fuente radiactiva y n y f siguen una distribución de Poisson con $\Delta n = \sqrt{n}$ y $\Delta f = \sqrt{f}$ respectivamente.

El valor obtenido para la eficiencia, teniendo en cuenta que la fuente radiactiva es delgada y tanto fuente como detector se encuentran en una cámara de vacío, se debe fundamentalmente al ángulo sólido definido por fuente y detector, es decir, es debido a la geometría de la medida.

B. Radionucleidos de interés.

Las principales fuentes emisoras alfa detectadas en agua de consumo corresponden a isótopos de uranio, torio y polonio que serán caracterizados a continuación:

- Uranio

El uranio (U) es un elemento metálico de número atómico 92, perteneciente a los actínidos, descubierto en 1789 por M.H. Klaporth. En la naturaleza no se presenta en su forma elemental, sino que se encuentra formando óxidos y sales, presente en rocas, tierra, aire y agua, se estima que su concentración media en la corteza terrestre es de 4 partes por millón (SIEMCALSA, 2009).

Su estado natural es una mezcla de tres isótopos radiactivos que forman parte de los radionúclidos primordiales, pues ha estado presente desde la formación del planeta, los cuales son:

Tabla 3-6 Isótopos radiactivos del uranio natural con su distribución másica y periodo de semidesintegración (Lehritani, 2012)

Uranio Natural	Distribución másica	Periodo de semidesintegración
^{238}U	99,28%	$4,468 \times 10^9$ años
^{235}U	0,71%	$7,04 \times 10^8$ años
^{234}U	0,01%	$2,45 \times 10^5$ años

Esta distribución, expresada en cocientes actividad equivale a la relación $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$ que se mantiene constante en la corteza terrestre

El uranio es un elemento muy reactivo, así pues, sus isótopos son emisores alfa pertenecientes a familias radiactivas naturales, el ^{238}U y el ^{235}U encabezan las series radiactivas del uranio y actinio respectivamente, mientras que el ^{234}U se ha formado por la desintegración del ^{238}U .

La determinación precisa y simultanea de las concentraciones de los 3 radioisótopos requiere técnicas de detección alfa de gran resolución, atendiendo a la necesidad de identificación de las emisiones alfa en un pequeño rango energético entre estas, por lo que se aplicará espectrometría con detectores de silicio mediante la cual será

posible la discriminación de energías de cada radioisótopo, que se encuentran muy cercanas entre sí, como se muestra en la siguiente Tabla 3-7

Tabla 3-7 Energías e intensidad de emisiones alfa en radioisótopos de uranio. extraídos de la base de datos NUDAT versión 2022.

Radioisótopo	Energía (keV)	Intensidad %
^{238}U	4038 ± 5	$0,078 \pm 0,012$
	4151 ± 5	$21,0 \pm 0,3$
	4198 ± 3	$79,0 \pm 0,3$
^{235}U	$4215,8 \pm 0,5$	$6,01 \pm 0,16$
	$4322,9 \pm 0,6$	$3,52 \pm 0,19$
	$4364,3 \pm 0,4$	$18,92 \pm 0,14$
	$4395,4 \pm 0,4$	$57,73 \pm 0,24$
	$4414,9 \pm 0,5$	$3,09 \pm 0,06$
	$4556,1 \pm 0,4$	$3,82 \pm 0,06$
	$4597,4 \pm 0,4$	$4,77 \pm 0,07$
^{234}U	$4603,50 \pm 0,15$	$0,200 \pm 0,010$
	$4722,40 \pm 0,14$	$28,42 \pm 0,09$
	$4774,60 \pm 0,14$	$71,38 \pm 0,16$

- Torio

El torio es un elemento radiactivo del grupo de los actínidos de número atómico 90 que fue descubierto por J.J.Berzuelius en 1828. Su principal isotopo es el ^{232}Th con un periodo de desintegración $T_{1/2} = 14,1 \times 10^9$ años es uno de los radionucleidos más abundante en la corteza terrestre y encabeza la serie radiactiva del torio. Otros radioisótopos son ^{234}Th , ^{231}Th , ^{230}Th , ^{229}Th , ^{228}Th y ^{227}Th que solo se encuentra en pequeñas cantidades, estos representan los radionúclidos producidos en la serie radiactiva del uranio, torio y actinio (IAEA, 2019)

El torio no se encuentra en la naturaleza en su forma metálica, sino que se presenta como óxidos, silicatos y fosfatos, siendo 3 veces más abundante que el uranio.

Por su importancia radiológica se ha seleccionado al ^{232}Th como radionucleido de interés, sus principales características se resumen en la Tabla 3-8

Tabla 3-8 Energías e intensidades de emisión alfa en radioisótopos de Torio, extraídos de la base de datos NUDAT versión 2022.

Radioisótopo	Energía (keV)	Intensidad %
^{232}Th	$3811,10 \pm 0,14$	$0,069 \pm 0,013$
	$3947,20 \pm 0,20$	$21,70 \pm 0,13$
	$4012,30 \pm 0,14$	$78,20 \pm 0,13$

- Polonio

El polonio (Po) es un elemento de número atómico 84, llamado así en honor a Polonia el lugar nativo de su descubridora Marie Sklodowska-Curie que lo hizo junto con Pierre Curie. El polonio se encuentra presente en el medioambiente, como parte de la serie del uranio (HPS, 2020). El polonio es un metal volátil, debido a que 50% se puede evaporar en el aire en 45 horas a temperatura de 328 K

Entre sus isótopos destacamos el ^{210}Po que es el que aparece en las muestras naturales con mayor concentración de actividad. Su alta actividad específica, 166 TBq/g, hace que pequeñas masas de este radioisótopo produzcan daños mortales por ingestión (HPS, 2020).

Con un periodo de semidesintegración de $T_{1/2}=138,376$ días, el ^{210}Po decae por emisión de partículas alfa hacia ^{206}Pb , acompañado de rayos gamma. El ^{210}Po es un radionúclido hijo del ^{210}Pb que posee un $T_{1/2}=22,3$ años, con el cual se encuentra en matrices aisladas en equilibrio secular, hoy en día esta pareja de radioisótopos se aplica como excelentes trazadores de procesos atmosféricos(Díaz-Francés *et al.*, 2013).

A continuación, en la Tabla 3-9, se detallan las características de emisión alfa.

Tabla 3-9 Energías e intensidades de las emisiones alfa, en ^{210}Po , valores extraídos de la base de datos NUDAT versión 2022.

Radioisótopo	Energía (keV)	Intensidad %
^{210}Po	$5416,58 \pm 0,10$	$0,00104 \pm 0,00006$
	$5304,33 \pm 0,07$	100

Los datos proporcionados sobre energías de emisión serán muy útiles en el análisis de espectros obtenidos con espectrometría alfa por detectores de semiconductor, para identificar las fuentes de emisión, entre ellos isótopos de uranio, torio y polonio, además de sus productos de desintegración y los que están en equilibrio secular.

C. Necesidad de separación radioquímica

i. Necesidad de un procedimiento radioquímico

La medida por espectrometría alfa requiere que la fuente radiactiva sea delgada ya que, en caso contrario, las partículas alfa no podrían salir de la fuente y alcanzar la superficie del detector. Por otra parte, en una matriz natural se encuentran diversos elementos, cuyos radioisótopos pueden emitir partículas alfa que interfieren en el espectro, lo que impide su medida. Entonces, la separación radioquímica es necesaria para que, en la fuente radiactiva, se encuentre sólo uno de los elementos de interés o, como mucho, varios radionucleidos de interés que emitan energías suficientemente diferentes. Esta última situación es difícil que se dé.

En nuestro caso, pretendemos la medida de isótopos de uranio, isótopos de torio y de ^{210}Po . Por ello, presentaremos un procedimiento que, en primer lugar, haga una separación y aislamiento de uranio, torio y polonio y, en segundo lugar, nos facilite una fuente radiactiva delgada en cada caso.

ii. Trazadores

La aplicación de un procedimiento radioquímico no nos permite asegurar una recuperación, en la fuente radiactiva final, del total del elemento que había en la muestra tratada. Por ello, es necesario que se pueda conocer el porcentaje de la cantidad de elemento que había en la muestra que se ha depositado en la fuente radiactiva.

Para cuantificar ese porcentaje, que llamamos rendimiento químico, se utilizan radioisótopos de la muestra de interés que reúne tres características: no está presente en la muestra tratada y tiene una emisión radiactiva que se puede detectar y medir de manera independiente, además de poseer un comportamiento químico igual al del radionúclido objeto de determinación.

A estos radionucleidos se les denomina trazadores, y permiten establecer un control de la evolución de las concentraciones de radionucleidos de interés al pasar por los procedimientos de separación y preparación de fuentes de medida.

A partir de la relación entre la cantidad de trazador existente en la fuente radiactiva obtenida tras sus procesos de preparación y de la cantidad inicial añadida se determina el rendimiento global de todas las manipulaciones a las que se ha sometido la muestra (Crespo, 1996)

Para la determinación de uranio, torio y polonio en muestras de agua, usaremos ^{232}U , ^{229}Th y ^{209}Po , emisores alfa también, que no están presentes en muestras naturales. Por otra parte, la energía de la radiación que emiten no interfiere con la de los radionucleidos de interés, como se muestra en la Tabla 3-10

Tabla 3-10 Energías e intensidades de las emisiones alfa para los trazadores, extraído de la base de datos NUDAT versión 2022.

Radioisótopo	Energía (keV)	Intensidad %
^{232}U	$5139,00 \pm 0,20$	$0,300 \pm 0,020$
	$5263,36 \pm 0,09$	$31,55 \pm 0,23$
	$5320,12 \pm 0,14$	$68,15 \pm 0,23$
^{229}Th	$4814,6 \pm 0,12$	$9,30 \pm 0,08$
	4838 ± 2	$5,00 \pm 0,20$
	$4845,30 \pm 0,12$	$56,20 \pm 0,20$
	$4901,00 \pm 0,12$	$10,20 \pm 0,08$
	$4967,50 \pm 0,12$	$5,97 \pm 0,06$
	5053 ± 2	$6,60 \pm 0,10$
^{209}Po	4622 ± 5	$0,550 \pm 0,06$
	4883 ± 2	$85,0 \pm 0,8$
	4885 ± 2	$14,30 \pm 0,14$

iii. Pretratamiento de la muestra.

Partimos de 1litro de agua.

Se añade 1 ml de cada trazador que contiene una concentración de actividad conocida. En concreto:

- ^{232}U : Actividad $98,12 \pm 0,49 \text{ mBq/ml}$
- ^{229}Th : Actividad $83,554 \text{ mBq g}^{-1} \pm 3,5\%$

Cabe mencionar que para el polonio se han utilizado de forma alternativa dos disoluciones con diferente actividad de trazador.

- ^{209}Po : Actividad $172,2 \pm 5,2 \text{ mBq/ml}$; Actividad $94,16 \pm 1,6 \text{ mBq/ml}$

Se coloca la muestra en una estufa a una temperatura de 40°C y se añaden 0,5 ml de la disolución portadora de Fe^{3+} de 20 mg/ml.

Se modifica el pH de la muestra añadiendo amoníaco, hasta alcanzar un pH de 8 a 9, aproximadamente 5ml de amoniaco al 25%, produciéndose a pH básico la precipitación del hidróxido de hierro y la co-precipitación de los actínidos y el polonio.

Se vierte la solución con precipitado de hierro en tubos de centrifuga, y se somete a 4500 rpm durante 10 minutos. Con el objetivo de la completa separación del precipitado y del sobrenadante.

Se elimina el sobrenadante y se deja secando la parte sólida precipitada en un foco o estufa durante un tiempo de 1 a 12 horas, a una temperatura menor que 80°C debido a que el polonio es muy volátil y se puede evaporar de la muestra.

El precipitado, una vez seco, es disuelto en 5 ml HNO_3 3M

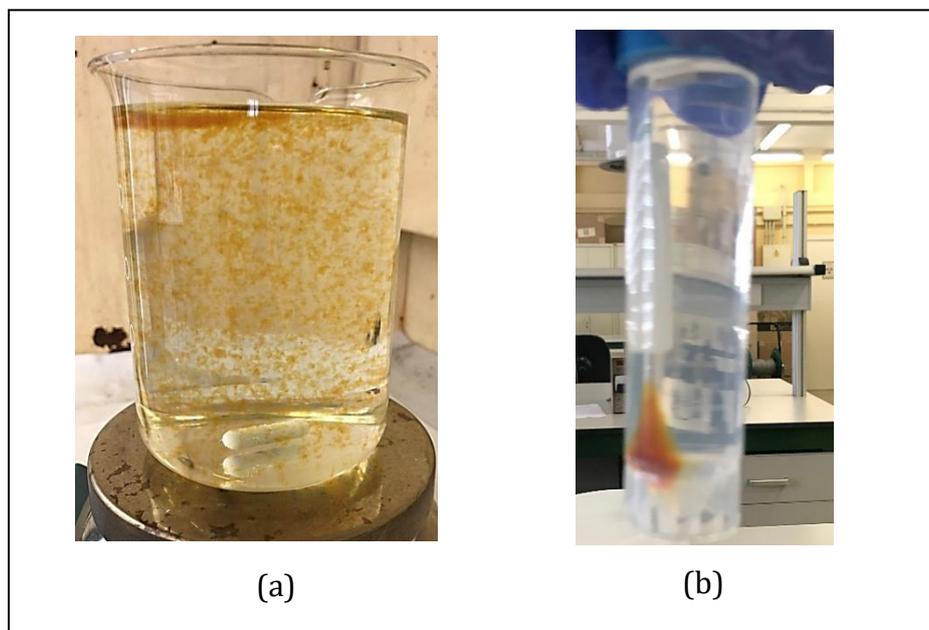


Figura 3-5 (a) Co-precipitación del hierro con los actínidos y Po. (b) Muestra centrifugada, separación de elementos de interés y sobrenadante

iv. Separación por cromatografía



Figura 3-6 Columnas de resina UTEVA

Se prepara la resina UTEVA® en una columna sobre una caja de vacío que agilizará el flujo de la muestra a través de ella. Para el acondicionamiento se hace pasar por la resina 10 ml de HNO₃ 3M, y luego se tira este lavado.

- Fijación de uranio y torio

Pasar por la columna UTEVA® ya drenada, los 5 ml de solución ácida HNO₃ 3M conteniendo entre otros a los elementos de interés.

En dicho proceso, tanto los isótopos de uranio como los de torio quedan retenidos en la columna, mientras que otros elementos radiactivos y estables presentes también en solución, la atraviesan sin ninguna interacción con ella, como lo hace el polonio.

Después de pasar la muestra, se lava la columna con 10 ml de una solución pura de HNO₃ 3M, con el propósito de recoger toda la muestra sobrante en la resina.

La solución drenada resultante de 15 ml (los 5 ml de la muestra y los 10 ml del lavado) contiene, además de otros elementos radioactivos presentes en la muestra, el Po. Por ello, ésta se conserva para la posterior preparación de las fuentes de Po por vía del método de autodeposición.

- Extracción selectiva de los isótopos de Th.

En la resina se encuentran retenidos isótopos de uranio y torio. Para separar el torio se necesita un medio ácido, por lo cual primeramente se acondiciona la resina en un medio HCl, haciendo pasar 4 ml de HCl 9 M por la columna, seguidos por 20 ml de HCl 5M extrayendo el torio de la muestra.

Finalmente se recogen los 24 ml de solución para su posterior tratamiento en electrodeposición.

- Extracción de los isótopos de uranio.

El uranio retenido en la resina es fácilmente extraíble haciendo pasar por la columna 10 ml de una solución pura de HCl 0,01M, es interesante notar que ya se acondicionó anteriormente la resina a un medio HCl, por lo que no es necesario volver acondicionar en este procedimiento.

Luego de obtener los radionucleidos ya aislados se procede a preparar las fuentes de isotopos que se medirán por espectrometría alfa. Para la obtención de las fuentes de uranio y torio se usará el método de electrodeposición y para el Po la autodeposición, ambos procedimientos serán detallados a continuación.

v. Preparación de fuentes delgadas por electrodeposición

1. La solución muestra (que contiene U o Th aislados) pasa por un proceso de evaporación hasta sequedad. No obstante, cuando aún queden 1 o 2 ml de solución se añade 1ml de Na_2SO_4 (que evita absorción de radionucleidos por la pared de los vasos).
2. Se vuelve a llevar a sequedad, a este depósito se le añaden 30 μl de H_2SO_4 concentrado que equivale a 0,55 μg si se usa una balanza.
3. Se calienta brevemente el vaso de precipitado hasta conseguir que depósito se disuelva y se procede a añadir 4ml de agua destilada.
4. Se agregan 3 gotas de azul de timol para controlar el pH, y se ajusta 2-2.5 usando vapores de amoníaco hasta que la disolución se torne de un color naranja claro.
5. Por otra parte, se prepara la plancheta de acero, lavándola con acetona para quitar el pegamento restante de su cobertura.
6. Se monta la célula de electrodeposición colocando la plancheta en su base y se vierte la solución obtenida en el paso 4.



Figura 3-7 Montaje experimental de células de electrodeposición

7. Se lava el vaso de precipitado dos veces con 2,5 ml de H_2SO_4 al 1% para recoger los restos de solución y se agrega a la célula, seguidamente se re-ajusta el pH con vapores de amoníaco a pH 2,2.
8. Se lava con acetona el hilo de platino (ánodo) y se coloca dentro de la célula a una distancia próxima de la plancheta.
9. Para empezar la electrodeposición se hace circular una corriente de 1,2 A por 1 hora para el uranio y 1,5 A por 2 horas para el torio.
10. A un minuto de terminar el periodo de tiempo requerido, se agrega 1ml de NH_3 con una jeringuilla por un orificio de la célula, con el objetivo de evitar la redisolución de la muestra desde el soporte metálico.
11. Finalmente, se corta la corriente y se extrae la plancheta, se la lava con acetona y se deja secar.

vi. Preparación de las fuentes delgadas por autodeposición

1. Los 15 ml de HNO_3 3M con Po, se deja evaporar hasta sequedad
2. Se re-disuelve el depósito en 20-40 ml de HCl 35%, una cantidad aproximada hasta que se disuelva completamente y se deja evaporar a sequedad otra vez.
3. Ya seco, se añaden 45 ml de HCl 1,5 M y unas piscas de ácido ascórbico hasta que la solución amarilla se torne incolora; el ácido ascórbico reduce el Fe^{3+} a Fe^{2+} para evitar la obstaculización de la autodeposición del Po.
4. Se coloca la plancheta de cobre dentro de la solución obtenida en el paso anterior y se agita durante 4 horas a una temperatura entre 70-80°C. El Po se depositará en una de las caras de la plancheta porque la otra cara está recubierta.
5. Terminado el periodo de 4 horas se recoge la plancheta, se la lava con acetona y se deja secar bajo luz.



Figura 3-8 Proceso de autodeposición en plancheta de cobre

D. Análisis de espectros.

Una vez obtenida las fuentes radiactivas (plancheta con isótopos de uranio, plancheta con isótopos torio y plancheta con isótopos de polonio), se procede a su medida en el equipo de espectrometría alfa. El equipo, que cuenta con ocho detectores, permite la selección de éstos para que siempre midan fuentes radiactivas que contienen el mismo elemento (uranio, torio o polonio). Esto permite mantener los valores de fondo de los detectores muy bajos.

i. Concentración de Actividad

La concentración de actividad de radionucleido en un volumen de muestra dado se obtiene de acuerdo con la ecuación [9].

$$A_{rad} = \frac{\frac{n}{t} - \frac{n_f}{t_f}}{\frac{\Sigma}{t_t}} \times \frac{A}{V} \quad [9]$$

Donde n representa el área de la región de interés correspondiente al radionucleido a determinar con t su tiempo de medida, n_f el espectro de fondo correspondiente al área de interés medido durante un tiempo t_f y Σ el área del trazador con su tiempo de medida t_t . En función de la actividad del trazador A y V el volumen de la muestra inicial. Expresado en unidades de Bq/L.

ii. Rendimientos químicos

La determinación del rendimiento químico parte de la obtención del área de la región de interés correspondiente al trazador. Representamos esta área por Σ y el tiempo de medida lo denominamos t. A partir de un espectro de fondo, determinamos el área de la misma región de interés, Σ_f , y anotamos el tiempo de medida, t_f . Si la eficiencia de recuento es ε y la actividad añadida de trazador es A, podemos calcular el rendimiento químico, r, con la ecuación [10].

$$r = \frac{\frac{\Sigma}{t} - \frac{\Sigma_f}{t_f}}{\varepsilon \times A} \quad [10]$$

En la Figura 3-9 presentamos el espectro de medida de isótopos de polonio. Se aprecian dos picos, uno de ellos corresponde al trazador, ^{209}Po , y el otro corresponde al radioisótopo de interés, ^{210}Po .

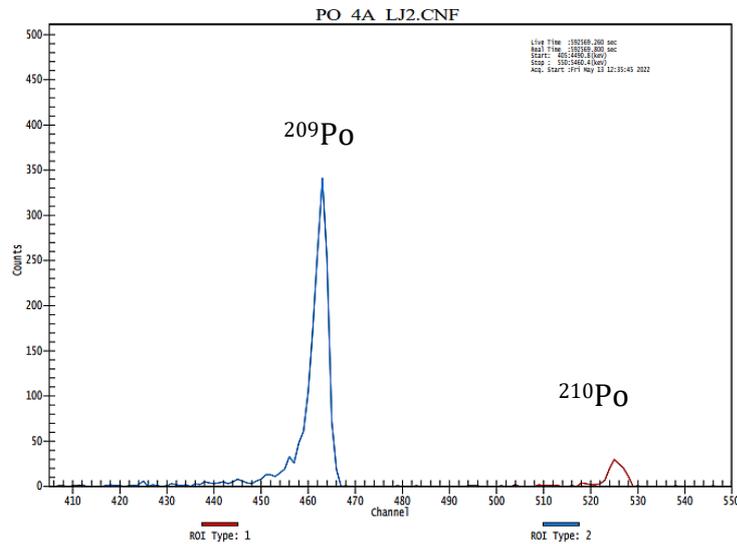


Figura 3-9 Espectro con isótopos de polonio: de izquierda a derecha están los picos de ^{209}Po y de ^{210}Po .

Marcamos las regiones de interés para las dos emisiones alfa y vemos los valores de área: 1563 cuentas y 136 cuentas. El tiempo de medida es 592569 s. En el espectro de fondo los valores correspondientes son 37 y 20 cuentas en un tiempo de medida de 596704 s. La cámara tiene una eficiencia del 24,4 % y la actividad añadida del trazador es de 0,0942 Bq. Utilizando entonces la ecuación [10], el rendimiento químico resulta ser de 13,47 %.

Para la puesta a punto del procedimiento radioquímico fue necesaria la preparación de trazadores ^{232}U , ^{229}Th y ^{209}Po con actividad conocida. La Tabla 3-11 muestra los rendimientos químicos obtenidos desde la implantación hasta la optimización de las técnicas de separación radioquímica y preparación de fuentes delgadas por electrodeposición para isótopos de uranio y de torio y autodeposición para el ^{210}Po .

Tabla 3-11 Rendimiento químico de los trazadores de ^{232}U , ^{229}Th y ^{209}Po determinada en agua del grifo y aguas minerales comercializadas

Muestra	Rendimiento (%)		
	^{232}U	^{229}Th	^{209}Po
Agua mineral Lanjarón 1	9,8 ± 0,9	32,22 ± 3,13	0,19 ± 0,03
Agua mineral Fondetal	13,36 ± 1,21	11,06 ± 1,09	6,21 ± 0,6
Agua mineral Font Vella	2,6 ± 0,3	19,21 ± 1,89	6,3 ± 0,6
Agua mineral Solán de Cabras	1,87 ± 0,21	—	—
Agua mineral Lanjarón 2	15,1 ± 1,4	28,58 ± 2,77	13,47 ± 1,24
Agua mineral Bezoya	36,6 ± 3,3	74,35 ± 7,21	11,61 ± 1,06
Agua EMASESA	18,9 ± 1,7	10,59 ± 1,06	12,01 ± 1,11

En los primeros análisis se obtuvieron menores rendimientos, particularmente se puede apreciar esto en la muestra de Lanjarón1 para el ^{209}Po . Con un 0,19% de rendimiento no se detectó actividad de ^{210}Po , debido a que en procesos intermedios la muestra se expuso a una temperatura superior a los 80°C, lo cual resultó en la consiguiente pérdida de polonio por evaporación.

Se puede apreciar una evolución del rendimiento en la autodeposición de polonio, de un 6% aproximadamente para las primeras muestras, a un 12% en las 3 últimas muestras; en las cuales se emplearon imanes más pequeños para agitar las muestras en la autodeposición, además que se cubrieron las muestras con relojes de vidrio para evitar la pérdida de polonio por evaporación, lo cual se refleja en el aumento del rendimiento.

Los máximos rendimientos químicos se obtuvieron en la muestra de agua mineral Bezoya con un 36.6% para el ^{232}U , 74.35% para el ^{229}Th y 12.01% para el ^{209}Po , mientras que los rendimientos más bajos se obtuvieron para la muestra de Solán de cabras con un 2.6% en el ^{232}U , el agua de EMASESA con un 10.59% en ^{229}Th y un 0.19% para el ^{209}Po en Lanjarón1.

Cabe mencionar que las fuentes resultantes de Solán de cabras torio y polonio, se vieron afectadas por pérdida de trazador durante la preparación de la electrodeposición y autodeposición correspondiente.

iii. Actividad mínima detectable

En las medidas de baja actividad es necesario definir un límite de detección, debido a que la diferencia entre las cuentas detectadas y el fondo puede ser indistinguible, por lo que cabe la posibilidad de que algunas cuentas procedan de una simple fluctuación estadística y no de una partícula detectada.

La actividad mínima detectable AMD, se define como la mínima concentración de actividad de un emisor alfa en una muestra que puede ser detectada con un 95% de fiabilidad estadística en un determinado tiempo de recuento después de un proceso de separación radioquímica (Gascó y Antón, 1996)

Existen diversos criterios usados para la determinación del AMD, que pueden variar hasta en tres órdenes de magnitud, en este trabajo se usará el criterio dado por Currie (Currie, 1968). La ecuación [11] describe la expresión para calcular la actividad mínima detectable según el criterio de Currie.

$$AMD = \frac{2,71 + 4,65\sqrt{N_f}}{r \cdot \varepsilon \cdot t} \quad [11]$$

Donde N_f es el número de cuentas de fondo, t el tiempo de medida en segundos, r el rendimiento químico obtenido en la ecuación [9], y ε la eficiencia de la cámara en la que se medirá (ver Tabla 3-5)

La Tabla 3-12 muestra los resultados obtenidos de para la AMD para cada radioisótopo a determinar, estos valores son orientativos para comprobar la fiabilidad de las cuentas detectadas.

Tabla 3-12 Valores promedio de actividad mínima detectable (AMD) para la determinación de radionucleidos de interés.

Radionucleido	AMD (mBq/L)
^{238}U	$1,5 \pm 0,4$
^{235}U	$1,0 \pm 0,4$
^{234}U	$1,3 \pm 0,4$
^{232}Th	$0,20 \pm 0,13$
^{210}Po	$2,7 \pm 0,5$

Las concentraciones de actividad de ^{235}U obtenidas en todas las muestras se encuentran por debajo de su AMD promedio, por lo cual las cuentas detectadas no proporcionarán resultados fiables.

Mientras que los AMD calculados para los radionucleidos restantes de uranio, torio y polonio se encuentran en un rango correcto para determinar su concentración, como se mostrará en la sección 4.B Resultados y discusión.

En las muestras de torio se detectaron 10 picos, 2 de ellos asociados al ^{232}Th y su trazador, los 8 restantes poseen energías entre 5411 – 8320 keV fuera del rango de lo esperado para el radioisótopo de interés. Al analizar sus energías se ha determinado que son emisiones de partículas alfa pertenecientes a la cadena de desintegración del trazador ^{229}Th , el esquema de desintegración se ilustra en la Figura 3-10 y los resultados experimentales de los picos se muestran en la *Tabla 3-13*.

Tabla 3-13 Emisiones alfa del trazador ^{229}Th , donde se compara experimentales con valores tabulados, extraídos de la base de datos NUDAT versión 2022.

Radioisótopo	Intensidad (%)	Energía Tabulada (keV)	Energía Experimental (keV)
^{225}Ac	0,070	5436 ± 4	5418
	$1,30 \pm 0,20$	5682 ± 2	5678,8
	$18,10 \pm 0,20$	$5792,50 \pm 0,22$	5792,5
^{221}Rn	16,2	6037 ± 2	6046,6
^{221}Fr	$1,36 \pm 0,06$	$6241,80 \pm 0,20$	6273,9
^{217}Po	97,5	6539 ± 4	6755,3
^{217}At	$99,89 \pm 0,10$	$7066,90 \pm 0,16$	7042,9
^{213}Po	100	8376 ± 3	8366,8

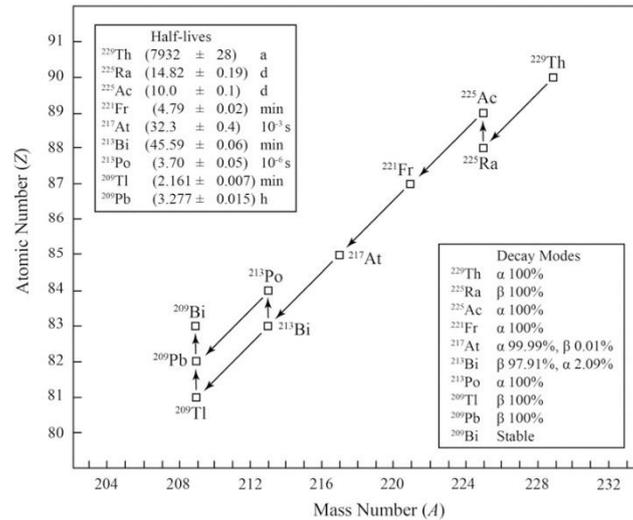


Figura 3-10 Esquema de desintegración del trazador ^{229}Th (Essex et al., 2018)

4. Aplicación a análisis de agua.

A. Muestras

Se analizaron 5 marcas diferentes de agua mineral embotellada, proveniente de manantiales de diferentes localizaciones de España adquiridas en un supermercado en Sevilla (España). Las muestras de agua embotelladas se compraron en botellas de PET (tereftalato de polietileno) de 1,5 L. Y una muestra de agua del grifo de la empresa EMASESA.

En la Figura 4-1 se ilustra la ubicación geográfica de la procedencia de las muestras:

1. Lanjarón (Manantial Lanjarón – Granada)
2. Fondetal (Manantial Huerta Ríos – Badajoz)
3. Font Vella (Sigüenza – Guadalajara)
4. Solán de Cabras (Manantial Beteta – Cuenca)
5. Bezoya BZ (Manantial Bezoya de Ortigosa del Monte – Segovia)

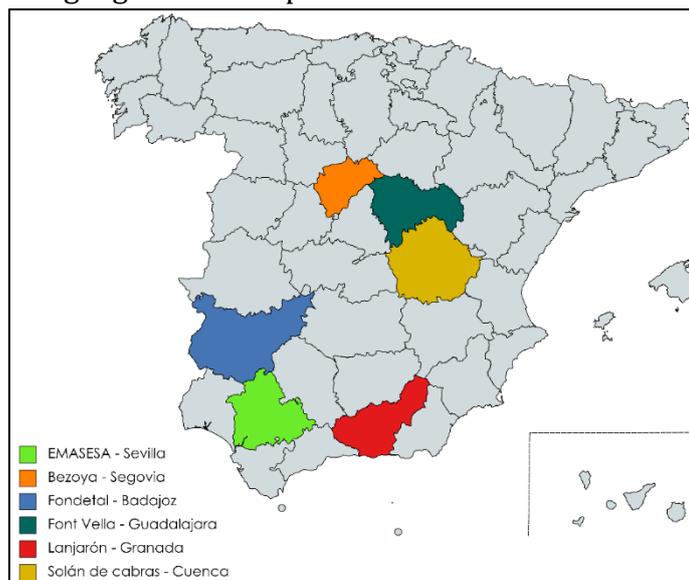


Figura 4-1 Mapa ilustrativo que indica los lugares de procedencia de las muestras en España.

6. EMASESA (Sevilla)

Se han tomado dos muestras de agua de la marca Lanjarón, la primera denominada Lanjarón 1 para poner a prueba por primera vez por el experimentador la separación radioquímica y la segunda denominada Lanjarón 2 para evaluar la evolución de las destrezas del experimentador con dicho procedimiento.

El tiempo empleado para realizar las medidas en las muestras de agua han sido de una a dos semanas, aproximadamente 604800 segundos para una semana.

B. Resultados y discusión

En este trabajo, las concentraciones de la actividad de los isótopos de uranio ^{238}U , ^{234}U , torio ^{232}Th y polonio ^{210}Po , se han obtenido de 7 muestras de agua de consumo humano, provenientes de diferentes manantiales de España y de la red de abastecimiento EMASESA. Todas las aguas fueron analizadas después de su compra o recolección y por lo tanto las concentraciones de actividad de los radioisótopos de interés podrían considerarse representativas de las ingeridas por la población.

La Tabla 4-1 muestra los resultados de la concentración de actividad de ^{238}U , ^{234}U , ^{232}Th y ^{210}Po expresada en mBq/L y la ratio $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ de actividad entre isótopos de uranio

Tabla 4-1 Concentración de actividad de ^{238}U , ^{234}U , ^{232}Th y ^{210}Po en muestras de agua minerales embotelladas y agua del grifo de EMASESA

Muestras	^{238}U (mBq/L)	^{234}U (mBq/L)	$^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$	^{232}Th (mBq/L)	^{210}Po (mBq/L)
Agua mineral Lanjarón 1	5,5 ± 0,5	6,6 ± 0,6	1,20	5,1 ± 0,4	—
Agua mineral Fondetal	1,0 ± 0,6	16,0 ± 0,9	15,50	4,6 ± 0,6	65,6 ± 5,2
Agua mineral Font Vella	12,0 ± 2,3	5,07 ± 4,17	0,42	5,6 ± 1,6	14,7 ± 2,2
Agua mineral Solán de Cabras	24,3 ± 4,2	77,8 ± 8,3	3,20	—	—
Agua mineral Lanjarón 2	3,0 ± 0,7	4,1 ± 1,4	1,36	5,3 ± 0,4	7,8 ± 0,9
Agua mineral Bezoya	5,9 ± 0,4	18,0 ± 0,7	3,03	9,0 ± 0,5	11,6 ± 1,0
Agua EMASESA	3,2 ± 0,4	14,0 ± 0,9	4,36	4,3 ± 1,6	5,6 ± 0,6

Las concentraciones de actividad en muestras de agua de consumo se encuentran en el rango de 1.0 – 24.3 mBq/L para ^{238}U y 4.1 – 77.8 mBq/L para ^{234}U , con una ratio de actividad promedio de 4.25 ± 0.25 para $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$.

Las ratios $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ son superiores a uno para la mayoría de muestras, con excepción de la muestra de agua mineral Font Vella, lo cual refleja el desequilibrio radiactivo en un sistema abierto, debido a la pérdida o concentración de alguno de los dos isótopos, generalmente representa la lixiviación preferencial de ^{234}U respecto a ^{238}U del sustrato al agua lo cual es muy frecuente en la naturaleza (Díaz-Francés *et al.*, 2013)

Los resultados de concentraciones de actividad de ^{238}U , ^{234}U muestran concordancia con los resultados obtenidos en estudios análogos realizados por el grupo de Física de Nuclear Aplicada de la Universidad de Sevilla (Díaz-Francés *et al.*, 2013) con valores entre 1.0 – 80.0 mBq/L para ^{238}U y 0.5 – 172.5 mBq/L para ^{234}U , y a nivel internacional son resultados comparables con los obtenidos en un estudio sobre determinación de isótopos de uranio en agua potable en Bélgica, con valores de 0.1 – 26.1 mBq/L para ^{238}U y 0.1 – 54.4 mBq/L para el ^{234}U (Vasile *et al.*, 2016).

La concentración de actividad de ^{210}Po se encuentra en el rango entre 5.6 – 65.6 mBq/L, aunque en la mayoría de las muestras se encuentran por debajo de 15 mBq/L. Estos valores son comparables con los obtenidos en aguas embotelladas austriacas entre 0.4 – 6 mBq/L, en aguas embotelladas italianas entre 0.1 – 21 mBq/L (Díaz-Francés *et al.*, 2013) y en aguas embotelladas belgas entre 0.1 – 3.1 mBq/L (Vasile *et al.*, 2016).

El torio debido a baja solubilidad se encontrará presente en el agua como sedimento o partículas en suspensión, por lo cual la concentración de torio soluble será muy baja. Las concentraciones de actividad del torio detectadas en las muestras varían entre 4.3 - 9.0 mBq/L, lo cual es un valor muy alto comparado con otros estudios similares realizados en Italia, donde se han obtenido valores en el rango de 0.0007-0.027 mBq/L para el ^{232}Th (Guogang, Torri y Magro, 2009). Esto sugiere la necesidad de un estudio más profundo para determinar el origen de estas actividades altas.

Todos los valores obtenidos se encuentran muy por debajo de las concentraciones derivadas descritas en la Directiva Europea 3.0 Bq/L para el ^{238}U , 22.8 Bq/L para

^{234}U , 1 Bq/L para el ^{232}Th , y 0.1 Bq/L para el ^{210}Po (BOE, 2003; European Commission, 2013).

Las conclusiones que se pueden obtener de estos resultados son:

- La mayoría de las muestras presentan un desequilibrio entre la concentración de actividad de ^{234}U y ^{238}U .
- La muestra de Solán de cabras presenta la mayor concentración de actividad de isótopos de uranio, mientras que la menor concentración de uranio se encuentra en las muestras de agua de grifo de EMASESA.
- La muestra de agua Fondetal presenta una concentración de ^{210}Po muy elevada con $65,6 \pm 5,2$ mBq/L en comparación con otros estudios de referencia, pero se encuentra dentro del rango permitido por la Directiva Europea, que establece 0,1Bq/L de ^{210}Po en agua para ser apta para consumo humano.
- La máxima concentración de 9.0 ± 0.5 mBq/L se encuentra en la muestra de agua de Bezoya, proveniente del Manantial Bezoya de Ortigosa del Monte en Segovia. Al realizar un análisis geográfico de la radiactividad natural en España, se observa que en Segovia se presentan altas concentraciones de torio en sedimento en un rango de 16 – 26 mg/kg (European Commission *et al.*, 2019).

5. Conclusiones

En este trabajo, se ha destacado la importancia de un control radiológico en el agua de consumo humano, poniendo de manifiesto los fundamentos que componen la espectrometría alfa y su aplicación en la radiología ambiental.

Se podrían distinguir dos grandes bloques temáticos:

- Una parte metodológica donde se han descrito y puesto a punto la técnica de espectrometría alfa con detectores de silicio y la radioquímica asociada a la preparación de fuentes alfa.
- Una segunda parte asociada a la determinación de concentraciones de actividad de los isótopos de uranio ^{238}U , ^{235}U y ^{234}U , ^{232}Th y ^{210}Po aguas de consumo humano, agua del grifo y aguas minerales comercializadas.

De forma más detallada se han obtenido las siguientes conclusiones:

- Las principales fuentes de radiación natural en el agua son de radioisótopos primigenios que dan lugar a series radiactivas.
- La puesta a punto de un detector en óptimas condiciones necesita un análisis de eficiencia en función del objetivo propuesto, si este es determinar concentraciones de actividad de radioisótopos conocidos se prioriza la eficiencia y si el objetivo se basa en la identificación de fuentes radiactivas se prioriza la resolución que permita distinguir dos emisiones alfa próximas.
- La necesidad de una separación radioquímica que obtener fuentes radiactivas delgadas para evitar la pérdida de energía en emisiones alfa, y aislar isótopos de interés.
- La radioquímica empleada consta de procedimientos de separación selectiva con la coprecipitación de actínidos y polonio usando resinas, la preparación de fuentes delgadas de torio y uranio por electrodeposición y la preparación de fuentes delgadas de polonio por autodeposición.
- El rendimiento químico mejora al usar imanes pequeños para agitar la solución que se autodepositará en la plancheta.
- En las 7 muestras de agua se ha determinado experimentalmente las concentraciones de actividad de ^{238}U , ^{235}U , ^{234}U , ^{232}Th y ^{210}Po . Los valores obtenidos se encuentran dentro de los rangos establecidos por la Directiva

Europea 98/83/CE (EU, 1998) y el Real Decreto 140/2003, de 7 de febrero, en el que se establecen los criterios sanitarios para asegurar el consumo de agua (BOE, 2003).

- Además de determinar las concentraciones de actividad, se han identificado radioisótopos emisores alfa en muestras de torio, provenientes de la desintegración del trazador ^{229}Th .

Todos los procedimientos desde la selección de muestras, la radioquímica, detección alfa, análisis de espectros, determinación de concentraciones de actividad e interpretación de resultados en su contexto ambiental, han supuesto la aproximación de la autora a la física experimental en el ámbito de la detección radiológica ambiental.

Por lo que en un futuro se puede ampliar la línea de investigación a detectar otros radioisótopos de la serie del uranio y torio, mediante la aplicación de detectores de centelleo líquido para determinar ^{226}Ra , ^{228}Ra , ^{224}Ra , y contadores beta de bajo nivel para determinar ^{210}Pb y ^{212}Pb , proponiendo una caracterización radiológica más profunda en muestras de agua de consumo humano. O también diversificando las muestras hacia aguas subterráneas, manantiales, acuíferos y sedimentos, que permitan hacer realizar un estudio más profundo sobre factores medioambientales que afectan al agua de consumo humano.

6. Referencias

- (BOE, 2003)** BOE (2003) Real Decreto 140 / 2003 , de 7 de febrero , por el que se establecen los criterios sanitarios de la calidad del agua de consumo humano . Madrid.
- (BOE, 2020)** BOE (2020) Resolución de 3 de abril de 2020, del Consejo de Seguridad Nuclear, por la que se publica el Convenio con la Universidad de Sevilla, sobre un programa de vigilancia radiológica ambiental (Red de estaciones de muestreo).
- (Canberra, 2017)** Canberra (2017) «Alpha Analyst: Integrated Alpha Spectrometer».
- (Choppin Liljenzin y Rydberg, 2002)** Choppin, G., Liljenzin, J.-O. y Rydberg, J. (2002) «Detection and Measurement Techniques», en Radiochemistry and nuclear chemistry, pp. 192-238. doi: 10.1016/B978-0-7506-7463-8.50008-X.
- (Crespo, 1996)** Crespo, M. T. (1996) «Determinación de isótopos naturales emisores alfa de uranio y torio en muestras ambientales y geológicas», Informes Técnicos CIEMAT.
- (CSN, 1994)** CSN (1994) «Control radiológico del agua de bebida. Guía de Seguridad no 7.7 (Rev. 1)». Madrid: CSN.
- (Currie, 1968)** Currie, L. A. (1968) «Limits for qualitative detection and quantitative determination. Application to radiochemistry», Analytical Chemistry, pp. 586-593. doi: 10.1021/ac60259a007.
- (Días, et al., 2013)** Díaz-Francés, I. et al. (2013) «Po and ²³⁸U isotope concentrations in commercial bottled mineral water samples in Spain and their dose contributions», 156(3), pp. 336-342.
- (Essex, et al., 2018)** Essex, R. M. et al. (2018) «New determination of the ²²⁹Th half-life. Journal of radioanalytical and nuclear chemistry», 318. doi: 10.1007/s10967-018-6032-9.
- (EU, 1998)** EU (1998) «Council Directive 98/83/EC of 3 November 1998 on the quality of water intended for human consumption», Off J Eur Commun L330.
- (European Commission, 2013)** European Commission (2013) «Council Directive 2013/51/EURATOM of 22 October 2013 laying down requirements for the protection of the health of the general public with regard to radioactive substances in water intended for human consumption», Official Journal of the European Union L 296/12, (November 1998), pp. 12-21.
- (European Commission et al., 2019)** European Commission et al. (2019) European Atlas of Natural Radiation, Publication Office of the European Union. Disponible en: <https://remap.jrc.ec.europa.eu/Atlas.aspx>.
- (Gascó y Antón, 1996)** Gascó, C. y Antón, M. P. (1996) Revisión de los criterios para la determinación de la concentración de la actividad mínima detectable (AMD) de radionucleidos alfa en muestras ambientales.

- (Guogang, et al., 2009)** Guogang, J., Torri, G. y Magro, L. (2009) «Concentrations of ²³⁸U, ²³⁴U, ²³⁵U, ²³²Th, ²³⁰Th, ²²⁸Th, ²²⁶Ra, ²²⁸Ra, ²²⁴Ra, ²¹⁰Po, ²¹⁰Pb and ²¹²Pb in drinking water in Italy: reconciling safety standards based on measurements of gross alpha and beta», *Journal of Environmental Radioactivity*. Elsevier Ltd, 100(11), pp. 941-949. doi: 10.1016/j.jenvrad.2009.07.002.
- (HPS, 2020)** HPS (2020) «Polonium-210», pp. 1-5.
- (Holm y Fukai, 1977)** Holm, E. y Fukai, R. (1977) «Method for multi-element of actinides and its application to environmental radioactivity», 24, pp. 659-664.
- (IAEA, 2019)** IAEA (2019) «World Thorium Occurrences, Deposits and Resources», Iaea-Tecdoc-1877, p. 132.
- (Knoll, 2010)** Knoll, G. F. (2010) *Radiation Detection and Measurement*. 4th ed. Editado por John Wiley & Sons. Hoboken (N.J.). doi: 10.1109/PROC.1981.12016.
- (Lehritani, 2012)** Lehritani, M. (2012) «Determinación de isótopos de uranio y torio en muestras ambientales por espectrometría alfa: solución de problemas metodológicos y aplicaciones medioambientales», p. 282.
- (Monedero, 2009)** Monedero, M. P. (2009) «Evaluación De Semiconductores Como Detectores De Radiación Para Pet. Detectores De Czt», p. 93.
- (OMS, 2018)** OMS (2018) «Guías para la calidad del agua de consumo humano: cuarta edición que incorpora la primera adenda». Ginebra.
- (Palau et al., 2019)** Palau Miguel, M. et al. (2019) «Análisis de los riesgos derivados de la exposición de la población a las sustancias radiactivas en el agua de consumo humano», Colección Estudios, Informes E Investigación Ministerio, p. 73.
- (NUDAT)** R. R. Kinsey, et al., The NUDAT/PCNUDAT Program for Nuclear Data, paper submitted to the 9th International Symposium of Capture Gamma-Ray Spectroscopy and Related Topics, Budapest, Hungary, October 1996. Data extracted from the NUDAT database, version (June 2, 2022), [https://www.nndc.bnl.gov/nudat3/indx_dec.jsp]
- (SIEMCALSA, 2009)** SIEMCALSA (2009) «El uranio en Catilla y León».
- (Ulla, 2015)** Ulla, F. J. (2015) *Si-ball: Caracterización y puesta a punto*. UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID.
- (Ullmann, 2019)** Ullmann, V. (2019) *Radioactive isotopes for research, medicine, technology*. Disponible en: <https://astronuclphysics.info/JadRadFyzika4.htm> (Accedido: 28 de mayo de 2022).
- (Vasile et al., 2016)** Vasile, M. et al. (2016) «Determination of ²¹⁰Pb, ²¹⁰Po, ²²⁶Ra, ²²⁸Ra and uranium isotopes in drinking water in order to comply with the requirements of the EU "Drinking Water Directive"», *Applied Radiation and Isotopes*. Elsevier, 109, pp. 465-469. doi: 10.1016/j.apradiso.2015.11.076.
- (WHO, 1993)** WHO (1993) «Guidelines for drinking water quality». Ginebra.

7. Apéndice

A. Reactivos y Materiales

Pretratamiento

- 1 litro de Agua muestra
- Trazadores de Po-209, Th-229 y U-232
- Disolución portadora de hierro Fe^{3+} 20 mg/ml
- Amoniac NH_3 al 25%
- Ácido nítrico HNO_3 3M

Extracción cromatográfica

- Resina UTEVA
- HNO_3 3M
- HCL 9M
- HCL 5M
- HCL 0,01M

Electrodeposición

- Na_2SO_4
- H_2SO_4 concentrada y al 1%
- Agua destilada
- Azul de timol
- Acetona
- Amoniac NH_3
- HN_3
- HNO_3 8M

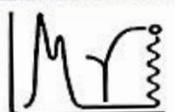
Autodeposición

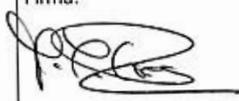
- HCL 35%,
- HCL 1,5 M
- Ácido ascórbico
- Acetona
- Agua destilada

Equipo

- Agitador de mosca o disco
- Centrifugadora
- Vasos de precipitado
- Pipetas
- Estufa
- Bomba de vacío
- Planchetas de acero para electrodeposición
- Célula de electrodeposición
- Hilo de platino
- Fuente de tensión
- Planchetas de cobre para autodeposición

B. Fuente certificada usada en Calibración

 MINISTERIO DE CIENCIA, INNOVACIÓN Y UNIVERSIDADES	 Centro de Investigaciones Energéticas, Medioambientales	
	LABORATORIO DE METROLOGÍA DE RADIACIONES IONIZANTES  Laboratorio de Patrones Nacionales (Asociado al CEM)	ESPECIFICACIONES TÉCNICAS DE FUENTE RADIATIVA CERTIFICADA

CÓDIGO DE IDENTIFICACIÓN :		FRC- 2018-545	
CONTENIDO			
Radionucleido	Actividad alfa total aproximada ¹	Fecha de referencia	
$^{233}\text{U} + ^{239}\text{Pu} + ^{241}\text{Am}$	(602 ± 9) Bq (k=2)	25/03/2018 (comprobada 11/06/2018)	
CARACTERÍSTICAS			
Sustancia activa	<input checked="" type="checkbox"/> Sólida <input type="checkbox"/> Líquida	Dimensiones / Volumen: Diámetro 2,5 cm	Forma química:
Cápsula o soporte	Composición y dimensiones: Soporte de acero inoxidable. Diámetro 2,5 cm.		
Método de sellado			
Información complementaria	Coeficiente de retrodispersión medio sobre acero inoxidable: 1,5% Tasa de emisión de partículas alfa en geometría 2π: (305,5 ± 4,6) s ⁻¹ (k=2) Relación de actividades: $^{233}\text{U}; ^{239}\text{Pu}; ^{241}\text{Am} = 1: (0,899 \pm 0,013): (0,885 \pm 0,013)$		
RESPONSABLE TÉCNICO: M^a Teresa Crespo Vázquez		Firma:  12/06/2018	

¹ Este valor es orientativo del que se asignará definitivamente a esta FRC (con su incertidumbre) en el certificado de calibración, que se emitirá posteriormente.

C. Certificado de Trazador de ^{232}U

NATIONAL PHYSICAL LABORATORY

Continuation Sheet

MEASUREMENTS

The sample was prepared by gravimetric dilution of a ^{232}U solution previously standardised by $4\pi\alpha\text{-}\gamma$ coincidence counting. The dilution was checked using liquid scintillation counting and a 'well-type' NaI(Tl) gamma detector. The solution was checked for α - and γ -emitting contaminants by α -spectrometry and by high-resolution γ -spectrometry.

RESULTS

Principal Radionuclide:	^{232}U
Activity Concentration:	$(103.5 \pm 1.0) \text{ Bq g}^{-1}$
Reference Date:	15 April 2007 at 1200 GMT
Gamma-emitting Contaminants:	None detected
Alpha-emitting Contaminants:	None detected at separation time

NOTES

The daughter radionuclides of ^{232}U were separated on 1 August 2005

The assumed half-life of ^{232}U is $(2.517 \pm 0.030) \times 10^4$ days

Nuclear data from NuDat-ENSDF
<http://www.nndc.bnl.gov/nudat2>

UNCERTAINTIES

The reported uncertainties are based on standard uncertainties multiplied by a coverage factor of $k=2$, which provides a level of confidence of approximately 95%. The uncertainty evaluations have been carried out in accordance with UKAS requirements.

Reference: E08020077

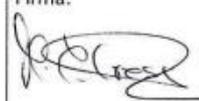
Page 2 of 3

Checked by:

caall
J. Leary

D. Certificado de Trazador de ^{229}Th

 MINISTERIO DE CIENCIA, INNOVACIÓN Y UNIVERSIDADES	 Centro de Investigaciones Energéticas, Medioambientales	LABORATORIO DE METROLOGÍA DE RADIACIONES IONIZANTES	ESPECIFICACIONES TÉCNICAS DE FUENTE RADIATIVA CERTIFICADA	Hoja 1 / 1

CÓDIGO DE IDENTIFICACIÓN :			FRC- 2020- 622
CONTENIDO			
Radionucleido	Concentración de actividad aproximada ¹	Actividad total aproximada ¹	Fecha de referencia
^{229}Th	(20,89 ± 0,31) Bq/g (k=2)	52 Bq	27/11/2019
CARACTERÍSTICAS			
Sustancia activa	<input type="checkbox"/> Sólida <input checked="" type="checkbox"/> Líquida	Dimensiones / Volumen aproximado: 2 mL	Forma química aproximada HNO ₃ 8 M
Cápsula o soporte	Composición y dimensiones: Vial de vidrio, tapón de goma, cápsula de aluminio.		
Método de sellado			
Información complementaria	Alicuota procedente de la disolución patrón CR-9501. TODAS LAS OPERACIONES QUE SE REALICEN CON ESTA DISOLUCIÓN (P. EJ., DILUCIONES) DEBEN HACERSE POR PESADA.		
RESPONSABLE TÉCNICO: M^a Teresa Crespo Vázquez	Firma: 		04/08/2020

¹ Este valor es orientativo del que se asignará definitivamente a esta FRC (con su incertidumbre) en el certificado de calibración, que se emitirá posteriormente.

E. Certificado de Trazador de ^{209}Po



Eckert & Ziegler

Isotope Products

24937 Avenue Tibbitts
Valencia, California 91355

Tel 661•309•1010
Fax 661•257•8303

CERTIFICATE OF CALIBRATION ALPHA STANDARD SOLUTION

Radionuclide:	Po-209	Customer:	ECKERT & ZIEGLER ISOTOPE PRODUCTS GMBH		
Half-life:	102 ± 5 years	P.O. No.:	36749		
Catalog No.:	7209	Reference Date:	1-Feb-09	12:00	PST
Source No.:	1362-11	Contained Radioactivity:	0.02800	μCi	1.036 kBq

Physical Description:

A. Mass of solution:	10.32474 g in 10 mL V-Vial
B. Chemical form:	Po(NO ₃) ₄ in 1M HNO ₃
C. Carrier content:	None
D. Density:	1.0318 g/mL @ 20°C

Radioimpurities:

Co-57 = 0.00519% on 1 Feb 09

Radionuclide Concentration: 0.002712 μCi/g, 0.1003 kBq/g

Method of Calibration:

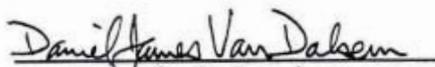
This source was prepared from a weighed aliquot of solution whose activity in μCi/g was determined using a liquid scintillation counter.

Uncertainty of Measurement:

A. Type A (random) uncertainty:	± 0.3 %
B. Type B (systematic) uncertainty:	± 3.0 %
C. Uncertainty in aliquot weighing:	± 0.2 %
D. Total uncertainty at the 99% confidence level:	± 3.0 %

Notes:

- See reverse side for leak test(s) performed on this source.
- EZIP participates in a NIST measurement assurance program to establish and maintain implicit traceability for a number of nuclides, based on the blind assay (and later NIST certification) of Standard Reference Materials (as in NRC Regulatory Guide 4.15).
- Nuclear data was taken from "Table of Radioactive Isotopes", edited by Virginia Shirley, 1986.
- This solution has a working life of 5 years.


Quality Control

24-Dec-08
Date

EZIP Ref. No.: 1362-11

ISO 9001 CERTIFIED

Medical Imaging Laboratory
24937 Avenue Tibbitts Valencia, California 91355

Industrial Gauging Laboratory
1800 North Keystone Street Burbank, California 91504