



Determinació d'índexs d'activitat alfa total i beta total per escintil·lació líquida

Daniel Zapata García

ADVERTIMENT. La consulta d'aquesta tesi queda condicionada a l'acceptació de les següents condicions d'ús: La difusió d'aquesta tesi per mitjà del servei TDX (www.tdx.cat) ha estat autoritzada pels titulars dels drets de propietat intel·lectual únicament per a usos privats emmarcats en activitats d'investigació i docència. No s'autoritza la seva reproducció amb finalitats de lucre ni la seva difusió i posada a disposició des d'un lloc aliè al servei TDX. No s'autoritza la presentació del seu contingut en una finestra o marc aliè a TDX (framing). Aquesta reserva de drets afecta tant al resum de presentació de la tesi com als seus continguts. En la utilització o cita de parts de la tesi és obligat indicar el nom de la persona autora.

ADVERTENCIA. La consulta de esta tesis queda condicionada a la aceptación de las siguientes condiciones de uso: La difusión de esta tesis por medio del servicio TDR (www.tdx.cat) ha sido autorizada por los titulares de los derechos de propiedad intelectual únicamente para usos privados enmarcados en actividades de investigación y docencia. No se autoriza su reproducción con finalidades de lucro ni su difusión y puesta a disposición desde un sitio ajeno al servicio TDR. No se autoriza la presentación de su contenido en una ventana o marco ajeno a TDR (framing). Esta reserva de derechos afecta tanto al resumen de presentación de la tesis como a sus contenidos. En la utilización o cita de partes de la tesis es obligado indicar el nombre de la persona autora.

WARNING. On having consulted this thesis you're accepting the following use conditions: Spreading this thesis by the TDX (www.tdx.cat) service has been authorized by the titular of the intellectual property rights only for private uses placed in investigation and teaching activities. Reproduction with lucrative aims is not authorized neither its spreading and availability from a site foreign to the TDX service. Introducing its content in a window or frame foreign to the TDX service is not authorized (framing). This rights affect to the presentation summary of the thesis as well as to its contents. In the using or citation of parts of the thesis it's obliged to indicate the name of the author.

Tesi Doctoral

Determinació d'índexs d'activitat alfa total i beta total per escintil·lació líquida

Daniel Zapata García



Tesi Doctoral

**Determinació d'índexs d'activitat alfa
total i beta total per escintil·lació líquida**

Daniel Zapata García



Departament de Química Analítica

Facultat de Química

Universitat de Barcelona

Barcelona, juliol de 2011

Programa de Doctorat
“Química Analítica del Medi Ambient i la Pol·lució”
(Bienni 2005-2007)

Determinació d'índexs d'activitat alfa total i beta total per escintil·lació líquida

Memòria presentada per Daniel Zapata García per optar al títol de Doctor
per la Universitat de Barcelona

Montserrat Llauredó Tarragó, professora titular del Departament de
Química Analítica de la Universitat de Barcelona

CERTIFICA

Que el present treball d'investigació ha sigut realitzat per Daniel Zapata
García al Departament de Química Analítica de la Universitat de Barcelona
sota la seva direcció.

Barcelona, 15 de juliol de 2011

Dra. Montserrat Llauredó Tarragó
Professora titular del Departament de Química
Analítica de la Universitat de Barcelona

AGRAÏMENTS

En primer lloc vull agrair a la Montse haver-me donat l'oportunitat de realitzar aquesta tesi doctoral sota la seva direcció. Amb els seus consells i crítiques crec que he après molt durant aquests anys. També vull agrair a la Dra. Rauret les seves aportacions i l'interès demostrat en el meu treball. Així mateix, agraeixo a la Joana el seu ajut en molts moments del treball.

Moltes gràcies als companys del grup de recerca i del Departament, amb els quals he compartit molts moments al llarg d'aquests anys, per ajudar a fer que el dia a dia sigui més fàcil de portar.

Vull agrair als meus amics tot el seu suport i la paciència amb mi quan no ens hem pogut veure tant com ens hagués agradat.

Als meus pares, moltes gràcies per ser allà i, sobretot, gràcies per inculcar-me l'interès per aprendre, del qual no crec me'n pugui desprendre mai. També al Juanjo i la Susana, gràcies per no cansar-se d'ensenyar-me una manera més positiva de mirar les coses.

I finalment, l'agraïment més sincer a la Claudia. Per animar-me a iniciar aquest projecte i continuar-ho fent dia a dia, tot i que no sempre hagi estat fàcil i ella ho hagi patit més que ningú. Gràcies pel suport incondicional, per somriure quan més em cal i per ajudar-me a donar el millor de mi mateix. Aquesta tesi també és teva.

A Conchi,

ÍNDEX

1.OBJECTIUS	5
2. INTRODUCCIÓ	9
2.1. Radionúclids en el medi	11
2.1.1. Radioactivitat	11
2.1.2. Fonts de radioactivitat.....	12
2.1.2.1. Radioactivitat natural.....	13
2.1.2.2. Radioactivitat artificial.....	14
2.1.2.3. Exposició a les fonts de radiació.....	17
2.2. Protecció radiològica	18
2.2.1. Control radiològic de l'aigua de consum.....	20
2.3. Índexs d'activitat alfa total i beta total	27
2.3.1. Metodologies d'anàlisi.....	29
2.4. La tècnica d'escintil·lació líquida	32
2.4.1. Fonament de la tècnica	33
2.4.1.1. El procés d'escintil·lació de les partícules alfa i beta.....	36
2.4.2. Fenòmens que interfereixen en la mesura per escintil·lació	39
2.4.2.1. El fons del detector	40
2.4.2.2. Processos d'esmoreïment	40
2.4.3. El comptador Wallac 1220 QUANTULUS	43
2.4.3.1. Reducció del fons.....	44
2.4.3.2. Mesura de l'esmoreïment	46
2.4.3.3. Discriminació dels impulsos alfa i beta.....	47
2.4.4. Determinació d'índexs d'activitat alfa total i beta total.....	48
2.5. Assegurament de la qualitat dels resultats analítics	53
2.5.1. Sistemes de Gestió de la Qualitat	55
2.5.2. La norma UNE-EN ISO/IEC 17025	58
2.5.2.1. Requisits de gestió	60
2.5.2.2. Requisits tècnics.....	62
2.5.3. El Laboratori de Radiologia Ambiental.....	65
2.5.3.1. Antecedents	65
2.5.3.2. Història i activitat de l'LRA.....	66
2.5.3.3. Gestió de la qualitat.....	68

3. OPTIMITZACIÓ I VALIDACIÓ DE METODOLOGIA ANALÍTICA PER A LA DETERMINACIÓ D'ÍNDEXS D'ACTIVITAT ALFA TOTAL I BETA TOTAL EN MATRIUS AMBIENTALS	73
3.1. Aigües superficials, subterrànies i de consum humà	76
3.1.1. Optimització de metodologia	77
3.1.1.1. Selecció dels vials, còctel escintil·lador i proporció mostra:còctel.....	77
3.1.1.2. Tractament de mostra.....	79
3.1.1.3. Estudi de paràmetres instrumentals que afecten la mesura simultània dels índexs d'activitat alfa total i beta total en mostres d'aigua	80
3.1.2. Estudi de la interferència alfa.....	96
3.1.2.1. Determinació dels índexs d'activitat alfa total i beta total en mostres d'aigua embotellada	97
3.1.2.2. Relació dels índexs d'activitat amb la conductivitat.....	100
3.1.2.3. Efecte de l'energia d'emissió alfa sobre la interferència	101
3.1.3. Repercussions de l'energia alfa i el medi àcid en la determinació d'índexs d'activitat alfa total i beta total per escintil·lació líquida	106
3.1.4. Mesura de l'activitat alfa total i beta total en presència d'urani natural i ²²⁶ Ra.....	130
3.1.4.1. Resultats de la mesura d'urani natural.....	130
3.1.4.2. Resultats de la mesura de ²²⁶ Ra	131
3.1.5. Mostres acidificades	137
3.1.5.1. Tractament de mostres	140
3.1.5.2. Estudi de l'esmoreïment.....	140
3.1.5.3. Quantificació de l'activitat.....	141
3.2. Aigües de mar	144
3.2.1. Establiment d'un mètode per a la mesura ràpida d'índexs d'activitat alfa total i beta total en aigua de mar	145
3.2.2. Millora de la metodologia per a la determinació d'índexs d'activitat alfa total i beta total en aigua de mar	152
3.2.2.1. Millora del tractament de mostra.....	153

3.2.2.2. <i>Millora de la sensibilitat</i>	153
3.3. Sòls	156
3.3.1. Descripció de la mostra de treball.....	158
3.3.2. Atac de la mostra	159
3.3.2.1. <i>Microones de vas obert</i>	159
3.3.2.2. <i>Microones de vas tancat</i>	160
3.3.3. Tractament dels extractes per a la mesura per escintil·lació líquida	161
3.3.3.1. <i>Dilució dels extractes amb aigua</i>	162
3.3.3.2. <i>Tractament dels extractes amb H₃PO₄</i>	165
3.3.3.3. <i>Tractament dels extractes amb HCl</i>	167
3.3.4. Avaluació de paràmetres instrumentals	170
4. GESTIÓ DE LA QUALITAT EN EL MARC DE LA NORMA	
UNE-EN ISO/IEC 17025	177
4.1. Experiència en la implementació d'un SGQ per a l'acreditació d'un laboratori universitari d'assaig	180
4.2. El treball per a la millora continua del SGQ després de l'acreditació	190
4.3. Ampliació de l'abast d'acreditació: mètode per a la determinació d'activitat alfa total i beta total en mostres d'aigua per escintil·lació líquida	194
4.3.1. Mètodes d'assaig i validació.....	194
4.3.2. Estimació de la incertesa.....	196
4.3.2.1. <i>Identificació de les components</i>	197
4.3.2.2. <i>Càlcul de la incertesa combinada</i>	203
4.3.3. Equips	206
4.3.3.1. <i>Identificació i registre</i>	206
4.3.3.2. <i>Utilització</i>	207
4.3.3.3. <i>Manteniment i control</i>	208
4.3.4. Assegurament de la qualitat dels resultats d'assaig	209
4.3.4.1. <i>Activitats de control intern</i>	209
4.3.4.2. <i>Activitats de control extern</i>	218
5. CONCLUSIONS	227
6. BIBLIOGRAFIA	241

1. OBJECTIUS

El primer i principal objectiu d'aquesta tesi doctoral és optimitzar i validar un mètode analític mitjançant escintil·lació líquida per a la determinació d'índexs d'activitat alfa total i beta total en matriu d'aigua. El mètode ha de permetre la determinació simultània dels dos paràmetres i ser competitiu amb la resta de mètodes existents i més habitualment utilitzats.

El segon objectiu és estudiar la viabilitat sobre l'aplicació del mètode establert en la mesura de l'índex alfa total i beta total en altres matrius ambientals. Primerament sobre aigua de mar i posteriorment sobre sòls.

El treball desenvolupat en aquesta tesi contempla també activitats relacionades amb la gestió de la qualitat. En aquest context el tercer objectiu és dissenyar i implantar un Sistema de Gestió de la Qualitat d'acord amb la norma UNE-EN ISO/IEC 17025 per a l'acreditació dels assaigs que realitza el Laboratori de Radiologia Ambiental. Per últim, el quart objectiu que es pretén assolir és desenvolupar la documentació i activitats relacionades amb l'assaig de determinació de l'índex alfa total i beta total en matriu d'aigua per tal d'acreditat el mètode establert prèviament d'acord amb la norma UNE-EN ISO/IEC 17025.

2. INTRODUCCIÓ

2.1. RADIONÚCLIDS EN EL MEDI

2.1.1. Radioactivitat

La radioactivitat és el terme amb què es denomina la radiació que emeten els nuclis atòmics d'alguns isòtops després de tenir lloc un procés espontani mitjançant el qual un nucli que es troba en un estat inestable es transforma en un altre que presenta una estabilitat superior. Generalment, la inestabilitat del nucli que es desintegra és deguda a que la relació entre el nombre de neutrons i protons (N/Z) que el constitueixen no és adequada.

La radioactivitat comprèn tres tipus de radiació: radiació alfa, beta i gamma. Les radiacions alfa i beta són partícules alliberades en el procés de transformació nuclear amb una elevada energia. En canvi, la radiació gamma és radiació electromagnètica de molt alta energia que alliberen alguns dels nuclis formats quan té lloc una estabilització interna posterior als processos de desintegració alfa o beta.

La radiació alfa està constituïda per nuclis d'heli amb una energia característica, la qual depèn de l'emissor. Es tracta de partícules pesades, la qual cosa fa que tinguin un poder de penetració petit.

La radiació beta està constituïda per electrons o positrons d'elevada velocitat, però amb energies que varien des de 0 fins a una energia màxima ($E_{\beta\text{màx}}$), característica de l'emissor. Donat que aquestes partícules tenen una massa molt inferior a la de les partícules alfa, el seu poder de penetració és molt superior.

La radiació gamma, de tipus electromagnètic, presenta valors d'energia que són característics de l'àtom que la produeix i presenta el màxim poder de penetració en la matèria.

Tot i la seva diferent naturalesa, els diferents tipus de radioactivitat donen lloc als mateixos efectes en interaccionar amb la matèria, doncs en entrar en contacte amb els electrons d'altres àtoms o molècules en poden produir l'excitació o la ionització. Per aquest motiu la radioactivitat també s'anomena radiació ionitzant, denominació que engloba també els raigs X i els neutrons. Si aquesta interacció es produeix amb els àtoms i molècules que formen part de cèl·lules dels organismes, poden tenir-hi lloc canvis físico-químics. Quan es produeix l'excitació o ionització de les macromolècules

(proteïnes, enzims, etc.) una part retorna a la seva forma original però en d'altres té lloc una modificació permanent. D'altra banda, la interacció de la radioactivitat amb l'aigua present al citoplasma cel·lular pot donar lloc a la formació de radicals lliures, els quals poden recombinar-se o reaccionar amb altres molècules i generar substàncies tòxiques per a la cèl·lula, com és el cas dels peròxids.

Les diferents modificacions introduïdes poden afectar la morfologia i la funcionalitat de les cèl·lules i si el nombre de cèl·lules afectades és elevat, es produiran lesions als teixits i els òrgans. Els organismes tenen, però, una certa capacitat de superar aquestes lesions. En alguns casos, les cèl·lules no afectades poden reproduir-se i regenerar les cèl·lules danyades i en d'altres, quan la regeneració no és possible, altres cèl·lules poden substituir les que hagin estat danyades, tot i que en aquest cas la funcionalitat dels teixits i òrgans es pot veure afectada. Quan els danys es produeixen en les cèl·lules reproductives, els efectes de la radioactivitat poden aparèixer com a malalties i alteracions constitucionals a la descendència.

El risc associat a l'exposició a la radioactivitat s'avalua a partir de la dosi rebuda, que depèn del tipus de radiació, la radiosensibilitat del teixit afectat i el temps d'exposició. Si la dosi rebuda és baixa no es produeixen efectes aparents, però s'incrementa la probabilitat de patir efectes aleatoris (estocàstics) com el desenvolupament de càncers i la transmissió de malalties i alteracions constitucionals a la descendència. Quan els nivells de dosi són més elevats poden superar uns llindars de dosi, per sobre dels quals s'observen els efectes directes o deterministes, que depenen de la zona afectada però poden variar des de cremades de diversa gravetat a la pell fins a danys en òrgans que poden provocar la mort.

2.1.2. Fonts de radioactivitat

Tot i que els efectes de la radioactivitat sobre la salut puguin resultar alarmants, els éssers vius ens hem desenvolupat en presència de moltes fonts de radioactivitat naturals, la qual cosa ens confereix la capacitat de suportar uns nivells de dosi.

Les fonts de radiació natural suposen la major part de la dosi a que ens trobem exposats. Tot i això, existeixen activitats econòmiques que de manera directa o indirecta poden incrementar el contacte de la població amb els radionúclids naturals i altres que produeixen radionúclids de manera artificial, com són les indústries nuclears. A

continuació es fa una descripció de les diferents fonts de radioactivitat a què ens trobem exposats els éssers vius.

2.1.2.1. Radioactivitat natural

Les fonts naturals de radioactivitat són la radiació còsmica, els radionúclids cosmogènics i els radionúclids presents en l'escorça terrestre.

La radiació còsmica prové de l'espai exterior, tant del Sol com de fora del sistema solar, i es genera a partir d'erupcions solars, supernoves i altres fenòmens que hi tenen lloc. Està constituïda majoritàriament per protons i partícules alfa amb energies elevades, les quals són atenuades com a resultat de la seva interacció amb els constituents de l'atmosfera. Aquests constituents, en interaccionar amb la radiació còsmica a les capes altes de l'atmosfera, donen lloc a reaccions nuclears que produeixen els radionúclids cosmogènics, que posteriorment són transportats a capes més baixes i finalment dipositats sobre l'escorça terrestre. Els radionúclids més importants d'aquest grup són el triti (^3H), el ^{14}C , tot i que també es generen ^7Be , ^{22}Na , ^{10}Be , ^{36}Cl , ^{80}Kr , etc.

La segona contribució a la radioactivitat natural prové dels radionúclids primordials, que són aquells que estan presents en l'escorça terrestre des de la formació de la Terra, així com els productes de la seva desintegració. Tres d'aquests radionúclids, ^{232}Th , ^{235}U i ^{238}U , donen lloc a sèries radioactives, on cada descendent és precursor d'un altre radionúclid, i que donen lloc a més de vint radionúclids en la natura, la major part dels quals són emissors alfa. Aquests radionúclids, donat que tenen temps de residència llargs i que presenten diferències pel que fa al comportament químic, no es troben homogèniament distribuïts. En l'aigua de rius i llacs, per exemple, s'observa un desequilibri entre l' ^{234}U i el seu descendent ^{230}Th . Aquest fet és degut a que l'urani és molt més soluble que el tori i, per tant, és incorporat més fàcilment a l'aigua a partir de les roques i sediments i a que, a més, el ^{234}Th que es forma a l'aigua a partir del ^{234}U retorna fàcilment a la fase sòlida per precipitació o adsorció.^[1]

Un dels radionúclids que formen part de les sèries radioactives naturals és el radó (^{222}Rn), el qual forma part de la sèrie de l' ^{238}U . Aquest radionúclid presenta la particularitat de trobar-se en estat gasós, el que li permet difondre a través del sòl a l'aire, on pot ser fàcilment incorporat mitjançant la respiració. El toró (^{220}Rn), forma part de la sèrie radioactiva del ^{232}Th i té el mateix comportament que el radó, tot i

presentar un període de semidesintegració molt més curt que el radó, la qual cosa fa que el seu impacte sigui menor.

A l'escorça terrestre existeixen, a més, altres radionúclids primordials que no donen lloc a sèries radioactives, com són el ^{113}Cd , ^{123}Te , ^{87}Rb i, el més important, el ^{40}K , que té una abundància isotòpica de 0,018% al potassi natural i forma part dels organismes vius, en els quals és imprescindible per al seu desenvolupament.

Les fonts naturals de radioactivitat estan afectades per les activitats humanes. Així, existeixen indústries que processen o utilitzen grans quantitats de materials amb radionúclids naturals, anomenats NORM (*Naturally Occurring Radioactive Materials*). Aquests radionúclids es poden concentrar en els productes i subproductes així com en els residus del procés i ser descarregats posteriorment sense tractament addicional al medi ambient, podent donar lloc a increments de les exposicions del públic. Entre aquestes indústries es troben la mineria i el processament de l'urani, la mineria del metall, la indústria dels fosfats, la mineria i combustió de carbó en centrals tèrmiques, l'extracció de petroli i gas, la indústria dels òxids de titani, la indústria del zirconi i les ceràmiques i la producció de materials per a la construcció.

2.1.2.2. Radioactivitat artificial

A part de la radioactivitat d'origen natural, existeixen radionúclids generats de forma artificial a partir de les aplicacions tecnològiques de les reaccions nuclears. Aquests radionúclids artificials poden ser l'objectiu que es busca, com és el cas dels acceleradors de partícules, en què aquests radionúclids es produeixen per les seves aplicacions mèdiques o tecnològiques. Tot i que en alguns casos aquestes aplicacions donen lloc a emissions controlades d'alguns isòtops al medi (p.ex. ^{131}I), no comporten exposicions importants per al públic^[2].

En altres casos, la radioactivitat es dona com a conseqüència d'un altre procés, com és el cas de les centrals nuclears, on es persegueix la producció d'energia per a la generació d'electricitat. L'energia nuclear es basa en el manteniment controlat de la reacció de fissió nuclear en cadena i dona lloc a un gran nombre de productes de fissió i activació, que són radioactius. Tot i que la major part d'aquests radionúclids es mantenen dins del reactor nuclear, alguns poden passar al circuit de refrigeració i ser finalment alliberats a l'entorn, de forma controlada, per via atmosfèrica o líquida.

D'acord amb l'Agència Internacional de l'Energia Atòmica (IAEA), actualment existeixen 437 reactors en funcionament, als quals cal afegir 240 reactors d'investigació i els 56 reactors que es troben en construcció.^[3] La conscienciació respecte l'escalfament global, la necessitat de garantir el subministrament energètic i els preus dels combustibles fòssils són factors que garanteixen la continuïtat de l'energia nuclear, tot i que els efectes de la crisi econòmica també estan frenant els projectes de desenvolupament. Aquest creixement a curt i llarg termini es desenvolupa principalment als països asiàtics, principalment a la Xina, que en els propers anys afegirà vint reactors als onze amb què compta actualment.

L'11 de març de 2011 va tenir lloc l'accident nuclear de la central de Fukushima I (Japó), com a conseqüència dels desperfectes causats per un terratrèmol i posterior tsunami. Aquest accident ha donat lloc a una sèrie de reaccions a nivell internacional en relació amb l'energia nuclear. Diversos països estan aprovant mesures de restricció a aquest tipus d'energia i és probable que l'impacte de l'accident alteri la tendència envers la reactivació del desenvolupament de l'energia nuclear que alguns països havien iniciat en els darrers anys.

L'accident de Fukushima es suma a una sèrie d'accidents nuclears que s'han produït al llarg de la història recent i que han donat lloc a l'alliberament de material radioactiu al medi ambient. Entre aquests, sens dubte el més greu va ser l'accident de Txernòbil (Ucraïna), l'any 1986. Aquest accident va donar lloc a la dispersió dels materials radioactius per bona part del continent europeu, principalment ^{131}I , ^{90}Sr , ^{134}Cs i ^{137}Cs . Els països més afectats van ser Bielorússia, Rússia i Ucraïna, on es calcula que es va dipositar més del 50% del radiocesi emès. Altres països com Suècia, Finlàndia, Àustria, Noruega, Romania i Alemanya també van rebre deposicions importants. A la resta de països europeus la deposició va ser molt inferior.^[4]

Els accidents relacionats amb els usos pacífics de les radiacions no es limiten tan sols a les centrals nuclears, sinó que es donen també en el sector industrial (50%), mèdic (10%) o militar (20%) però afecten a un nombre de víctimes molt més reduït que les catàstrofes nuclears.^[5]

Als usos civils de l'energia nuclear s'hi afegixen els usos militars, que també han contribuït notablement a incrementar els nivells d'exposició de la població. Les

bombes atòmiques llançades sobre Japó durant la II Guerra Mundial han estat els únics atacs que s'han realitzat amb aquest tipus d'armament. Tot i això, des de 1945 van ser diversos els països que van continuar el desenvolupament armamentístic a partir de la fissió de l'urani i el plutoni i que van realitzar proves nuclears, fins a un total de 2054, si bé algunes no es van realitzar amb finalitats militars. Els països anomenats nuclears són els que han dut a terme majoritàriament aquestes proves nuclears: els Estats Units (50%), la URSS/Federació Russa (35%), França (10%), el Regne Unit (2%) i la Xina (2%). Des de principis dels anys 90 aquests països van aturar aquestes proves i van signar l'any 1996 el Tractat per a la Completa Prohibició dels Assaigs Nuclears (CTBT), tot i que els Estats Units i la Xina no l'han ratificat. Des d'aquell moment, s'han produït sis proves nuclears més, realitzades pel Pakistan, l'Índia i la República Popular Democràtica de Corea. La darrera explosió nuclear fins el moment va tenir lloc el 25 de maig de 2009.

En les explosions nuclears, els productes que es generen són similars als que es produeixen en un reactor nuclear, principalment ^{14}C , ^{137}Cs , ^{95}Zr i ^{90}Sr . Les explosions nuclears realitzades a l'atmosfera van tenir lloc des de 1945 fins l'any 1980 i són les que van donar lloc als nivells col·lectius de dosi més importants per fonts artificials, doncs van produir un alliberament incontrolat de materials radioactius a l'atmosfera, que van dipositar-se novament a l'escorça terrestre al llarg dels anys posteriors en forma de pluja radioactiva (*fallout*). Les explosions subterrànies, que van passar a realitzar-se posteriorment, van tenir un impacte menor degut a l'absència de deposició radioactiva tot i que van donar lloc a la contaminació dels terrenys afectats i de les aigües subterrànies.

Més enllà dels assaigs nuclears, la producció dels materials i la fabricació d'armes també han donat lloc a emissions de radioactivitat des del sector militar. D'altra banda, el manteniment d'arsenals nuclears per part dels països manté la potencialitat de noves explosions. El 95% dels arsenals mundials es troba en mans dels Estats Units i Rússia, que l'any 2010 van signar el tractat *new START*^[6], en el qual es comprometen a reduir i destruir una part dels seus arsenals nuclears en un termini de 10 anys. Tot i aquestes actuacions, existeix el risc que els arsenals nuclears mundials segueixin augmentant com a conseqüència indirecta de l'increment pel que fa als usos pacífics.^[7]

2.1.2.3. Exposició a les fonts de radiació

La dispersió dels radionúclids en el medi fa que aquests es trobin presents en concentracions diferents en tots els compartiments del medi ambient. Els radionúclids presents en l'atmosfera com a gas, aerosols o partícules en suspensió son transportats pels vents, dispersats pels fenòmens atmosfèrics i finalment dipositats a la superfície, tant en l'aigua com en el sòl. Entre l'aigua i els sòls, on es troben també els radionúclids primordials, es produeixen bescanvis de radionúclids a partir de diversos processos físico-químics. La interacció dels éssers vius amb tots aquests compartiments fa que els radionúclids puguin ser incorporats també per les plantes i els animals.^[8]

L'exposició dels éssers humans a la radioactivitat té lloc a través de la irradiació externa i interna. Es parla de irradiació externa quan les fonts es troben fora del cos i és deguda bàsicament a la radiació gamma. La irradiació interna es dona quan els materials radioactius s'incorporen a l'organisme a través de la seva ingesta o inhalació. La irradiació interna comporta més risc que l'externa degut a la proximitat dels teixits amb la font radioactiva. A més, alguns radionúclids com el ^{226}Ra , el ^{210}Po o l' ^{90}Sr no s'excreten sinó que són incorporats a alguns teixits, incrementant-ne la dosi que produeixen.

El Comitè sobre els Efectes de l'Energia Atòmica de les Nacions Unides (UNSCEAR), creat l'any 1955, recopila i revisa la informació científica disponible sobre els nivells i els efectes de les radiacions, elabora informes periòdics que sintetitzen aquesta informació i és un òrgan de referència a nivell internacional. D'acord amb aquest organisme, que l'any 2008 va fer una revisió de les dades relatives a fonts d'exposició, la dosi deguda a les diferents fonts naturals i artificials són les que es mostren a la taula 2.1. Aquestes dades corresponen a resultats globals, però presenten variacions locals. Pel que fa a les fonts artificials, les dosis rebudes per diagnosi mèdica són la font més important, però les dosis varien segons el pacient, i hi ha individus la dosi dels quals és nul·la. Les exposicions ocupacionals també són variables, essent la dosi mitjana anual entre els treballadors exposats a radioactivitat de 0,7 mSv. En el cas de l'accident de Txernòbil, la seva importància i efecte a gran escala fa que se'l pugui considerar una font global, però evidentment les persones de la zona propera a la central van rebre dosis molt superiors a les que indica la taula 2.1.

Les dosis degudes a la radiació natural tampoc no són homogènies. L'efecte de la radiació còsmica, per exemple, varia amb la latitud i l'altitud. Algunes regions presenten concentracions molt elevades de radionúclids naturals en el sòl, el que fa que el fons radioactiu sigui deu vegades superior al valor mitjà. Les exposicions al radó també varien considerablement entre territoris, en funció no només de la composició del sòl, sinó també de la seva permeabilitat, dels materials de construcció i del hàbits de ventilació.

Taula 2.1. Dosis mitjanes anuals expressades en mSv, degudes a les fonts de radioactivitat.^[9]

Font	Dosi mitjana anual	Rang de dosis
<i>Fonts naturals</i>		
Inhalació (radó)	1,26	0,2-10
Externa terrestre	0,48	0,3-1
Ingestió	0,29	0,2-1
Radiació còsmica	0,39	0,3-1
Total natural	2,4	1-13
<i>Fonts artificials</i>		
Diagnosi mèdica (no s'inclouen tractaments)	0,6	S'arriba a varies desenes.
Proves nuclears a l'atmosfera	0,005	Dosis superiors al voltant dels punts on es van dur a terme les proves.
Exposició ocupacional	0,005	0-20
Accident de Txernòbil	0,002	
Indústria nuclear	0,0002	<0,02
Total artificial	0,6	Des de pràcticament nul·la fins a varies desenes.

Els valors de dosi deguts a fonts naturals són de 2,4 mSv/any, mentre que la dosi deguda a fonts artificials és tan sols de 0,6 mSv/any. Aquest fet és significatiu ja que, si no existeix una font de contaminació, la major part de la dosi rebuda per la població serà deguda a les fonts naturals.

2.2. PROTECCIÓ RADIOLÒGICA

D'acord amb el que s'ha exposat a l'apartat anterior, l'exposició dels éssers humans a substàncies radioactives de forma natural o com a conseqüència d'algunes

activitats tecnològiques, poden comportar riscos per a la salut. Existeixen alguns organismes internacionals que treballen per garantir la seguretat de les persones davant de les radiacions ionitzants a partir de l'eliminació dels efectes deterministes i la minimització del risc pel que fa als estocàstics.

Al treball que realitza l'UNSCEAR com a òrgan de referència s'afegeix el de la Comissió Internacional de Protecció Radiològica (ICRP), creada l'any 1928, i que és l'òrgan que elabora recomanacions en matèria de protecció radiològica.

Basant-se en les dades científiques proporcionades per l'UNSCEAR i les recomanacions de l'ICRP, la IAEA elabora normes internacionals de seguretat que tenen un caràcter regulador. Algunes, com les Normes Bàsiques Internacionals^[10], són d'aplicació general i d'altres estan dirigides a activitats i instal·lacions específiques.

La protecció de les persones pel que fa a les radiacions ionitzants a Europa es realitza en el marc del tractat de l'EURATOM, que és l'únic que manté la seva legalitat individual paral·lelament a la Unió Europea i del qual en formen part tots els països membres d'aquesta. Aquest tractat, signat l'any 1957, té l'objectiu de fomentar i garantir el desenvolupament de l'energia nuclear assegurant la protecció sanitària tant dels treballadors com de la població. L'any 1996 el Consell de la Unió Europea va publicar la Directiva 96/29/EURATOM^[11] on a partir de les recomanacions de la guia ICRP 60^[12] s'establien les normes bàsiques relatives a la protecció sanitària dels treballadors i de la població contra els riscos que resulten de les radiacions ionitzants. Amb l'objectiu de limitar les dosis derivades d'activitats que impliquin la manipulació de material radioactiu, aquesta directiva estableix els límits de dosi ocupacional i per a membres del públic que es mostren a la taula 2.2. Aquesta directiva va ser transposada a la legislació espanyola mitjançant el Reial Decret 783/2001^[13]. Aquests valors de dosi, si bé estan definits per a exposicions planificades, són també una referència en altres regulacions.

Taula 2.2. Límits de dosi recomanats en situacions d'exposició planificades.

	Ocupacional	Públic
Dosi efectiva	100 mSv en un període de 5 anys, sense que es pugui superar la dosi anual de 50 mSv.	1 mSv anual*

*Es poden autoritzar dosis anuals superiors, sempre que el valor mitjà en 5 anys no superi 1 mSv/anual.

2.2.1. Control radiològic de l'aigua de consum

Tal com s'ha descrit, la dispersió dels radionúclids naturals i artificials en el medi pot donar lloc a l'exposició dels éssers humans a la radioactivitat. Una de les vies per a l'exposició directa és a través de la ingesta d'aliments i l'aigua de consum.

Els organismes internacionals de protecció radiològica no han establert nivells guia pel que fa a l'exposició en aliments o aigua de consum. L'ICRP ha publicat dues guies que tracten les exposicions a radionúclids naturals, la Publicació 65^[14], referent a radó, i la Publicació 82^[15], sobre exposicions perllongades del públic, aplicable tant a fonts naturals, zones afectades per les activitats humanes o accidents així com el comerç de mercaderies que contenen elements radioactius.

Els nivells guia sobre radionúclids en aliments i aigua de consum han estat definits, a partir de la interpretació de les guies anteriors, en la Norma general 193 de la Comissió del Codex Alimentarius (CAC)^[16] i en les directrius sobre la qualitat de l'aigua de beguda publicades per l'Organització Mundial de la Salut (OMS).^[17] El primer d'aquests documents estableix els valors guia a partir del valor de dosi màxima d'1 mSv/any, mentre que el segon és més conservatiu i aplica un valor de 0,1 mSv/any, que suposa un 10% del nivell guia i també del nivell màxim autoritzat per a les exposicions planificades.

El document de l'OMS, a més, proposa un protocol per a l'avaluació del contingut radioactiu a partir dels índexs alfa total i beta total, pels quals dóna valors de control (Taula 2.3). Si els valors mesurats es troben per sota d'aquests valors, la dosi deguda al consum serà inferior a 0,1 mSv/any i es pot considerar que l'aigua no presenta risc per a la salut. En canvi, el fet que els valors superin els límits proposats, no implica que l'aigua suposi un risc per a la salut, però sí la necessitat de fer anàlisis de radionúclids específics i decidir sobre els possibles riscos del consum en base a uns valors de concentració de referència, els quals s'inclouen en el document per a més de 150 radionúclids, calculats a partir dels coeficients de dosi publicats pels organismes internacionals i considerant un consum diari d'aigua de 2 l.

Un segon aspecte radiològic que tracta el document de l'OMS és el radó. Aquest radionúclid, degut a que es troba en forma gasosa ha de ser analitzat independentment. El valor límit de concentració proposat és de 100 Bq/l.

Taula 2.3. Valors de control per a l'activitat alfa total i beta total en aigua de consum.^[17]

Paràmetre	Valor de control (Bq/l)
Alfa total (exclòs el radó)	0,5*
Beta total	0,1

*Aquest valor era de 0,1 Bq/l en la segona edició del document (1993).

En l'apartat relatiu als aspectes químics, les recomanacions inclouen un valor guia per a l'urani de 0,015 mg/l, ja que es tenen indicis de la seva toxicologia, principalment com a causant de nefritis.^[18] Tot i això, el valor proposat és provisional, ja que les dades de què es disposa i a la dificultat per aconseguir aquest valor en sistemes de subministrament petits. Aquest valor suposa una limitació del contingut d'urani més gran que les que es deriven dels paràmetres radiològics, ja que una concentració de 0,015 mg/l d'urani natural comporten una dosi aproximada de 0,01 mSv/any.

El protocol proposat per l'OMS és un primer intent per regular l'exposició de les persones a partir del consum d'aigua però és un document que presenta alguns inconvenients pràctics com el fet de no proposar quins radionúclids investigar en cas que els valors de control siguin superats. Tot i això, es tracta d'un document de referència en què molts governs a nivell internacional basen el control radioactiu de l'aigua de consum, encara que existeixen diferències en les legislacions aplicables en cada cas.

L'Agència de Protecció Ambiental dels Estats Units (USEPA) regula el contingut radioactiu en l'aigua de consum des de l'any 1974. En la seva llei final de l'any 2000^[19] modifica els paràmetres de 1974 a partir de diversos estudis, però no cita les directrius de l'OMS. Els paràmetres que regula aquesta llei es mostren a la taula 2.4. Com es pot observar, la legislació americana no tracta l'urani com un agent radioactiu sinó com un metall pesant que afecta la funcionalitat del ronyó, amb un risc superior al risc radiològic, i que per aquest motiu no forma part del paràmetre alfa total. El nivell màxim per a aquest paràmetre, que tampoc no inclou el radó, és igual al proposat per l'OMS. Així mateix, s'inclouen valors específics per a l'activitat conjunta del ²²⁶Ra i el ²²⁸Ra, emissors alfa i beta respectivament.

Pel que fa al control de l'activitat beta s'estableixen paràmetres per a la contribució de les partícules beta i els fotons conjuntament, sense incloure la

contribució del ^{40}K . En el cas de sistemes de subministrament designats com a vulnerables o contaminats, s'estableixen també nivells de control per al paràmetre beta total sense contribució del ^{40}K que varien entre 50 pCi/l (1,85 Bq/l) i 15 pCi/l (0,555 Bq/l), segons l'origen. La superació d'aquests nivells també implica la realització d'anàlisis específiques per identificar els radionúclids que contribueixen a l'activitat i calcular la dosi, sense especificar quins radionúclids s'han d'avaluar.

Taula 2.4. Nivells de concentració màxima acceptats per a l'aigua de consum d'Estats Units.^[19]

Paràmetre	Concentració màxima
^{226}Ra i ^{228}Ra combinats	5pCi/l (0,185 Bq/l)
Alfa total (exclòs el radó i l'urani)	15 pCi/l (0,555 Bq/l)
Partícules beta i fotons	4 mrem/any (0,04 mSv/any)
Urani	30 µg/l

Un altre exemple és el d'Austràlia. Les directrius sobre l'aigua de beguda d'aquest país^[20], si bé no són pròpiament una llei, són el document de referència de tots els estats australians, alguns dels quals l'han adoptat com a obligatori mentre que altres tan sols en recomanen el seu compliment. Aquestes directrius estableixen els paràmetres alfa total i beta total (excloent el ^{40}K) com a paràmetres de control, amb un nivell màxim de 0,5 Bq/l per a ambdós paràmetres. Si es superen aquests valors, primerament s'analitzen el ^{226}Ra i ^{228}Ra per saber si aquests radionúclids justifiquen els valors d'activitat alfa total i beta total observats. Si no és així, s'han d'investigar altres radionúclids, establir la dosi anual deguda a cadascun i sumar les dosis per a establir la dosi total anual. A partir d'aquest valor, les directrius estableixen quatre nivells d'actuació, els quals es mostren en la taula 2.5.

La legislació australiana també considera la toxicitat de l'urani com a metall i estableix un valor de concentració màxima de 0,02 mg/l.

Taula 2.5. Resposta operativa en funció del nivell de dosi

Dosi (mSv/any)	Resposta
< 0,5	Es pot consumir mantenint el control rutinari.
0,5-1	S'ha de consultar a l'autoritat i avaluar les possibilitats de reduir l'exposició.
>1-10	S'ha de consultar amb les autoritats sanitàries i estudiar la viabilitat d'actuacions per remeiar la situació a partir de l'avaluació cost-benefici.
>10	L'aigua no és adequada per al consum. Es requereixen actuacions per remeiar la situació.

En el marc europeu, l'establiment de valors de referència per al contingut radioactiu en aigües no el va dur a terme l'EURATOM, sinó la Comunitat Europea, a través de la Directiva 98/83/CE^[21] relativa a la qualitat de les aigües de consum humà. Els paràmetres que es regulen a través d'aquesta directiva són la concentració de ^3H i la dosi indicativa total (DIT). Pel primer estableix un valor màxim de 100 Bq/l, un valor molt inferior al valor de referència recomanat per l'OMS (10.000 Bq/l), i per a la DIT s'estableix un valor de 0,1 mSv/anual, un valor d'acord amb les recomanacions de l'OMS, tot i que especifica que la dosi no ha d'incloure la contribució del ^3H , el ^{40}K , el radó i els descendents dels radó. No s'inclouen valors paramètrics per a l'urani com a metall pesant.

Posteriorment, l'EURATOM va publicar unes recomanacions sobre el contingut de radó en aigua de beguda en el qual es recomana als estats membres establir un valor de referència i avaluar la necessitat de mesures correctores quan el contingut de radó superi els 100 Bq/l i es proposen també valors de referència pel ^{210}Pb (0,2 Bq/l) i el ^{210}Po (0,1 Bq/l).^[22] D'acord amb les recomanacions, si el contingut de radó supera els 1.000 Bq/l les actuacions per reduir aquest contingut estan justificades en base a criteris de protecció radiològica.

Les directives europees han de ser adoptades pels estats membres, però aquests poden escollir la forma i mitjans necessaris per a assolir els objectius. Això es tradueix en una interpretació diferent de la directiva per part dels diferents estats membres. No és objectiu d'aquest text fer una anàlisi detallada de la implantació que han fet els diferents països, sinó posar de manifest les diferències que poden donar-se pel que fa als criteris considerats a partir dels exemples d'Àustria i del Regne Unit. Tan sols es fa una descripció detallada de com s'ha transposat la directiva en el cas de la legislació espanyola.

A Àustria l'ordenança sobre la qualitat de l'aigua de beguda adopta exactament els criteris de la directiva europea sobre ^3H i DIT. L'establiment de com s'ha de calcular aquesta dosi es fa a través d'una norma nacional, on generalment tan sols el ^{226}Ra i el ^{228}Ra es tenen en compte. No hi ha regulació pel que fa a radó, ^{210}Po i ^{210}Pb .^[23]

En el cas de Regne Unit, en canvi, els reglaments dels diferents països^[24-26] inclouen els paràmetres de la directiva europea i s'explicita que l'avaluació de la DIT es

faci a partir dels índexs alfa total i beta total, però no es proposa un valor màxim per a cap d'aquests paràmetres.

La legislació espanyola transposa la directiva europea mitjançant dos reials decrets, amb requisits lleugerament diferents, que es presenten a la taula 2.6. L'existència de dos decrets comporta la classificació de les aigües de consum humà en dues categories:

- Aigües regides pel Reial Decret 1074/2002.^[27]

Aigües de beguda envasada, ja siguin aigües minerals naturals, de deu o preparades, així com les aigües de consum públic envasades que es distribueixen a domicili en cas de problemes amb la xarxa de distribució. S'exclouen les que presenten propietats medicamentoses.

- Aigües regides pel Reial Decret 140/2003.^[28]

Aigües amb o sense tractament, destinades a l'ús domèstic que siguin distribuïdes mitjançant xarxes públiques o privades, cisternes o dipòsits.

Aigües utilitzades en la indústria sanitària per a la fabricació, tractament, conservació o comercialització de productes o substàncies destinats al consum humà i les utilitzades en la neteja de superfícies, objectes i materials en contacte amb els aliments.

Aigües subministrades per al consum humà com a part d'una activitat comercial.

Taula 2.6. Paràmetres de radioactivitat i valors paramètrics que s'apliquen a les aigües de consum a Espanya.

	Paràmetre	Valors paramètrics
Reial Decret 1074/2002 ^[27]	Dosi indicativa total [*]	0,1 mSv/any
	Triti	100 Bq/l
Reial Decret 140/2003 ^[28]	Dosi indicativa total [*]	0,1 mSv/any
	Triti	100 Bq/l
	Alfa total	0,1 Bq/l
	Beta resta [#]	1 Bq/l

* Sense incloure la contribució de ³H, ⁴⁰K, radó i els productes de desintegració del radó.

El paràmetre beta resta és el paràmetre beta total sense la contribució del ³H i ⁴⁰K.

Els criteris per a les aigües envasades només inclouen els requisits de la directiva europea, però també s'especifica que els paràmetres no són aplicables a les aigües minerals naturals que, finalment, no han de satisfer cap requisit relatiu a radioactivitat. Tot i que no els apliquin els paràmetres establerts, per al reconeixement de la denominació d'aigua mineral natural s'han de realitzar anàlisis de radioactivitat en el punt de deu i dels nivells relatius d'isòtops dels components de l'aigua, oxigen (^{16}O - ^{18}O) i hidrogen (proti, deuteri i triti).

Pel que fa a les aigües de consum no envasades, a part dels paràmetres propis de la directiva europea, s'inclouen valors paramètrics per a la determinació alfa total i beta resta. Aquest valor, en el cas de l'alfa total, és inferior al que proposa actualment l'OMS^[17] i manté el valor que proposava l'edició anterior de les directrius sobre l'aigua de beguda. Aquest valor era, a més, el que es trobava en la legislació espanyola anteriorment (Reial decret 1138/1990).^[29]

L'any 2004, posteriorment a la publicació del reial decret, el Consell de Seguretat Nuclear (CSN), que és l'organisme competent en matèria de seguretat nuclear i protecció radiològica a Espanya, va presentar un protocol per al control de la radioactivitat. Aquest protocol estableix que si els valors de concentració d'activitat alfa total, beta resta i triti es troben per sota dels valors paramètrics, la DIT és inferior a 0,1 mSv/any i l'aigua no presenta problemes per a ser consumida.

Si es superen els valors paramètrics, s'ha de realitzar la determinació de radionúclids específics, d'acord amb l'Annex A del protocol (Taula 2.7). Els radionúclids del llistat a analitzar s'han d'escollir a partir de la informació disponible sobre fonts de radioactivitat que puguin contribuir al contingut radioactiu en cada cas.

Taula 2.7. Radionúclids inclosos en el protocol del CSN per al control de la radioactivitat quan es superen els valors paramètrics alfa total i beta resta.

Emissors alfa	Emissors beta
^{224}Ra , ^{226}Ra , ^{228}Ra , ^{230}Th , ^{232}Th , ^{234}U , ^{238}U , ^{222}Rn , ^{210}Po , $^{241}\text{Am}^*$, $^{239}\text{Pu}^*$, $^{240}\text{Pu}^*$	^{14}C , ^{210}Pb , $^{58}\text{Co}^*$, $^{60}\text{Co}^*$, $^{134}\text{Cs}^*$, $^{137}\text{Cs}^*$, $^3\text{H}^*$, $^{129}\text{I}^*$, $^{131}\text{I}^*$, $^{89}\text{Sr}^*$, $^{90}\text{Sr}^*$

*Radionúclids artificials

El càlcul de la DIT no es calcula directament, sinó a través de la relació entre la concentració observada pels radionúclids i una concentració de referència, segons la següent expressió:

$$\sum_{i=1}^n \frac{C_i(\text{obs})}{C_i(\text{ref})} \leq 1$$

on

$C_i(\text{obs})$ és la concentració observada del radionúclid

$C_i(\text{ref})$ és la concentració de referència pel radionúclid

n és el nombre de radionúclids detectats

Si s'acompleix que el valor del sumatori no supera el valor 1 es pot considerar que la DIT és inferior a 0,1 mSv/any i no serà necessari realitzar cap investigació addicional.

Si el sumatori supera el valor 1, s'ha de repetir el mostratge i realitzar replicats de les anàlisis (un mínim de 12 mostres mensuals) per tal de garantir que els valors són representatius i decidir les mesures específiques que correspongui en base als resultats.

Tot i que aquest protocol resulta una eina adequada per a l'aplicació dels requisits del real decret, el CSN assenyala que presenta alguns problemes pràctics^[30]:

- Absència d'informació sobre punts i freqüències de mostratge
- No obligatorietat de complir amb el protocol
- Absència de requeriments pel que fa a la metodologia a aplicar
- No es contemplen les incerteses d'assaig
- Manca de definició dels radionúclids a analitzar

Els valors dels paràmetres fisico-químics regulats pel RD 140/2003 són publicats periòdicament. Pel que fa als paràmetres radiològics, les anàlisis realitzades al llarg dels anys mostren que els valors es mantenen per sota dels valors paramètrics tant pel que fa a DIT, ^3H i beta resta. En canvi, pel paràmetre alfa total hi ha un percentatge

inferior a l'1% dels resultats que apareixen per sobre del valor paramètric de 0,1 Bq/l.^[31]

2.3. ÍNDEXS D'ACTIVITAT ALFA TOTAL I BETA TOTAL

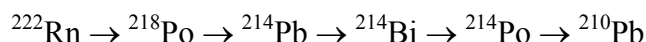
Tal com s'ha descrit a l'apartat anterior, l'avaluació de la radioactivitat en l'aigua de consum en molts casos es fa a partir de la determinació de paràmetres globals com són les activitats alfa total i beta total, també anomenats índexs d'activitat.

La determinació d'aquests paràmetres com a mètode de garbellat és adequada per motius econòmics, ja que els procediments per a la identificació dels diferents radionúclids emissors alfa i beta requereix realitzar separacions radioquímiques amb un cost econòmic elevat, el qual generalment no està justificat ja que les concentracions en la major part dels casos són molt baixes.

Donat que la definició dels índexs d'activitat presenta lleugeres diferències en la inclusió d'un o altre radionúclid, a continuació es defineixen aquests paràmetres en el sentit que s'han considerat en la realització d'aquesta tesi doctoral:

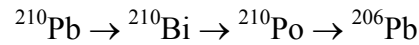
- L'**índex d'activitat alfa total**, d'acord amb el Reial decret 140/2003^[28], engloba tots els emissors alfa presents en la mostra, a excepció del radó (²²²Rn) i els productes de desintegració d'aquest.

El radó és un descendent de la sèrie de l'²³⁸U amb un període de semidesintegració de 3,8 dies i que dona lloc a una sèrie de descendents tant de vida curta com de vida llarga. Els descendents de vida curta són els que es produeixen des de la desintegració del radó fins a la formació del ²¹⁰Pb:



Aquests radionúclids tenen períodes de semidesintegració inferiors a 30 min, la qual cosa fa que el procés de decaïment del radó controli l'activitat deguda a ells. Aquesta part de la sèrie inclou els emissors alfa ²¹⁸Po i ²¹⁴Po. El ²¹⁴Po decau a ²¹⁰Pb, que té un període de

semidesintegració de 22,3 anys i dona lloc als últims radionúclids de la sèrie fins arribar al ^{206}Pb , que és estable:



Aquesta subsèrie inclou l'emissor alfa ^{210}Po . Quan s'ha d'eliminar la contribució dels descendents del radó, sembla necessari eliminar tots els descendents de la sèrie. A nivell pràctic en canvi, eliminar els descendents de vida curta es pot fer mitjançant l'escalfament de la mostra durant un temps suficient, ja que el procés fa que el radó s'alliberi de l'aigua i que els descendents, en un interval de temps molt curt, decaiguin. L'eliminació dels descendents de vida llarga, en canvi, no és senzilla i requeriria mètodes més complexos. Per això els mètodes de determinació d'activitat alfa total eliminen tan sols la contribució del radó i els seus descendents de vida curta. Aquest ha estat el criteri aplicat en el treball realitzat en aquesta tesi.

- **L'índex d'activitat beta total** engloba tots els emissors beta presents en l'aigua, llevat dels que presenten energies d'emissió màxima com el ^3H . ($E_{\beta\text{màx}}=18,6 \text{ keV}$, 100%). Aquest criteri es basa en la baixa radiotoxicitat que suposen aquests emissors degut a la seva baixa energia. El fet d'eliminar els radionúclids d'aquesta regió energètica implica eliminar la contribució que tenen altres emissors de baixa energia que poden trobar-se a l'aigua, com per exemple el ^{210}Pb ($E_{\beta\text{màx}}=16,5 \text{ keV}$, 80 %).
- **L'índex d'activitat beta resta** s'obté restant al contingut beta total la contribució del ^{40}K . Aquesta contribució s'elimina perquè el ^{40}K es controla homeostàticament en l'organisme i, per tant, la seva concentració no varia amb la seva ingesta. La determinació de la concentració de ^{40}K es pot fer directament mitjançant tècniques radiomètriques com l'espectrometria gamma d'alta resolució o fent una determinació del contingut de potassi mitjançant tècniques òptiques d'emissió atòmica i aplicar l'abundància isotòpica del ^{40}K per calcular-ne l'activitat.

2.3.1. Metodologies d'anàlisi

Les metodologies habituals per a la determinació de l'activitat alfa total són l'evaporació a sequedat o la coprecipitació, seguides de la mesura utilitzant detectors d'escintil·lació sòlida amb discs de ZnS o detectors proporcionals de flux de gas. En el cas del paràmetre beta total també s'aplica l'evaporació a sequedat i la mesura es duu a terme mitjançant detectors proporcionals de flux de gas.

A la bibliografia es poden trobar normes i guies de diversos organismes per a l'anàlisi d'aquests paràmetres.^[32-40] Els mètodes d'evaporació són els únics que es troben publicats com a mètodes oficials d'anàlisi a la legislació espanyola.^[41] El fonament del mètode d'evaporació és la concentració de la mostra fins a sequedat en una planxeta d'acer inoxidable que pot ser mesurada en un comptador d'escintil·lació sòlida de ZnS(Ag) o un comptador proporcional.

Degut a la seva naturalesa, les partícules alfa tenen un poder de penetració inferior al de les partícules beta, el que a la pràctica implica que es requereixin quantitats de precipitat menors en un cas que en l'altre per tal d'evitar l'autoabsorció en el cas de les partícules alfa. Així, mentre per a la determinació beta total es poden obtenir espessors fins un màxim de 25 mg/cm², per a la determinació alfa total s'ha de treballar amb espessors que no superin els 5 mg/cm².^[38-41] Això comporta que els volums de mostra a analitzar en un i altre cas siguin diferents, la qual cosa té un efecte directe sobre la sensibilitat del mètode. Per això, tot i que els procediments per a la determinació d'ambdós paràmetres són molt similars, normalment es fan dues anàlisis independents amb espessors màssics diferents, partint de dues alíquotes de mostra que s'estableixen a partir de la mesura de la conductivitat de la mostra.

Pel que fa a la determinació d'índexs d'activitat alfa total mitjançant el mètode de coprecipitació, s'afegeixen a la mostra portadors de bari i ferro i es precipiten el BaSO₄ i Fe(OH)₃ addicionant medi bàsic a la mostra. Els isòtops de radi s'intercanvien amb el bari, mentre que altres elements com els actínids o el poloni s'adsorbeixen a les partícules de Fe(OH)₃. El precipitat és filtra, s'asseca i posteriorment pot ser mesurat utilitzant les mateixes tècniques de mesura que en el cas de la preparació per evaporació (comptadors proporcionals o d'escintil·lació sòlida). Donat que aquest mètode és més selectiu, es recomana el seu ús per a l'anàlisi de mostres d'aigua amb més contingut en

sals (subterrànies i marines), mentre que el mètode d'evaporació és adequat en el cas d'aigües superficials i de les destinades al consum.^[39]

El fet de mesurar l'activitat sobre una massa final de sòlid dipositat fa que, tant si s'aplica l'evaporació com la coprecipitació s'hagi de dur a terme un calibratge per a establir la corba d'autoabsorció del detector, ja que part de la radiació és absorbida pel propi dipòsit sòlid. Aquestes corbes relacionen la quantitat final de residu amb l'eficiència de detecció. La majoria dels procediments proposen realitzar el calibratge utilitzant patrons d'²⁴¹Am com a emissor alfa i ⁹⁰Sr/⁹⁰Y com a emissor beta, tot i que existeixen altres emissors com el ²³⁰Th o el ¹³⁷Cs que també són habituals i diversos autors han estudiat l'efecte que té sobre els resultats l'energia dels emissors utilitzats en el calibratge.^[42-44]

Aquests mètodes presenten l'inconvenient de la baixa eficiència de detecció dels comptadors proporcionals i dels detectors d'escintil·lació sòlida (<50%), la qual cosa fa necessari realitzar mesures molt llargues (45-2000 min). La quantitat de mostra necessària també es variable segons el procediment escollit i el contingut total en sals de la mostra, trobant-se exemples a la bibliografia que van des de 5 ml fins a 3 litres.^[45-51] Un altre aspecte en el qual els mètodes presenten variabilitat és en el temps d'espera entre la preparació de la planxeta i la mesura per a assegurar que els descendents del radó hagin decaïgut completament, trobant-se que aquest varia entre 1 o 2 h fins a 5 dies. Els diferents mètodes presenten valors d'activitat mínima detectable (AMD) adequats als requeriments legals i que es situen en el rang 0,002-0,024 Bq/l per a l'activitat alfa total i 0,006-0,1 Bq/l per a l'activitat beta total.

Tot i que aquests són els mètodes més comuns degut a la seva senzillesa, existeixen mètodes que apliquen altres tècniques de mesura per a la determinació dels índexs d'activitat. Recentment D.M. Bonotto i col·laboradors^[52] van establir un nou mètode basat en el tractament per evaporació i la mesura combinant les tècniques d'espectrometria alfa i gamma. De forma més generalitzada, ha estat la detecció per escintil·lació líquida la tècnica utilitzada per molts investigadors per a establir mètodes alternatius als clàssics que s'han descrit. En el proper apartat es descriu amb detall el fonament d'aquesta tècnica així com els avantatges que presenta per a la determinació d'índexs d'activitat alfa total i beta total, doncs es tracta de la tècnica amb la qual s'ha treballat en aquesta tesi doctoral.

Fins el moment s'ha descrit l'aplicació dels índexs d'activitat alfa total i beta total per a l'avaluació de la qualitat radiològica de les aigües, que és la matriu on més freqüentment es realitzen aquestes determinacions. Tot i això, el caràcter global que tenen aquests paràmetres i el fet que es puguin determinar de forma més ràpida i econòmica que les determinacions de radionúclids específics fa que també siguin aplicats per a l'avaluació del contingut de diversos materials, principalment en el sector mediambiental. A Espanya, per exemple, els índexs d'activitat alfa total i beta total es mesuren habitualment en matrius tan diverses com l'aire, sòls o biota dins els programes de vigilància radiològica ambiental d'algunes instal·lacions.^[53]

Pel que fa a les metodologies aplicades, habitualment s'apliquen tractaments senzills i les tècniques de mesura clàssiques. El Departament d'Energia dels Estats Units (DOE), en el seu procediment RP 710^[54] estableix un procediment per a la determinació d'índexs d'activitat alfa i beta total utilitzant comptadors proporcionals de flux de gas en mostres tan diverses com aigua, filtres, fangs, aigües residuals i mostres orgàniques. El tractament de mostra consisteix en realitzar extraccions amb HNO₃ o oxidació de la matèria orgànica amb HNO₃ o H₂O₂ i posteriorment dessecació sobre planxetes.

Per a la mesura dels índexs en aire a partir de filtres de captació atmosfèrica es duu a terme la mesura directament. Altres estudis que avaluen la qualitat de l'aire a partir dels índexs d'activitat alfa total i beta total apliquen aquesta metodologia.^[55-57]

Pel que fa a les determinacions en sòls, es poden trobar diverses metodologies a part de la proposada pel DOE. W.C. Burnett i col·laboradors apliquen un mètode on la mostra és polvoritzada, barrejada amb un agent lligant i posteriorment pressionada per formar un disc compacte. La mesura es realitza amb comptadors proporcionals.^[58] El mètode que proposa la norma ISO 18589-6^[59] és similar al de W.C. Burnett. Martín Sánchez i col·laboradors apliquen aquest mateix mètode però proposen l'utilització de simulacions de Monte Carlo per a definir les corbes d'eficiència.^[60]

La determinació dels índexs d'activitat en sòls també es pot realitzar per escintil·lació líquida, tal com succeeix amb aigua. W.C. Burnett i col·laboradors van optimitzar un mètode per a la determinació d'aquests paràmetres en sòls a partir de la digestió total en blocs calefactors amb HNO₃ i HF i la substitució final del medi nítric

amb H_3PO_4 i utilitzant nitrometà per a elaborar les corbes d'esmoreïment.^[61, 62] P.E. Warwick i I.W. Coudace també van estudiar la viabilitat de mesurar aquests índexs per escintil·lació líquida directament sobre extractes àcids, obtenint resultats adequats per a la caracterització de residus de baixa activitat.^[63]

2.4. LA TÈCNICA D'ESCINTIL·LACIÓ LÍQUIDA

Des dels primers temps els fenòmens de luminiscència a què donen lloc algunes radiacions ionitzants van ser utilitzats per a la seva mesura.^[64, 65] Els primers dispositius escintil·ladors utilitzaven sòlids inorgànics com el $\text{Ba}[\text{Pt}(\text{CN})_4]$ o el $\text{ZnS}(\text{Ag})$. Aquests mètodes van ser abandonats amb el desenvolupament dels comptadors de ionització gasosa Geiger-Müller l'any 1928.

Durant els anys 40, gràcies al desenvolupament del tub fotomultiplicador i al descobriment de noves substàncies, la detecció per escintil·lació va tornar a guanyar interès. La tesi de L. Herforth l'any 1948 descrivia la capacitat d'alguns compostos orgànics com l'antracè o l'estilbè de donar lloc a escintil·lació de forma eficient.^[66] Uns anys després, H. Kallmann, director dels treballs de Herforth, va publicar els primers treballs sobre escintil·ladors orgànics en solució.^[67]

La tècnica d'escintil·lació líquida es va desenvolupar ràpidament com una alternativa eficaç per a la mesura de partícules alfa i emissors beta de baix energia (^3H i ^{14}C) i ja des de finals dels anys 50 la tècnica va ser àmpliament utilitzada per a la mesura de radioactivitat en àrees de coneixement com la indústria o la medicina.^[68]

Durant els anys 50 i 60, la necessitat de control radioactiu que va suposar la pluja radioactiva originada per les proves nuclears o l'interès per la radiació cosmogènica van fer necessari assolir límits de detecció molt més baixos. Les millores introduïdes en el disseny dels comptadors per a la reducció del fons, així com el desenvolupament de nous còctels i vials de mesura van permetre aconseguir-ho. Avui dia la tècnica d'escintil·lació s'aplica de forma rutinària en mesures de baixa activitat d'àmbits tan diversos com la datació per ^{14}C , l'estudi de la pluja radioactiva, el control ambiental al voltant d'instal·lacions nuclears o l'estudi dels nivells naturals de radioactivitat.^[69, 70]

2.4.1. Fonament de la tècnica

La tècnica d'escintil·lació líquida es basa en formar una mescla homogènia dins d'un vial a partir d'una solució que conté els radionúclids a mesurar i d'una mescla orgànica anomenada còctel escintil·lador, el qual transforma l'energia de les desintegracions radioactives en impulsos de llum. El fet que els radionúclids i les molècules del còctel estiguin molt properes dins de la solució i que l'emissió tingui lloc en totes les direccions (geometria 4π) fa que la tècnica tingui eficiències superiors a altres tècniques, com les citades anteriorment per a la mesura alfa total i beta total.

Un cop s'han generat els fotons, el comptador d'escintil·lació, mitjançant un sistema de tubs fotomultiplicadors, transforma la llum en impulsos elèctrics que poden ser amplificats i modificats per a donar lloc finalment a l'espectre de la mostra.

La mescla orgànica del còctel escintil·lador la formen un solvent i un o més soluts. Tant el solvent com els soluts són compostos orgànics amb sistemes aromàtics i grups funcionals que fan que tinguin electrons π deslocalitzats, la qual cosa dóna lloc a un sistema d'orbitals moleculars en el qual els estats electrònics excitats són energèticament accessibles. En alguns casos, la formulació dels còctels també inclou tensioactius o emulsionants que permeten la mescla homogènia del còctel amb solucions aquoses.

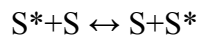
La mesura per escintil·lació comporta una sèrie de transformacions energètiques a través dels components de la mescla escintil·ladora mostra-còctel i del comptador d'escintil·lació, podent-se subdividir el procés en diferents etapes:

- Interacció radiació-solvent. Quan té lloc un procés radioactiu en el sí de la mescla escintil·ladora, les partícules ionitzants interaccionen amb els components del còctel, principalment amb el solvent, donat que es troba en una concentració molt superior als soluts. L'absorció d'energia de la partícula radioactiva per part de les molècules de solvent (S) produeix la seva excitació electrònica. Així, les partícules ionitzants recorren la mescla escintil·ladora excitant molècules de solvent fins que perden tota la seva energia. Les molècules de solvent excitesades transfereixen la seva energia a altres molècules de solvent, desplaçant així les partícules excitesades a través de la solució. Birks-Conte^[71] i Voltz^[72, 73] proposen

models diferents per explicar aquests processos monoenergètics. El model de Birks es basa en la formació d'excímers d'acord amb el següent procés:



Voltz, per la seva part, proposa un model basat en l'intercanvi electrònic:



- Interacció solvent-solut primari. El desplaçament de les partícules excitades mitjançant les interaccions solvent-solvent permet que finalment les molècules excitades entrin en contacte amb les molècules de solut primari, el qual presenta una alta solubilitat en el solvent (3-10 g/l). El solut primari pot acceptar fàcilment l'energia de les molècules de solvent excitades, principalment mitjançant interaccions dipol-dipol, tot i que també poden tenir lloc transferències radiatives o col·lisions moleculars.^[74] Quan les partícules de solut es relaxen ho fan emetent un fotó de llum en la regió de l'ultraviolat-visible (375-430 nm).^[75]
- Interacció solut primari-solut secundari. Els fotons emesos pel solut primari no presenten una longitud d'ona òptima per als sistemes de detecció utilitzats. Per això els còctels incorporen un solut secundari en menor concentració que el primari (0,01-1 g/l)^[76], el qual absorbeix els fotons del solut primari i mitjançant un nou procés d'excitació-relaxació emet un segon fotó de longitud d'ona superior, més adequada per a la seva posterior detecció amb tubs fotomultiplicadors. Finalment, a través dels mecanismes descrits, la desintegració radioactiva inicial dona lloc a un feix de fotons, la intensitat del qual estarà relacionada amb el tipus de desintegració i amb l'energia de la partícula.

Per tal que aquest mecanisme pugui tenir lloc cal que la banda d'emissió del solut primari es solapi amb la banda d'absorció del solut secundari. A la figura 2.1. es mostren els espectres d'absorció i emissió

per a dos soluts molt habituals: 2,5-difeniloxazol (PPO) i 2,2'-parafenilbis-5-feniloxazol (POPOP).

- Interacció llum-detector. La radiació emesa per la solució escintil·ladora s'emet en totes direccions i una part d'aquesta és detectada pel sistema de detecció, un tub fotomultiplicador. En aquest tub primerament un fotocàtode transforma el senyal lluminós en un feix d'electrons que posteriorment s'amplifica a través d'una sèrie de dínodes. Finalment, el feix d'electrons impacta amb l'ànode del tub fotomultiplicador i produeix un impuls elèctric que té una amplada proporcional a la intensitat del feix de llum inicial. El nombre d'impulsos produïts, en canvi, està relacionat amb la concentració dels radionúclids en la solució mesurada.

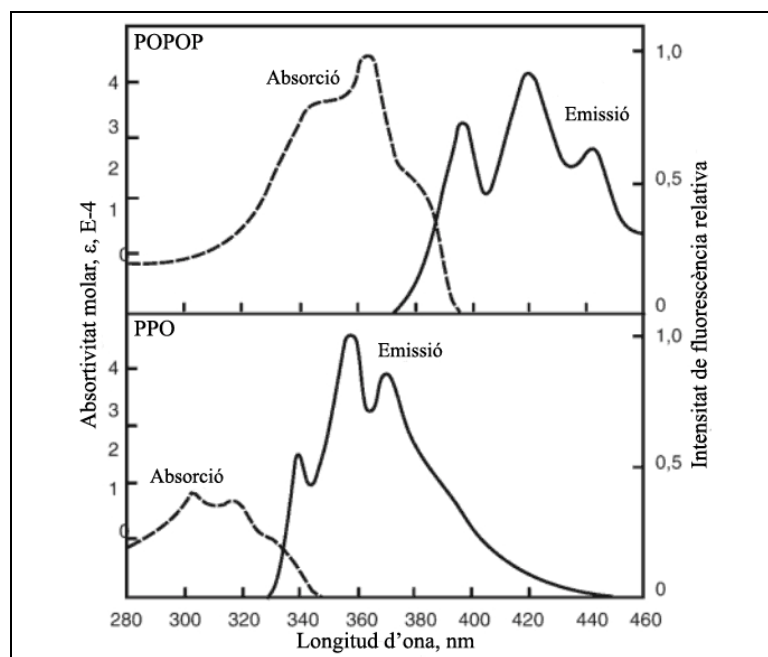


Figura 2.1. Espectres d'absorció i emissió de dos soluts habitualment utilitzats en la formulació de còctels escintil·ladors. El PPO és un solut primari i el POPOP és un solut secundari. El solapament entre les bandes d'emissió del primer i les bandes d'absorció del segon fan possible el procés.^[77]

El senyal elèctric obtingut pot ser amplificat i enviat a un convertidor analògic-digital (ADC). Aquest dispositiu converteix els impulsos d'acord amb la seva amplitud i a continuació són classificats en un analitzador multicanal (AMC), on a cada canal s'associa una amplitud. La representació gràfica del nombre d'impulsos de cada canal versus els canals dona lloc a l'espectre de la mostra.

2.4.1.1. El procés d'escintil·lació de les partícules alfa i beta

Les diferències en els mecanismes de producció de llum per part dels escintil·ladors orgànics a partir de partícules alfa i beta es coneixen des que es van realitzar els primers treballs amb aquesta tècnica.^[78] Aquestes diferències són la base de la discriminació dels impulsos en què es basa la determinació simultània d'índexs d'activitat alfa total i beta total.

A l'apartat 2.1.1 s'ha descrit com són les partícules alfa i beta, posant de manifest les seves diferències pel que fa a massa i poder de penetració. Els emissors alfa tenen un rang d'emissió de 2-8 MeV, mentre que els emissors beta més habituals no superen els 3 MeV.^[66] En canvi, en els espectres obtinguts per escintil·lació líquida, les partícules alfa amb energies superiors als 4 MeV poden aparèixer en la mateixa regió que les partícules beta amb energia màxima inferior a 2 MeV. Com a exemple, a la figura 2.2 es mostren els espectres de l'²⁴¹Am i l'⁹⁰Sr/⁹⁰Y.

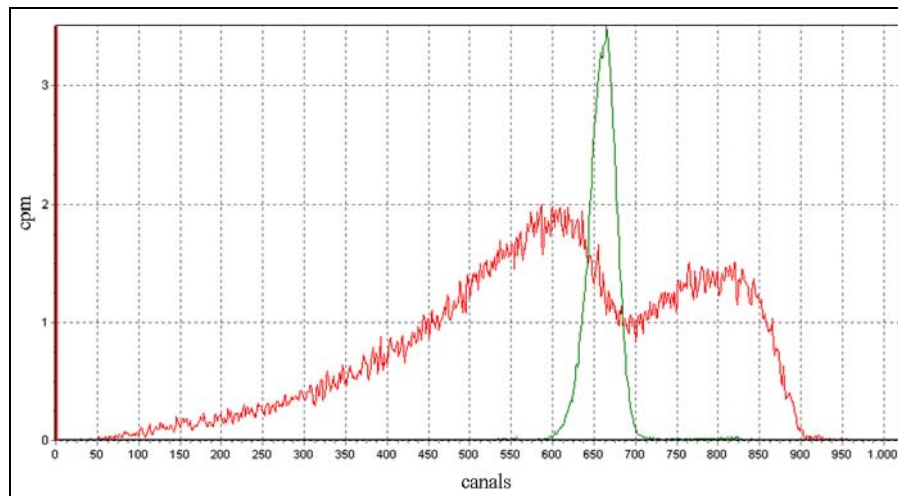


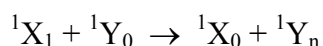
Figura 2.2. Espectres obtinguts per escintil·lació líquida en mesurar l'emissor alfa ²⁴¹Am ($E_{\alpha}=5,48$ MeV), en color verd, i els emissors beta ⁹⁰Sr ($E_{\beta\text{m}\acute{a}\text{x}}=0,55$ MeV) i ⁹⁰Y ($E_{\beta\text{m}\acute{a}\text{x}}=2,28$ MeV), en color vermell.

Les partícules alfa tenen un poder de ionització molt gran tot i que les trajectòries siguin curtes degut a la seva càrrega positiva i massa molt superior. En canvi, les partícules beta, més petites, tenen un poder de ionització menor. Quan té lloc una gran concentració de molècules ionitzades, els processos d'escintil·lació perden eficàcia perquè d'una banda les molècules tenen menys probabilitats de transferir la seva energia i de l'altra augmenta la possibilitat de que la relaxació tingui lloc per la interacció entre espècies excitades. Com a conseqüència d'això, les partícules alfa generen aproximadament 1 fotó/keV, mentre que les partícules beta en produeixen 10

fotons/keV.^[75] Però a part de la intensitat del senyal que produeixen un i altre tipus de partícules, existeixen altres diferències que requereixen l'estudi del procés d'escintil·lació a nivell electrònic.

Tal com s'ha descrit, les insaturacions de les molècules orgàniques que constitueixen els còctels escintil·ladors tenen electrons π deslocalitzats que donen lloc a sistemes d'orbitals moleculars en què els estats excitats es troben energèticament accessibles. L'ordenació dels electrons ocupant els orbitals de menor energia o en d'altres més energètics dóna lloc als diferents estats energètics en què es pot trobar una molècula. Aquestes estats energètics s'anomenen singlet (1X) si els electrons d'un estat energètic es troben aparellats (spin 0) i triplet (3X) quan els electrons es troben desaparellats (spin 1). Cada estat energètic es troba subdividit en diferents sub-estats energètics anomenats bandes vibracionals ($^1X_{00}$, $^1X_{01}$, $^1X_{02}, \dots$). La configuració electrònica de mínima energia correspon a un estat singlet que s'anomena estat fonamental ($^1X_{00}$) i que és l'estat de la majoria de les molècules a temperatura ambient. La diferència d'energia entre els estats energètics és, en el cas dels escintil·ladors orgànics, de 3-4 eV, mentre que les diferències entre les bandes vibracionals són de 0,15 eV.^[66] Un esquema de la disposició energètica d'aquests nivells es mostra en la figura 2.3. En un còctel escintil·lador amb tres components (solvent i dos soluts) cadascun presenta un sistema similar al mostrat.

Quan les molècules de solvent són excitées per la interacció amb les partícules ionitzants, es produeixen transicions des de l'estat fonamental ($^1X_{00}$) a diferents bandes vibracionals dels estats excitats singlet (1X_1 , $^1X_2, \dots$). Els estats singlet més energètics decauen ràpidament a l'estat excitat $^1X_{10}$. És des d'aquest estat des d'on tenen lloc els intercanvis energètics solvent-solvent i també la interacció amb el solut primari, que es trobarà inicialment en l'estat fonamental ($^1Y_{00}$). El mecanisme que té lloc és:



Els estats excitats del solut són menys energètics que els del solvent, de manera que tindrà lloc la transferència a diversos nivells vibracionals del solut, que decauran a l'estat excitat ($^1Y_{10}$), tal com succeïa en el cas del solvent. La relaxació des de l'estat $^1Y_{10}$ a l'estat fonamental $^1Y_{00}$ té lloc ràpidament (1-80 ns) amb una elevada probabilitat de fluorescència, donant lloc a l'escintil·lació. El solut secundari absorbirà el fotó emès

pel solut primari i, mitjançant un procés del mateix tipus, donarà lloc a l'emissió d'un segon fotó d'energia inferior.

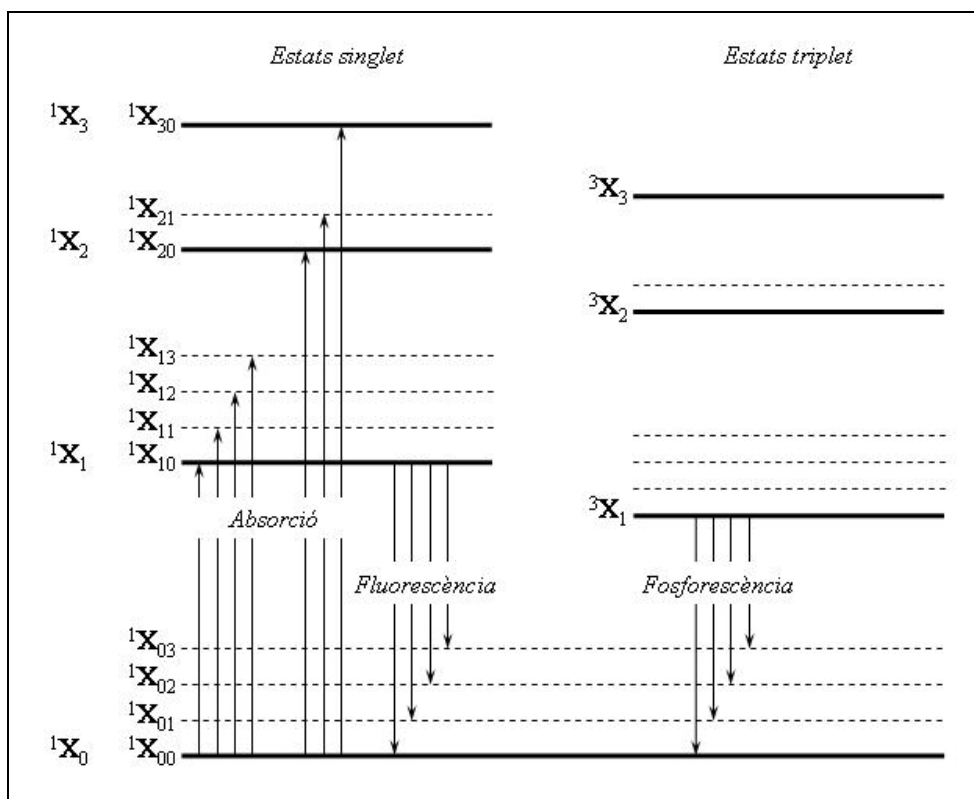
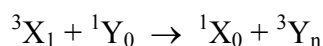


Figura 2.3. Distribució energètica dels estats energètics i de les transicions d'excitació i relaxació que tenen lloc.

Les regles de selecció quàntiques no afavoreixen les transicions singlet-triplet. Tot i això, hi ha altres mecanismes que poden produir la població dels estats triplet (3X_1 , $^3X_2, \dots$). Els estats triplet més energètics decauen ràpidament a l'estat excitat $^3X_{10}$, tal com succeeix amb els estats excitats singlet. La interacció dels estats triplet amb els estats singlet del solut té lloc de forma similar a com s'ha descrit en el cas dels singlets:



La relaxació des d'aquests estats al nivell fonamental produint-se fosforescència no és probable i no juga un paper significatiu en l'escintil·lació. En canvi, els triplets poden desactivar-se mitjançant processos d'aniquilació electrònica:



Posteriorment, l'estat 1Y_1 es relaxa i torna a l'estat fonamental emetent un fotó, tal com s'ha descrit anteriorment. Perquè el procés tingui lloc han d'entrar en contacte

dos triplets i això fa que l'emissió de llum sigui més lenta que l'emissió a partir d'estats singlet (>300 ns).^[76]

L'emissió a partir de la formació dels estats singlet té lloc de forma ràpida i l'emissió a partir de la formació d'estats triplet té lloc de forma més lenta. Quan arriben al tub fotomultiplicador aquests dos mecanismes donen lloc a un únic impuls elèctric constituït per dues components, una de ràpida i una altra de retardada. La contribució d'una i altra component a la totalitat de l'impuls és característica del tipus de partícula, doncs les partícules alfa donen lloc a una component retardada més gran que les partícules beta. La raó d'aquesta diferència es troba, novament, en el diferent poder de ionització que tenen aquestes partícules.

Tal com s'ha explicat, la transició electrònica d'estats singlet a triplet no és un procés que pugui tenir lloc. Tot i això, la probabilitat de poblar els estats triplet augmenta en presència d'espècies ionitzades en la mescla escintil·ladora, ja que la recombinació iònica afavoreix la població dels estats triplet per sobre dels singlets. Degut a l'elevat poder de ionització de les partícules alfa, aquestes generen més ions en el sí de la solució escintil·ladora. Aquest fet dóna lloc a un increment del nombre d'estats triplet i, en conseqüència, els impulsos produïts a partir de desintegracions alfa presenten una component retardada que és superior a la dels produïts a partir de desintegracions beta.

2.4.2. Fenòmens que interfereixen en la mesura per escintil·lació

D'acord amb el que s'ha descrit a l'apartat anterior, el procés de detecció per escintil·lació líquida implica una sèrie de transferències energètiques que permeten transformar l'energia de les partícules radioactives emeses en un senyal elèctric. Existeixen fenòmens com la interacció dels materials del comptador amb la radiació còsmica que poden contribuir a incrementar el senyal sense que tingui lloc procés radioactiu, incrementant el senyal de fons.

A la mostra a mesurar hi poden haver altres substàncies a part dels radionúclids, les quals poden interferir amb els mecanismes d'escintil·lació descrits, bé a partir de mecanismes de relaxació alternatius sense emissió de fotons o bé absorbint els fotons que es produeixen. L'efecte d'aquesta interferència és la disminució del rendiment del procés, donant lloc al fenomen de l'esmoreïment.

2.4.2.1. El fons del detector

El senyal de fons en un comptador d'escintil·lació té el seu origen en els elements que integren el sistema de detecció (mostra, còctel escintil·lador, vial de mesura, cambra de detecció i tub fotomultiplicador), a partir de diferents contribucions:^[74]

- La presència d'elements radioactius naturals en els materials dels diferents elements (p.ex. la presència de ^{40}K en el cas de vials de vidre o en la finestra del tub fotomultiplicador o en alguns dels components del còctel).
- La interacció dels raigs còsmics amb els elements que integren el sistema de detecció produeix radiació Txerenkov, electrons secundaris i radiació gamma. En el cas del còctel escintil·lador, la interacció amb aquesta radiació pot donar lloc a escintil·lacions no degudes a la mostra.
- El soroll electrònic degut al corrent elèctric que alimenta el sistema o a la interacció amb d'altres equips que pugin trobar-se al laboratori.
- L'electricitat estàtica, que es dona principalment amb l'ús de vials de polietilè.
- Els fenòmens de quimioluminescència a partir de la reacció entre els components del còctel escintil·lador i la mostra.

Actualment és possible una disminució molt important dels nivells de fons en la mesura. Això s'assoleix, d'una banda gràcies als equips de mesura, que estan fabricats amb materials adequats, inclouen blindatges físics (passius), realitzats principalment amb plom, i sistemes d'anàlisi dels impulsos elèctrics per a la discriminació del fons (blindatge actiu). Pel que fa als vials i els còctels escintil·ladors, existeix una oferta comercial de productes que minimitzen la contribució al fons i que permeten treballar en les condicions més adequades per a cada aplicació.

2.4.2.2. Processos d'esmoreïment

Tal com s'ha indicat, a la mostra a mesurar hi poden haver altres substàncies a part dels radionúclids, les quals poden interferir amb els mecanismes d'escintil·lació

descrits. El resultat d'aquesta interferència és la disminució del nombre de fotons que arriben al tub fotomultiplicador i del senyal electrònic produït, fenomen que rep el nom d'escintil·lació (quenching).

Els fenòmens d'escintil·lació tenen lloc bé a partir de mecanismes de relaxació alternatius sense emissió de fotons o bé per l'absorció dels fotons que es produeixen. L'efecte d'aquesta interferència és la disminució del rendiment del procés. Existeixen diversos tipus d'escintil·lació, depenent del mecanisme pel qual té lloc:

- L'escintil·lació química té lloc quan les espècies químiques presents en la mescla (impureses o altres components de la mostra) absorbeixen l'energia de les partícules ionitzants evitant que s'iniciï el procés d'escintil·lació o interaccionen amb el solvent o el solut excitats i en produeixen la relaxació mitjançant mecanismes no radiatius. En qualsevol cas, el resultat és que el procés d'escintil·lació no té lloc.
- L'escintil·lació per color té lloc quan els fotons produïts en el procés d'escintil·lació són absorbits abans d'arribar al fotocàtode del tub fotomultiplicador degut a la presència de substàncies que absorbeixen a les longituds d'ona d'emissió dels soluts.
- L'escintil·lació per ionització es produeix per la formació d'un elevat nombre d'espècies ionitzades al llarg de la trajectòria de la partícula ionitzant. A mesura que s'incrementa el nombre de ions, s'afavoreix que la relaxació tingui lloc per interaccions entre ells i disminueix la probabilitat de produir-se escintil·lació. Tal com s'ha descrit al punt 2.4.1.1, aquest és el fenomen que fa que el rendiment lluminós de les partícules alfa sigui molt menor que el de les partícules beta.

Existeixen altres mecanismes d'escintil·lació produïts per fenòmens com l'adsorció o la formació de col·loïdes en el sí de la mescla escintil·ladora, que suposen una separació entre les molècules de solvent i la partícula ionitzant, la qual perd part de la seva energia abans d'entrar en contacte amb el solut.^[79]

La presència d'agents que donen lloc a l'escintil·lació afecta la detecció per escintil·lació líquida de diferents maneres. Un primer efecte és el desplaçament dels

espectres cap a regions de menor energia, ja que té lloc una disminució en el nombre de fotons produïts per la partícula ionitzant, els quals arriben al tub fotomultiplicador i produeixen impulsos de menor amplitud que, un cop transformats a l'ADC, són classificats per l'AMC en canals inferiors, com si fossin deguts a una partícula de menor energia.

El segon efecte que provoca l'esmoreïment és la reducció de l'eficiència de detecció. La disminució en el nombre de fotons generats en cada desintegració pot fer que alguns dels feixos de fotons que arriben al tub fotomultiplicador no siguin suficientment intensos i no siguin detectats. Aquest efecte depèn molt del tipus de partícula i de l'energia. És molt significatiu per a partícules beta d'energia baixa com el ^3H i el seu efecte disminueix a mesura que l'energia s'incrementa. En el cas de les partícules alfa, l'efecte de l'esmoreïment sobre l'eficiència no és significatiu. En canvi, per als emissors gamma l'efecte és similar als emissors beta.^[80]

Un altre efecte de l'esmoreïment sobre la mesura per escintil·lació líquida és la discriminació entre impulsos alfa i beta. Aquesta discriminació, tal com s'ha descrit, es basa en la diferent contribució de les components ràpida i retardada a l'impuls, les quals es relacionen amb la formació de singlets o de triplets en el procés. Els mecanismes d'esmoreïment que poden donar-se redueixen la durada dels impulsos, però poden afectar de manera diferent a la formació de les components ràpida i retardada, la qual cosa té un efecte directe sobre la capacitat per a discriminar els impulsos.^[81-83]

L'efecte sobre la discriminació alfa/beta no s'hauria de produir quan té lloc l'esmoreïment per color, ja que és un mecanisme que actua sobre els fotons, un cop ja ha tingut lloc la relaxació dels triplets i dels singlets. Per tant, tot i que pugui absorbir-se part de la radiació, la durada dels impulsos no es veu afectada.^[84]

L'esmoreïment que presenta una mostra es pot controlar i minimitzar mitjançant un correcte tractament de la mostra que separi els radionúclids de les altres substàncies que puguin interferir. Tot i això, no es tracta d'un fenomen que es pugui eliminar completament. Donat l'efecte que l'esmoreïment té sobre l'eficiència de detecció, és necessari establir mètodes per a la seva mesura i correcció. Aquesta correcció es realitza habitualment mitjançant corbes de calibratge que relacionen l'eficiència amb un paràmetre que es relaciona amb el grau d'esmoreïment. Posteriorment es mesura el

valor del paràmetre d'escorçament de la mostra i a partir de la corba de calibratge es calcula l'eficiència de detecció a aplicar.

Els paràmetres d'escorçament que hom pot aplicar són molt diversos.^[75] Es pot realitzar a partir de l'addició de patró a la mostra o a partir de la mesura de característiques de l'espectre de la mostra (relació de canals, centre de gravetat, punt final, etc.). També existeixen paràmetres basats en la mesura d'una font gamma externa que es troba incorporada al comptador i que en acostar-se al vial de mesura produeix un espectre a partir dels electrons Compton, el qual és la base per a calcular el grau d'escorçament. Aquest sistema és molt habitual avui dia i dona lloc a diversos paràmetres d'escorçament (tSIE, H#, SQP[E], etc.).

2.4.3. El comptador Wallac 1220 QUANTULUS

En aquest apartat es presenta l'instrument que s'ha utilitzat per a la mesura de la radioactivitat al llarg d'aquesta tesi doctoral. Es tracta del comptador d'escintil·lació líquida 1220 QUANTULUS, fabricat per l'empresa Wallac (Turku, Finlàndia). Es tracta d'un equip optimitzat per a la mesura de nivells d'activitat molt baixos, objectiu que s'assoleix amb la minimització del fons de l'instrument i l'assegurament de l'estabilitat de resposta de l'equip durant temps llargs, doncs les mesures ambientals normalment són de durada llarga.

L'equip incorpora altres prestacions com un sistema portamostres constituït per tres safates, cadascuna amb capacitat per a 20 vials de 20 ml. Per a realitzar la mesura de vials de menor capacitat s'ha d'utilitzar un adaptador.

L'equip es controla mitjançant un ordinador. El programari per a gestionar les mesures de l'instrument s'anomena *WinQ*. Aquest programa permet definir els protocols de mesura (temps, configuració dels fotomultiplicadors, repeticions, cicles, finestres,...) i establir els vials que s'han de mesurar amb cadascun. Això permet que les mostres es puguin mesurar en l'ordre que es decideixi sense necessitat de respectar l'ordre en que han estat col·locades en les safates.

Bàsicament, el funcionament del comptador consisteix en situar la mostra entre dos tubs fotomultiplicadors i analitzar el senyal que mesuren els tubs fotomultiplicadors. Donat que el vial de mostra es troba equidistant dels fotomultiplicadors,

aquests impulsos arribaran en coincidència, mentre que els senyals de fons produïts a les parets del vial a les superfícies dels tubs arribaran als dos detectors amb temps més diferenciats. Els tubs fotomultiplicadors estan connectats a una unitat de coincidència, un sistema que aplica un temps de resolució per establir quins impulsos arriben en coincidència i quins no i d'aquesta forma es redueix el fons degut al soroll electrònic.

El comptador incorpora altres sistemes de reducció de fons que es descriuran més endavant. Per tal de poder adequar bé aquests sistemes de reducció a les necessitats de l'anàlisi, l'equip incorpora dos multicanals duals que permeten la mesura simultània de 4 espectres de la mateixa mostra, amb una resolució de 1024 canals cadascun. L'amplificació dels impulsos és lineal, però la conversió digital és logarítmica, la qual cosa proporciona una millor resolució dels espectres que facilita operacions com l'establiment de finestres de comptatge.

2.4.3.1. Reducció del fons

Tal com s'ha descrit a 2.4.2.1, les fonts que contribueixen al fons del detector són diverses. El funcionament aplicant el criteri de la mesura en coincidència és habitual per a la mesura en escintil·lació líquida, però el comptador 1220 QUANTULUS està dissenyat per a aconseguir una reducció superior del senyal del fons. Alguns dels elements que permeten minimitzar aquestes components són:^[85]

- Un ionitzador per a neutralitzar l'electricitat estàtica de la superfície dels vials mentre aquest s'eleva cap a la cambra de detecció juntament amb un disseny que minimitza la fricció de les safates amb els vials durant els desplaçaments dins del detector.
- Tant el preamplificador com l'amplificador d'impulsos estan dissenyats per a aconseguir la màxima relació senyal/soroll.
- Una unitat refrigerant tipus Peltier lliure de soroll.
- Una unitat supressora de soroll de radiofreqüència produït per altres equips que es trobin en l'entorn del comptador.

Però a més d'aquests elements, l'equip disposa de sistemes específics de reducció de fons. Aquests sistemes són un sistema de blindatge passiu i un sistema actiu

que envolten el sistema de mesura, i també una sèrie d'opcions que pot escollir l'usuari per tal d'aconseguir una reducció superior i que és útil en algunes aplicacions.

Els sistemes de blindatge passiu i actiu es mostren a la figura 2.4. El blindatge passiu està constituït per un bloc asimètric de plom de 630 kg per a l'atenuació de la radiació còsmica i la radiació produïda per la interacció dels raigs còsmics amb el blindatge. Així mateix, les parets de coure absorbeixen part dels raigs X que produeix la radiació còsmica en entrar en contacte amb el plom.

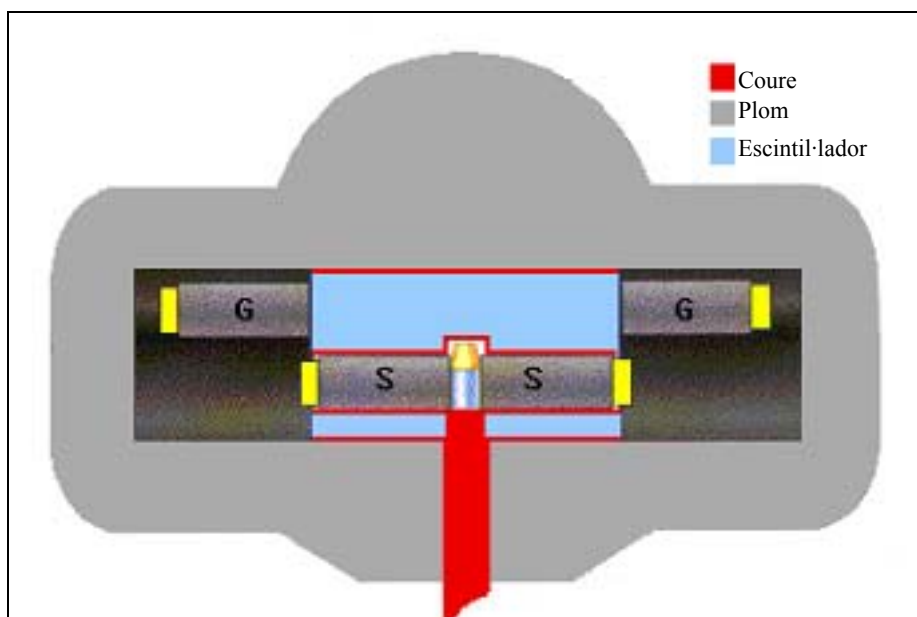


Figura 2.4. Esquema dels sistemes de blindatge passiu i actiu del detector 1220 QUANTULUS, on es mostren els tubs fotomultiplicadors de la mostra (S) i del guarda (G).

El blindatge actiu, també anomenat guarda, es troba instal·lat dins del blindatge passiu i consisteix en una cavitat cilíndrica que conté un escintil·lador mineral amb dos tubs fotomultiplicadors als costats i el sistema de mesura de mostres, constituït per la cambra de mesura i els tubs fotomultiplicadors principals. Tot el sistema de mesura està cobert per l'escintil·lador del guarda per tal d'inhibir la radiació Txerenkov produïda per la radiació còsmica.

Quan la radiació còsmica travessa el blindatge passiu i arriba al blindatge actiu produeix excitacions en el vial de mesura i l'escintil·lador del guarda. Les escintil·lacions dels guarda són detectades pels fotomultiplicadors corresponents, la qual cosa activa una discriminació del senyal detectat als fotomultiplicadors principals. Si el senyal del guarda coincideix amb el del principal, pot inhibir-se la conversió de l'impuls

a l'ADC o enregistrar-lo de forma independent al senyal de la mostra en funció de com s'hagi programat el MCA.

A part dels blindatges actiu i passiu, l'equip disposa d'altres dispositius que permeten reduir el fons mesurat i que van ser àmpliament estudiats per L. Pujol.^[86] Un d'aquests dispositius és el comparador de l'amplitud dels impulsos (*Pulse Amplitude Comparator*, PCA) que compara l'amplitud dels impulsos detectats simultàniament en ambdós fotomultiplicadors i permet eliminar els que presentin diferències per sobre d'un valor definit per l'usuari. Aquest dispositiu electrònic permet disminuir el senyal de fons produït per la interferència òptica entre els tubs fotomultiplicadors (*crosstalk*).

Un segon mecanisme per a la reducció del fons és la configuració de biaix (o *bias*). El biaix és un mecanisme que analitza l'amplitud dels impulsos de cadascun dels fotomultiplicadors abans de la seva suma i, segons el mode triat, n'elimina una part, la qual s'associa a contribucions del fons. El mode *low bias* es recomana per a la mesura d'emissors beta de baixa energia, especialment el ^3H . El mode *high bias* ajuda a la reducció del fons quan es mesuren emissors d'energies més elevades, com el ^{14}C , tot i que suposa una lleugera pèrdua de senyal.

2.4.3.2. Mesura de l'esmoreïment

La mesura de l'esmoreïment de les mostres es realitza mitjançant el paràmetre espectral d'esmoreïment d'un patró extern (*Spectral Quench Parameter of the External Standard*, SQP[E]). Aquest paràmetre es basa en la mesura de l'espectre Compton d'una font externa de radiació gamma. En primer lloc es realitza una mesura sense presència de la font externa i posteriorment es desplaça la font fins a col·locar-la sota el vial per realitzar la segona mesura. La diferència entre ambdues mesures proporciona l'espectre de la font externa. El paràmetre SQP[E] correspon al número del canal per sota del qual es registra el 99,5% del senyal produït per la font externa.^[66]

En el cas de l'equip 1220 QUANTULUS, el patró és una font d' ^{152}Eu que es troba guardada en un blindatge i que es desplaça a través d'un tub d'acer inoxidable a la posició de mesura quan és necessari.

2.4.3.3. Discriminació dels impulsos alfa i beta

Tal com s'ha descrit en la secció 2.4.1.1 la discriminació dels impulsos alfa i beta és possible perquè les components ràpida i retardada dels impulsos que produeixen són diferents. A la figura 2.5 es mostra la diferència en la forma de l'impuls electrònic produït pel ^{36}Cl (beta) i l' ^{241}Am (alfa).^[74]

En el cas de l'equip 1220 QUANTULUS, la discriminació alfa/beta es realitza a partir d'un dispositiu d'anàlisi de la forma dels impulsos (*Pulse Shape Analyzer, PSA*). Aquest dispositiu consisteix en un circuit que determina l'àrea de l'impuls a 50 ns i l'àrea total. La relació entre les dues àrees és el valor de PSA. La discriminació dels impulsos entre alfa i beta es realitza a partir d'un valor llindar per al valor de PSA (1-256) que defineix l'usuari. Els impulsos amb valors de PSA per sota del valor llindar es classifiquen com a beta, mentre que els que presenten valors de PSA per sobre del valor llindar es classifiquen com a alfa.

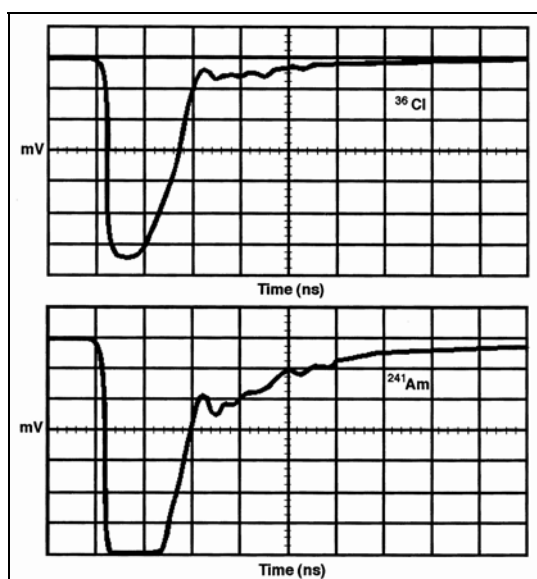


Figura 2.5. Impulsos produïts pel ^{36}Cl i l' ^{241}Am . S'observa que la component retardada en el cas de l' ^{241}Am dona lloc a una cua més important en el pic.

Aquest dispositiu es pot utilitzar per a diverses funcions com reduir el fons en la mesura d'emissors beta o realitzar la mesura d'emissors alfa en presència de radionúclids emissors beta.^[87, 88] Per a la realització d'aquesta tesi, s'ha aplicat la discriminació alfa/beta a la determinació simultània d'índexs d'activitat alfa total i beta total.

2.4.4. Determinació d'índexs d'activitat alfa total i beta total

Els mètodes clàssics que s'han descrit en el subapartat 2.3.1 són els més utilitzats per a la mesura dels índexs d'activitat alfa total i beta total en aigües de consum i també com a part d'estudis mediambientals.^[49, 89-93] Avui dia existeixen, però, diversos autors que utilitzen la tècnica de l'escintil·lació líquida en aquestes determinacions.

Els avantatges principals que ofereix la tècnica són les elevades eficiències de detecció tant per a partícules alfa com beta, així com la possibilitat de dur a terme les dues mesures de forma simultània en base a la diferent contribució de les components ràpida i retardada. Tot i això, l'ús de l'escintil·lació líquida com a alternativa per a la mesura del contingut alfa total i beta total en aigua és relativament recent, doncs els primers treballs es van publicar durant els anys 90. Hi ha tres factors que van permetre aquesta situació:

- En primer lloc, el desenvolupament d'instruments que incorporen sistemes per a l'anàlisi dels impulsos als blindatges físics i que permetien la mesura de mostres amb nivells d'activitat molt baixos.^[74]
- En segon lloc, tot i que la discriminació d'impulsos és un mecanisme conegut des dels anys 70^[94, 95], no va ser fins aquest moment que els equips comercials van començar a incorporar dispositius de discriminació de la forma dels impulsos (*pulse shape discrimination electronics*, PSD). Aquests dispositius reben diferents noms segons com es realitza l'anàlisi dels impulsos: *pulse shape analysis* (PSA), *pulse decay analysis* (PDA), etc.
- Per últim, durant aquests anys es van desenvolupar els còctels escintil·ladors basats en dissolvents com el di-isopropilnaftalè (DIN), anomenats també d'alta capacitat, perquè permetien incrementar la relació aigua:còctel en el vial de mesura. En aquest sentit, cal destacar el treball de J.M. Pates i col·laboradors per al desenvolupament de còctels d'alta capacitat que permetessin alhora una òptima discriminació dels impulsos alfa i beta.^[96-98]

La mesura simultània dels índexs d'activitat alfa total i beta total per escintil·lació líquida requereix establir el valor òptim del PSD per poder separar correctament els impulsos procedents d'emissors alfa i beta. L'optimització del PSD es realitza a partir del càlcul d'interferències. La interferència alfa (τ_α) es defineix com el percentatge dels impulsos alfa que es classifiquen com a beta quan es mesura un emissor alfa pur. De la mateixa manera, la interferència beta (τ_β) es defineix com el percentatge del senyal beta que és classificat com a alfa quan es mesura un emissor beta pur. Matemàticament s'expressen com:

$$\tau_\alpha = \frac{\beta}{\alpha + \beta} \qquad \tau_\beta = \frac{\alpha}{\alpha + \beta}$$

on,

α és el número de comptes registrats en el multicanal alfa

β és el número de comptes registrats en el multicanal beta

La interferència total (τ_t) és la suma d'interferències alfa i beta:

$$\tau_t = \tau_\alpha + \tau_\beta$$

L'optimització consisteix en calcular el valor d'interferència total a diferents valors del PSD per a establir la funció que els relaciona i trobar el valor en què s'assoleix la mínima interferència total. La relació entre la interferència i el PSD està condicionada per dos factors: d'una banda, l'esmoreïment que presenten les mostres, que està relacionat amb la matriu i el tractament aplicat, i de l'altra l'energia dels radionúclids emprats com a patrons en el calibratge.

La matriu té un efecte significatiu en la discriminació dels impulsos. En el cas de l'aigua, tant el contingut en sals o altres compostos així com les substàncies que s'hi addicionen durant el tractament de la mostra poden afectar l'esmoreïment final, que com ja s'ha dit és qualsevol interferència que produeixi una reducció del senyal mesurat. Aquest aspecte ha sigut tractat de diferents maneres pels autors.

J.A Sánchez Cabeza i L. Pujol van utilitzar CCl_4 com a agent esmoreïdor per a estudiar la variació del PSD òptim amb la variació de l'esmoreïment treballant amb diferents combinacions de vials i còctels.^[99] Aquest mateix agent va ser utilitzat per T.

DeVol.^[100] En un treball posterior, L. Pujol va ampliar aquests resultats amb l'estudi sobre una sèrie de vials i còctels apareguts al mercat i va arribar a la conclusió que el valor de PSD òptim depèn únicament del nivell d'esmoreïment mesurat.^[81] L. Rodríguez Barquero i A. Grau Carles, en canvi, van realitzar els estudis d'esmoreïment amb CH₃NO₂ ja que aquest agent no produeix una disminució tan important de la discriminació alfa/beta com el CCl₄.^[101] i M. Palomo i col·laboradors utilitzen HNO₃ com a agent esmoreïdor en els seus estudis.^[102] Altres autors han estudiat l'efecte específic de l'esmoreïment per color sobre la discriminació dels impulsos.^[103, 104] En tots els casos s'observa una degradació de la discriminació en incrementar-se la concentració de l'agent esmoreïdor.

J.M. Pates i col·laboradors van fer un estudi detallat dels efectes sobre la discriminació alfa/beta amb diversos agents esmoreïdors (CH₃NO₂, CCl₄, HCl, acetona i oxigen). Els seus resultats demostren que, si bé tots els agents afecten la discriminació dels impulsos, els mecanismes pels quals es produeix l'esmoreïment, així com la resposta observada són independents de cadascun.^[82] D'acord amb aquestes observacions, existeixen també treballs que fixen unes condicions de treball que garanteixen un esmoreïment constant i no apliquen correccions.^[105]

El segon aspecte que influeix en l'optimització del PSD són les energies dels radionúclids emissors utilitzats per al calibratge, ja que aquesta energia es relaciona amb els mecanismes de producció de llum en el sí de la mescla escintil·ladora i, per tant, la interferència observada a un determinat valor del PSD no serà igual per a tots els radionúclids. A la pràctica això implica cometre un error en aplicar les condicions d'un patró a la mesura d'altres emissors. Per tal de minimitzar aquests errors, cal fer una selecció adequada dels radionúclids emprats com a patrons.

L'efecte de l'energia dels emissors beta en l'establiment del PSD òptim va ser estudiat per J.M. Pates treballant amb ⁹⁰Sr/⁹⁰Y, ³²P, ³⁶Cl, ⁹⁹Tc i ¹⁴C. Els seus resultats mostren una dependència clara entre l'energia i el valor òptim de PSD, que s'incrementa a mesura que ho fa l'energia de l'emissor.^[82] En aquest mateix treball els autors afirmen que l'efecte en la interferència degut a la variació d'energia alfa té un efecte molt menor, donat que la regió del detector on es detecten aquests emissors és molt més reduïda que la dels beta. D. Yang va arribar a la mateixa conclusió estudiant la interferència per a la mesura d'²⁴¹Am i ²³³U. En canvi, uns anys més tard L. Salonen va

concloure que l'energia dels emissors alfa també afecta a la interferència treballant amb emissors alfa que cobrien un rang energètic més ampli. Al contrari del què succeïa en el cas anterior, en el cas dels emissors alfa l'efecte disminueix en incrementar-se l'energia alfa.^[106]

Els emissors més habituals per al calibratge de discriminadors alfa/beta total són l'²⁴¹Am i l'⁹⁰Sr/⁹⁰Y. La norma ISO 11704^[107] sobre determinació d'índexs d'activitat alfa total i beta total en aigua per escintil·lació líquida ha estat publicada recentment i recomana com a emissor beta també l'ús d'⁹⁰Sr/⁹⁰Y o ⁴⁰K. En canvi, recomana l'²³⁶U per a la mesura de radioactivitat natural, acceptant l'²⁴¹Am i ²³⁹Pu quan es sospita la presència de radioactivitat artificial. Juntament amb aquests, a la bibliografia se'n poden trobar molts altres. Entre els emissors alfa es troben radionúclids com el ²³⁰Th, ²²⁶Ra, urani natural o ²¹⁰Pb i com a emissors beta ¹³⁷Cs, ⁴⁰K, ³²P o ³⁶Cl.^[81, 108-111]

Establir conclusions generals en base a aquests treballs resulta difícil ja que sovint són diferents. Tot i això, es pot afirmar que tant els radionúclids de calibratge com l'ús d'agents esmorteïdors s'ha de fer tenint en compte les característiques de les mostres que posteriorment s'analitzaran.

A més de les condicions de mesura establertes en el calibratge, un altre aspecte important de l'anàlisi és el tractament de la mostra. Donat que el radó i els seus descendents de vida curta estan exclosos del paràmetre alfa total, el tractament de la mostra ha de permetre la seva eliminació. Els mètodes més habituals consisteixen en una concentració de la mostra prèviament acidificada i la seva mescla posterior amb el còctel escintil·lador per a la mesura. L'etapa d'evaporació permet l'eliminació del radó i l'assoliment de límits de detecció més baixos. Aquest és el procediment que proposa la ISO 11704, amb la possibilitat de no concentrar i només escalfar durant 30 min quan el contingut en sals és elevat.^[107] Sobre aquest esquema existeixen diferents modificacions com la concentració a sequedat de la mostra per redissoldre novament el residu sòlid en una solució àcida o el canvi final del medi. Es poden trobar també mètodes alternatius de tractament de mostra que es basen en la liofilització o la concentració dels anàlits mitjançant resines d'extracció cromatogràfica. A la taula 2.8 es presenta un resum de les diferents metodologies que es poden trobar a la bibliografia per a dur a terme aquestes determinacions realitzant la mesura per escintil·lació líquida.

Taula 2.8. Resum dels mètodes utilitzats per a la determinació d'índexs d'activitat alfa total i beta total en aigua amb la tècnica d'escintil·lació líquida.

Ref.	Vol. inicial	Tractament de mostra	Vial	Còctel	Prop.*	Temps mesura	AMD
[99]	100 ml	Concentració a 10 ml.	PE	OptiPhase HiSafe 3	8:12	360 min	α : 0,012 Bq/l β : 0,14 Bq/l
[105]	1 l	Acidificació a pH=2,5 amb HNO ₃ i concentració a 100 ml.	PE	OptiPhase HiSafe 3	8:12	1000 min	α : 0,008 Bq/l β : 0,025 Bq/l
[108]	38 ml	Liofilització de la mostra i dissolució del residu en 1 ml d'HCl 0,5M. La mesura es realitza un mes després.	PE teflonat	OptiPhase HiSafe 2	1:21	3 h	α : 0,02 Bq/l β : 0,2 Bq/l
[112]	1 l	Concentració a 8 ml.	PE	-	8:12	360 min	-
[113]	100 ml (x2)	Acidificació i concentració en el vial de mesura (80°C). Redissolució amb H ₃ PO ₄ a 50°C.	PE	Ultima Gold AB	2:12	250 min	α : 0,05 Bq/l β : 0,08 Bq/l
[114]	100 ml	Acidificació a pH=2 amb HCl i addició de resina específica. Agitació 30 min, retirada de resina i assecatge. Mescla de la resina seca amb el còctel en el vial de mesura.	PE	Ultima Gold AB OptiPhase HiSafe 3	- :19	< 4 h	α : 0,04 Bq/l β : n.a.
[115]	150 ml	Congelació (-22°C), liofilització i dissolució del residu amb HCl.	-	Aqualight	-	1440 min	α : 0,013 Bq/l β : 0,127 Bq/l
[116]	100 ml	Acidificació amb HNO ₃ i concentració a 3-5 ml. Transferència al vial, escalfament a sequedat i addició d'HNO ₃ 0,1 mol/l escalfant amb el vial tancat.	vidre	Ultima Gold AB	5:15	100 min	α : 0,052 Bq/l β : n.a.
[117]	1 l	Acidificació amb HCl i evaporació a sequedat. Redissolució amb 4 ml d'aigua destil·lada.	vidre	Rotiszint eco plus	4:15	10.000 s	α : 0,03 Bq/l β : 0,09 Bq/l

*Proporció mostra/còctel en el vial de mesura (ml:ml)

2.5. ASSEGURAMENT DE LA QUALITAT DELS RESULTATS ANALÍTICS

Els resultats analítics són la base de moltes decisions en qüestions tan diverses com els nivells de contaminació de l'aigua i l'aire, les proves forenses, la qualitat d'un material industrial o la puresa d'un producte farmacèutic. És per això que els països desenvolupats inverteixen fins a un 6% del seu PIB en realització d'anàlisis i els aspectes relacionats.^[118] En el cas de les determinacions radioactives, els resultats dels laboratoris analítics són la base per a prendre decisions en àrees com la vigilància ambiental, activitats industrials o mèdiques, recerca, comerç, etc.

Tal com es desprèn dels apartats anteriors, la determinació dels índexs d'activitat alfa total i beta total pot dur-se a terme a partir de diverses tècniques i mètodes. Els laboratoris que realitzen aquestes determinacions poden escollir com realitzen la determinació d'acord amb les seves possibilitats (recursos materials, recursos humans, instal·lacions, etc.) sempre i quan el procediment aplicat pugui satisfer les necessitats particulars del client, que en el cas de les aigües de consum implicaria verificar si el paràmetre es troba per sobre o per sota dels valors paramètrics que apliquen en el territori en qüestió. Aquesta situació en què es pot determinar un paràmetre a partir de diversos procediments és comuna a la major part de determinacions analítiques. L'elecció d'un o altre es farà, en cada cas, en funció de les necessitats del client.

Però per tal que els resultats analítics permetin prendre decisions adequades, a part de que l'anàlisi realitzat s'adeqüi al problema a resoldre, els resultats han de ser fiables, la qual cosa implica:

- Que el resultat de la mostra analitzada sigui representatiu de la totalitat del material.
- Que els resultats tinguin traçabilitat i, per tant, que es puguin relacionar amb referències establertes (patrons internacionals) a través d'una cadena ininterrompuda de comparacions.
- Que la incertesa del resultat, que és la propietat que caracteritza la dispersió dels valors que raonablement es poden atribuir al paràmetre mesurat, sigui adequada a les necessitats de l'assaig.

La representativitat s'aconsegueix realitzant un mostratge correcte, assegurant que els resultats de la mostra puguin ser extrapolats a la totalitat del material. La traçabilitat s'assoleix utilitzant patrons adequats per al calibratge dels equips de mesura i possibilita aspectes tan importants com l'acceptació de resultats a nivell internacional. Per últim, la incertesa dels resultats s'ha de minimitzar controlant tots els factors que influeixen sobre aquest i, un cop avaluada, ser informada al client juntament amb el resultat de l'assaig.

A part dels aspectes tècnics directament relacionats amb l'assaig, l'assegurament de la qualitat té lloc mitjançant una sèrie d'activitats planificades que proporcionen la confiança adequada que una entitat satisfarà els requeriments de qualitat necessaris. Aquestes activitats d'assegurament de la qualitat garanteixen l'assoliment dels nivells apropiats en temes com la gestió i la formació del personal, l'adequació de les condicions ambientals del laboratori, la seguretat, l'emmagatzematge, conservació i identificació de les mostres, la conservació dels registres, el manteniment i calibratge dels instruments, i la utilització de mètodes documentats adequadament i tècnicament validats.

L'existència d'unes condicions favorables no assegura completament que els resultats generats tinguin la qualitat desitjada. Per això és necessari dur a terme un control de la qualitat, que consisteix en una sèrie d'activitats planificades per a la verificació de la fiabilitat dels resultats. Hi ha dos tipus d'activitats de control de la qualitat:

- El control de qualitat intern és el conjunt d'activitats realitzades pel personal del laboratori i que proporcionen evidències de que el seu funcionament és satisfactori i que els resultats poden ser acceptats.
- El control de la qualitat extern proporciona evidències que els resultats del laboratori, a més de complir amb els seus requisits de qualitat, són comparables amb altres laboratoris. Aquest tipus de control té lloc mitjançant la participació del laboratori en exercicis interlaboratori.

Les activitats d'assegurament i control de la qualitat formen part de la gestió de la qualitat, que és un conjunt més ampli d'activitats coordinades i relacionades amb la

qualitat que duu a terme el laboratori. Aquestes activitats s'organitzen a partir d'un Sistema de Gestió de la Qualitat (SGQ).

2.5.1. Sistemes de Gestió de la Qualitat

Com ja s'ha dit, el SGQ és l'element d'una organització que permet dur a terme la gestió de la qualitat. Per fer-ho, un SGQ ha de comprendre quatre elements:

- L'estructura organitzativa i les responsabilitats, definint llocs de treball amb responsabilitats associades dins un organigrama jerarquitzat.
- Els processos mitjançant els quals es duu a terme l'activitat de l'organització.
- Els procediments, dissenyats per tal de dur a terme els processos d'una manera adequada i reproducible.
- La planificació dels recursos materials i humans necessaris per a la implantació i manteniment del SGQ.

Per tal que un SGQ sigui eficaç, tots els elements que l'integren han d'estar degudament documentats i a l'abast del personal per a assegurar que tothom pot conèixer com funciona. Aquesta documentació engloba tant els documents que, degudament jerarquitzats, conformen el SGQ com altra documentació externa que pugui afectar el treball del laboratori (normes, reglaments,...) i els registres que demostren el seguiment dels procediments establerts. Sovint la documentació és un punt controvertit ja que, tot i la seva utilitat, ha de ser degudament dissenyat i gestionat per a evitar l'excessiva burocratització del SGQ. L'estructura jerarquitzada de la documentació sovint és piramidal per la facilitat d'aquesta a adaptar-se a les necessitats dels laboratoris.^[119] En aquesta estructura, els documents de la part superior fan referència als inferiors, de manera que la seva consulta esdevé senzilla i bastant intuïtiva.

A la figura 2.6 es presenta un model bastant estès de documentació de SGQ, però que no és únic, ja que l'estructura documental s'ha de dissenyar i organitzar de la manera que més útil li resulti al laboratori. En qualsevol model, però, s'han d'incloure, amb aquests noms o d'altres, els documents que mostra la figura ja que són bàsics per a

descriure la totalitat del treball que s'hi desenvolupa i per a permetre'n el control i l'assegurament de la qualitat.

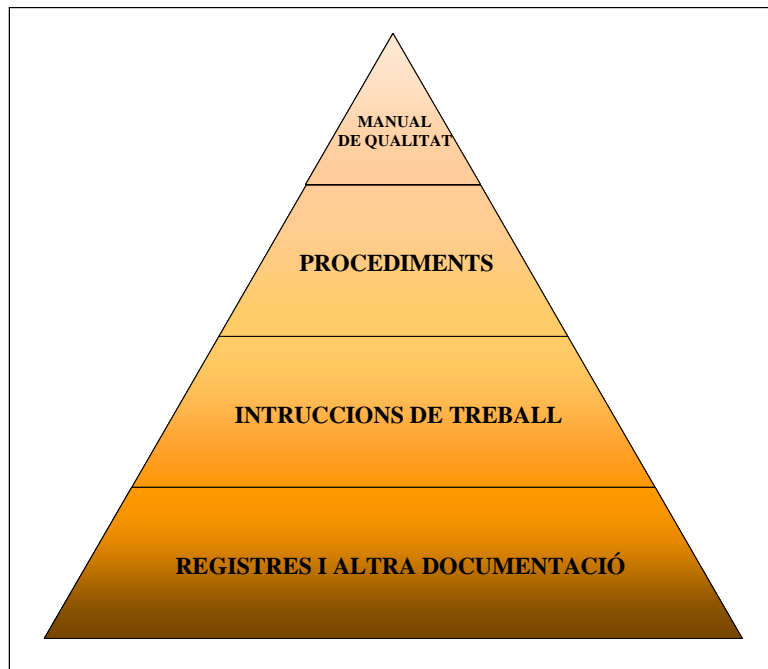


Fig.2.6. Representació del sistema piramidal de documents.

El Manual de qualitat és el document principal i on es descriu el SGQ. Els objectius que aquest document ha de complir són:^[120]

- Comunicar a l'organització la política de qualitat, que són els principis que defineixen l'activitat del laboratori en matèria de qualitat.
- Descriure i implementar el SGQ.
- Proporcionar un millor control del treball pràctic per a facilitar les activitats d'assegurament de la qualitat.
- Proporcionar la base documental per al sistema d'auditoria.
- Garantir la continuïtat del SGQ en situacions de canvi dins l'organització.
- Contribuir a la formació del personal en matèria de qualitat.
- Ser l'eina per a la presentació del SGQ a clients i organismes externs.

La resta de documents es troben supeditats al manual de qualitat. Els procediments són documents que descriuen com dur a terme les activitats o processos mitjançant els quals l'organització desenvolupa el seu treball. Un altre tipus de document són les instruccions de treball, que descriuen de forma detallada les operacions a realitzar per a dur a terme les activitats rutinàries dins del laboratori. Per últim, els registres i altra documentació són les evidències de què l'activitat de l'organització es desenvolupa d'acord amb el que estableix el SGQ. Aquest darrer grup és ampli i depèn molt del tipus d'activitat que es realitzi, però sempre ha d'incloure les dades primàries que l'activitat generi. A més d'aquestes, inclou els registres d'ús de les instal·lacions, els documents de compres, els contractes amb clients, els informes finals, la documentació associada a les auditories o la documentació referent al personal.

La implantació d'un SGQ suposa una inversió de temps i esforç pel laboratori, però sempre proporciona beneficis a llarg termini perquè la planificació i documentació a què obliga té lloc a partir d'una anàlisi crítica del seu funcionament en tots els àmbits. Aquesta anàlisi sovint provoca canvis que donen lloc a una gestió més racional i optimitzada, enfocada envers la millora continuada i els interessos del client, on la improvisació no té cabuda. Aquests aspectes milloren l'organització i també la imatge que d'aquesta tenen els clients. L'activitat d'un laboratori d'acord amb un SGQ pot ser reconeguda externament per un organisme independent i competent a través d'una certificació o una acreditació. Avui dia molts clients que basen la seva confiança en el laboratori en el fet que hagi estat reconegut externament.

El reconeixement extern dels SGQ es fa d'acord amb normatives internacionals. Les dues organitzacions que han establert normes sobre SGQ i que són rellevants per als laboratoris analítics són:

- L'Organització per a la Cooperació i el Desenvolupament Econòmic (OCDE), que ha desenvolupat les Bones Pràctiques de Laboratori (BPL).^[121-123]
- L'Organització Internacional de Normalització (ISO), que ha desenvolupat una sèrie de normes i guies d'aplicació als laboratoris. Aquestes normes són les ISO 9001, ISO/IEC 17025 i ISO 15189.^[124-126]

El reconeixement extern que poden sol·licitar els laboratoris pot ser la certificació, en la qual un organisme acreditat i independent, mitjançant uns procediments d'avaluació i verificació, declara formalment que el laboratori ha implantat i manté un SGQ d'acord amb una norma. En canvi, l'acreditació va més enllà i suposa el reconeixement per part de l'entitat d'acreditació nacional de la competència tècnica del laboratori per a realitzar uns determinats assaigs en unes mostres, els quals es recullen en un abast d'acreditació. Els models de BPL i ISO 9001 permeten la certificació del laboratori, mentre que els models ISO/IEC 17025 i ISO 15189 permeten obtenir acreditacions.

En l'apartat següent es descriu amb detall la norma UNE-EN ISO/IEC 17025, ja que és el model que s'ha implementat per al desenvolupament d'aquesta tesi.

2.5.2. La norma UNE-EN ISO/IEC 17025^[125]

El primer document normatiu en l'àmbit dels SGQ és el conjunt de normes ISO 9000, publicades el 1987. Aquestes normes proposen un model genèric per a la implantació i el manteniment d'un SGQ dissenyat per a assegurar la satisfacció de les expectatives del client. La família de normes ISO 9000 no inclou requeriments del producte, per això són normes aplicables a pràcticament qualsevol model d'organització. Aquest model va ser el primer del qual van disposar els laboratoris analítics que no havien de seguir les BPL. L'any 2000 es va publicar una revisió de les normes ISO 9000 que va comportar la reducció del conjunt de 20 normes a únicament tres: la ISO 9000, sobre terminologia i conceptes relacionats amb la qualitat, la ISO 9001 que descriu els requisits del SGQ i la ISO 9004, que recull les recomanacions per a dur a terme la millora. Des de l'any 2005, s'han publicat revisions de les tres normes del grup ISO 9000.^[126-128]

Posteriorment a les normes ISO 9000 van aparèixer dos documents més: la norma EN 45001:1989 (UNE 66501)^[129] per a laboratoris d'assaig en l'àmbit europeu i la Guia ISO/IEC 25:1990^[130] per a laboratoris de calibratge en l'àmbit internacional. Aquests documents exposaven models similars però que amb el temps es va fer necessari unificar.^[131] De resultes d'aquesta unificació es va publicar el 1999 la norma ISO/IEC 17025, que es va adoptar a Espanya l'any 2000 com UNE-EN ISO/IEC 17025. En aquesta norma es descriuen tots els requisits que els laboratoris d'assaig i calibratge

han de complir per tal de demostrar que disposen d'un sistema de gestió de la qualitat, que són tècnicament competents i que són capaços de produir resultats tècnicament vàlids.

La primera edició de la norma feia referència a les normes ISO 9001:1994 i ISO 9002:1994. Aquestes normes van ser substituïdes per la norma ISO 9001:2000, la qual cosa va donar lloc a la revisió de la norma UNE-EN ISO/IEC 17025 l'any 2005 per a adaptar-se als canvis que s'havien introduït. Així, els requisits de la norma inclouen els de la norma ISO 9001 de 2000, de manera que, tal com s'indica en el primer apartat del document, un laboratori que compleixi la norma UNE-EN ISO/IEC 17025 funcionarà d'acord amb el model ISO 9001, però que la certificació d'acord amb aquestes normes no demostra per sí mateixa la competència tècnica del laboratori per emetre resultats tècnicament vàlids.

La UNE-EN ISO/IEC 17025 és aplicable a tots els laboratoris independentment de les seves dimensions o del sector en què treballin. La poden adoptar laboratoris que actuen com a primera, segona o tercera part en el procés d'avaluació, així com aquells en què els assaigs i/o calibratges formen part de les activitats d'inspecció o certificació. Perquè aquesta ampla aplicabilitat sigui possible, la norma UNE-EN ISO/IEC 17025 amplia els objectius respecte les seves predecessores amb dos aspectes nous:

- Té en compte el mostratge.
- Comprèn assaigs i calibratges realitzats utilitzant mètodes normalitzats, mètodes no normalitzats i mètodes desenvolupats pel laboratori.

Els requisits de la norma es divideixen en dues categories àmpliament diferenciades que es detallaran a continuació: requisits de gestió i requisits tècnics. L'Entitat Nacional d'Accreditació d'Espanya (ENAC), com a organisme acreditador, va publicar comentaris a la norma per tal d'aclarir o precisar el contingut i interpretació d'alguns apartats d'aquesta i assegurar així la coherència en l'avaluació durant el procés d'acreditació^[132]. Aquest document també s'ha considerat en l'anàlisi de la norma.

2.5.2.1. Requisits de gestió

Aquest apartat representa la novetat més important respecte dels documents anteriors (Guia ISO/IEC 25 i EN 45001), que estaven adreçades a garantir la competència tècnica dels laboratoris. Encara que alguns dels aspectes que descriu ja es trobaven apuntats en aquells documents, no estaven desenvolupats.

El SGQ del laboratori ha de comprendre el treball realitzat tant en les seves instal·lacions permanents com en altres localitzacions, incloent altres instal·lacions provisionals o mòbils associades.

La personalitat jurídica que assumeix les responsabilitats legals del laboratori ha d'identificar-se en el Manual de Qualitat. S'han de definir clarament les responsabilitats del personal clau de l'organització que pugui intervenir en l'activitat del laboratori així com els possibles conflictes d'interès. En el cas que el laboratori pertanyi a una organització, aquesta anàlisi ha d'incloure les activitats de l'organització. Entre el personal clau, el laboratori ha de comptar amb una direcció tècnica que assumeixi la responsabilitat global de les operacions tècniques i amb un membre del personal com a responsable de qualitat que treballi per garantir que el SGQ s'implanta i aplica en tot moment.

La norma obliga a establir, implantar i mantenir un SGQ apropiat a l'àmbit de les activitats que s'hi realitzen i a documentar les polítiques, sistemes, programes, procediments i instruccions a fi de garantir la qualitat dels resultats dels assaigs i/o calibratges. Igualment, detalla els requisits mínims que ha de complir la declaració de política de qualitat.

Els laboratoris han d'establir i mantenir procediments per a l'elaboració, identificació, aprovació, revisió, modificació, destrucció i control dels documents que formen part del SGQ. El control de documents també inclou els documents procedents de fonts externes necessaris per al treball del laboratori, com les normes d'assaig.

Amb l'objectiu d'assegurar que tant els laboratoris com els clients entenen i acorden el treball a desenvolupar, la norma contempla la revisió de sol·licituds, ofertes i contractes, que poden ser verbals. En aquest sentit els laboratoris han d'identificar les necessitats del client i assegurar la seva capacitat per satisfer-les. Igualment han de

cooperar amb els clients per tal d'aclarir les sol·licituds i facilitar que aquests puguin supervisar l'actuació del laboratori, sempre i quan aquest fet no interfereixi amb la confidencialitat d'altres clients. Quan per algun motiu el laboratori necessiti subcontractar assaigs o calibratges a un altre laboratori, sempre ho ha de fer a laboratoris que demostrin complir la norma UNE-EN ISO/IEC 17025 i comunicant-ho al client si és necessari. S'han de conservar registres de totes aquestes activitats.

Els laboratoris han d'elaborar polítiques i procediments per a la selecció i adquisició de béns i subministraments que incloguin les operacions d'adquisició, rebuda, acceptació i emmagatzematge. D'aquesta manera la norma assegura que els laboratoris, abans de l'adquisició d'un servei o subministrament, estableixen les especificacions que aquests han de complir i que verifiquen el seu compliment abans de la seva utilització o posada en servei. A més, els laboratoris han d'avaluar els seus proveïdors, conservar registres d'aquesta avaluació i mantenir un llistat actualitzat dels proveïdors aprovats.

Els laboratoris han de disposar de polítiques i procediments per a l'actuació davant el treball no conforme i altres desviacions davant el que estableix el SGQ així com davant les reclamacions de clients o altres parts. Aquests procediments han d'establir la seqüència d'actuació per tal de definir les accions correctives corresponents. Igualment, els laboratoris han d'identificar possibles fonts de no conformitat i altres oportunitats de millora, ja siguin tècniques o relatives al SGQ, que s'han de solucionar mitjançant la definició d'accions preventives. S'han de conservar registres de totes les actuacions correctives i preventives que tinguin lloc.

Els laboratoris han d'establir i mantenir procediments per a la identificació, recollida, indexació, accés, arxiu, emmagatzematge, manteniment i destrucció, un cop transcorregut el temps de conservació establert, de tots els registres incloent les dades primàries generades durant els assaigs. Pel que fa a registres electrònics, el laboratori ha de disposar de procediments per a garantir la seva protecció, realitzar còpies de seguretat i evitar la seva destrucció i/o modificació.

De forma periòdica (la norma recomana fer-ho anualment) i segons un calendari i procediment establerts, s'han de realitzar auditories internes de tots els elements del SGQ incloent les activitats d'assaig per tal de verificar que es continuen complint els

requisits del SGQ. El personal encarregat de realitzar les auditories ha de ser personal qualificat i, a ser possible, amb la menor relació amb l'activitat auditada. Els laboratoris han de mantenir un registre dels resultats de totes les auditories internes i de les possibles accions que se'n derivin.

La Direcció ha de realitzar revisions del SGQ al menys una vegada a l'any, d'acord amb un calendari i un procediment establerts. La revisió ha de contemplar, entre d'altres, el resultat de les auditories recents, les accions correctives i preventives, els resultats d'exercicis interlaboratori, les reclamacions i el retorn d'informació per part dels clients. La finalitat d'aquestes revisions és comprovar l'adequació del sistema a les necessitats i la introducció dels canvis que es considerin oportuns.

2.5.2.2. Requisits tècnics

Aquesta segona part de la norma exposa idees molt similars a les de la Guia ISO/IEC 25 i la norma EN 45001, però d'una manera molt més detallada ja que es va voler evitar que els organismes d'acreditació especifiquessin els seus propis criteris. També es va procurar que fos més flexible per tal que el grau d'aplicació per part dels laboratoris anés en funció de les característiques d'aquests, del tipus d'assaigs/calibratges, dels seus objectius, dels equips que fan servir, etc.

La norma estableix els factors que condicionen la validesa i la fiabilitat dels resultats. Aquests factors afecten els resultats en diferent grau segons el tipus d'assaig i/o calibratge de què es tracti i han de ser tinguts en compte en el disseny del funcionament i la gestió dels laboratoris.

El primer aspecte que tracta és el personal. Els laboratoris han de mantenir actualitzades les definicions de tots els seus llocs de treball. El personal del laboratori ha de ser personal de plantilla o amb contracte, qualificat per al treball que realitza i, en el cas de personal temporal o en formació, assegurar que compti amb una supervisió adequada. La Direcció ha de disposar de procediments per a identificar les necessitats de formació i per a formar el personal així com mantenir un registre de la formació rebuda i l'experiència de cada membre de la plantilla.

Els laboratoris han de documentar i assegurar els requisits tècnics de les instal·lacions i les condicions ambientals que poden influir sobre els resultats per tal de

permetre la correcta realització dels assaigs i/o calibratges. Els laboratoris també han de decidir sobre l'accés i l'ús de les seves instal·lacions. Si dins d'aquestes es realitzen activitats incompatibles, aquestes s'han de realitzar en àrees separades.

La selecció dels mètodes d'assaig i/o calibratge s'ha de fer tenint en compte les característiques dels assaigs i el seu camp d'activitat. Els mètodes poden ser normalitzats, no normalitzats o haver estat desenvolupats pel propi laboratori. Quan s'introdueixin modificacions en els mètodes normalitzats o es treballi amb mètodes no normalitzats o desenvolupats pel laboratori, aquests hauran de ser validats per personal qualificat, conservant-se registres de la validació. El client ha de ser informat del mètode escollit i autoritzar qualsevol desviació respecte d'aquest que es vulgui dur a terme.

Els laboratoris també han de disposar de procediments per a estimar la incertesa associada als resultats que generen, així com de sistemes per a protegir i controlar les dades dels assaigs i/o calibratges. Aquest control inclou el manteniment del programari i dels equips per a processar les dades.

Els equips de mesura i mostratge, així com el programari relacionat, necessaris per a la correcta realització dels assaigs i/o calibratges han de complir les especificacions requerides i estar degudament identificats. Aquests requisits també els han d'acomplir els equips que puguin no estar sota el control permanent dels laboratoris. Els laboratoris han de mantenir un registre de tots els equips que utilitzen per a les seves activitats. Els equips han de ser utilitzats per personal autoritzat, el qual ha de disposar de procediments per al seu transport, emmagatzematge, ús i manteniment. S'han d'establir els programes i procediments de calibratge necessaris i mantenir registres de totes aquestes operacions. Quan un equip presenti desviacions respecte el funcionament correcte se'l mantindrà fora de servei fins a ser reparat.

L'apartat referent a la traçabilitat de les mesures és un apartat destacat perquè especifica molt més del que ho feien les normes anteriors com s'ha de verificar aquest aspecte, diferenciant entre laboratoris de calibratge i d'assaig. Els primers han de calibrar els seus equips de forma que s'asseguri la traçabilitat al Sistema Internacional d'Unitats. En el cas de que no sigui possible, podran utilitzar patrons de referència adequats, com els materials de referència certificats o mètodes que s'hagin descrit

clarament i que siguin acceptats per totes les parts implicades^[133]. El calibratge dels equips en els laboratoris d'assaig depèn de la contribució que la incertesa d'aquest tingui en la incertesa dels resultats. Si és important, han de seguir els mateixos requeriments que els laboratoris de calibratge; si la contribució és petita, només caldrà assegurar que els equips proporcionen l'exactitud necessària.

Els laboratoris han de garantir mitjançant els procediments adequats la traçabilitat dels seus patrons i materials de referència a les unitats de mesura del SI així com la correcta manipulació i conservació dels mateixos, evitant contaminacions i deterioraments.

Com ja s'ha dit, la inclusió de requeriments per al mostratge és una de les novetats que presenta aquesta norma. En aquest sentit, els laboratoris que realitzin presa de mostra han de disposar d'un pla de mostratge, basat a ser possible en mètodes estadístics, i de procediments pel mostratge i el registre de les dades i les operacions relacionades amb aquest, detallant les desviacions respecte al procediment que tinguin lloc quan el client així ho sol·liciti. Els procediments han d'indicar els factors que s'han de controlar per garantir la validesa dels resultats.

Per a la correcta manipulació dels objectes d'assaig i calibratge els laboratoris han de comptar amb procediments i registres per al transport, rebuda, identificació, manipulació, protecció, emmagatzematge i destrucció dels mateixos. Igualment, han de registrar qualsevol desviació que tingui lloc respecte les instruccions dels procediments.

Els laboratoris han d'assegurar la qualitat dels seus resultats establint procediments per al control de la qualitat els quals poden incloure, entre d'altres, l'ús habitual de materials de referència, la participació programada i periòdica en exercicis interlaboratori o la repetició d'assaigs o calibratges. Les dades obtingudes s'han de registrar adequadament i ser analitzades estadísticament per tal de detectar tendències.

Els resultats dels assaigs i/o calibratges s'han de comunicar al client mitjançant un informe d'assaig o un certificat de calibratge. Aquest document ha d'estar degudament identificat i incloure tota la informació sol·licitada pel client així com les dades necessàries per a la interpretació dels resultats de l'assaig i/o calibratge. Quan apliqui, s'han d'incloure també les dades referents al mostratge. Si en els

informes/certificats s'inclouen opinions i interpretacions per part dels laboratoris, aquestes han d'estar degudament documentades i identificar-se clarament com a tals.

Les possibles modificacions d'un informe d'assaig o certificat de calibratge s'han de realitzar mitjançant l'elaboració d'un nou document, substitutiu o annex a l'anterior, segons el cas, el qual ha d'indicar clarament quin informe modifica.

2.5.3. El Laboratori de Radiologia Ambiental

2.5.3.1. Antecedents

Tal com s'ha descrit a l'apartat 2.1, l'aplicació de l'energia nuclear amb interessos pacífics per a cobrir la creixent demanda d'electricitat durant la segona meitat del segle XX va donar lloc a l'aparició de les centrals nuclears. Les primeres centrals a Espanya (José Cabrera, Santa María de Garoña y Vandellòs I, conegudes com la primera generació) van entrar en funcionament entre 1968 i 1972. Durant la dècada de 1970, la necessitat de reduir la dependència del petroli van fer prosseguir el desenvolupament del programa nuclear espanyol i a la dècada de 1980 entraren en funcionament set reactors més. A Catalunya, es van sumar a Vandellòs I (1972) les centrals d'Ascó I i II (1982 i 1985, respectivament) i Vandellòs II (1987).

L'existència d'aquestes instal·lacions reporta importants beneficis, però també obliga a desenvolupar mesures de protecció radiològica per a la protecció de les persones i del medi ambient davant dels riscos derivats de l'ús de les radiacions ionitzants. A Espanya aquesta responsabilitat la té el CSN, que és l'organisme competent en matèria de seguretat nuclear i protecció radiològica.^[76]

Els Plans de Vigilància Radiològica Ambiental (PVRA)

Els Plans de Vigilància Radiològica Ambiental en l'entorn de les centrals nuclears i les instal·lacions del cicle del combustible nuclear formen part de les actuacions en l'àmbit de la vigilància radiològica ambiental que realitza el CSN amb l'objectiu de fer un seguiment de la dispersió en el medi ambient dels abocaments que realitzen de manera controlada les centrals nuclears, les instal·lacions del cicle del combustible i les instal·lacions en procés de desmantellament i clausura. El CSN els defineix com el conjunt format per la xarxa de vigilància i els procediments de presa de

mostra, anàlisi i mesura adreçat a determinar el possible increment dels nivells de radiació i la presència de radionúclids en el medi ambient produïts pel funcionament de les centrals nuclears amb la finalitat d'avaluar l'impacte radiològic derivat del funcionament de les instal·lacions.^[77] Aquestes actuacions permeten estimar el risc radiològic potencial per a la població i detectar la necessitat de prendre precaucions o establir mesures correctores.

Els titulars de les instal·lacions són els encarregats del desenvolupament dels PVRA al seu entorn durant les diferents fases de la vida d'aquestes i de que aquests estiguin d'acord amb els requisits que marca el CSN. Al seu torn, el CSN verifica el compliment d'aquests requisits mitjançant l'avaluació dels programes i dels resultats, la realització d'inspeccions periòdiques i l'establiment de programes de control independents. El CSN obliga a que els laboratoris tinguin un SGQ i, a efectes de controlar la qualitat dels resultats, que s'analitzin duplicats d'un 5-15% del total de les mostres en laboratoris externs.

A la vigilància que realitzen els titulars de les instal·lacions, el CSN superposa els seus programes de control independents (PVRAIN) sobre mostres dels mateixos punts de recollida (un 5% del total) i contrasta els seus resultats amb els que proporcionen els PVRA de les instal·lacions. L'any 1984 el CSN va transferir a la Generalitat de Catalunya les competències per a la realització d'aquests programes de control independents a les centrals nuclears catalanes.

2.5.3.2. Història i activitat de l'LRA

Quan el 1984 el CSN va transferir a la Generalitat de Catalunya les competències per a la realització dels programes de control a les centrals nuclears catalanes d'Ascó i Vandellòs, aquesta va contactar amb les universitats sol·licitant la seva participació en el programa. La Universitat de Barcelona (UB) s'hi va adherir i per això va crear el Laboratori de Radiologia Ambiental (LRA).

La creació de l'LRA va tenir lloc a finals del 1984 amb el suport de la Universitat de Barcelona i de l'Institut d'Estudis Catalans. L'any 1985 el CSN va reconèixer la capacitat tècnica de l'LRA per a la seva participació en aquestes activitats.

Des d'aleshores, anualment es signen els convenis entre la UB i el Departament d'Indústria i Energia de la Generalitat de Catalunya per a dur a terme aquest control.

L'LRA està ubicat a la Facultat de Química de la UB i forma part del grup de recerca consolidat reconegut per la Generalitat de Catalunya "Qualitat en la determinació de contaminants prioritaris i avaluació de llur comportament" (QÜESTRAM), el qual està adscrit al Departament de Química Analítica de la UB.

Des de la seva creació, l'LRA ha millorat les seves instal·lacions incorporant nous equips per tal de disposar d'un ventall més ampli de tècniques per a la realització dels seus treballs, el que li ha permès també anar ampliant el seu camp d'activitat.

Les activitats que realitza l'LRA són:

- Des de 1985, participa com a laboratori d'anàlisi en el Control dels PVRA al voltant de les centrals nuclears de Vandellòs i Ascó i ofereix servei d'anàlisi radiològica a entitats públiques i privades, amb algunes de les quals existeixen convenis de col·laboració. Els assaigs que habitualment realitza es presenten a la taula 2.9.
- Recerca basada en l'establiment de noves metodologies per a la determinació de nivells baixos d'activitat de radionúclids d'origen natural i antropogènic.
- Activitats de formació i de transferència de coneixement.
- Diferents serveis per a institucions públiques i privades com la preparació de materials de referència per a exercicis interlaboratori, assessorament tècnic en la importació i exportació de productes i participació en estudis ambientals.

L'àmplia experiència en el desenvolupament de les seves activitats proporcionen al personal de l'LRA capacitat per a participar activament en alguns dels comitès d'elaboració de normatives, tant en l'àmbit nacional (CSN) com en l'internacional (ISO).

Taula 2.9. Assaigs realitzats per l'LRA dins els Plans de Vigilància Radiològica Ambiental al voltant de les centrals nuclears catalanes.

Matriu		Assaig
Aigües	Marines	Emissors gamma, ^3H , isòtops de Pu, ^{241}Am
	Continental i de consum públic	Emissors gamma, ^3H , ^{89}Sr , ^{90}Sr , isòtops de Pu, ^{241}Am
Biota	Llet	Emissors gamma, ^{131}I , ^{14}C , ^{89}Sr , ^{90}Sr
	Mel	Emissors gamma, ^{14}C
	Vegetals	Emissors gamma, ^{14}C , ^{89}Sr , ^{90}Sr , isòtops de Pu, ^{241}Am
	Carn	Emissors gamma, ^{14}C , ^{89}Sr , ^{90}Sr
	Peixos i marisc	Emissors gamma, isòtops de Pu, ^{241}Am
Sòls i sediments		Emissors gamma, ^{89}Sr , ^{90}Sr , isòtops de Pu, ^{241}Am
Suports de captació atmosfèrica	Filtres de carbó actiu	Emissors gamma
	Gel de sílice	^3H
	Solució de KOH	^{14}C

2.5.3.3. Gestió de la qualitat

Els esforços en l'adopció de mesures per a la gestió de la qualitat dins de l'LRA han tingut lloc en consonància amb les mesures que en aquest mateix sentit han dur a terme les institucions més estretament relacionades amb la seva activitat com són el CSN i la UB.

L'activitat del CSN en el marc de la qualitat es va iniciar durant la segona meitat dels anys 80 amb l'elaboració de documents per a garantir la qualitat pels programes de vigilància radiològica i la celebració l'any 1989 a Bilbao de les primeres jornades sobre qualitat en el control de la radioactivitat ambiental, en què hi participaren el CSN i els laboratoris nacionals, per a analitzar les dificultats que plantejava en aquell moment la mesura de la radioactivitat ambiental, fomentar el contacte entre els laboratoris i elaborar l'índex de continguts d'un futur programa de garantia de qualitat pels laboratoris d'aquestes característiques, basat en la norma EN 45001.^[129] A aquesta reunió van seguir les celebrades a Salamanca (2000), València (2003), Sevilla (2005), Jaca (2008) i Càceres (2010).

A partir d'aquest moment les exigències del CSN en matèria de qualitat vers els laboratoris que col·laboraven amb ell van incrementar-se. En els acords signats amb les universitats l'any 1991, el CSN demanava que s'elaboressin documents escrits que descrivissin els procediments de mesura, el manteniment del programa de garantia de qualitat i la participació en programes d'intercomparació i calibratge.

L'any 1992 el CSN va passar a organitzar els exercicis anuals d'intercomparació en col·laboració amb el CIEMAT i a partir de l'any 2000, va sol·licitar-se la participació dels laboratoris en aquests exercicis, així com l'aplicació d'un programa de garantia de qualitat i l'existència d'una edició actualitzada del Manual de Qualitat.

A part de l'organització d'exercicis interlaboratori, el CSN realitza altres activitats per afavorir l'assegurament de la qualitat en els laboratoris que col·laboren amb la seva tasca. Així, a partir de les diverses jornades sobre la qualitat en el control de la radioactivitat ambiental, es va identificar una falta d'homogeneïtat en les metodologies emprades pels diferents laboratoris. La necessitat de normalitzar els procediments utilitzats en la determinació del contingut radioactiu va conduir a la creació del Grup de Normes l'any 1998 amb l'objectiu d'elaborar procediments que permetessin harmonitzar les metodologies dels laboratoris i revisar la normativa existent. L'any 1999 aquest Grup de Normes es va integrar al Subcomitè de Seguretat i Protecció Radiològica i Medi Ambient (SC-30) del Comitè Tècnic de Normalització CNT-73 d'AENOR, el que ha permès que alguns dels procediments que s'han elaborat des del Grup de Normes hagin estat publicats posteriorment com a normes per AENOR.

Pel que fa a la UB, el 1994 s'hi va crear la Unitat de Garantia de Qualitat (UGQ-UB) amb l'objectiu de prestar serveis relacionats amb la implantació de sistemes de gestió de la qualitat als laboratoris de recerca i de serveis de la UB i també a aquells que pertanyessin a altres institucions públiques o privades. Dos anys més tard, la UB va elaborar el Pla de Qualitat. En el desenvolupament d'aquest, la Facultat de Química va participar implantant un SGQ als laboratoris de docència.^[134-137]

Pel que fa a l'LRA, l'any 1989 va començar a participar en els exercicis interlaboratori d'àmbit nacional organitzats pel CIEMAT-CSN. En l'àmbit internacional, des de 1993 també participa en els exercicis organitzats per la IAEA.

Posteriorment, l'any 1996 van elaborar-se els primers procediments experimentals per al treball al laboratori, els quals eren gestionats per la UGQ-UB.

Totes aquestes actuacions van permetre anar definint diferents aspectes relacionats amb la gestió de la qualitat que fins el moment no s'havien considerat i també van suposar la presa de contacte de tot el personal i l'aprenentatge progressiu d'aquesta nova manera de treballar.

La voluntat d'anar més enllà en la gestió de la qualitat van permetre desenvolupar el primer SGQ de l'LRA l'any 1998, d'acord amb la norma EN 45001.^[129] Aquest SGQ, que no es va arribar a implantar en la seva totalitat, s'emmarcava dins el Pla de Qualitat de la UB amb l'objectiu d'implantar i mantenir la qualitat de totes les activitats de recerca i d'assaig que es porten a terme a l'LRA, amb la finalitat de garantir la fiabilitat, objectivitat i imparcialitat de totes les activitats.

El SGQ contemplava tant les activitats de recerca com les activitats de servei del grup de recerca i tenia una clara vocació tècnica que garantia la correcta realització dels assaigs tot i que altres aspectes com per exemple el registre de les operacions no estava degudament definit en tots els casos, amb el conseqüent risc de pèrdua de traçabilitat. El SGQ també contemplava alguns elements de gestió estretament relacionats amb les activitats tècniques, com la qualificació del personal. En alguns casos, però, els requeriments s'havien definit de forma molt general, com la seva posterior aplicació va demostrar.

La vessant externa de la qualitat estava contemplada només parcialment a partir del compromís de cooperació amb els clients, però sense que la satisfacció d'aquest quedés recollida com a objectiu principal en el compromís del Manual de Qualitat. Igualment, no s'havia definit cap tipus de control sobre la qualitat dels proveïdors.

Tot i aquestes mancances, s'han de destacar els aspectes positius que la implantació del SGQ, tot i ser parcial, va reportar a l'LRA:

- La voluntat d'implantar un SGQ va contribuir a que el personal de l'LRA es familiaritzés amb la filosofia de la qualitat i adquirís la mentalització i el convenciment de què aquest era necessari i útil.

- Es van optimitzar certs aspectes de l'activitat de l'LRA i es van definir i documentar les operacions necessàries per assegurar que els mètodes permetessin obtenir resultats adequats.
- Va servir com a base per al disseny d'un nou SGQ en el moment en què l'LRA va decidir treballar en la implantació de la norma UNE-EN ISO/IEC 17025^[125] per a l'acreditació dels seus assaigs.

Tal com es descriu al capítol 4, l'LRA va aconseguir l'acreditació dels seus assaigs l'any 2006. La implementació de SGQ en un context universitari, on les activitats de servei es realitzen conjuntament amb altres com la recerca o la docència fan que resulti un procés complex. Tot i això, en els darrers anys han estat diverses les iniciatives recollides a la literatura sobre laboratoris d'arreu del món que han implantat un SGQ d'acord amb la norma internacional ISO/IEC 17025 per a la gestió de les activitats de servei que duen a terme.^[138-141]

Si es comparen les diferents experiències presents a la bibliografia, s'observa que tots els laboratoris van haver de crear una estructura organitzativa i definir les responsabilitats del personal. Així, el personal estable de la institució generalment ocupa les funcions de més responsabilitat i en alguns casos s'involucra a responsables de govern com el rector. Pel que fa als estudiants, també és necessari establir el paper que poden jugar dins del SGQ, generalment vinculant-se a les activitats tècniques durant el seu període formatiu.

**3. OPTIMITZACIÓ I VALIDACIÓ DE
METODOLOGIA ANALÍTICA PER A LA
DETERMINACIÓ D'ÍNDIXS D'ACTIVITAT ALFA
TOTAL I BETA TOTAL EN MÀTRIS AMBIENTALS**

De forma general, el primer objectiu d'aquesta tesi doctoral ha estat optimitzar i validar metodologia analítica per a la determinació simultània d'índexs d'activitat alfa total i beta total en matrius ambientals mitjançant escintil·lació líquida. En primer lloc es va optimitzar aquest mètode per a la matriu d'aigua, incloent-hi les aigües superficials, subterrànies i de consum humà. La necessitat d'aquest mètode neix del RD 140/2003^[28], que estableix els criteris sanitaris de l'aigua de consum i que inclou paràmetres d'activitat alfa total (0,1 Bq/l) i beta resta (1 Bq/l), entre d'altres.

Però més enllà de desenvolupar un mètode que permetés l'anàlisi d'aigües de consum humà d'acord amb el RD 140/2003, la determinació dels índexs d'activitat alfa total i beta total es va plantejar com una eina adequada per a la caracterització radioactiva de mostres ambientals i que, per tant, s'havia d'intentar poder-la aplicar a altres matrius d'origens i naturalesa diversa. Partint del mètode per a aigües superficials i subterrànies, l'aigua de mar afegia un element de complexitat addicional degut a l'elevat contingut en sals que presenta. Per això es va triar optimitzar la metodologia per a aquesta matriu com a segon objectiu de treball.

En el marc dels estudis mediambientals, una altra matriu en què resulta d'interès conèixer el contingut radioactiu és el sòl, ja que aquest aspecte pot comprometre i afectar futurs usos o aplicacions. L'anàlisi del contingut alfa total i beta total mitjançant mètodes ràpids i senzills com a mètode de garbellat resulta un procediment d'interès a molts laboratoris i actualment existeixen mètodes normalitzats per a dur a terme aquestes anàlisi mitjançant comptadors proporcionals.^[36, 37] Tot i la dificultat que comporta una matriu com el sòl per a la seva anàlisi per escintil·lació líquida, la possibilitat de realitzar un atac total de la matriu unida a l'elevada eficiència que ofereix la tècnica i a la possibilitat de realitzar ambdues determinacions de forma simultània

resultaven aspectes suficientment interessants com per estudiar-ne la viabilitat. Aquest estudi de viabilitat va ser el tercer objectiu que es va definir en la realització d'aquest treball.

Al llarg dels següents apartats es presenten els treballs realitzats per a cadascuna de les matrius considerades: aigües superficials i subterrànies, aigües marines i sòls. Part del treball dut a terme ha donat lloc a diverses publicacions, les qual s'inclouen en els apartats corresponents, presentats en el format de la publicació.

3.1. AIGÜES SUPERFICIALS, SUBTERRÀNIES I DE CONSUM HUMÀ

El treball per a l'optimització i validació de metodologia, es va iniciar en mostres d'aigua superficial i subterrània, i incloent-hi també l'aigua de consum humà. Aquests tipus d'aigua difereixen en el seu origen, però essencialment es tracta d'aigües amb un contingut mineral moderat (<500 mg/l). Tal com s'ha dit anteriorment al subapartat 2.2.1, les aigües de consum humà estan regulades pel RD 140/2003, que n'estableix valors màxims per a la concentració de triti, DIT, activitat alfa total i activitat beta resta.

Existeixen legislacions similars a l'espanyola pel que fa a aquests paràmetres en altres països, la qual cosa fa que hi hagi una demanda social d'aquest tipus d'anàlisi. Aquesta situació, juntament amb el fet que l'aigua és una matriu molt senzilla, han afavorit que a la literatura es trobin diversos treballs sobre aquestes determinacions.^[45, 47, 51, 55, 142] Tots aquests aspectes feien d'aquest el punt d'inici més adequat per a començar a treballar i poder, posteriorment, desenvolupar aplicacions més complexes.

A més, donat que el Laboratori de Radiologia Ambiental (LRA) disposa de metodologia per a l'anàlisi de triti i que la DIT es pot avaluar a partir dels paràmetres alfa total i beta total, es va considerar que disposar de metodologia validada i posteriorment acreditada per a la determinació d'aquests dos índexs d'activitat tindria un impacte positiu en l'activitat de servei de l'LRA.

3.1.1. Optimització de metodologia

3.1.1.1. Selecció dels vials, còctel escintil·lador i proporció mostra:còctel

La mesura de radioactivitat mitjançant escintil·lació líquida es veu afectada per diferents aspectes a part dels paràmetres instrumentals. Els vials de mesura, el còctel escintil·lador i la proporció en què aquest es barreja amb la mostra afecten directament la mesura.

Pel que fa als vials, es va decidir treballar amb vials de 20 ml. Al mercat existeixen vials de vidre i de polietilè. Els vials de vidre donen lloc a valors del fons superiors als dels vials de polietilè degut a que contenen ^{40}K , per la qual cosa van ser descartats. Entre els vials de polietilè n'existeixen de realitzats únicament amb aquest material i altres amb un recobriment intern de tefló, amb un cost molt més elevat. La cobertura de tefló disminueix la difusió del solvent del còctel escintil·lador quan es treballa amb còctels on el solvent és el toluè, reduint la dispersió en les mesures. Aquest tipus de còctels, però, no són els més adequats per a treballar amb solucions aquoses. J.A. Sánchez-Cabeza i L. Pujol^[99] van demostrar que, tot i treballar amb còctels basats en altres solvents, l'ús de vials amb recobriment intern de tefló millora la mesura simultània d'emissors alfa i beta, però aquesta variació no és tan significativa com per compensar l'elevat cost dels vials. Per això, es va optar per treballar amb vials de polietilè.

Pel que fa al còctel escintil·lador, n'existeix una gran varietat en el mercat. Entre aquests, els còctels basats en solvents com el diisopropilnaftalè (DIN), en no contenir toluè, són més segurs i a més permeten incorporar quantitats de mostra aquosa superiors a les dels còctels tradicionals. A més, com s'ha explicat anteriorment, aquests components no difonen a través de les parets dels vials de polietilè. Entre els diferents còctels d'aquest tipus, tan sols Perkin Elmer ofereix el còctel Ultima Gold AB, que a més de les propietats anteriors, és específic per a la mesura simultània d'impulsos alfa i beta. Aquest còctel presenta les millors característiques per a la mesura que es proposava fer i per això es va escollir en aquesta tesi.^[81]

Un cop escollits el tipus de vial i el còctel escintil·lador, és necessari establir la proporció de còctel i de mostra més adequada. Aquesta tria sovint es realitza en base a l'estudi de les figures de mèrit que es calculen per a diferents proporcions aigua:còctel.

La figura de mèrit (cpm^{-1}) és el quocient entre el quadrat de l'eficiència de mesura i el valor del fons expressat en cpm. Donat que la tècnica d'escintil·lació líquida presenta una eficiència elevada tant per a radiació alfa com beta (>85%) i que el comptador Wallac 1220 QUANTULUS és un equip de fons molt baix degut a la combinació dels blindatges actiu i passiu, es va considerar més interessant, de cara a una aplicació posterior del mètode, que el vial contingués la màxima quantitat de mostra possible. Per això, únicament va estudiar-se com variava el nombre de fases en funció de les diferents proporcions de mostra:còctel.

Es van preparar 10 vials amb proporcions variables d'aigua/còctel, utilitzant aigua doblement desionitzada i el còctel Ultima Gold AB. Les proporcions estudiades van ser 2:18, 4:16, 6:14, 8:12, 9:11, 10:10, 12:8, 14:6, 16:4, 18:2. Donada l'opacitat dels vials de polietilè, per fer aquest estudi es van utilitzar vials de vidre que permetrien observar millor en quins casos no s'obtenia una mescla homogènia. Les mescles es van agitar per homogeneïtzar-les i es van deixar dins el comptador, controlant possibles canvis en el seu aspecte al llarg d'un mes.

Durant les primeres hores es van observar canvis en els vials que contenien 10 ml o més d'aigua, en els quals finalment es va produir una clara separació de fases. El vial amb proporció 9/11 semblava mostrar una sola fase però no completament homogènia, ja que s'hi observaven petits tels que desapareixien en agitar i es tornaven a formar novament. Als vials que contenien 8 ml o menys d'aigua es va observar una sola fase i aquesta va romandre estable durant tot el temps que es va fer l'observació. Finalment, la proporció que es va escollir va ser 8:12, ja que era la proporció que permetia la màxima quantitat de mostra en el vial sense donar problemes d'homogeneïtat. A la figura 3.1 es mostren, d'esquerra a dreta en ordre creixent del volum d'aigua, els vials en dos moments de l'estudi: en el moment de la seva preparació (3.1.a) i després de dues setmanes (3.1.b), on pot observar-se l'aspecte que presenta cadascuna de les proporcions així com la clara separació de fases que es produeix en els vials amb 10 ml d'aigua o més.



Figura 3.1. Vials preparats per a l'estudi de fases en el moment que van ser preparats (a) i després de restar dues setmanes a l'interior del detector (b).

3.1.1.2. Tractament de mostra

Els mètodes clàssics permeten dur a terme la determinació dels índexs d'activitat alfa total i beta total de forma ràpida i econòmica, tot i que el procediment implica el tractament de dues alíquotes i la realització de dues mesures. Així doncs, en optimitzar un mètode alternatiu als clàssics utilitzant la tècnica d'escintil·lació líquida, és necessari que el tractament de mostra que es realitzi mantingui aquestes dues característiques. A més, aquest tractament ha de permetre l'eliminació del radó i els seus descendents de vida curta ja que aquests radionúclids no s'inclouen en la definició del paràmetre alfa total. Generalment l'etapa de tractament permet, a més, la concentració dels radionúclids per tal de millorar la sensibilitat de la determinació.

Tal com s'ha descrit anteriorment, a la literatura s'hi poden trobar diversos procediments que utilitzen la tècnica d'escintil·lació líquida per a aquestes determinacions amb graus de complexitat i sofisticació diversos.^[99, 105, 108, 112, 117] Donat que l'objectiu en aquesta tesi doctoral era un mètode el més senzill possible, es va optar per la concentració en placa calefactora. Així, el procediment proposat es descriu a continuació:

- Es pesen 100 ml de mostra en un vas de precipitats de 250 ml.
- S'addiciona HNO₃ (68%) fins a pH $2,5 \pm 0,5$, mesurant amb un pHmetre.

- Es concentra la mostra sobre una placa calefactora amb agitació magnètica fins un volum final de 10 ml, aproximadament.
- Es deixa refredar la mostra i es prepara el vial de mesura amb 8 ml de concentrat i 12 ml de còctel escintil·lador Ultima Gold AB.

Tot i que les addicions de mostra i la preparació dels vials es realitzen amb material volumètric, el control de les diferents etapes es realitza per pesada, amb un granetari de precisió 0,01g.

El fet de fixar les condicions de pH presentava un doble avantatge. D'una banda, el treball a nivells baixos de pH permetia mantenir la solubilitat de les espècies presents en l'aigua durant el procés de concentració. A més, aquestes condicions suposaven mantenir constant l'esmoreïment de les mostres, de manera que no fos necessari treballar amb corba d'esmoreïment.

3.1.1.3. Estudi de paràmetres instrumentals que afecten la mesura simultània dels índexs d'activitat alfa total i beta total en mostres d'aigua

Un cop establertes les condicions de mesura i la metodologia d'anàlisi, el treball es va centrar en l'optimització dels paràmetres instrumentals per a la mesura dels índexs d'activitat alfa total i beta total. Aquest estudi es recull en el primer treball publicat que forma part d'aquesta tesi i que es presenta al final de la secció: *Study of experimental parameters affecting the simultaneous measurement of gross alpha and gross beta activities in water samples*.

Tal com s'ha exposat al subapartat 2.4.4, la mesura simultània dels índexs d'activitat alfa total i beta total mitjançant escintil·lació líquida requereix establir el valor òptim del paràmetre discriminador d'impulsos per a poder separar correctament els impulsos procedents d'emissors alfa i beta. En el cas del detector 1220 QUANTULUS (Wallac), l'equip que s'ha utilitzat en els treballs d'aquesta tesi, el paràmetre discriminador s'anomena *pulse shape analyzer* (PSA). L'optimització del PSA es realitza calculant la interferència total, definida com la suma d'interferències alfa i beta, en funció d'aquest paràmetre per tal de trobar el valor en què s'assoleix la mínima interferència. La interferència alfa (τ_α) es defineix com el percentatge dels impulsos alfa que es classifiquen com a beta quan es mesura un emissor alfa pur. De la

mateixa manera, la interferència beta (τ_β) es defineix com el percentatge del senyal beta que és classificat com a alfa quan es mesura un emissor beta pur. Matemàticament s'expressen com:

$$\tau_\alpha = \frac{\beta}{\alpha + \beta} \qquad \tau_\beta = \frac{\alpha}{\alpha + \beta}$$

on,

α és el número de comptes registrats en el multicanal alfa

β és el número de comptes registrats en el multicanal beta

Hi ha dues variables que condicionen significativament aquest calibratge. D'una banda, l'energia dels emissors emprats com a patrons en el calibratge i, de l'altra, l'esmoreïment que poden presentar les mostres, que està relacionat amb la matriu.

Tal com s'ha descrit en la secció anterior, les condicions de pH que es va establir per a les mostres suposaven mantenir constant l'esmoreïment, per la qual cosa no es va estudiar aquest efecte.

L'efecte degut a l'energia dels radionúclids està relacionat amb els mecanismes d'excitació/relaxació que tenen lloc entre els components del còctel i els radionúclids i afecta finalment la formació de les components ràpida i retardada que inclou cada impuls que es detecta. Aquest fet fa que la interferència observada per a un determinat valor de PSA no sigui igual per a tots els radionúclids. Així, sempre es comet un error en aplicar les condicions optimitzades amb un emissor d'una determinada energia a la mesura d'altres emissors del mateix tipus (alfa o beta). Aquest efecte de l'energia s'ha de considerar en el calibratge per tal d'escollir adequadament els radionúclids a emprar com a patrons a fi i efecte que posteriorment, en aplicar els paràmetres de calibratge a la mesura de mostres reals, no donin lloc a errors significatius. Generalment s'havia considerat que la interferència alfa no depenia significativament del radionúclid emprat, mentre que la interferència beta sí que depèn de l'energia de l'emissor utilitzat^[82, 143].

En aquest treball es va decidir estudiar l'efecte dels emissors beta a partir de tres emissors: ^{137}Cs ($E_{\beta\text{màx}}=0,511$ MeV), ^{40}K ($E_{\beta\text{màx}}=1,31$ MeV) i ^{90}Y ($E_{\beta\text{màx}}=2,28$ MeV),

emprant ^{241}Am ($E_{\alpha}=5,48$ MeV) com a emissor alfa, que és el que s'utilitza més habitualment.

La finestra de comptatge és la regió del multicanal que s'integra per a la quantificació dels espectres. En el cas de la mesura alfa total i beta total, l'energia dels patrons no coincideix amb la de la anàlisis que posteriorment es mesuraran i aquest fet plantejava el dubte sobre quina finestra establir, així com si aquestes finestres havien de ser les mateixes en el calibratge i en les anàlisis posteriors. Per això, en estudiar l'efecte que podria tenir l'energia beta en el calibratge es van considerar tres combinacions de finestres de comptatge. La primera combinació suposava treballar a finestra oberta, és a dir, amb tot el multicanal (canals 1-1024) per ambdós tipus de senyal. La segona combinació eliminava els canals 1-250 de la finestra, ja que aquesta regió registra el 99% del senyal del triti, que no s'inclou en la definició de l'índex beta total. Pel que fa la finestra alfa, a partir de la mesura de diferents mostres d'aigua que contenien emissors alfa naturals (isòtops d'urani i radi), es va definir una finestra ajustada entre els canals 550-800. La tercera combinació no variava la finestra beta, però sí l'alfa, que es va ajustar als canals on es detecta ^{241}Am (canals 590-740).

Els resultats mostren que les finestres de comptatge afecten significativament el valor de PSA òptim. Per a cada combinació de finestres, els diferents emissors beta presenten corbes i valors òptims de PSA que presenten diferent grau de coincidència segons la combinació de finestres escollides. La finestra alfa es va establir en el rang de canals 550-800 i la finestra beta en el rang 250-1024. Es va establir el valor de PSA 124 com a òptim.

Per altra part, el comptador 1220 QUANTULUS requereix escollir entre dues configuracions de biaix (o *bias*) per a la mesura. El biaix és un mecanisme que analitza l'amplitud dels impulsos de cadascun dels fotomultiplicadors abans de la seva suma i, segons el mode triat, n'elimina una part, la qual s'associa a contribucions del fons. El mode *low bias* es recomana per a la mesura d'emissors beta de baixa energia, especialment el triti. El mode *high bias* ajuda a la reducció del fons quan es mesuren emissors d'energies més elevades, com el ^{14}C , tot i que suposa una lleugera pèrdua de senyal. D'acord amb aquest criteri les mesures d'alfa i beta total s'haurien de realitzar en mode *high bias*, però es va decidir estudiar quin era l'efecte real que tenia en les

determinacions. Per això, un cop optimitzat el PSA, es van avaluar la interferència i l'eficiència a tres nivells d'activitat considerant les dues configuracions de biaix que ofereix el detector. Els resultats van mostrar que el mode *low* proporcionava millors resultats que el mode *high*.

Per a la validació del mètode es va establir l'activitat mínima detectable (AMD) a partir de la mesura de blancs i l'exactitud i la precisió a partir de l'anàlisi de solucions sintètiques amb diferents nivells d'activitat. En les condicions establertes i amb un temps de mesura de 400 min, els valors d'aquests paràmetres són:

- L'AMD és 0,013 Bq/l per a l'índex alfa total i 0,13 Bq/l per al beta total.
- Pel que fa a l'exactitud, expressada com error relatiu, en el cas de la determinació d'activitat alfa total va ser de 41% a un nivell d'activitat proper a l'AMD, disminuint fins el 15% a nivells d'activitat dos ordres superiors. Pel que fa a la determinació beta total, l'error va ser del 23% a tots els nivells d'activitat estudiats.
- Pel que fa a la precisió, expressada com a desviació estàndard relativa (DSR), es van obtenir valors inferiors al 5% en el cas de la mesura alfa total i inferiors al 10% en el cas de la mesura beta total.

Una vegada validat el mètode, aquest va aplicar-se a l'anàlisi d'una sèrie de mostres d'aigua natural de diferents orígens (superficial i subterrània). Els resultats van mostrar que el mètode proporciona resultats correctes en aquelles mostres amb nivells d'activitat baixos. En canvi, l'aplicació a mostres amb nivells d'activitat superiors, especialment aigües subterrànies amb emissors alfa naturals van presentar valors d'interferència molt superiors als de la validació.

A part dels problemes d'interferència, la realització d'una segona mesura del vial va mostrar que en alguns casos, té lloc un increment del contingut radioactiu en aigües subterrànies amb el temps, degut al creixement del radó i els seus descendents.

Aquests resultats van posar de manifest que, tot i els resultats obtinguts en la validació, alguns aspectes requerien ser corregits. Aquests problemes van ser estudiats

posteriorment i els resultats que es van obtenir en cada cas, així com les modificacions del mètode a què van donar lloc es recullen en apartats posteriors d'aquest capítol.

A continuació es presenta el treball publicat on es descriu detalladament l'estudi realitzat.

STUDY OF INSTRUMENTAL PARAMETERS AFFECTING THE SIMULTANEOUS MEASUREMENT OF GROSS ALPHA AND GROSS BETA ACTIVITIES IN WATER SAMPLES

D Zapata-García • M Llauradó¹

Laboratori de Radiologia Ambiental (LRA), Analytical Chemistry Department, Barcelona University, Martí i Franqués, 1-11 Planta 3, E-08028 Barcelona, Spain.

ABSTRACT. The Laboratori de Radiologia Ambiental (LRA) has recently implemented a method based on liquid scintillation counting (LSC) for the simultaneous measurement of gross alpha and gross beta activities in water samples. The methodology described here serves as a basis for the development of these determinations in more complex matrixes. As usual for LSC, the sample treatment approach is quite straightforward. However, instrument optimization for this kind of determination is neither rapid nor easy because of the numerous factors that affect the response of the equipment. Some of these factors were studied in this work. The effect of distinct counting windows on the optimum pulse-shape discrimination device (PSA) was studied considering an alpha emitter (²⁴¹Am) and 3 different beta emitters (¹³⁷Cs, ⁴⁰K, and ⁹⁰Y) to detect possible different behavior relating to the energy of the emitter. The instrumental performance obtained with the 2 possible counting modes (high and low) was also evaluated. The results show that the beta energy as well as the window width significantly affected the PSA optimum and the interference values.

INTRODUCTION

Natural waters may contain diverse radionuclides depending on the geological setting and many other factors that affect their solubility and mobilization from rocks (Forte et al. 2007; Wallner and Steininger 2007). These radionuclides are transported by groundwater and hence may be incorporated by humans through water ingestion. The exposure of the general public may also be enhanced by the discharges to air and water from industries that process materials containing natural radionuclides (UNSCEAR 2000). However, the contribution of drinking water to total exposure is very small and is due largely to naturally occurring radionuclides in the uranium and thorium decay series (WHO 2006).

Many guidance levels have been published to regulate the radiological content of water. In 1998, the European Council Directive 98/83/CE on the quality of water for human consumption was issued (98/83/CE EC Directive 1998), which included parameter levels for total dose (0.1 mSv/yr) and tritium content (100 Bq/L). This directive was devised on the basis of previous recommendations made by the World Health Organization (WHO 2006), which proposed individual radionuclide measurement when gross alpha and gross beta activities are over a screening threshold level (0.5 Bq/L for gross alpha, 1 Bq/L for gross beta). This directive was enforced in Spanish legislation in 2003 (RD 140/2003), which included criteria of the European Directive but also parameter values for gross alpha (0.1 Bq/L) and gross beta excluding ⁴⁰K (1 Bq/L).

Meanwhile, in 2000 the US Environmental Protection Agency published its final rule on radionuclides for drinking water regulations (EPA 2000), which reviewed the criteria of the previous rule (EPA 1974) on the basis of the new information available. This new rule included a beta/photon radioactivity of 0.04 mSv/yr and gross alpha of 0.56 Bq/L, which are similar to those found in European legislation. Similar criteria have been implemented in other countries (Kleinschmidt 2004).

Radioactivity screening requires straightforward methods that provide rapid results and that can be applied to a wide range of samples. In the case of gross alpha/beta determination, sample treatment

¹Corresponding author. Email: montse.laurado@ub.edu.

is easy, usually consisting of some media adjustment and concentration. However, these parameters have traditionally been measured using continuous gas flow detectors, semiconductor detectors, or solid scintillation counters. All these techniques call for the treatment of a distinct aliquot for each gross activity determination. Ultra-low level liquid scintillation counters equipped with pulse-shape discrimination devices have the capacity to distinguish between alpha and beta events and register them in independent multichannel analyzers (MCAs), allowing simultaneous measurement. This fact, together with the availability of high water capacity cocktails have made liquid scintillation counting (LSC) an interesting alternative to classical methods. Several studies have addressed the determination of gross alpha/beta activities in water samples using LSC (Sanchez-Cabeza et al. 1995; Rusconi et al. 2004). However, experience has shown that despite the advantages offered by the technique, LSC depends on many variables, which might affect the comparability of results, an essential feature of this kind of analysis.

Measurement conditions are established by optimizing pulse-shape discrimination to achieve minimal interference. Particle energy and quenching are some of the variables that affect this optimization and have to be considered during method establishment. The effect of quenching on these measurements has been widely studied using a range of agents (carbon tetrachloride, nitromethane, inorganic acids, and acetone). However, studies on quenching should not seek to cover a wide range of quenching values, but emulate sample behavior, since quench mechanisms and effects depend on the agent used (Pates et al. 1998; Rodriguez Barquero and Grau Carles 1998). Wong et al. (1999) obtained a quench curve using nitromethane, which was adequate for gross alpha/beta determination in digested soils. This agent has also been applied to examine quenching in the measurement of water samples. Particle energy also affects the calibration of equipment. The effects of beta particle energy are well established; however, alpha energies have been reported not to exert any effect on calibration (Yang 1994). Salonen (2005, 2006) recently demonstrated that alpha energies also influence the α/β interference, especially for low-energy alpha particles.

In this work, a method for simultaneous determination of gross alpha and gross beta in water samples was established. Therefore, the influence of distinct counting windows and beta energy on the optimum pulse discrimination parameter was studied initially. The effect of coincidence bias mode, a device that helps to eliminate the low-energy events when high-energy events are being measured, was also studied.

EXPERIMENTAL

Reagents and Solutions

High-purity double-deionized water and analytical-grade reagents were used throughout this study in order to achieve the lowest possible minimum detectable activities (MDA). Commercial solutions of ^{241}Am (Amersham), $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ (Amersham), and ^{137}Cs (CERCA LEA) were used. Furthermore, a ^{40}K standard was prepared by dissolving KCl (MERCK, 99.5% pure) in water until saturation was reached. The ^{40}K activity was then measured using high-resolution gamma spectrometry (Canberra BE 3830-7500SL, resolution 1.73). The ^{90}Y standard without ^{90}Sr was prepared by precipitating $\text{Y}(\text{OH})_3$ with NH_4OH after the addition of Y_2O_3 carrier. $\text{Y}(\text{OH})_3$ was then diluted again using HCl (50%, v/v).

Samples

Three synthetic sample solutions (S1–S3) were prepared by dilution of 3 different volumes of ^{241}Am and $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ standards with deionized water to achieve different activity levels, corresponding to the

MDA of the method, 10 MDA and 100 MDA. The activity concentrations of these solutions are shown in Table 1.

Table 1 Gross alpha and gross beta activity concentrations of the synthetic sample solutions used to validate the method.

	Gross alpha (Bq/L)	Gross beta (Bq/L) ^a
S1	4.37	3.86
S2	2.75×10^{-1}	2.43×10^{-1}
S3	3.55×10^{-2}	3.13×10^{-2}

^aBeta activity is referred to as ⁹⁰Sr, in secular equilibrium with ⁹⁰Y.

A total of 22 water samples were analyzed after method validation. These comprised surface waters and groundwater from various locations in Catalonia (NE Spain). An additional groundwater sample from a granite region in East Spain was measured as well.

Sample Treatment and Measurement

Standard solutions were diluted with water directly in the measurement vial. For the rest of the samples, 100 mL were acidified to $\text{pH } 2.5 \pm 0.5$ with HNO_3 (68%) and concentrated up to 10 mL in a hot plate with vigorous stirring in order to eliminate radon and its short-lived daughters. Blanks were prepared by applying the same procedure using 100 mL of double deionized water.

All samples were transferred to 20-mL low-diffusion polyethylene vials (PerkinElmer) and Ultima Gold AB scintillation cocktail (PerkinElmer) was added thereafter. The ratio of water/scintillation cocktail chosen was 8/12.

After homogenization of the cocktail, all measurements were performed using a Wallac 1220 Quantulus ultra-low level analyzer (Turku, Finland) equipped with a pulse-shape analyzer for α/β discrimination. Measurement time was chosen as 100 min for standards and 400 min for the samples. Quenching of all vials was controlled by measuring the SQP(E) via an external ¹⁵²Eu standard for 1 min and spectra were analyzed using EASY View Spectrum Analysis Software.

Instrumental Parameters Optimization

Optimization of the instrumental conditions for the simultaneous measurement of gross alpha and gross beta activities was done calculating the total interference between alpha and beta events as a function of PSA setting. Alpha interference is the percentage of events of a pure alpha emitter that are wrongly classified as beta by the equipment. Similarly, beta interference is defined as the percentage of events of a pure beta emitter wrongly classified as alpha.

Total interference values were calculated at a range of PSA values considering 3 sets of counting windows. SET 1 considered all channels (1–1024) of the multichannel analyzer (MCA) for alpha and beta radiation. Beta window in SET 2 included channels 250–1024, which eliminated the tritium detection region, and considered just the ²⁴¹Am region in the alpha window (channels 590–740). In SET 3, the beta window was maintained, but the alpha window was widened so that all alpha events could be detected (channels 550–800).

The effect of the beta energy was studied using 3 different beta emitters: ¹³⁷Cs ($E_{\text{max}} = 0.514$ MeV), ⁴⁰K ($E_{\text{max}} = 1.314$ MeV), and ⁹⁰Y ($E_{\text{max}} = 2.280$ MeV). ²⁴¹Am ($E = 5.486$ MeV) was chosen as the alpha emitter with comparable energy to naturally occurring isotopes such as ²¹⁰Po, etc. Interference

and efficiency values were calculated at 3 levels of activity (1, 10, and 100 Bq) for the 2 possible counting modes (high and low level). This was done using $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ solution so that high and intermediate energies were considered.

Method Validation

The quality parameters established on the validation of the method comprised minimum detectable activity (MDA), trueness (as relative error percentage), and repeatability (as relative standard deviation percentage, % RSD).

For MDA establishment, 10 blanks were measured in 5 cycles, each lasting 100 min. Detection limits (DL) were calculated considering 3 different expressions: LRA's internal procedure expression (detection limit is 3 times the standard deviation of the set of blanks), Currie's (1968) expression, and Crandall's expression (cited in Wong et al. 1999), which applies the criteria from Currie including interference terms. MDA were calculated from DL, considering efficiency, counting time, and the amount of sample. Comparison of MDA at different measurement times allowed us to choose the most adequate measuring time for the analysis. Trueness and repeatability were established from the analysis of 3 synthetic solutions previously described (S1, S2, and S3).

Measurement of Water Samples

In the final part of the study, 22 water samples were analyzed following the established method. Samples were measured twice to look for the effect that holding time might have on the final result. This effect was further studied by monitoring a water sample with high alpha activity for over 50 d.

RESULTS AND DISCUSSION

Instrumental Parameters Optimization

The curves of total interference for the 3 different beta emitters (^{137}Cs , ^{40}K , ^{90}Y) and 1 alpha emitter (^{241}Am) at different PSA values, considering 3 different sets of counting windows, are shown in Figure 1. In the case of SET 1 (Figure 1a), curves show that the optimum PSA shifted to higher values as the beta energy increased. Graphs corresponding to SET 2 (Figure 1b) became more similar for the 3 radionuclides and the optimum PSA values converged to 123–124. The results obtained for SET 3 (Figure 1c) plot somewhere between the 2 previous cases, with optimum PSA values that converged. SET 1 proved not to be adequate because it included events out of the gross beta definition such as tritium. Further measurements showed also that even at the optimum PSA, interferences were high. SET 2 was also discarded, although it provided the best results for PSA optimization. In this case, the alpha window was too specific for ^{241}Am and the signal produced by other emitters would appear out of it. Finally, SET 3 was chosen and the optimum PSA value was established at 124.

After PSA optimization, the effect of high and low coincidence bias modes on the efficiency and interference percentage was evaluated. Results are shown in Table 2. Efficiency values were near 100% for gross alpha measurements in the 2 bias modes. In the case of gross beta, values were slightly lower, especially when applying low mode. However, all values obtained were considered adequate for the liquid scintillation technique since they were higher than 90%.

Total interference values were low for both bias modes. However, low mode was chosen for further analysis because it provided the lowest total interference. For these conditions, no interference correction was applied in activity quantification.

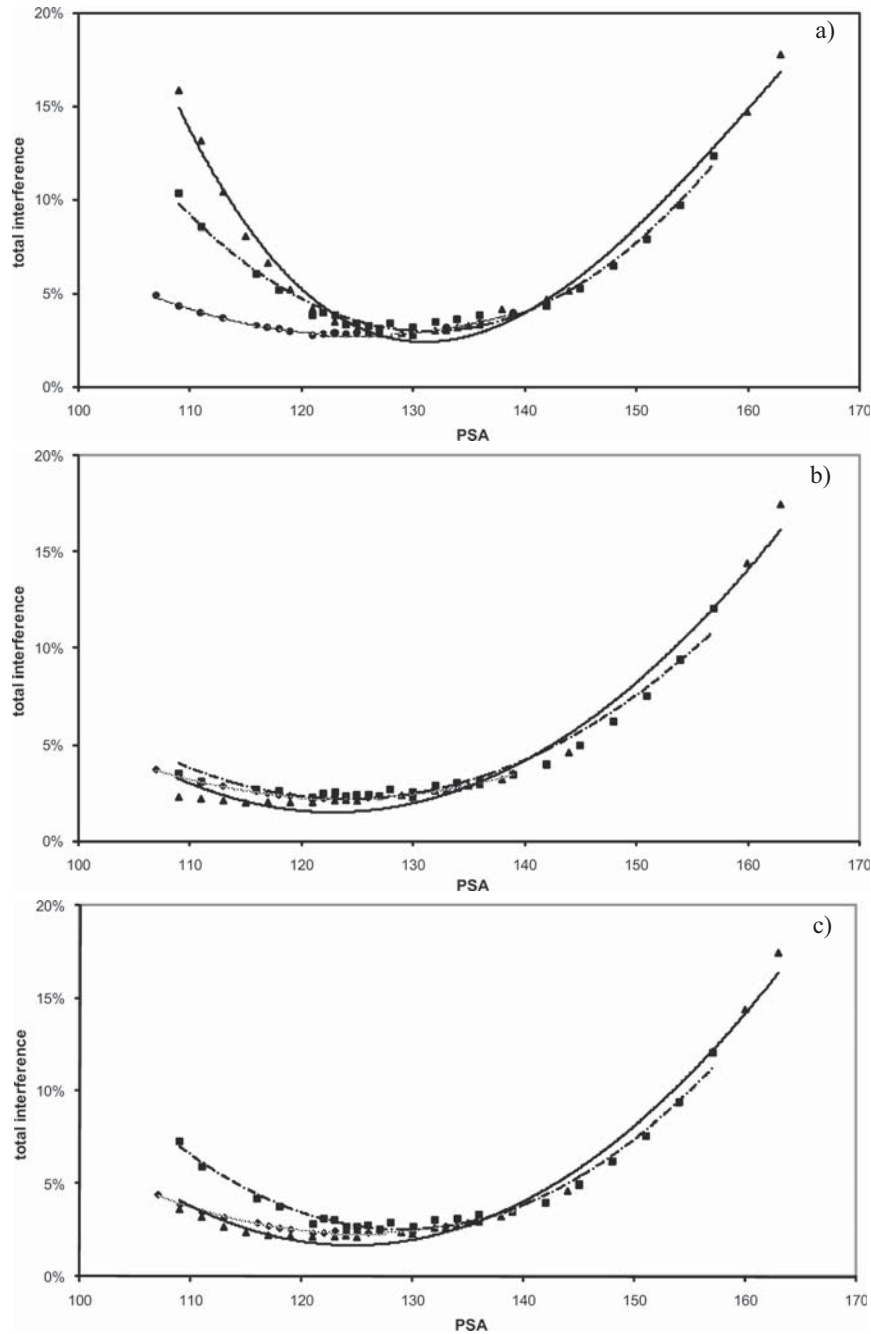


Figure 1 Total interference at different PSA values calculated for different beta emitters (\bullet ^{137}Cs , \blacksquare ^{40}K , \blacktriangle ^{90}Y) and ^{241}Am as alpha emitter. The different window sets considered were: SET 1: α, β : channels 1–1024, (a); SET 2: α : channels 590–740, β : channels 250–1024, (b); SET 3: α : channels 550–800, β : channels 250–1024 (c).

Table 2 Interference and efficiency percentage for alpha and beta measurements at 3 different activity levels using high and low mode configuration.

	High mode						Low mode					
	Interference			Efficiency			Interference			Efficiency		
	alpha	beta	total	alpha	beta		alpha	beta	total	alpha	beta	
100 Bq	3.20	0.38	3.58	97	97		1.43	0.88	2.31	99	94	
10 Bq	0.93	0.25	1.18	99	96		0.47	0.89	1.36	100	94	
1 Bq	0.37	0.41	0.78	100	97		0.16	1.05	1.21	100	94	

Method Validation

MDA values calculated considering different expressions and counting times are shown in Table 3. Results at each time were similar regardless of the expression considered, although in general the LRA expression provided lower values. We decided to use Currie's expression because it is the most commonly used by laboratories and would make comparing method results easier. The counting time was established to be 400 min because MDA values allowed us to detect low levels of radioactivity and also met the requirements established in Spanish legislation on water for human consumption.

Table 3 MDA values for gross alpha and gross beta analysis considering 3 expressions and different measurement times (in Bq/L).

Time (min)	LRA		Currie		Crandall	
	MDA (alpha)	MDA (beta)	MDA (alpha)	MDA (beta)	MDA (alpha)	MDA (beta)
100	2.929E-02	2.121E-01	3.212E-02	2.548E-01	3.305E-02	2.618E-01
200	1.773E-02	1.179E-01	2.075E-02	1.797E-01	2.135E-02	1.847E-01
300	1.336E-02	8.099E-02	1.599E-02	1.460E-01	1.646E-02	1.500E-01
400	1.093E-02	8.407E-02	1.325E-02	1.268E-01	1.364E-02	1.303E-01
500	7.964E-03	6.362E-02	1.172E-02	1.130E-01	1.206E-02	1.162E-01

Values of trueness (as relative error percentage) and repeatability (as % RSD) were calculated at the MDA level and activity levels 1 and 2 orders higher, from the analysis of 3 standard solutions (S1, S2, and S3).

In the case of gross alpha measurement, relative error values varied from 41% at MDA level to 15% at 100 MDA level. For the RSD, 5% was calculated at MDA, while for 100 MDA it decreased to 1%. For gross beta determinations, the 100 MDA level was not considered because it represents an activity of 10–50 Bq/L in the sample, which is a much higher level than that for which the method was being established. The relative error was 23% at the 2 levels considered and RSD varied from 8% at MDA level to 1% at 10 MDA level.

The method showed better trueness in the case of gross beta determinations, since the relative error at MDA level for gross alpha was twice as much as for gross beta. Repeatability results behaved differently, with a maximum RSD of 5% for gross alpha and 10% for gross beta. These results are acceptable for the purpose of the method considered, which reports a global estimation of the activity content.

Measurement of Water Samples

Figure 2 shows the results of 2 gross alpha activity measurements for 22 water samples. The first measurement was done in the 24 hr after sample treatment. The second measurement was done with

varying elapsed times, which were over 5 d in all cases. As can be seen in the figure, measured alpha activities for most groundwater samples (Figure 2a) are over 0.1 Bq/L while surface waters present activities below 0.1 Bq/L (Figure 2b). The second measurement provided higher values than the first in the case of groundwaters, while for surface waters the results of the first and second measurement were the same. The observed activity increase can be explained from the ingrowth of radon and its short-lived daughters inside the vial with time from the parent ^{226}Ra . Therefore, the ingrowth of radon and its short-lived daughters should be minimized because these radionuclides are excluded from the gross alpha definition. This can be done by minimizing the elapsed time between sample preparation and measurement.

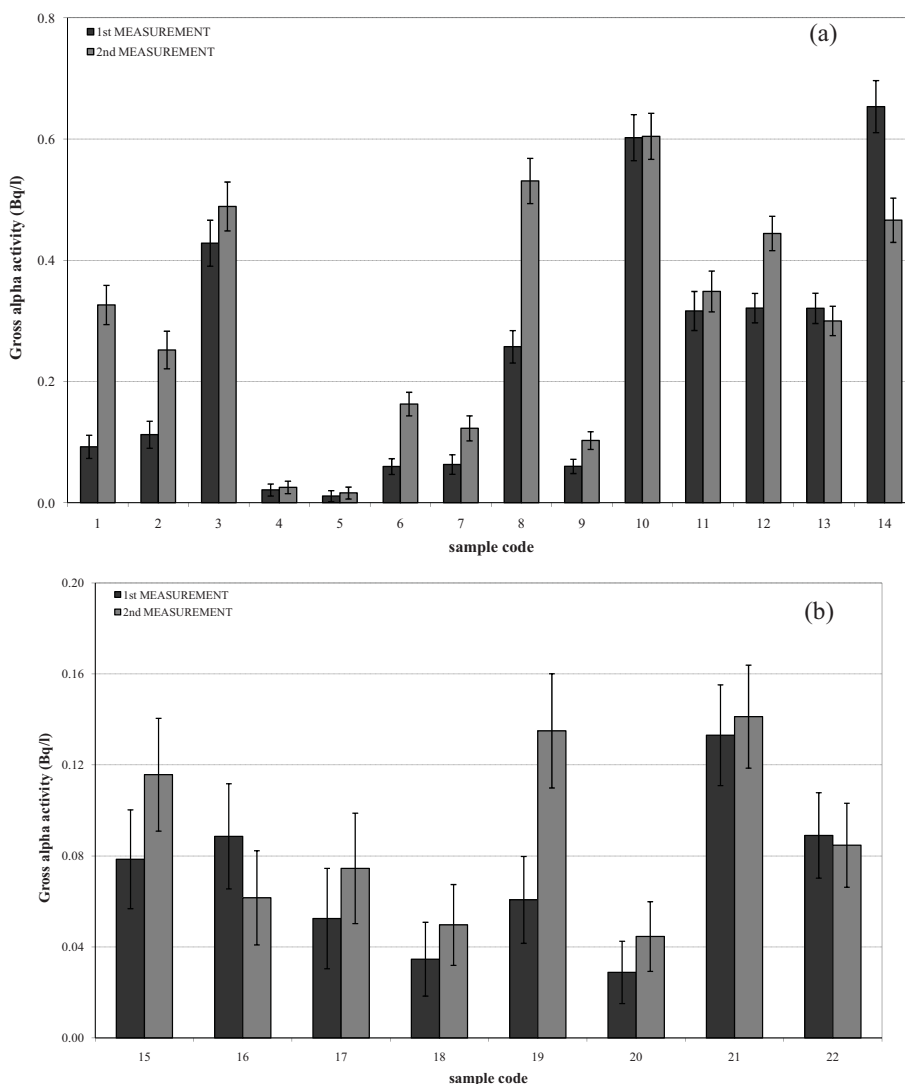


Figure 2 Gross alpha activities measured for 22 water samples including groundwater (a) and surface water (b), at 2 different times from vial preparation. Error bars correspond to expanded uncertainty ($k = 2$).

Gross beta activities were measured simultaneously to gross alpha for the 2 measurements and results are shown in Figure 3. As it can be seen, there are no differences in the contents observed for groundwaters and surface waters.

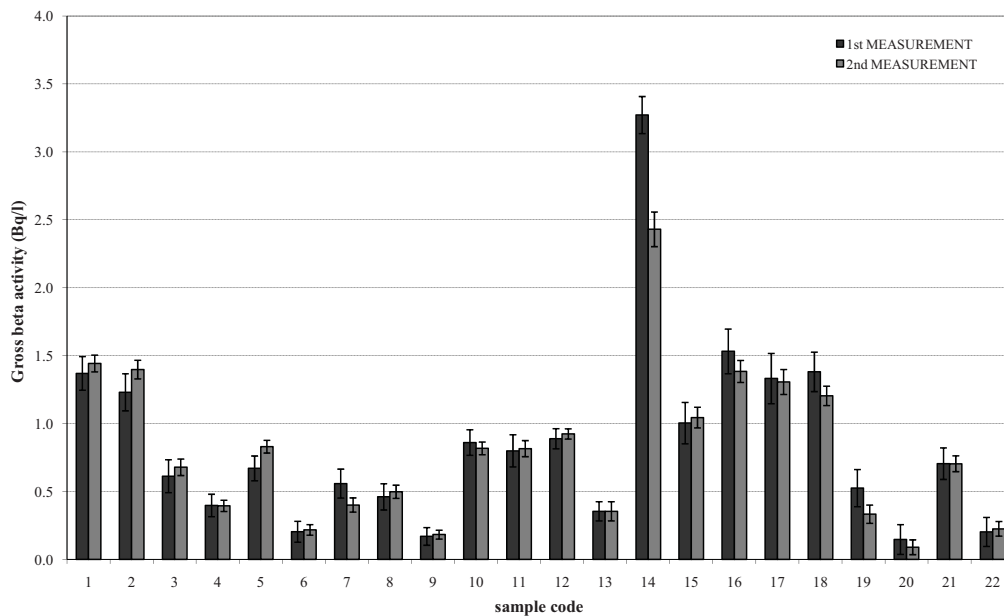


Figure 3 Gross beta activities measured for 22 water samples including groundwater and surface water, at 2 different times from vial preparation. Error bars correspond to expanded uncertainty ($k = 2$).

Results for the monitoring of a sample with high content of natural alpha emitters for over 50 d are shown in Figure 4. The alpha content of this sample was about 1.5 Bq/L, which is 1 order of magnitude higher than that of the samples previously studied. The study showed that gross alpha and gross beta activities increased during the first days until they reached a constant value after 12 d. This could be explained due to the ingrowth of radon and its short-lived daughters. Figure 5 shows the spectra of this sample and the spectra of a surface water sample. The figure shows that the beta spectrum of groundwater contains an important misclassification from the low-energy alpha events, something that had not been observed during the validation of the method.

CONCLUSIONS

The present work examined the optimization of simultaneous gross alpha and gross beta determination in water samples using a straightforward procedure. The effect of beta energy and window width under constant quenching conditions has been studied. The effect of high/low coincidence bias mode was also addressed. The method was validated at 3 levels of activity and provided good quality parameters.

Our results indicate that the method proposed performs well for the determination of gross alpha/beta activities around the levels given in current legislation. However, its application to samples with higher activity contents, especially groundwater with low-energy alpha emitters, would require

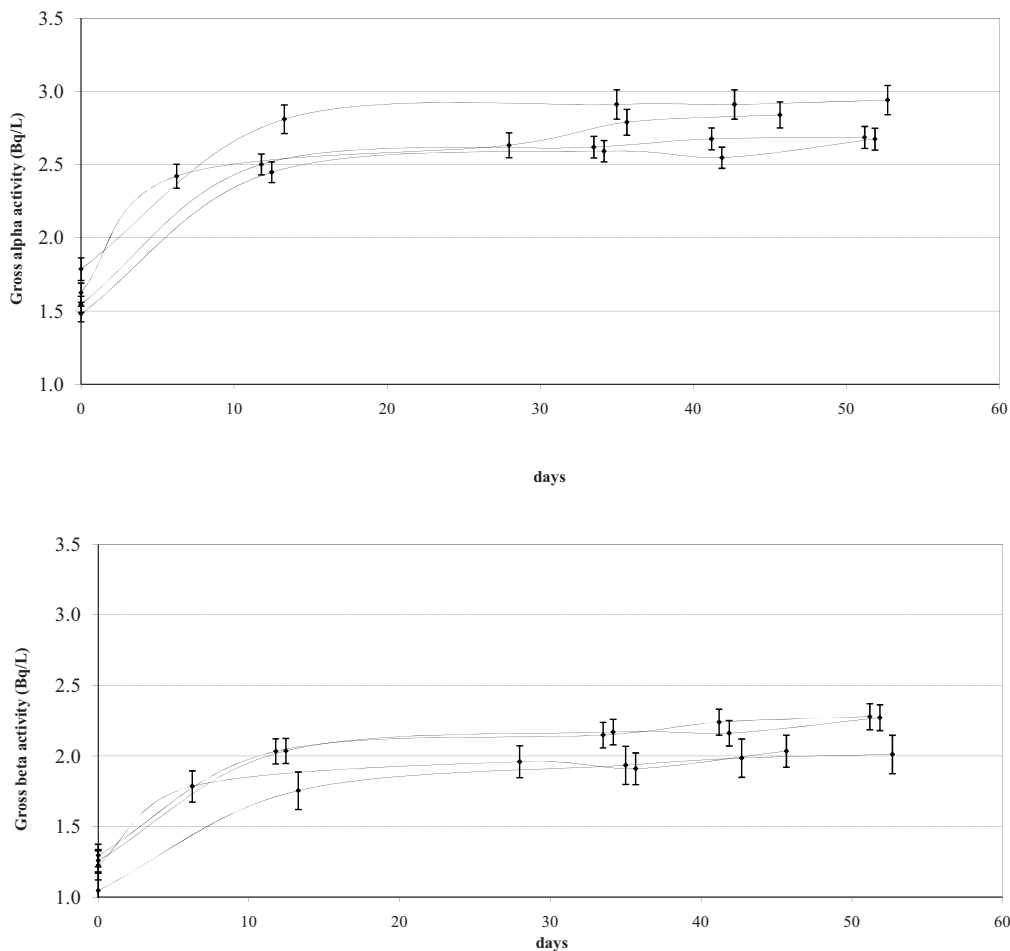


Figure 4 Evolution of the gross alpha and gross beta activity observed for 4 replicates of a groundwater sample with high alpha content monitored for a 50-d period.

some revision and the use of a lower-energy alpha emitter standard, such as ^{236}U . In this case, possible misclassification in the high-energy region will have to be taken into consideration.

The ingrowth of radon and its short-lived daughters inside the measurement vial may produce overestimation of the gross alpha content. The elapsed time between sample preparation and measurement must be minimized to avoid this effect. The elapsed time must also be considered when results comparison are carried out for quality control activities, since little time differences might entail significant differences in the case of high alpha content.

ACKNOWLEDGMENTS

We thank the Institut de Tècniques Energètiques at the Universitat Politècnica de Catalunya (INTE-UPC) for providing the water samples. This work has been developed with the support of the Comissionat per a Universitats i Recerca of the Departament d'Innovació, Universitats i Empresa of

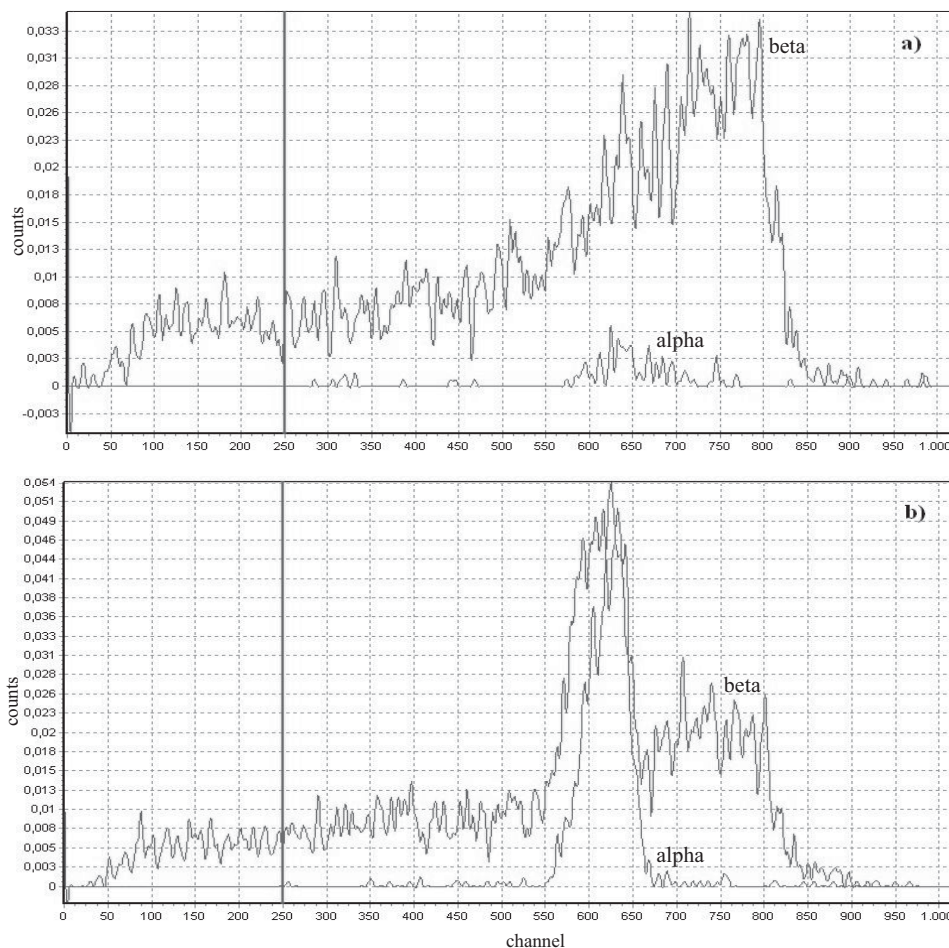


Figure 5 Gross alpha and gross beta spectra of surface water and a groundwater samples

the Generalitat de Catalunya and the European Social Fund and partially funded by the Spanish Government (CICYT, contract CTM2005-03847).

REFERENCES

- Currie LA. 1968. Limits for qualitative detection and quantitative determination. Application to radiochemistry. *Analytical Chemistry* 40(3):586–93.
- European Union, Council Directive 98/83/EC of 3 November 1998 on the quality of water intended for human consumption, Official Journal L 330 (05/12/1998).
- Forte M, Rusconi R, Cazzaniga MT, Sgorbati G. 2007. The measurement of radioactivity in Italian drinking waters. *Microchemical Journal* 85(1):98–102.
- Kleinschmidt RI. 2004. Gross alpha and beta activity analysis in water—a routine laboratory method using liquid scintillation analysis. *Applied Radiation and Isotopes* 61(2–3):333–8.
- Pates JM, Cook GT, MacKenzie AB, Passo Jr CJ. 1998. Implications of beta energy and quench level for alpha/beta liquid scintillation spectrometry calibration. *Analyst* 123(10):2201–7.
- RD 140/2003. (Real Decreto 140/2003, de 7 de febrero). Por el que se establecen los criterios sanitarios de la calidad del agua de consumo humano. BOE num. 45, de 21 de febrero de 2003.
- Rodriguez-Barquero L, Grau Carles A. 1998. The influence of the primary solute on alpha/beta discrimina-

- tion. *Applied Radiation and Isotopes* 49(9–11):1065–8.
- 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* 379:247–53.
- Salonen L. 2005. Alpha spillover depends on alpha energy: a new finding in alpha/beta liquid scintillation spectrometry. In: Chatupnik S, Schönhofer F, Noakes JE, editors. *LSC 2005, Advances in Liquid Scintillation Spectrometry*. Proceedings of the International Conference on Advances in Liquid Scintillation Spectrometry, Katowice, Poland, 17–21 October 2005. p 135–48.
- Salonen L. 2006. Alpha/beta liquid scintillation spectrometry in surveying Finnish groundwater samples. *Radiochemistry* 48(6):606–12.
- Sanchez-Cabeza JA, 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* 68(5):674–82.
- United States Environmental Protection Agency (EPA). 1974. National Primary Drinking Water Regulations. United States Environmental Protection Agency (EPA). 2000. National Primary Drinking Water Regulations; Radionuclides, Final Rule. 40 CFR Parts 9, 141, and 142.
- UNSCEAR. 2000. Report of the United Nations Scientific Committee on the Effects of Atomic Radiation to the General Assembly. Volume 1: Sources.
- Wallner G, Steininger G. 2007. Radium isotopes and ²²²Rn in Austrian drinking waters. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 274(3):511–6.
- Wong R, Burnett WC, Clark SB, Crandall BS. 1999. An improved assay for the determination of gross alpha and beta activities in soil via liquid scintillation counting. In: Newton GWA, editor. *Environmental Radiochemical Analysis*. Royal Society of Chemistry, Special Publication 234. p 242–64.
- World Health Organization (WHO). 2006. Guidelines for drinking-water quality, incorporating first addendum. Volume 1, Recommendations. 3rd edition.
- Yang D. 1994. Calibration and quench correction for alpha liquid scintillation analysis. In: Cook GT, Harkness DD, MacKenzie AB, Miller BF, Scott EM, editors. *Liquid Scintillation Spectrometry 1994*. Proceedings of the International Conference on Advances in Liquid Scintillation Spectrometry, Glasgow, Scotland, 8–12 August 1994. p 339–44.

3.1.2. Estudi de la interferència alfa

Tot i que les condicions optimitzades amb ^{241}Am i diferents emissors beta (^{137}Cs , ^{40}K , ^{90}Y) van permetre obtenir bons resultats en la validació de la metodologia proposada, els resultats obtinguts en l'aplicació posterior a mostres reals resultaven contradictoris en alguns casos, doncs presentaven uns nivells d'interferència molt superiors, particularment per a aquelles mostres amb valors dels índexs d'activitat alfa i beta total més elevats.

Fins aquest moment, els estudis realitzats no havien tingut en compte l'efecte que el contingut mineral de les mostres podia tenir sobre la mesura. La presència de sals podria implicar que aquestes interaccionessin amb les substàncies de la mescla de mesura, interferint en el procés d'escintil·lació. El contingut mineral es pot conèixer a través de la conductivitat, que és una mesura integrada de les substàncies de caràcter iònic (sals) presents a l'aigua. Es pot afirmar, doncs, que com més elevada és la conductivitat d'una aigua més mineralitzada està, més sals conté. Tal com s'ha descrit en la introducció a l'apartat 2.3, altres metodologies habituals per a la determinació dels índexs d'activitat alfa total i beta total en aigua requereixen una determinació prèvia de la conductivitat a fi d'ajustar adequadament el volum de mostra a tractar i garantir que s'obtingui una quantitat de residu suficient. En el cas de la mesura per escintil·lació líquida es va plantejar la possibilitat que l'efecte fos el contrari i que a partir d'un grau de mineralització (mesurat a partir del residu sec o de la conductivitat) fos necessari reduir el volum de mostra a analitzar per tal d'evitar el possible esmorteïment, produït per les sals en solució. Donat l'origen natural de les mostres que havien proporcionat resultats anòmals en el primer estudi (punt 3.1.1.3), era raonable suposar que els nivells de radioactivitat més elevats es corresponguin també amb uns nivells de mineralització elevats, la qual cosa justificaria els resultats que s'havien observat en l'apartat anterior. Per això es va realitzar un estudi de la correlació entre el contingut radioactiu i el grau de mineralització en diferents mostres d'aigua embotellada comercial.

Es van triar marques d'aigua embotellada de diferents orígens que cobrissin un ventall variat pel que fa al contingut mineral. No es tractava d'un estudi de camp ni d'una caracterització de les aigües embotellades que es troben en el mercat, doncs un estudi d'aquestes característiques hauria requerit un nombre molt superior de marques,

així com diversos lots de cadascuna. Convé recordar, a més, que el RD 140/2003^[28] no s'aplica a les aigües embotellades comercials, sinó el RD 1074/2002^[27], que no inclou paràmetres específics d'activitat alfa total i beta total. La relació de marques escollides per dur a terme l'estudi es presenta a la taula 3.1.

Taula 3.1. Relació de marques i origen de les mostres incloses en l'estudi d'aigües embotellades.

Marca comercial	Origen
Aquarel	Arbúcies (Girona)
Bezoya	Ortigosa del Monte (Segovia)
Font Vella	Sant Hilari Sacalm (Girona)
Fonter	Amer (Girona)
Lanjarón	Lanjarón (Granada)
Monte Pinos	Almazán (Soria)
Solan de Cabras	Solan de Cabras-Beteta (Conca)
Veri	Sant Martí de Veri (Osca)
Viladrau	Viladrau (Girona)
Vittel	Vittel (França)

3.1.2.1. Determinació dels índexs d'activitat alfa total i beta total en mostres d'aigua embotellada

Es van determinar els índexs d'activitat alfa total i beta total aplicant el mètode establert en la secció 3.1.1.3, realitzant tres replicats de cada mostra. Durant el procés no van observar-se anomalies en cap de les mostres i els valors del paràmetre SQP[E], entre 804 i 814 per a totes les mostres així com els espectres de la font externa van ser correctes. Els valors d'activitat es recullen en la taula 3.2.

Pel que fa als nivells d'activitat alfa total, la major part de les mostres presentaven activitats properes al valor de l'AMD i només una mostra (Bezoya) va presentar valors per sota d'aquest. Tan sols en tres casos els valors d'activitat alfa total van superar el valor paramètric del RD 140/2003 (0,1 Bq/l). La dispersió màxima va ser del 41% a un nivell proper a l'AMD, disminuint fins a valors entre el 5 i el 10% a nivells d'activitat dos ordres de magnitud superiors. Aquests resultats mostren que, en el cas de mostres amb nivells d'activitat detectables, la dispersió està d'acord amb la que s'havia obtingut en el cas de les solucions sintètiques emparades en la validació. En canvi, quan els nivells d'activitat són propers a l'AMD la dispersió en alguns casos

augmenta i esdevé de l'ordre del 40%, que representa un valor superior als obtinguts en la validació (5%).

Taula 3.2. Valors d'activitat alfa total i beta total mesurats en aigües embotellades comercials. Quan els valors d'activitat superen el valor d'AMD, es mostra entre parèntesi el percentatge de dispersió entre rèpliques.

Marca	Alfa total (Bq/l)	Beta total (Bq/l)
Aquarel	8,49E-01 (5%)	9,99E-01 (30%)
Bezoya	<1,32E-02	<1,27E-01
Font Vella	2,90E-01 (6%)	3,14E-01 (18%)
Fonter	1,50E-02 (20%)	<1,27E-01
Lanjarón	1,76E-02 (26%)	<1,27E-01
Monte Pinos	8,48E-02 (10%)	<1,27E-01
Solan de Cabras	8,27E-02 (41%)	1,42E-01 (8%)
Veri	1,50E-02 (20%)	<1,27E-01
Viladrau	6,28E-01 (9%)	6,55E-01 (4%)
Vittel	8,08E-02 (13%)	1,73E-01 (25%)

AMD_α: 1,32E-02 Bq/l AMD_β: 1,27E-01Bq/l

Valors RD 140/2003: Índex α: 0,1 Bq/l Índex β: 1 Bq/l

Pel que fa a l'activitat beta total, aquest paràmetre es va situar per sota de l'AMD en 5 mostres (Bezoya, Fonter, Lanjaron, Monte Pinos i Veri) i una mostra (Aquarel) va presentar un valor d'activitat igual al valor paramètric del RD 140/2003 (1 Bq/l). Pel que fa a la dispersió dels resultats, els valors màxims de DSR van ser del 30%, que representen una dispersió molt superior a l'obtinguda en la validació del mètode, en què no es va superar el 10%. En aquest cas, a nivells d'activitat propers a l'AMD la dispersió dels resultats concorda amb l'obtinguda en la validació però en augmentar el nivell d'activitat, aquesta s'incrementa fins al 30%.

Un segon aspecte que es va estudiar va ser la forma dels espectres. La figura 3.2 mostra els espectres alfa (verd) i beta (vermell) de les mostres Bezoya, Lanjaron i Aquarel, que representen mostres amb diferents nivells d'activitat alfa total. Tal com s'observa en la figura, en el cas de mostres amb nivells d'activitat alfa total inferiors o similars a l'AMD (Bezoya —3.2.a— i Lanjaron —3.2.b—), els espectres no mostren indicis de que la interferència alfa sigui anòmala. En canvi, quan els valors d'activitat alfa són molt superiors als de l'AMD, com en el cas de la mostra Aquarel (3.2.c), la forma de l'espectre beta és clarament anòmala, doncs s'hi observa que a l'espectre continu característic dels emissors beta s'hi superposa un pic —característic dels

emissors alfa— que, a més, coincideix energèticament amb el senyal de l'espectre alfa i que per tant clarament correspon a senyal interferent.

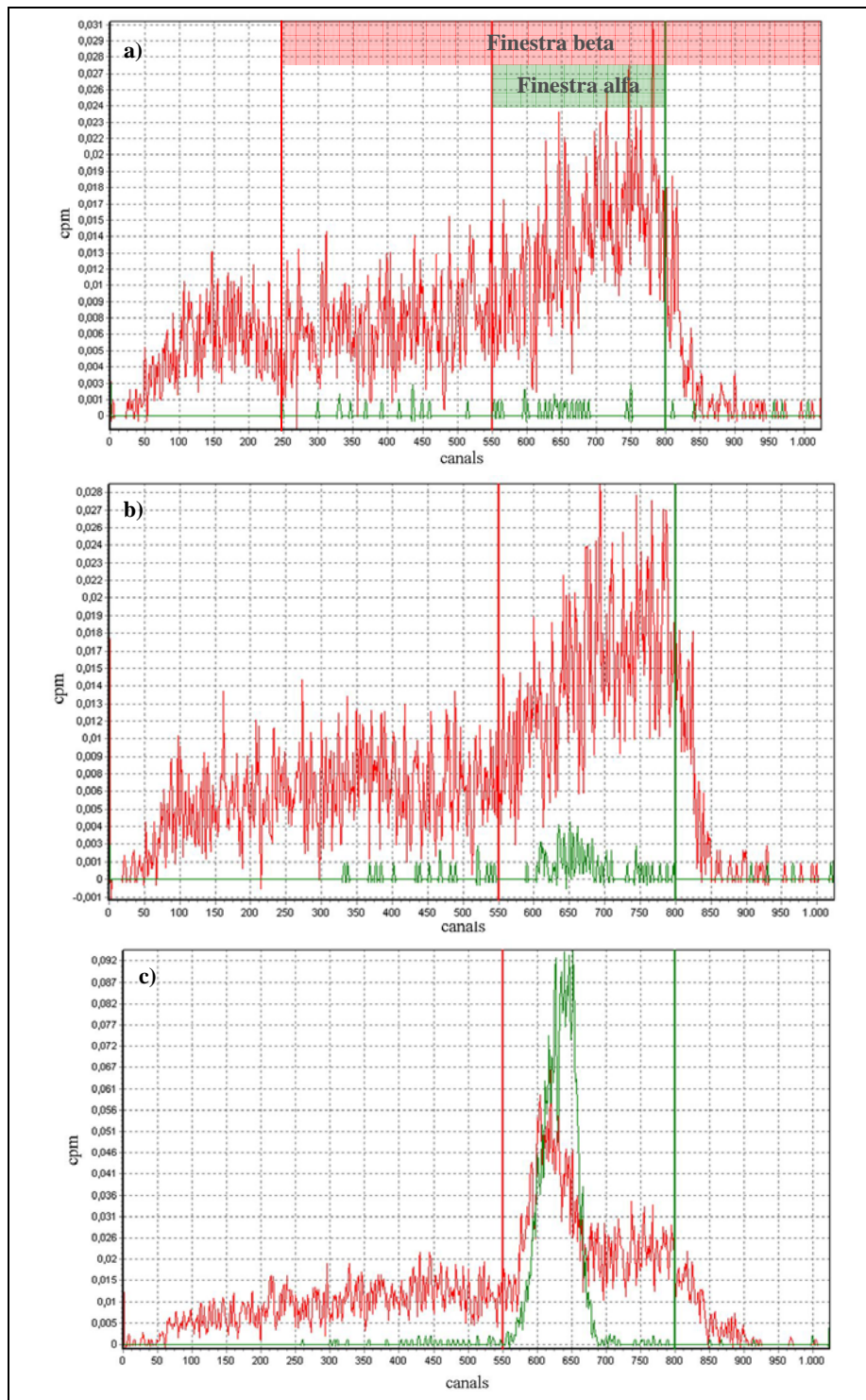


Fig. 3.2. Espectres alfa (verd) i beta (vermell) corresponents a les mostres d'aigua Bezoya (a), Lanjaron (b) i Aquarel (c), amb nivells d'activitat alfa de diferent ordre de magnitud.

Per tal d'avaluar si aquesta interferència era produïda per un increment de l'esmoreïment degut a les sals, es va estudiar si hi havia correlació entre l'esmoreïment i la conductivitat.

3.1.2.2. Relació dels índexs d'activitat amb la conductivitat

Es va mesurar la conductivitat de les mostres utilitzant un conductímetre CRISON micro CM2200. Les mostres, d'acord amb l'etiquetatge, presentaven graus de mineralització molt dèbil (inferior a 50 mg/l) i dèbil (inferior a 500 mg/l). Els valors de conductivitat mesurats van variar entre 45 i 541 $\mu\text{S}/\text{cm}$, que són coherents amb aquests nivells de mineralització.

La figura 3.3 mostra la correlació entre els valors d'activitat mesurats en la secció anterior amb la conductivitat. Les mostres amb valors d'activitat alfa i beta total inferiors a 0,2 Bq/l es distribueixen al llarg de tot el rang de conductivitats estudiat. La mostra amb el valor màxim de conductivitat (Vittel) presentava valors d'activitat alfa total i beta total propers a l'AMD. D'acord amb aquests resultats, es pot afirmar que no existeix correlació directa entre el grau de mineralització de les mostres i el seu contingut de radioactivitat.

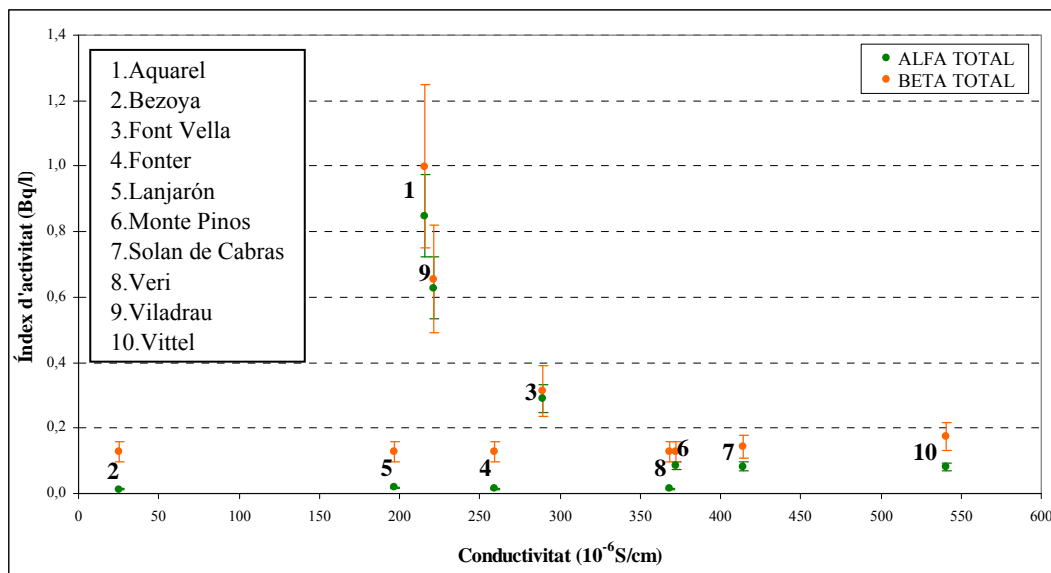


Fig. 3.3. Correlació entre els índexs d'activitat i la conductivitat mesurats en mostres d'aigua embotellada comercial.

Tal com s'observa a la gràfica, hi ha tres mostres amb valors d'activitat superiors i que corresponen a les mostres Aquarel, Font Vella i Viladrau, les quals

procedeixen d'una mateixa zona de la província de Girona. Aquestes mostres es troben entre les que presenten valors de conductivitat inferiors a 300 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Els espectres de les mostres Font Vella i Viladrau van mostrar també un pic d'interferència alfa superposat a l'espectre beta, tal com el que es va veure en l'espectre de la mostra Aquarel (figura 3.2.c).

A partir d'aquestes observacions es va descartar que la conductivitat, i per tant el contingut en sals minerals, tingués cap efecte sobre la interferència observada en els espectres. Aquest estudi va descartar el contingut en sals com a causa de la interferència que s'observava en les mostres naturals de manera que es va prosseguir amb l'estudi per a investigar el possible efecte de l'energia d'emissió alfa.

3.1.2.3. Efecte de l'energia d'emissió alfa sobre la interferència

Separació radioquímica de l'urani natural

Donat que les mostres estudiades eren aigües minerals naturals, la radioactivitat que s'hi observava havia de ser d'origen natural. Entre els elements més habituals pel que fa a emissors alfa naturals en aigua es troba l'urani. Per això, es va decidir treballar per a identificar si els problemes d'interferència tenien el seu origen en aquest radionúclid realitzant la separació radioquímica d'urani aplicant la metodologia acreditada de l'LRA i realitzar la mesura posterior per escintil·lació líquida.

El procediment per a la separació de l'urani es basa en l'ús de columnes cromatogràfiques UTEVA (Eichrom) que permeten retenir l'urani i el tori en una primera etapa i eluir-los posteriorment per separat, sense la presència de cap altre emissor. El procediment que es va aplicar és el següent:

- Es condiciona la columna UTEVA fent-hi circular 35 ml de HNO_3 3 mol/l- $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 0,5 mol/l.
- S'addiciona la solució a tractar a la columna cromatogràfica rentant el vas dues vegades amb HNO_3 3 mol/l.
- Es renta la columna amb 4 ml d' HCl 9 mol/l.

- Es realitza l'elució dels radionúclids: en primer lloc s'elueix el tori amb 20 ml d'HCl 4 mol/l i posteriorment l'urani, amb 15 ml d'HCl 0,1 mol/l.

L'estudi es va dur a terme sobre la mostra d'aigua mineral Aquarel, doncs era la que presentava el màxim contingut radioactiu. En aquests assaigs és habitual addicionar traçadors a la mostra previ a la separació per tal de controlar-ne el rendiment, doncs les mesures es realitzen per espectrometria alfa. Donat que la tècnica d'escintil·lació líquida presenta una resolució molt inferior a la de l'espectrometria alfa, es va decidir no addicionar traçador d'urani a la mostra, de manera que l'anàlisi va ser tan sols qualitativa.

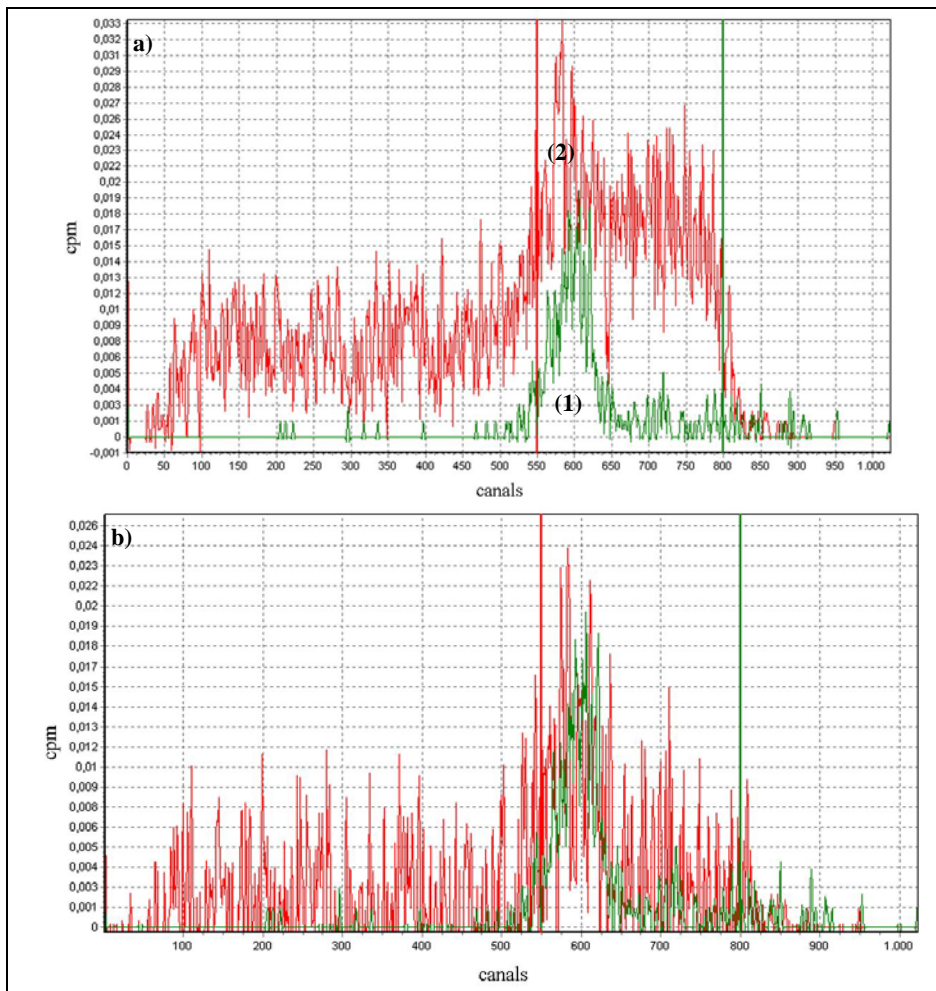


Figura 3.4. Espectres alfa (verd) i beta (vermell) observats en la mesura de l'urani natural separat radioquímicament per una mostra d'aigua embotellada aplicant un PSA = 124, tal com es registra a l'instrument (a) i restant-hi la contribució del fons (b).

La fracció d'urani presentava una concentració 0,1 mol/l en HCl, que suposa unes condicions d'acidesa similars a les establertes en el mètode, per la qual cosa no es

va fer cap tractament addicional sobre l'extracte. La mesura es va fer amb 8 ml d'extracte i 12 ml de còctel Ultima Gold AB, aplicant les condicions establertes. L'ús d'HCl no va alterar l'aspecte final del vial ni tampoc va donar lloc a variacions pel que fa als paràmetres d'esmoreïment.

La figura 3.4.a mostra els espectres d'urani de la mostra Aquarel. S'hi identifica un pic alfa en la part inferior de la finestra —indicat com a (1)—, mentre que a l'espectre beta s'observa un pic que coincideix energèticament amb el de l'urani (2), superposat a l'espectre dels emissors beta. Si s'elimina la contribució del fons a l'espectre (figura 3.4.b), aquest mostra clarament com el senyal de l'urani es reparteix entre els multicanals alfa i beta, donant lloc a dos espectres d'intensitat similar. En aquest cas, la interferència calculada va ser del 55%, un valor molt superior al que s'havia obtingut per l'²⁴¹Am en el calibratge i durant la validació metodològica (2%).

Comparació de l'urani natural amb l'²³²U

Havent observat que la interferència en la mesura de l'urani natural era molt superior a la que s'observava en el cas de l'²⁴¹Am, es feia necessari conèixer l'origen d'aquesta diferència.

En la literatura alguns autors apuntaven al possible efecte de l'energia alfa de l'emissor utilitzat en l'optimització del PSA sobre la interferència observada posteriorment en la mesura d'emissors amb altres energies, tot i que els diferents autors no arriben a les mateixes conclusions.^[106, 108, 143]

Els isòtops de l'urani natural ²³⁸U, ²³⁵U i ²³⁴U presenten energies d'emissió alfa de 4,19 MeV, 4,40 MeV i 4,78 MeV, respectivament. En canvi, l'²⁴¹Am emet a energies superiors ($E_{\alpha}=5,48$ MeV). Per tal de verificar si els problemes d'interferència que s'observaven en la mesura d'urani natural eren deguts a les baixes energies d'emissió i no a la pròpia naturalesa de l'element, es va mesurar una solució patró d'²³²U ($E_{\alpha}=5,32$ MeV), el qual presenta una energia d'emissió molt superior a la dels isòtops de l'urani natural.

En aquest estudi es va emprar un patró d'²³²U (Amersham), del qual es disposava al laboratori. Previ a la mesura per escintil·lació líquida es va fer un

recalibratge d'aquest patró mitjançant espectrometria alfa. Es va dur a terme la coprecipitació dels emissors sobre filtres de nitrat de cel·lulosa per a la preparació de planxetes i es va mesurar en una cambra d'espectrometria amb detectors PIPs. La quantificació dels espectres es va realitzar mitjançant el programari Genie 2000. L'espectre obtingut en aquesta mesura (figura 3.5) va mostrar els senyals corresponents a l' ^{232}U i els seus descendents. A partir d'aquesta mesura, l'activitat del patró d' ^{232}U va establir-se en $15,1 \pm 0,2 \text{ Bq/g}$.

Un cop establerta l'activitat del patró, va realitzar-se la mesura per escintil·lació líquida. Es van preparar tres vials a partir de 650 μl de solució patró, addicionant aigua doblement desionitzada fins un volum de 8 ml i 12 ml de còctel Ultima Gold AB. Tal com s'havia fet anteriorment en la mesura de patrons, el temps de mesura va ser de 100 min.

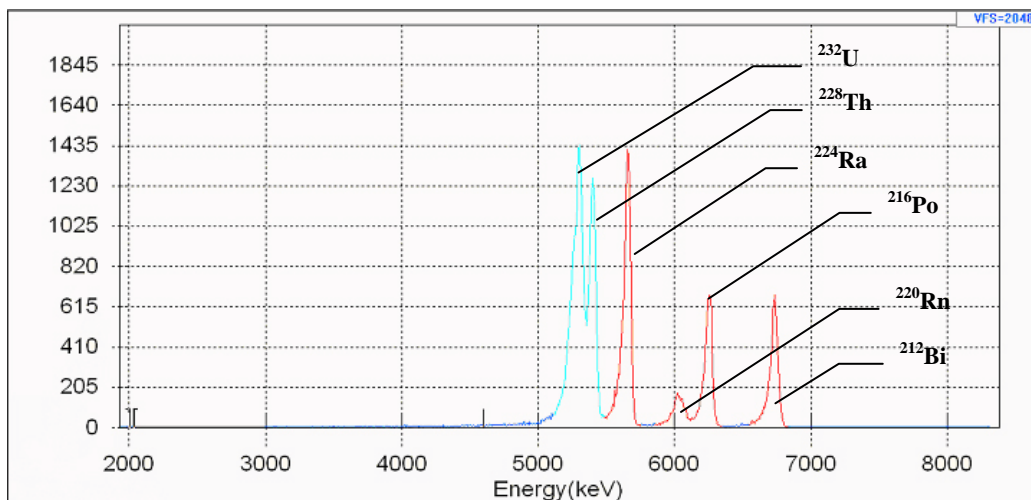


Figura 3.5. Espectre obtingut per al patró d' ^{232}U mitjançant espectrometria alfa.

L'espectre del patró d' ^{232}U obtingut en la mesura per escintil·lació líquida es mostra en la figura 3.6.a, on s'observa que els diferents emissors alfa que s'havien identificat en la mesura per espectrometria alfa apareixen donant lloc a una sola banda entre els canals 625 i 760 degut a la baixa resolució de la tècnica d'escintil·lació líquida. També s'hi observen els senyals solapats dels emissors beta que també formen part de la cadena de desintegració de l' ^{232}U : el ^{212}Pb ($E_{\beta\text{m}\text{ax}} = 0,33\text{MeV}$) a la regió de baixes energies (1) i el ^{212}Bi ($E_{\beta\text{m}\text{ax}} = 2,24\text{MeV}$) a la zona d'alta energia (2).

La forma de l'espectre beta entre els canals 625 i 700 sembla correspondre a senyal interferent, tot i que degut a les diverses desintegracions beta que se superposen

al llarg de l'espectre, aquesta interferència no es distingeix clarament. Per fer-ho, es va utilitzar una eina del programari d'anàlisi que permet ajustar el màxim de tots els espectres representats al màxim de l'espectre. Si es modifica l'eix d'abscisses a una escala de 0 a 100 i s'assigna 100 al canal que presenta el valor màxim d'un espectre, es poden comparar els espectres quan aquests tenen intensitats molt diferents. Els espectres de l' ^{232}U ajustats amb aquesta funció es mostren en la figura 3.6.b, el que permet identificar el senyal en la regió de canals 625-700 com interferència alfa, la qual es produeix tan sols per a les energies inferiors de la banda alfa, doncs per sobre del canal 700 aquest fenomen disminueix significativament. En aquest cas la interferència que té lloc és inferior al 10%, que és un valor molt més petit que el de la interferència que es produïa en el cas de l'urani natural, tot i que en aquell cas la concentració d'activitat era molt inferior.

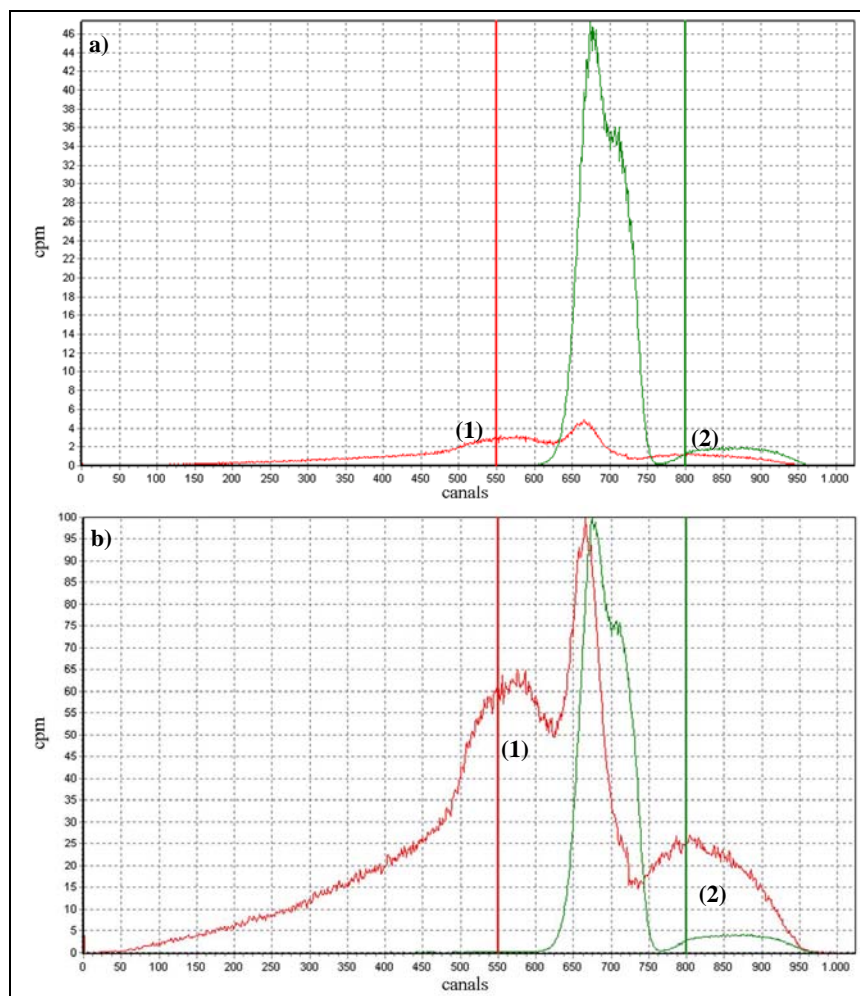


Figura 3.6. Espectres alfa i beta observats per al patró d' ^{232}U .

D'acord amb aquests resultats, la diferència entre les energies d'emissió de ^{241}Am , emprat en el calibratge i la validació, i les dels radionúclids presents en les mostres (urani natural), molt més petites, eren la causa de l'elevada interferència observada. Per això, es va decidir ampliar l'estudi realitzat anteriorment sobre l'efecte de l'energia beta en l'optimització del PSA a partir del treball amb emissors alfa que tenien energies d'emissió inferiors a la de ^{241}Am , com són ^{236}U , l'urani natural ($^{238}\text{U} + ^{234}\text{U} + ^{235}\text{U}$) i el ^{226}Ra .

L'urani natural i el ^{226}Ra , que són els emissors que de manera més habitual es troben en l'aigua natural, no són emissors alfa purs. Aquest fet fa que no sigui possible dur a terme el calibratge instrumental. En canvi, el treball amb aquests patrons va permetre estudiar la problemàtica deguda a l'increment del contingut radioactiu al llarg del temps que s'havia observat en alguns casos al llarg dels primers estudis (subapartat 3.1.1). Els resultats es presenten en l'apartat 3.1.4.

Pel que fa al calibratge amb ^{236}U , els resultats obtinguts, així com la seva comparació amb els que s'havien obtingut anteriorment, es recullen en una publicació, la qual es presenta a l'apartat següent.

3.1.3. Repercussions de l'energia alfa i el medi àcid en la determinació d'índexs d'activitat alfa total i beta total per escintil·lació líquida

En aquest apartat es presenta el segon treball publicat que forma part d'aquesta tesi doctoral: *Implications of particle energy and acid media for gross alpha and gross beta determination using liquid scintillation.*

El treball presentat tracta dos aspectes relacionats amb la determinació simultània dels índexs d'activitat alfa total i beta total per escintil·lació líquida en aigües superficials i subterrànies. En primer lloc, partint dels resultats presentats en la secció 3.1.1.3, on s'havia demostrat que l'energia beta no afecta l'optimització del PSA, s'avalua l'efecte que té en l'optimització del PSA l'energia dels emissors alfa utilitzats. Seguint el mateix procediment que en l'estudi anterior, es va calcular la interferència en funció del PSA per a tres emissors beta (^{137}Cs , ^{40}K i ^{90}Y) i dos emissors alfa: ^{236}U ($E_{\alpha}=4,49$ MeV) i ^{241}Am ($E_{\alpha}=5,48$ MeV). L'estudi va mostrar que el PSA òptim es desplaça a valors inferiors en disminuir l'energia d'emissió alfa, donant lloc a un PSA

òptim de 110 en el cas de l' ^{236}U i de 124 per a l' ^{241}Am . L'estudi, a més, demostra que les condicions òptimes per a l' ^{236}U poden aplicar-se a la mesura d'emissors alfa d'energia superior, ja que a valors de PSA inferiors a l'òptim, la interferència alfa es manté baixa. D'acord amb aquests resultats, es va modificar el valor de PSA establert (124) i es va establir el valor de 110 com a nou paràmetre de treball.

Els resultats obtinguts en l'avaluació de l'exactitud i la precisió del mètode en aquestes condicions amb diferents nivells d'activitat alfa i beta van a donar lloc a un estudi de l'efecte que té el medi àcid a què es porten les mostres prèviament a la mesura. Aquest és el segon aspecte que tracta el treball que es presenta. Fins aquest moment, s'havia utilitzat HNO_3 com a agent per a l'acidificació de les mostres garantint la solubilitat de les espècies en solució durant la concentració i assegurant un medi constant per a totes les mostres, la qual cosa fa que l'esmoreïment sigui constant i permet prescindir de treballar amb corba d'esmoreïment. L'ús de l' HNO_3 en el tractament de les mostres s'havia decidit en base als treballs de la literatura^[105], però també tenint en compte que aquest és l'agent recomanat per a la conservació de les mostres d'aigua^[144] i també el medi en què sovint es distribueixen patrons i materials de referència, doncs els nitrats són les espècies que presenten menys problemes de solubilitat. L' HNO_3 , però, és també un àcid oxidant que pot reaccionar amb els compostos orgànics que formen el còctel escintil·lador i donar lloc a problemes en la mesura posterior. Treballant amb concentracions d'àcid molt elevades s'havia observat la reacció d'aquest amb el còctel escintil·lador, una reacció espontània i molt ràpida que donava lloc a la formació d'escumes i a que la mescla adquirís un color marró i un aspecte completament opac. Donat que en el cas de l'anàlisi d'aigües les concentracions d'àcid a què s'havia decidit treballar no eren tan elevades, aquest efecte no s'havia observat, però no es tenia coneixement del possible efecte que la interacció entre el còctel i l'àcid pogués tenir en la mesura. Per això, es va estudiar l'efecte de l' HNO_3 sobre la interferència en l'anàlisi d'aigües i es van plantejar alternatives al seu ús, com l' HCl , un àcid fort no oxidant.

A partir de l'estudi comparatiu amb HNO_3 i HCl es va establir que l'ús d' HNO_3 a valors de pH inferiors a 2 no és adequat, doncs la interferència alfa s'incrementa significativament davant petites variacions del pH. En canvi, treballar amb HCl permet portar les mostres a valors de pH finals inferiors, entorn de 1,5 sense que es produeixi

increment en la interferència. Per tant, es va decidir substituir l'HNO₃ per HCl com a agent per a l'acidificació. Es van establir les AMD en les noves condicions de treball a partir de la mesura d'una sèrie de blancs sense que es produís una variació significativa respecte dels valors anteriors. Els valors es presenten en la taula 3.3.

Taula 3.3. Valors d'AMD pel mètode de determinació d'activitat alfa total i beta total en aigua.

	Alfa total	Beta total
AMD (Bq/l)	0,025	0,14

Donat que les interferències alfa i beta no poden ser eliminades completament en l'optimització del PSA, es va estudiar l'efecte de la interferència romanent sobre els paràmetres de qualitat del mètode (exactitud i precisió) quan les proporcions d'un i altre tipus d'emissor són de diferent ordre.

Els resultats van mostrar que quan es treballa en medi clorhídric, la interferència alfa residual no té cap efecte sobre la determinació de l'activitat beta total. Per a aquest paràmetre, l'error és inferior al 15% i la DSR inferior al 10%. En canvi, l'activitat alfa total sí es veu afectada per la interferència beta romanent, la qual cosa fa que a un nivell d'activitat alfa l'error s'incrementi a mesura que l'activitat beta augmenta. En les condicions de l'estudi, el mètode no permet determinar correctament nivells d'activitat alfa propers a l'AMD en presència de nivells d'activitat beta quatre ordres de magnitud superiors. En general, però, l'error no supera el 50% i la RSD es manté per sota del 10%.

A continuació es presenta el treball, que ha estat enviat per a la seva publicació a la revista *Applied Radiation and Isotopes* i en el qual es descriu detalladament l'estudi realitzat.

The implications of particle energy and acidic media on gross alpha and gross beta determination using liquid scintillation

D. Zapata-García, M. Llauradó and G. Rauret*

Laboratori de Radiologia Ambiental (LRA). Departament de Química Analítica.

Universitat de Barcelona, Martí i Franqués, 1-11 Planta 3, E-08028 Barcelona (Spain)

Abstract

The interaction of humans with radioactivity present in the environment from natural and artificial sources necessitates an evaluation of its risk on human health. Gross alpha and gross beta activities can provide a rapid evaluation of the radioactive content of a sample and can be simultaneously determined by using liquid scintillation counters. However, calibration of the liquid scintillation counter is required and is affected by many factors, such as particle energy and the acidity of the media. This study investigates what effect the particle energy used for calibration has on misclassification and how to account for this misclassification in routine measurements.

The variability in measurement produced by the final pH, as well as any acids used in sample treatment, was also studied. These results showed that the most commonly used acid for these types of analyses, HNO₃, produced a high amount of misclassifications at very low pH. The results improved when HCl was used to adjust the sample to low pH.

Keywords:

Liquid scintillation; alpha/beta discrimination; alpha/beta calibration; gross alpha/beta measurement; drinking water

* Corresponding author. Tel.: +34 934 029 083; fax: +34 934 021 233.
E-mail address: montse.laurado@ub.edu (M. Llauradó).

1. Introduction

The presence of radioactivity in the environment is caused mainly by naturally occurring radionuclides and cosmic radiation, although there is also a contribution from artificial sources. Unnatural sources include the fallout from nuclear tests and accidents and human activities, such as nuclear power plants and NORM industries.

Radionuclides are present in all aspects of the environment, soils, water, biota and air, and the continuous interactions of humans with the environment makes it necessary to evaluate the risk of radionuclides on human health.

Radioactivity in water can reach humans and the environment through many different mechanisms because it is a resource that is directly consumed, used in food processing and used in many industries (Mas et al., 2007). Many countries have drinking water regulations (European Council, 1998; USEPA, 2000), although according to the World Health Organisation (2008) the exposure to radioactivity through water is small.

Radioactivity monitoring requires adequate representative parameters that can be easily determined and simple methods that are easy to apply to a wide range of samples. For many applications, the determination of gross alpha and gross beta activity provides a rapid evaluation of the radioactive content of a sample and can be used to decide whether specific radionuclide determinations requiring longer and more expensive analyses are necessary. According to World Health Organisation guidelines (2008), water is considered adequate for human consumption when the gross alpha activity concentration is below 0.5 Bq L^{-1} and the gross beta activity concentration is below 1 Bq L^{-1} . When the values are higher, the determination of specific radionuclides should be carried out. Countries may have different threshold values for these two parameters, as in the case of Spain, where the limit is 0.1 Bq L^{-1} for gross alpha activity and 1 Bq L^{-1} for gross beta activity (Spain, 2003).

Liquid scintillation counting is an adequate technique for these analyses, due to the existence of ultra-low level detectors equipped with pulse-shape discrimination devices that allow the simultaneous determination of alpha and beta emitters. However, simultaneous determination requires calibration of the equipment to establish an adequate value for the pulse-shape discrimination parameter. This calibration is performed by individual measurement of the misclassification produced by pure alpha and pure beta emitters in order to find the point where the sum of both misclassification values achieves its minimum. The two main factors affecting calibration are quenching produced by the matrix and the energies of the radionuclides chosen. Since the sample is mixed with the scintillation cocktail, any substance present in the sample might interfere with the scintillation and other light emission processes. This effect has been studied using diverse chemical agents (DeVol et al., 2007; Pujol and Sanchez-Cabeza, 1997; Rodríguez Barquero and Grau Carles; Villa et al., 2003), and Pates et al. (1998) proved that the quenching mechanism depends on the agent used. An alternative to quenching curves is to develop methods that guarantee the quenching values will be constant, for example, by acidifying the sample to a constant pH value, which simplifies the quantification and uncertainty reporting (Rusconi et al., 2006; Zapata-García et al., 2009).

The energies of the emitters used for the calibration also affect the response of the equipment. Many studies assumed that only beta energies should be considered because the beta energy range is much wider than the alpha energy range (Pates et al., 1998; Yang, 1996). More recent work provided evidence that alpha energies also influence the alpha/beta misclassifications (Salonen, 2006b). The most common radionuclides for calibration are ^{241}Am and $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$. However, some authors use other alpha radionuclides, such as ^{230}Th , ^{226}Ra , natural U and ^{210}Pb and other beta radionuclides

such as ^{137}Cs , ^{40}K , ^{32}P or ^{36}Cl (Forte et al., 2007; Pujol and Sanchez-Cabeza, 1997; Salonen, 2006a; Wong et al., 2005). In a previous paper (Zapata-García and Llauroadó, 2009), the performance of the *Laboratori de Radiologia Ambiental (Environmental Radiology Laboratory, LRA)* method was applied to synthetic and real samples. Despite good validation results, the method showed problems when testing water with high natural radioactivity content. This deficiency was probably due to the difference between the emission energies of the natural alpha emitters and the ^{241}Am used for calibration. One of the objectives of this paper is to study the effect that alpha energy has on misclassification and how this should be accounted for in routine methods where the energies of the emitters in a sample are unknown.

Many methods can be found in the literature that use liquid scintillation for gross alpha/beta determination. Most of them apply a concentration process to the acidified sample before mixing it with the scintillation cocktail (Dávila Rangel et al., 2001; Kleinschmidt, 2004; Ruberu et al., 2008). Concentration eliminates radon and its short-lived daughter isotopes and improves the minimum detectable activity (MDA). Validation of such methodologies is accomplished by analysis of synthetic samples and participation in intercomparison exercises. However, little has been published on the internal variability of these methods.

In this work, the variability produced by pH and the acid used in the treatment of samples was studied. Synthetic samples were analysed by applying the optimised conditions in order to evaluate how any remaining misclassification affected the results when the alpha and beta emitter levels were different.

2. Materials and Methods

2.1. Instrumentation

For pH measurements, a Cyberscan pH1100 (Eutech Instruments, Singapore) pH-meter was used. Gross alpha and gross beta activities were measured using a 1220 Quantulus (Wallac, Turku, Finland) ultra low-level analyser, which had a pulse shape discrimination device (pulse shape analyser (PSA)) and an external standard of ^{152}Eu for the measurement of external quench parameters (SQP[E]). Twenty-millilitre polyethylene vials (Perkin Elmer, Waltham, Massachusetts, USA) and an Ultima Gold AB scintillation cocktail (Perkin Elmer) were used.

All vials were maintained inside the counter for at least two hours to allow dark adaptation prior to counting. Standards were measured for 100 minutes and samples for 400 minutes.

Spectra were analysed using EASY View Spectrum Analysis Software. The counting windows were set to channels 550-800 in the alpha spectrum and channels 250-1024 in the beta spectrum. Windows were chosen so that all alpha events in the 4–8 MeV range and all beta events excluding ^3H could be detected.

2.2. Reagents and solutions

Double-deionised water was obtained from a Millipore water purification system, and analytical grade reagents were used throughout this study.

Commercial solutions of ^{236}U (Eckert & Ziegler, Valencia, California, USA), ^{241}Am (Amersham, Amersham, Buckinghamshire, UK), $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ (Amersham) and ^{137}Cs (CERCA LEA, Pierrelatte Cedex, France) were used. A ^{40}K standard was prepared by dissolving KCl (MERCK, 99.5% pure) in water until saturation was reached. The ^{40}K activity was then measured using high-resolution gamma spectrometry (Canberra BE 3830-7500SL, resolution 1.73). A ^{90}Sr -free ^{90}Y standard was prepared by precipitating

Y(OH)₃ with NH₄OH after the addition of a Y₂O₃ carrier. Y(OH)₃ was dissolved using HCl (50%, v/v).

2.3. Samples

A total of 20 synthetic samples were prepared for analysis using the different procedures. Solutions were prepared using ²³⁶U and ⁹⁰Sr/⁹⁰Y as alpha and beta emitters, respectively, at three levels of activity concentration: slightly over the MDA and at concentrations approximately 1 and 2 orders of magnitude over MDA. The alpha and beta activity concentrations for the different samples are shown in Table 1.

A series of real samples with different levels of natural and artificial radionuclides were analysed in the final part of the study for method validation.

2.4. Calibration

The optimum PSA was established by calculating alpha and beta misclassification at different PSA settings. The effect of the beta energy was studied using 3 different beta emitters (¹³⁷Cs, ⁴⁰K and ⁹⁰Y). The effect of the alpha energy was studied using 2 different alpha emitters (²⁴¹Am and ²³⁶U). Once the PSA was established, the evaluations of the misclassification and the efficiency were accomplished using ⁹⁰Sr in secular equilibrium with ⁹⁰Y as beta emitter and ²³⁶U as alpha emitter.

After the standard solutions were diluted to 8 ml with water in the measurement vial, 12 ml of Ultima Gold AB added, and the resulting mixture was shaken for 1 minute. When the pH was controlled, the water pH was adjusted with 2 M HNO₃ or 2 M HCl solution before dilution of the standard. No pH variation was attributed to the standard addition because only a small amount of it was required (< 500 µg).

2.5. Sample analysis

Three different procedures were considered for the analysis of the synthetic samples. In Procedure 1, 100 ml of sample was acidified to pH 2.5 ± 0.5 with HNO₃ and

concentrated to 10 ml on a hot plate with vigorous stirring in order to eliminate radon and its short-lived daughter isotopes. For Procedures 2 and 3, 100 ml of sample was acidified with HNO₃ to a final acid concentration of 0.5% (pH < 1) and evaporated to dryness on a hot plate. The final residue was diluted in 10 ml of HNO₃ at pH 2.5 ± 0.2 in the case of Procedure 2 and HCl at pH 1.5 ± 0.2 in the case of Procedure 3. Measurement vials were prepared by mixing 8 ml of the final solution with 12 ml of Ultima Gold AB and shaking the mixture for 1 minute. For all three procedures, the sample treatment operations and vial preparation were controlled by weighing.

The detection limits were calculated using Currie's expression (1968) from the measurement of 10 blanks. MDAs were calculated after considering the efficiency, the counting time and the amount of sample. Blanks were analysed by applying the three procedures to 100 ml of double-deionised water.

3. Results and Discussion

3.1. Calibration

The curves of alpha and beta misclassification for the different emitters examined at different PSA values are shown in Figure 1. Beta misclassification decreased as the PSA value increased. As can be seen in the figure, the percentage of misclassification in the case of a low-energy emitter, such as ¹³⁷Cs ($E_{\max}=0.512$ MeV), is lower than for more energetic beta emitters. However, the expected increase in misclassification with increasing energies of the beta emitter was not observed for higher energies (the misclassification values for ⁴⁰K ($E_{\max}=1.312$ MeV) were higher than for ⁹⁰Y ($E_{\max}=2.284$ MeV)). This was so because while misclassified signals in the alpha multi-channel increased as the beta energy increased, for beta particles over a certain energy, misclassification took place in channel windows over the upper limit of the alpha

window. In other words, part of the misclassified signal was not quantified, which causes the observed deviation.

In the case of alpha misclassification, the difference in the emission energies of the emitters caused the curve for ^{236}U (4.494 MeV) to increase over 5% at PSA 107, while for ^{241}Am (5.485 MeV), this value was reached at PSA 145. The most common natural radionuclides present in water are natural uranium (^{238}U , 4.196 MeV; ^{234}U , 4.776 MeV; ^{235}U , 4.396 MeV) and ^{226}Ra (4.784 MeV). According to these results, calibration using ^{241}Am could induce errors in the analysis of water samples containing such radionuclides. In accident situations where high energy radionuclides, such as ^{241}Am or ^{238}Pu (5.499 MeV) would be found, calibration using ^{236}U would not cause problems; therefore, the final PSA value for further measurements was established at 110 according to the ^{236}U curve.

Misclassification and efficiency values were evaluated from the measurement of ^{236}U and $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ at the established PSA value. ^{90}Sr ($E_{\text{max}} = 0.546$ MeV) and ^{90}Y were used as intermediate- and high-energy beta emitters, respectively. ^{40}K is the most common natural beta emitter and has an emission energy between ^{90}Sr and ^{90}Y . The efficiency values were 95% for gross alpha emission and 87% for gross beta emission, while the misclassification values were 6.3% (alpha) and 2.7% (beta). ISO 11740 (2010) established a guidance value of 5% as the maximum interference in calculating sample activity. According to this guideline, these misclassification values are considered low enough that they were not taken into account during the quantification of samples.

3.2. Evaluation of the established method's performance

Procedure 1 (section 2.5) was established in the LRA for routine gross alpha/beta determinations. This procedure follows a commonly applied scheme consisting of

preconcentration of water at controlled pH and further mixing with an adequate scintillation cocktail before measurement.

An evaluation of the error in the determination of gross alpha/beta activity concentrations was carried out at three different levels of activity. Synthetic water solutions A1-A3 containing pure alpha emitters, B1-B3 containing pure beta emitters and AB1-AB7 containing alpha and beta emitters were analysed following Procedure 1. Three replicates of each analysis were performed.

Accuracy and repeatability were evaluated at the different activity ratios established from the bias and the relative standard deviation values were obtained. The results are shown in Table 2. The LRA acceptance criteria are a maximum bias of 50% for gross alpha determination and 30% for gross beta determination. Maximum relative standard deviation values were established on the basis of the activity concentration: 30% standard deviation values were accepted for activity levels up to ten times the MDA, 25% for activity levels up to 100 times the MDA and 15% for higher activity concentrations. The results obtained for pure alpha and beta solutions (A1-A3, B1-B3) show adequate accuracy and repeatability values according to these criteria, except for the B1 solution, where the bias exceeded 30%.

In the case of mixed radionuclide samples, the results were within the acceptance range when the activities were less than tenfold more than the MDA. In the case of low activity concentrations, the bias for the alpha activity at the MDA level was over 100% when the beta level was one hundredfold higher than the alpha level (AB2, AB3). In the case of the beta measurements, the bias was also over 100% at the MDA level when the alpha activity level was an order of magnitude higher than the beta activity (AB6). Considering the different levels of activity in these solutions, the results showed the effect that the remaining misclassification had on the determination of gross alpha/beta

activities. However, the results for pure and mixed radionuclide samples at any one activity level also show great variability. For example, for solutions A1, B1 and AB1, the bias in the mixed sample was reduced approximately 30% from pure emitter solutions.

The high bias values obtained at some levels of activity concentration were a serious drawback to the application of this method for real samples, where the actual content is not known.

3.3. pH and acid effects

3.3.1. The effect of pH

The method established for gross alpha/beta determination showed great variability in the results despite the simple procedure. Because the only reagent used was the acid, which was added before preconcentration of the sample, the effect of the final pH was studied.

Figure 2 shows the variation of alpha and beta misclassification against pH change in HNO₃ media. In the pH range studied (0.5-3.0), alpha misclassification diminished from 60% to 7%. In the region below a pH of 2, misclassification was strongly affected by small variations in pH. In the case of beta misclassification, the effect of pH is less significant, increasing only slightly from 1% to 4%.

Considering that when using Procedure 1, the final pH would be between 1 and 2, a variation of 15% in the misclassification of samples would be expected. This variability would also contribute to the high bias described in section 3.2.

As for the quench parameter, no differences were observed in the SQP[E] values or the shape of the external source spectra as the pH decreased. Only pH 0.5 media produced a significant reduction of the quench parameter value and variation in the shape of the external source spectra.

3.3.2. The effect of the acid

Two possibilities were considered in order to optimise the final conditions for analysis: working at higher pH values using HNO₃ and looking for a different acid, which did not produce problems at lower pH. HCl is a strong mineral acid that is non-oxidising and produces low pH values without any interfering oxidation-reduction reactions, such as those caused by HNO₃. The curves of alpha and beta misclassifications for ²³⁶U and ⁹⁰Sr/⁹⁰Y at pH 1.5 and 2.5 using HNO₃ and HCl are presented in Figure 3. These results show the different behaviour of the alpha and beta misclassifications as the acid changed. HNO₃ at pH 1.5 produced higher alpha misclassification than the other three combinations, which show similar values. When HCl was used, alpha misclassification was not affected by the final pH value. In the case of beta misclassifications, the data were aligned into two groups corresponding to the two pH values analysed. In this case, higher pH values produced higher misclassification. These two plots tended to converge when PSA values were over 100. The optimum PSA for the different media tested was 110, with the HNO₃ medium at pH 1.5 producing higher misclassification values.

No differences were observed in the quench parameter value or the shape of the external source spectra for this part of the study.

According to the results of this study, the final media were modified to keep misclassification at low values. The most suitable conditions were pH 2.5 when using HNO₃ and pH 1.5 when using HCl.

3.4. The evaluation of the modified method's performance

Procedures 2 and 3 were modifications of Procedure 1 that used the optimised media: HNO₃ at pH 2.5 (Procedure 2) and HCl at pH 1.5 (Procedure 3). A series of blanks were analysed, and the MDA was calculated for the two procedures. The MDA values for both procedures are presented in Table 3 and were similar to those from Procedure 1.

Evaluations of the accuracy and repeatability of the procedures were carried out. Seven different solutions (AB1*-AB7*) with different concentrations of alpha and beta emitters were analysed using Procedures 2 and 3. Three replicates of each assay were carried out. The results in Table 4 show that the remaining alpha misclassifications in the beta determination were removed in both cases, with relative errors below 15% for all the samples and repeatability values below 10%.

In the case of gross alpha determination, the results showed that the bias at a fixed alpha concentration increased as the concentration of beta emitters increased. This effect was stronger when the concentration of alpha emitters was near the MDA level (AB1*-AB3*), and the bias remained over 100% at the maximum concentration of beta emitters (AB3*). The beta concentration also affected the gross alpha determination at higher levels of alpha concentration, but when alpha concentrations were tenfold higher than the MDA (AB4*-AB7*), the trueness values were below 30%, which was adequate for such determinations.

Repeatability values were below 10% in most cases, with a maximum of 15% for some alpha determinations at the MDA level, which were acceptable values according to LRA criteria.

These results showed that HCl at pH 1.5 was the most suitable media for measuring gross alpha and gross beta activities using liquid scintillation, although neither of the two procedures gave an acceptable bias for the gross alpha determination of solution AB3*. Figure 4 shows the alpha and beta spectra obtained for sample AB3* after Procedure 3 was applied. Detailed analysis of the spectra allowed additional considerations to be made. The vertical lines represent the upper and lower limits of the gross alpha counting window. The beta spectrum had the expected shape of a two-emitter spectrum, although the ^{90}Y band had lower intensity than the ^{90}Sr band, despite

being in secular equilibrium. In the alpha spectrum, the signal corresponding to ^{236}U (channels 600-650) appeared with a second peak in the higher regions of the spectrum (channels 750-925). It is clear from the figure that this peak was produced by the ^{90}Y signal, which was misclassified by the counter as evidenced by the reduction in intensity of the beta spectrum. Despite the fact that misclassification of the ^{90}Y signal into the alpha spectra was high, most of the misclassification appeared in channels over the upper limit of the gross alpha window. No significant misclassification was observed in the ^{90}Sr region. Considering that beta emitters present in the environment have emission energies much lower than ^{90}Y , misclassification would normally be lower, even for samples that contained high concentrations of beta emitters.

3.5. The analysis of real samples

A series of previous performance test samples were analysed in the final part of the study to address the application of Procedure 3 to real samples. No precipitation or colloid formation was observed due to the change of acid, and the spectra from all samples showed adequate discrimination of the alpha and beta signals. These results are presented in Table 5 and provide evidence that the proposed method performs well with different types of samples and levels of activity.

4. Conclusions

The effect that alpha and beta energies have on PSA optimisation for the simultaneous determination of gross alpha/beta activities was studied. The optimum PSA was not affected by the energy of the beta emitter chosen for the calibration. For alpha particles, the optimum PSA shifted to higher values as the energy increased. For that reason, while most beta emitters in the intermediate-to-high beta energy range were adequate for instrument optimisation, the alpha emitters chosen should be in the lower region of

the alpha energy range. Optimisation with a low-energy alpha emitter did not increase misclassification when alpha emitters of higher energy were measured. Calibration with high-energy alpha emitters could be used for specific applications, such as specific radionuclide determinations or in accident situations, but should not be used for routine gross alpha/beta determinations in surveillance programs and environmental control.

The effect of pH on the simultaneous determination of gross alpha/beta activities by liquid scintillation counting was addressed using two common strong mineral acids (HNO₃ and HCl). In spite of the many procedures available using HNO₃, alpha misclassification increased strongly when HNO₃ was used at a pH below 2. The external quench parameter did not show significant variation when the pH was changed. HCl was a better option because the final pH could be adjusted to approximately 1, and the total misclassification was maintained below 10%. If HNO₃ is required for the analysis, the final pH should not be below 2.5 in order to assure that alpha misclassifications are maintained at approximately 5%. Beta misclassification was less affected by pH variation, which is a behaviour observed for both of the two acids studied. All procedures achieved MDA values one order of magnitude below the threshold level legislated for drinking water in Spain, which makes them adequate for such analyses.

Misclassification in the simultaneous measurement of gross alpha/beta activities could not be completely removed, and the effect of the remaining misclassification was studied at different levels of activity concentration. Increasing final pH value to 2.5 or changing the acid to HCl removed the effect on beta activity determination caused by alpha emitters present in the sample. However, remaining beta misclassification could not be completely removed, and relative errors at the MDA level exceeded 30% when the gross beta activity was two orders of magnitude higher than the alpha activity. This

misclassification is considered the maximum expected error because it was calculated using ^{90}Y , and most other commonly found beta emitters have lower energies, including those in most environmental and potable water samples. Moreover, in the case of a contamination episode in which artificial radionuclides such as ^{90}Y would be expected, the quantity of alpha emitters would probably not remain at the MDA level.

The application of the modified procedure using HCl performed well during the analysis of real samples. However, in the case of samples that contain artificial beta radionuclides or very small alpha/beta ratios, the possibility of incorrect quantification of the gross alpha concentration due to remaining misclassification and different activity ratios needs to be considered.

Acknowledgments

This work was developed with the support of the “*Commissionat per a Universitats i Recerca*” of the “*Departament d’Innovació, Universitats i Empresa*” of the “*Generalitat de Catalunya*” and the European Social Fund. This work was partially funded by the Spanish Government (CICYT, contract CTM2005-03847) and the Spanish Nuclear Safety Council (project “Study of existing problems in the determination of the total alpha activity in drinking water. Proposal for procedures”).

References

- Currie, L.A., 1968. Limits for qualitative detection and quantitative determination. Application to radiochemistry. *Analytical Chemistry* 40, 586-593.
- Dávila Rangel, J., López del Río, H., Rodríguez, B., Solache-Ríos, B., 2001. Gross alpha and gross beta radioactivity in drinking water from Zacatecas and Guadalupe cities, Mexico. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 247, 425-428.
- DeVol, T.A., Theisen, C.D., DiPrete, D.P., 2007. Effect of quench on alpha/beta pulse shape discrimination of liquid scintillation cocktails. *Health Physics* 92, S105-S111.

European Council, 1998. Directive 98/83/CE of 3rd November 1998 on the quality of water intended for human consumption. Official Journal of the European Union, pp. L330/332-354.

Forte, M., Rusconi, R., Cazzaniga, M.T., Sgorbati, G., 2007. The measurement of radioactivity in Italian drinking waters. *Microchemical Journal* 85, 98-102.

ISO, 2010. ISO 11704:2010. Water quality. Measurement of gross alpha and beta activity concentration in non-saline water - Liquid scintillation counting method ISO, Suïssa.

Kleinschmidt, R.I., 2004. Gross alpha and beta activity analysis in water--a routine laboratory method using liquid scintillation analysis. *Applied Radiation and Isotopes* 61, 333-338.

Mas, J.L., García-León, M., García-Tenorio, R., Bolívar, J.P., 2007. Radionuclide Concentrations in Water, in: Pöschl, M., Nollet, L.M.L. (Eds.), *Environmental concentrations in food and the environment*. CRC Press, Boca Raton, pp. 59-111.

Pates, J.M., Cook, G.T., MacKenzie, A.B., Pass, C.J., 1998. Implications of beta energy and quench level for alpha/beta liquid scintillation spectrometry calibration. *Analyst* 123, 2201-2207.

Pujol, L., Sanchez-Cabeza, J.-A., 1997. Role of quenching on alpha/beta separation in liquid scintillation counting for several high capacity cocktails. *Analyst (Cambridge, United Kingdom)* 122, 383-385.

Rodríguez Barquero, L., Grau Carles, A., The influence of the primary solute on alpha/beta discrimination. *Applied Radiation and Isotopes* 49, 1065-1068.

Ruberu, S.R., Liu, Y.-G., Perera, S.K., 2008. An Improved Liquid Scintillation Counting Method for the Determination of Gross Alpha Activity in Groundwater Wells. *Health Physics* 95, 397-406.

Rusconi, R., Forte, M., Caresana, M., Bellinzona, S., Cazzaniga, M.T., Sgorbati, G., 2006. The evaluation of uncertainty in low-level LSC measurements of water samples. *Applied Radiation and Isotopes* 64, 1124-1129.

Salonen, L., 2006a. Alpha spillover depends on alpha energy: a new finding in alpha/beta liquid scintillation spectrometry. *LSC 2005, Advances in Liquid Scintillation Spectrometry, [International Conference], Katowice, Poland, 2005, 135-148.*

Salonen, L., 2006b. Alpha/Beta liquid scintillation spectrometry in surveying Finnish groundwater samples. *Radiochemistry* 48, 606-612.

Spain, 2003. Royal Decree 140/2003, of 7th February on the health criteria of water quality for human consumption (Real Decreto 140/2003, de 7 de febrero, por el que se

establecen los criterios sanitarios de la calidad del agua de consumo humano), in: BOE (Ed.), 45, Madrid, pp. 7228-7245.

USEPA, United States Environmental Protection Agency, 2000. National Primary Drinking Water Regulations; Radionuclides; Final Rule, in: EPA (Ed.), Federal Register 65:236, pp. 76708-76753.

Villa, M., Manjón, G., Garcia-Leon, M., 2003. Study of colour quenching effects in the calibration of liquid scintillation counters: the case of Pb-210. Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section a-Accelerators Spectrometers Detectors and Associated Equipment 496, 413-424.

WHO, World Health Organisation, 2008. Guidelines for drinking-water quality incorporating 1st and 2nd addenda, Vol.1 Recommendations, 3rd ed. WHO, Geneva.

Wong, C.T., Soliman, V.M., Perera, S.K., 2005. Gross alpha/beta analyses in water by liquid scintillation counting. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry 264, 357-363.

Yang, D., 1996. Calibration and quench correction for alpha liquid scintillation analysis, in: Cook, G.T., Harkness, D.D., MacKenzie, A.B., Miller, B.F., Scott, E.M. (Eds.), Liquid Scintillation Spectrometry 1994, pp. 339-344.

Zapata-García, D., Llauradó, M., 2009. Study of instrumental parameters affecting the simultaneous measurement of gross alpha and gross beta activities in water samples, in: Eikenberg, J., Maya, J., Beer, H., Baehrle, H. (Eds.), LSC 2008, advances in liquid scintillation spectrometry, pp. 59-69.

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.

Figures

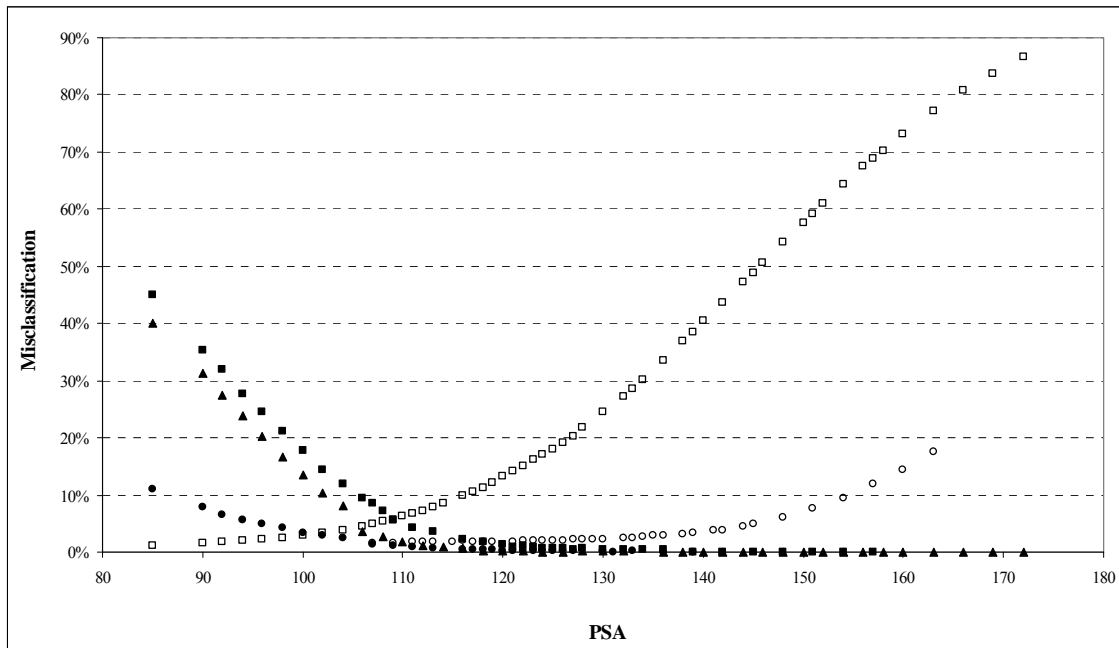


Figure 1. Alpha and beta misclassification percentages as a function of the PSA value for different alpha and beta emitters (\bullet ^{137}Cs , \blacksquare ^{40}K , \blacktriangle ^{90}Y , \square ^{236}U and \circ ^{241}Am).

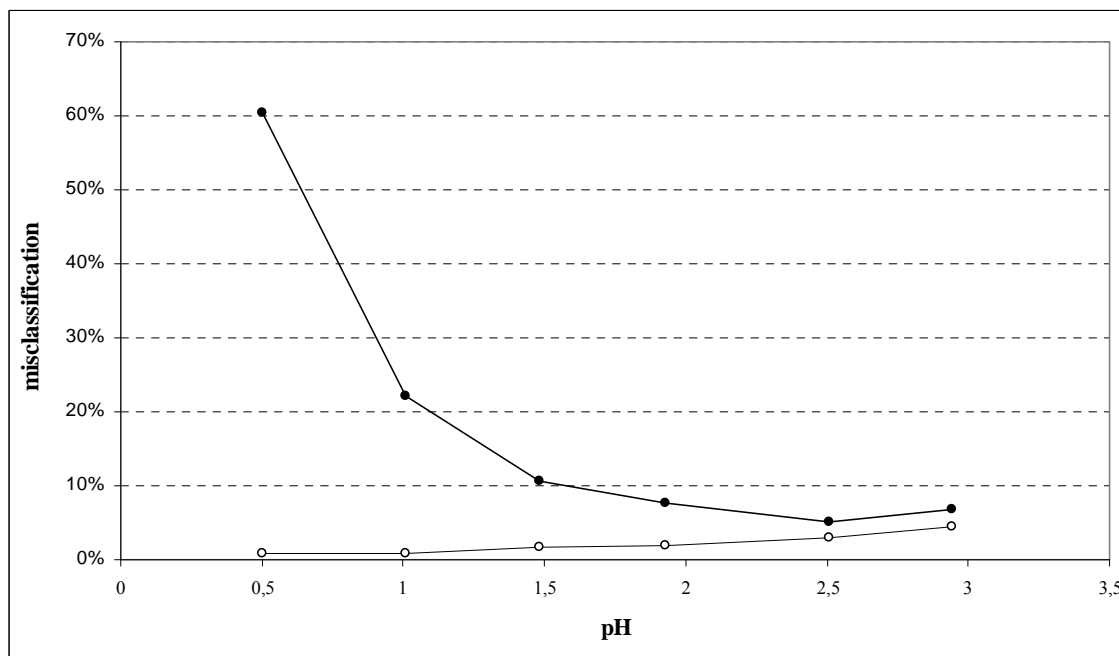


Figure 2. Alpha (\bullet) and beta(\circ) misclassification percentage as a function of pH using HNO_3 .

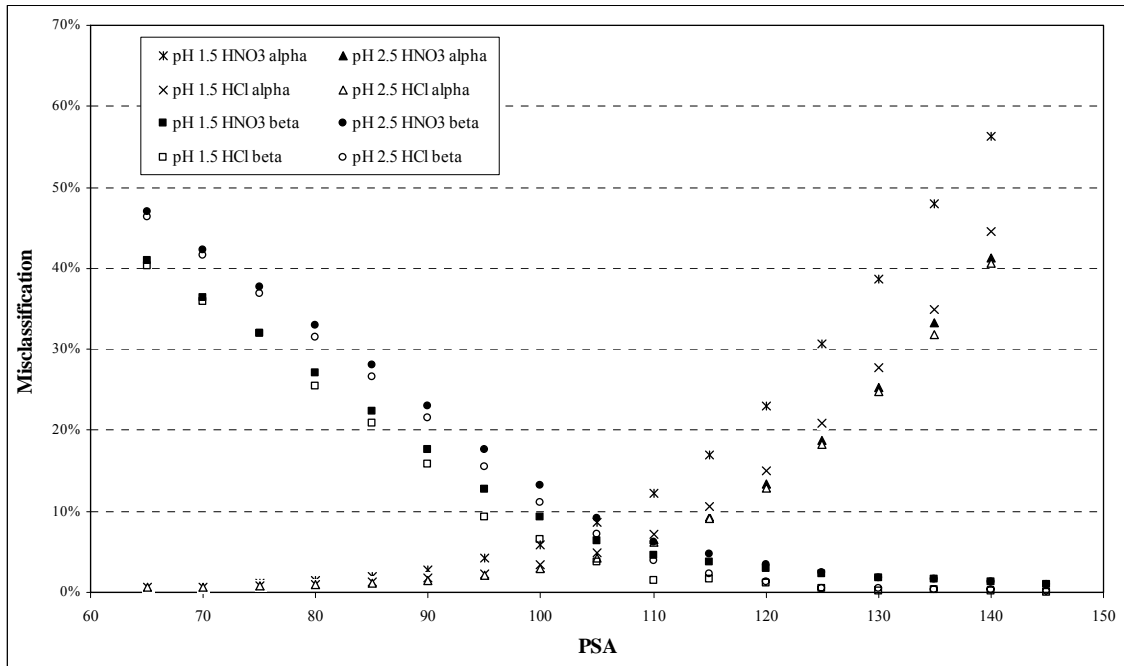


Figure 3. Alpha (^{236}U) and beta ($^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$) misclassification percentages as a function of PSA for HNO_3 and HCl media at two pH values.

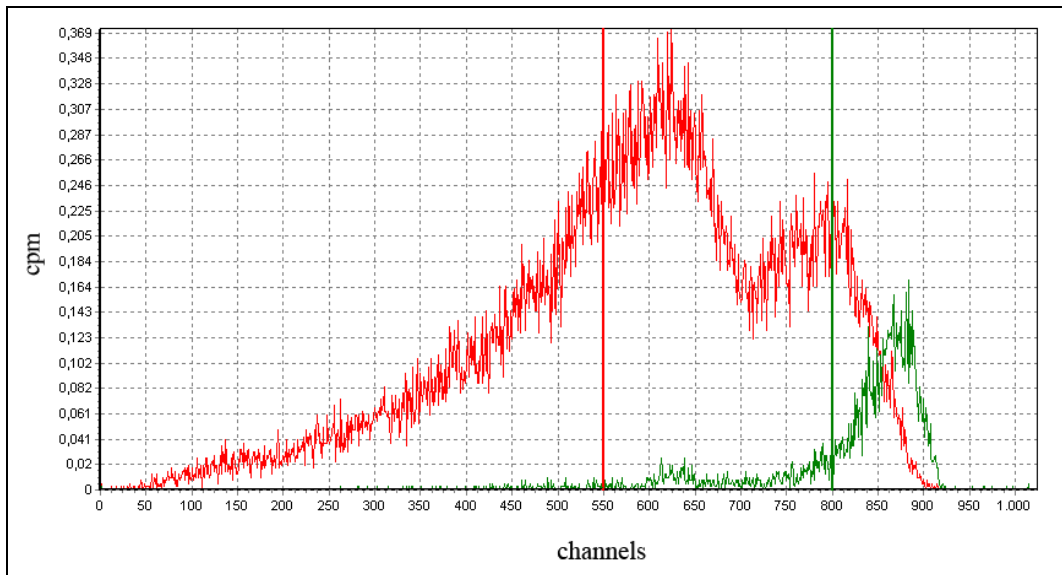


Figure 4. Gross alpha and gross beta spectra of AB3* applying Procedure 3.

Tables

Table 1. The gross alpha and gross beta activity concentrations of the synthetic samples used in the study. Concentrations are expressed in Bq L⁻¹.

Sample	Alpha	Beta	Sample	Alpha	Beta	Sample	Alpha	Beta
A1	4.78E-02	-	AB1	5.98E-02	2.03E-01	AB1*	9.93E-02	7.82E-01
A2	4.80E-01	-	AB2	5.69E-02	2.10E+00	AB2*	9.98E-02	2.43E+00
A3	5.05E+00	-	AB3	5.69E-02	2.10E+01	AB3*	9.80E-02	2.37E+01
B1	-	4.42E-01	AB4	5.61E-01	2.10E-01	AB4*	5.00E-01	7.84E-01
B2	-	8.59E-01	AB5	5.60E-01	2.08E+00	AB5*	4.98E-01	1.94E+00
B3	-	1.70E+01	AB6	5.41E+00	2.05E-01	AB6*	3.08E+00	8.03E-01
			AB7	4.99E+00	1.69E+01	AB7*	3.00E+00	2.34E+01

Table 2. The trueness and repeatability values for Procedure 1 (HNO₃ pH 1.5).

	Trueness	Repeatability		Trueness		Repeatability	
	Alpha			Alpha	Beta	Alpha	Beta
A1	36.5%	18.6%	AB1	7.8%	-4.6%	9.5%	2.8%
A2	7.4%	4.0%	AB2	104.7%	-2.1%	7.3%	2.1%
A3	7.3%	1.7%	AB3	923.0%	-0.4%	2.2%	1.0%
	Beta		AB4	-2.2%	33.7%	1.3%	8.3%
B1	-37.9%	8.6%	AB5	1.1%	3.4%	1.4%	0.3%
B2	2.2%	5.1%	AB6	-5.2%	111.7%	0.3%	5.1%
B3	2.3%	0.4%	AB7	1.8%	2.7%	0.7%	1.8%

Table 3. The minimum detectable activities (MDA) of the different procedures applied to determine gross alpha and gross beta activity.

	Alpha MDA (Bq L ⁻¹)	Beta MDA (Bq L ⁻¹)
Procedure 1	0.028	0.16
Procedure 2	0.033	0.15
Procedure 3	0.025	0.14

Table 4. The accuracy and repeatability values for Procedures 2 and 3.

	Procedure 2 (HNO ₃ pH 2.5)				Procedure 3 (HCl pH 1.5)			
	Trueness		Repeatability		Trueness		Repeatability	
	Alpha	Beta	Alpha	Beta	Alpha	Beta	Alpha	Beta
AB1*	24.5%	6.5%	0.2%	5.7%	15.8%	-4.21%	15.3%	1.9%
AB2*	70.4%	2.6%	6.9%	0.4%	49.0%	0.5%	3.7%	0.8%
AB3*	681.2%	2.7%	9.8%	1.1%	414.8%	0.7%	12.3%	1.9%
AB4*	5.8%	1.8%	2.6%	4.6%	-0.3%	-3.9%	7.0%	7.4%
AB5*	11.7%	1.8%	2.5%	4.1%	0.2%	3.9%	1.3%	3.7%
AB6*	-0.1%	9.6%	1.4%	3.3%	0.2%	11.9%	0.8%	3.1%
AB7*	26.6%	3.5%	2.3%	3.6%	13.9%	2.7%	1.3%	0.3%

Table 5. The results from real samples analysed by applying Procedure 3.

	Gross alpha				Gross beta			
	Reference		LRA result		Reference		LRA result	
	A _α (Bq L ⁻¹)	u _c (k=2)	A _β (Bq L ⁻¹)	u _c (k=2).	A _α (Bq L ⁻¹)	u _c (k=2)	A _β (Bq L ⁻¹)	u _c (k=2)
S1	0.071	0.017	0.116	0.021	0.15	0.07	0.13	0.08
S2	0.68	0.02	0.39	0.03	3.09	0.14	3.15	0.12
S3	1.92	0.04	1.37	0.06	4.39	0.16	4.64	0.14
S4	2.07	0.05	2,16	0,07	1.10	0.12	1,16	0,10
S5	18.8	1.6	21.9	0.2	51	4	61.0	0.4

3.1.4. Mesura de l'activitat alfa total i beta total en presència d'urani natural i ^{226}Ra

Els resultats presentats en l'apartat anterior mostren com l'ajust del PSA a partir del calibratge amb ^{236}U , així com la substitució de l' HNO_3 per HCl en el tractament de la mostra van comportar una millora de la metodologia per a la determinació dels índexs d'activitat alfa total i beta total.

Com es descriu a la part final de l'apartat 3.1.2, l'estudi de l'efecte de l'energia alfa en la mesura alfa total i beta total no es va limitar únicament a l' ^{236}U , sinó que va incloure també l'urani natural ($^{238}\text{U} + ^{235}\text{U} + ^{234}\text{U}$) i el ^{226}Ra , ja que aquests isòtops són els emissors alfa d'origen natural que habitualment es troben en les aigües superficials i, especialment, les aigües subterrànies.

El calibratge amb aquests altres radionúclids es va dur a terme de la mateixa manera que s'havien realitzat amb ^{241}Am i ^{236}U . En ambdós casos, però, es va confirmar que el fet de no tractar-se d'emissors alfa purs impossibilita el seu ús com a patrons de calibratge, ja que de forma simultània es produeixen desintegracions alfa i beta, la qual cosa distorsiona els valors d'interferència i les corbes de calibratge.

Al punt 3.1.1.3 es va observar que, a més dels problemes derivats de la interferència que tenia lloc en la mesura de mostres d'aigua natural, s'observava que en alguns casos es produïa un increment del senyal detectat, la qual cosa té un efecte directe sobre els resultats. El treball amb urani natural i ^{226}Ra va permetre estudiar l'efecte que té el temps transcorregut entre la preparació del vial i l'inici de la mesura. Donat que els resultats obtinguts amb urani natural són diferents dels obtinguts amb ^{226}Ra , a continuació es presenta el treball realitzat amb ambdós emissors de forma separada.

3.1.4.1. Resultats de la mesura d'urani natural

Es van preparar tres vials a partir de 100 μl de solució patró (101,34 Bq/g d' ^{238}U), addicionant aigua acidificada a pH 1,5 fins un volum de 8 ml i 12 ml de còctel Ultima Gold AB. El temps de mesura va ser de 100 min.

La figura 3.7 mostra l'espectre obtingut en la mesura d'urani natural a un valor de PSA 110. L'espectre permet observar que les condicions optimitzades amb ^{236}U

($E_{\alpha}=4,50$ MeV), que presenta energies d'emissió lleugerament superiors a l' ^{238}U ($E_{\alpha}=4,20$ MeV), aplicades a la mesura de mostres amb emissors naturals no suposa un increment de la interferència en aquesta zona.

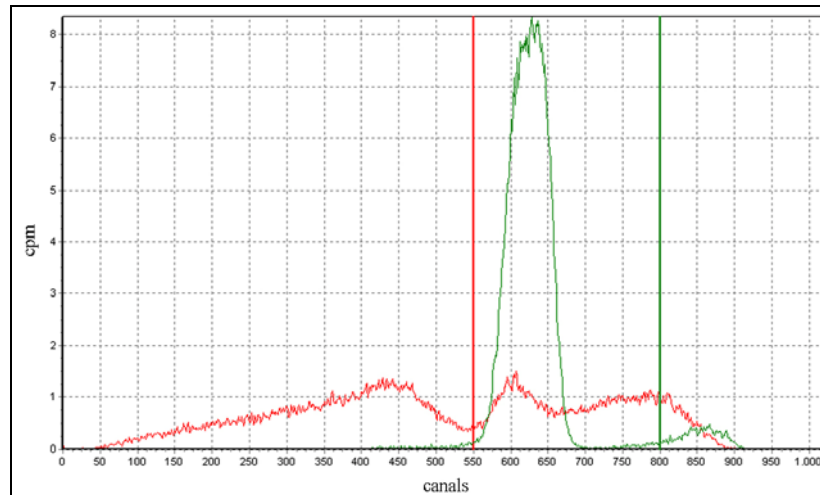


Figura 3.7. Espectres alfa i beta observats en la mesura d'urani natural.

Es van realitzar diverses mesures dels vials d'urani natural al llarg d'un mes per tal d'observar si el temps d'espera entre la preparació del vial i la seva mesura afecta al resultat. Els resultats obtinguts es van mantenir sense variacions tant pel que fa a la forma dels espectres com als valors dels comptatges. A partir d'aquestes observacions es pot afirmar que en el cas de la presència d'urani natural en les mostres, el temps transcorregut entre la preparació del vial i l'inici de la seva mesura no afecta la quantificació dels índexs d'activitat alfa total i beta total.

3.1.4.2. Resultats de la mesura de ^{226}Ra

Es va preparar un vial a partir de 500 μl de solució patró (18,5 Bq/g de ^{226}Ra), addicionant aigua doblement desionitzada fins un volum de 8 ml i 12 ml de còctel Ultima Gold AB. En aquest cas no es va realitzar la dilució del patró amb aigua acidificada a pH 1,5 perquè les condicions de conservació del patró feien que el pH final de la dilució fos aproximadament 1,2. El temps de mesura va ser de 100 min.

Tal com s'havia fet en l'estudi amb urani natural, es van realitzar diverses mesures per tal d'observar si el temps d'espera entre la preparació del vial i la seva mesura afecta al resultat. En el cas del ^{226}Ra , ja des de les primeres mesures es va observar un increment constant en els valors dels comptatges, tant en l'espectre alfa com en el beta.

La desintegració alfa del ^{226}Ra produeix el gas noble ^{222}Rn , al qual segueixen els radionúclids ^{218}Po , ^{214}Pb , ^{214}Bi , ^{214}Po , tots ells emissors de vida curta. El següent isòtop de la sèrie, el ^{210}Pb , té un període de semidesintegració de 22,3 anys i es desintegra produint ^{210}Bi , el qual al seu torn genera ^{210}Po , l'últim isòtop radioactiu de la sèrie, que decau finalment a ^{206}Pb , que és estable. La definició dels índexs alfa i beta és explícita pel que fa a la no inclusió del radó (^{222}Rn) i els seus descendents de vida curta, la qual cosa exclou els descendents de la sèrie fins el ^{210}Pb . La variació observada era deguda sens dubte a les desintegracions al llarg de la cadena, però es feia necessari eliminar aquests descendents de vida curta i observar com variava el senyal a partir d'aquest punt. Per això, es va decidir aplicar un procediment d'escalfament similar al que s'aplica per al tractament de les mostres.

Es van diluir 500 μl de solució patró de ^{226}Ra amb 10 ml d'aigua doblement desionitzada i la mescla es va concentrar fins a sequedat en una placa calefactora. Posteriorment, es va redissoldre el residu amb 10 ml d'aigua ajustada a pH 1,5 i es va preparar el vial de mesura a partir de 8 ml de la mescla final i 12 ml d'Ultima Gold AB. Es van realitzar diverses mesures de 100 min al llarg d'un mes per tal d'avaluar com variava el contingut radioactiu a partir de l'eliminació del radó i els seus descendents de vida curta. En aquest cas no es van fer replicats.

En el cas del ^{226}Ra ($E_{\alpha}=4,78$ MeV), l'energia d'emissió és lleugerament superior a la de l' ^{236}U . D'acord amb els resultats de l'apartat 3.1.3, el PSA òptim per a un emissor alfa pot aplicar-se a emissors d'energies superiors sense que la interferència observada es vegi afectada, per la qual cosa en aquest cas no va ser necessari confirmar la validesa del PSA 110 com a paràmetre de treball.

La figura 3.8 mostra els espectres alfa i beta obtinguts en la mesura del patró de ^{226}Ra a dos temps de mesura: immediatament després de la primera mesura de 100 min, havent esperat dues hores entre la preparació i la mesura per tal d'eliminar la fotoluminescència (figura 3.8.a) i transcorreguts 25 dies des de la preparació del vial (3.8.b).

Pel que fa als espectres de la figura 3.8.a, l'espectre alfa (verd) mostra clarament el senyal corresponent al ^{226}Ra entre els canals 550 i 725. S'observa que el pic no és completament simètric, doncs presenta una deformació a la zona dreta degut a la

presència de ^{210}Po ($E_{\alpha}=5,30$ MeV). Aquest emissor pot ser parcialment eliminat durant el procés de concentració degut a la volatilitat que presenten alguns dels seus compostos^[145], però no totalment. A més, a la regió de l'espectre entre els canals 725 i 775 apareix un petit senyal, que correspon al ^{214}Po ($E_{\alpha}=7,69$ MeV) que també s'ha començat a formar. Aquest emissor és un dels descendents de vida curta del ^{222}Rn i no s'inclou en la determinació de l'índex d'activitat alfa total. El fet que aquest hi sigui és indicador de que el senyal atribuït al ^{226}Ra i el ^{210}Po conté molt possiblement una petita contribució del ^{222}Rn i el ^{218}Po que s'hagin començat a formar en el sí del vial. La relació de senyals, però, és d'uns 10 cpm pel ^{214}Po i superior a 600 cpm pel que fa al pic de ^{226}Ra i ^{210}Po , per la qual cosa l'error degut als emissors de vida curta és molt petit en aquest cas.

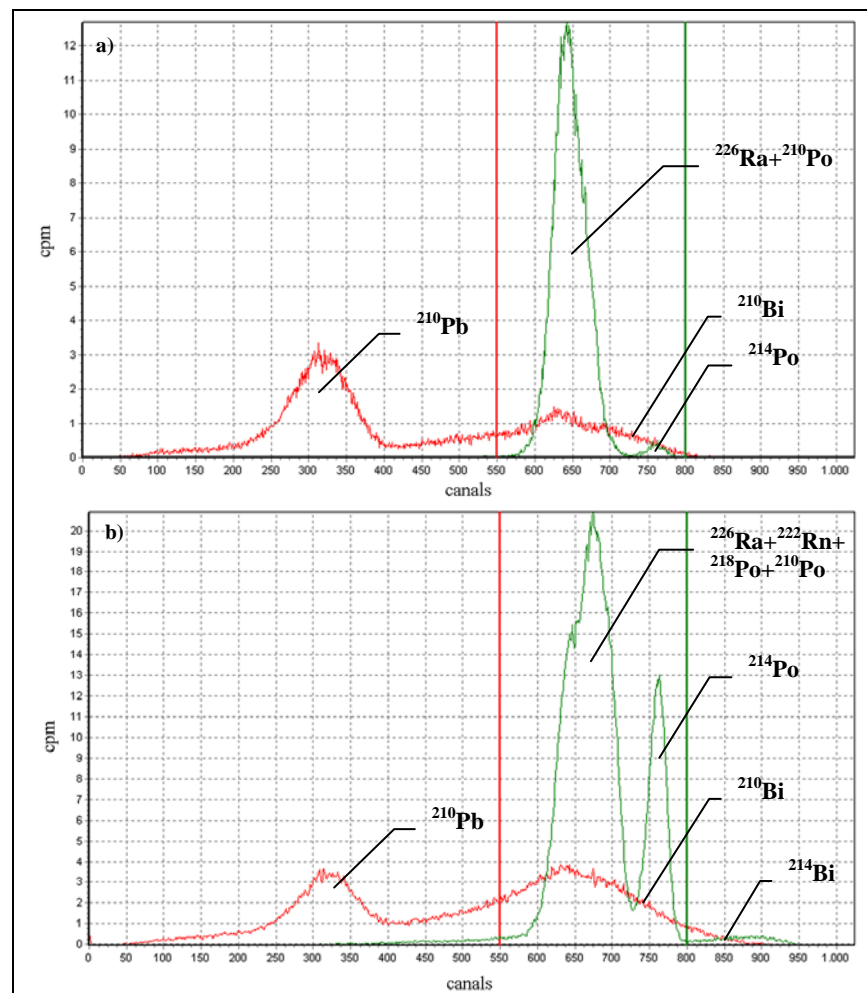


Figura 3.8. Espectres alfa i beta observats per a un patró de ^{226}Ra després d'eliminar el radó i els seus descendents, mesurat dues hores després de la preparació del vial (a) i 25 dies després (b).

Pel que fa a l'espectre beta (vermell), s'observa el senyal a baixes energies corresponent al ^{210}Pb , que es troba en equilibri amb el ^{226}Ra , doncs no és eliminat durant

el tractament. D'acord amb el que s'ha observat per a l'espectre alfa, al senyal beta també hi contribueix el ^{210}Bi , descendent del ^{210}Pb amb un senyal a energies superiors. Hi ha també la contribució d'emissors d'energies intermèdies, com el ^{214}Pb , que tal com succeïa en el cas de l'espectre alfa amb el ^{214}Po és un descendent de vida curta del ^{222}Rn . L'activitat deguda a aquest emissor és en aquest cas també petita ($< 10\%$).

Els espectres de la figura 3.8.b mostren variacions significatives respecte dels anteriors. A l'espectre alfa s'observa l'eixamplament i l'augment de la intensitat del pic de ^{226}Ra degut al creixement en el sí del vial del ^{222}Rn ($E_{\alpha}=5,49$ MeV) i el ^{218}Po ($E_{\alpha}=6,00$ MeV), amb energies d'emissió properes a les del ^{226}Ra . La similitud en les energies d'emissió no permet la resolució dels pics mitjançant la tècnica d'escintil·lació líquida. A més, el pic corresponent al ^{214}Po s'ha intensificat notablement i se l'observa clarament diferenciat de la resta d'emissors degut a la seva alta energia d'emissió.

Pel que fa a l'espectre beta, el senyal a baixes energies corresponent al ^{210}Pb , donat que aquest emissor es troba en equilibri amb el ^{226}Ra , no presenta increment en el decurs dels dies. En canvi, sí que s'observa increment a la regió superior de l'espectre, el qual correspon, com ja s'ha dit, a les emissions de ^{214}Pb i ^{214}Bi . D'acord amb els resultats obtinguts en aquest cas i els que prèviament es van obtenir per a la mesura d'urani natural, es pot afirmar que els increments observats en l'activitat d'algunes mostres, com en el cas d'algunes de les aigües subterrànies analitzades al punt 3.1.1.3 són deguts a la presència de ^{226}Ra .

A la figura 3.9 es representa l'increment registrat en la mesura de les activitats alfa total i beta total versus el temps transcorregut des de la preparació del vial. S'observa que, d'acord amb el que s'observava en l'anàlisi dels espectres, el valor de l'activitat mesurada s'incrementa amb el temps, tant pel que fa a l'alfa total com al beta total. L'increment és molt ràpid en el primer tram de la figura, doncs en els primers 5 dies hi ha un increment superior al 100%. La corba d'increment d'activitat tendeix a suavitzar-se amb el temps i, transcorreguts 20 dies de la preparació, els valors dels comptatges s'estabilitzen, la qual cosa és indicativa de que s'ha assolit l'equilibri secular. El valor dels comptatges en aquest punt presenten uns increments dels valors dels índexs d'activitat, tant alfa total com beta total, propers al 200% respecte dels valors inicials, és a dir, que les activitats pràcticament es tripliquen en ambdós casos. Així doncs, en els casos en què hi pot haver increment del senyal degut al creixement

del radó i els seus descendents, el temps transcorregut entre la preparació del vial i la seva mesura és molt significatiu, doncs afecta directament el resultat. És evident que en el cas de mostres d'aigua de consum, subjectes al RD 140/2003, aquest fenomen té una importància addicional, doncs en cas de contenir ^{226}Ra les mostres podrien presentar nivells d'activitat superiors o inferiors als valors paramètrics tan sols en funció del moment en que s'hagi dut a terme la mesura del vial, amb conseqüències molt diferents pel que fa a la necessitat d'anàlisi addicionals i les possibilitat d'ús d'aquestes aigües.

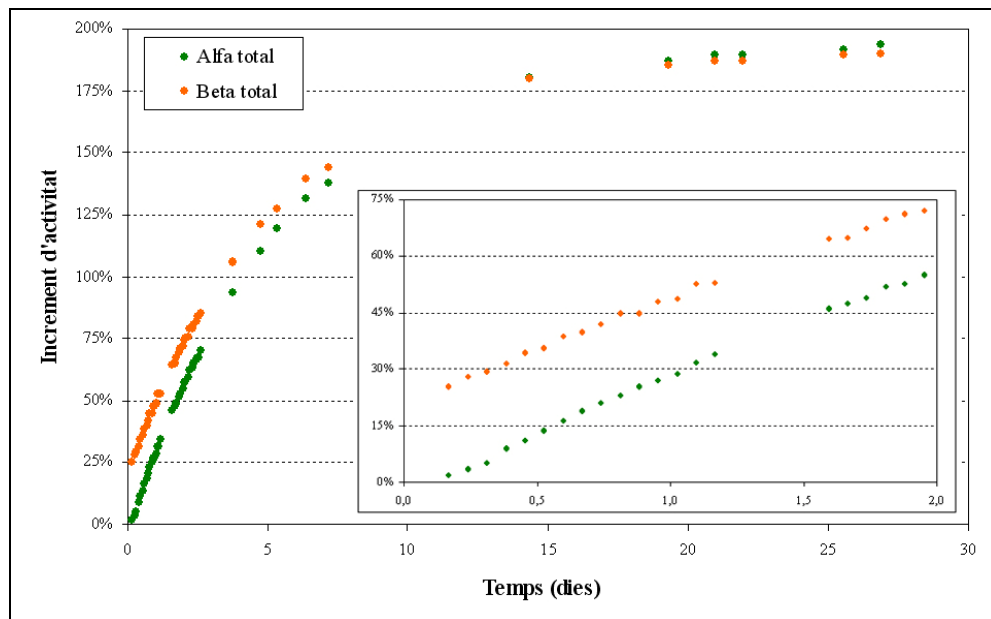


Figura 3.9. Evolució del comptatge al llarg del temps en la mesura alfa i beta total de ^{226}Ra .

La figura 3.9 mostra també l'ampliació de la regió corresponent als dos primers dies. Tal com es pot veure, tot i que el creixement és inicialment molt ràpid, l'increment d'activitat durant les primeres 24 h és del 27% en el cas de l'índex alfa total i del 48% en el del beta total. Aquests valors representen el grau màxim de sobreestimació dels índexs d'activitat que tindria lloc en el cas que la mostra únicament contingués ^{226}Ra , la qual cosa es dona només en aigües de zones molt determinades. Tot i això, donat l'evident efecte que suposa la presència d'aquest radionúclid, és important tenir en compte la procedència de les mostres abans de realitzar una anàlisi d'aquest tipus.

D'acord amb el que s'observa a la figura, minimitzar el temps d'espera entre la preparació i la mesura fa que l'increment que es produeix amb el temps no afecti significativament el resultat. Si la mesura es realitza durant les 10 h següents a la preparació, l'increment d'activitat es manté per sota del 10% en el cas de l'activitat alfa

total i per sota del 30% en el cas del beta total, els quals suposarien errors que serien acceptables per a aquest tipus d'anàlisis. Si es té en compte que la preparació del vial un cop concentrada la mostra és una etapa molt curta (<30 min) i que per evitar la fotoluminescència els vials resten 2 h dins del detector abans d'iniciar-se la mesura, la qual té una durada de 400 min, és viable dur a terme les anàlisis en temps inferiors a 10 h i, per tant, garantir que els valors d'increment no donin lloc a errors importants. Tot i això, degut al nombre de mostres en espera de ser mesurades dins el detector, els vials poden restar en espera durant més de 2 h.

Per tal que la metodologia aplicada al laboratori, d'acord amb aquestes consideracions, garantís la mesura correcta dels índexs d'activitat alfa total i beta total, es van haver d'introduir consideracions addicionals al mètode desenvolupat. Donat que el procediment per al tractament de mostres havia demostrat ser efectiu en l'eliminació del radó i els seus descendents de vida curta, no es van introduir modificacions en aquest sentit. En canvi, es van introduir criteris per a la identificació d'aquest fenomen en la quantificació dels índexs. Aquests criteris són:

- Si es disposa d'informació sobre la mostra que faci sospitar la presència de ^{226}Ra , la preparació de la mostra es durà a terme en les condicions establertes i en el moment de la mesura es donarà prioritat a aquesta sobre les altres, de manera que la mesura s'iniciï exactament 2 h després d'introduir-la al comptador. Si no es disposa d'informació sobre la mostra, es durà a terme la preparació de la mostra en les condicions establertes i la mesura es realitzarà sense cap altra consideració.
- Un cop realitzada la mesura, en el moment de realitzar la quantificació, s'observa l'espectre per a avaluar si en la regió de canals 700-800 s'observen indicis d'un eixamplament de la banda i/o del pic característic del ^{214}Po . Si aquest senyal no s'observa, s'accepta l'anàlisi. Si s'observa senyal en aquesta regió, es fa una preparació nova controlant que la mesura s'iniciï 2 h immediatament després d'introduir el vial al detector per tal de realitzar una nova quantificació.

Si la concentració de ^{226}Ra és molt elevada, és possible que la mesura de 400 min no permeti la determinació correcta de l'activitat, ja que s'observarà un creixement

significatiu durant el temps de mesura. En aquests casos, molt excepcionals, es realitzarà una nova preparació, programant-se la mesura en cicles de 100 min. D'aquesta manera es poden eliminar posteriorment els cicles on el creixement sigui important.

Amb aquest procediment es garanteix que si la mostra presenta un nivell de ^{226}Ra que pugui donar lloc a un increment d'activitat en el vial, la mesura es realitzi en les 10 h següents a la preparació del vial, de manera que es garanteix el mínim increment i s'evita haver de fer correccions addicionals.

La problemàtica en la quantificació degut al creixement dels descendents radioactius s'ha de tenir en compte quan es comparen els resultats obtinguts per diferents laboratoris, ja que és un fenomen que pot afectar de manera diferent a les diverses metodologies que s'utilitzen habitualment en aquest tipus de determinacions. De la mateixa manera que el temps pot donar lloc a resultats superiors o inferiors als valors paramètrics del RD 140/2003, en el cas d'anàlisis realitzades per dos laboratoris independents pot succeir el mateix. Aquesta comparació pot dur-la a terme un client o tenir lloc en el marc d'un exercici d'intercomparació. L'estudi d'aquesta problemàtica així com la proposta de solucions és l'objectiu d'un projecte finançat pel CSN, en el qual hi participa l'LRA juntament amb laboratoris de dues altres universitats espanyoles i que actualment s'està duent a terme.

3.1.5. Mostres acidificades

Fins el moment s'ha plantejat l'anàlisi per a la determinació dels índexs d'activitat alfa total i beta total a partir d'una mostra natural que no hagi estat manipulada. Tot i això, és habitual que les mostres d'aigua siguin sotmeses a algun procediment que garanteixi que el contingut radioactiu es manté homogeni, estable i que tan sols es modifica degut a la desintegració radioactiva. Els processos de conservació més habituals són la refrigeració de mostres a temperatures entre 1 i 5°C o l'acidificació.^[146] Aquest últim procés és el més habitual quan les mostres s'han de conservar durant períodes de temps llargs i també en el cas de les mostres que arriben al laboratori en el marc dels exercicis interlaboratori. Tot i que les condicions de medi àcid no són iguals en tots els casos, en general es tracta d'un medi nítric a $\text{pH} < 2$.

La refrigeració de les mostres no suposa cap inconvenient per a la determinació dels índexs d'activitat alfa total i beta total aplicant la metodologia descrita. En canvi, l'acidificació implica que les mostres no es trobin en condicions adequades per a la determinació d'índexs d'activitat alfa total i beta total d'acord amb el procediment descrit, doncs la concentració de les mostres en aquests casos conduiria a valors de pH més àcids dels que s'han fixat en la metodologia. A més, el fet de tractar-se d'un medi nítric, tal com s'ha exposat al subapartat 3.1.3, comporta problemes addicionals degut a l'elevada interferència alfa que té lloc en la mesura quan el pH és inferior a 2.

El tractament de les mostres corresponents als primers exercicis interlaboratori en què es va participar van suposar molts problemes. D'una banda, els problemes de calibratge que s'han tractat al subapartat 3.1.3 encara no s'havien resolt i, de l'altra, l'acidesa de les mostres va suposar una problemàtica addicional. A mesura que es van anar solucionant els problemes relatius al calibratge instrumental i es va aprofundir en els efectes de l'ús dels àcids oxidants en la mesura per escintil·lació líquida, va fer-se evident que l'anàlisi de mostres acidificades requeria introduir algunes modificacions que permetessin l'aplicació de les condicions de mesura que s'havien optimitzat.

En el capítol 4 es tractaran els aspectes relatius a la gestió de la qualitat al laboratori i es farà una avaluació dels resultats dels diferents exercicis d'intercomparació en què s'ha participat, per la qual cosa aquest apartat es centra tan sols en l'adaptació de la metodologia que les condicions de les mostres van fer necessària.

Un dels exercicis d'intercomparació en què es participa periòdicament és el MAPEP (*Mixed Analyte Performance Evaluation Program*), organitzat pel Departament d'Energia dels Estats Units, que es realitza dues vegades a l'any. La mostra que es fa arribar per a l'anàlisi dels índexs alfa i beta total és una mostra sintètica que conté ^{230}Th com a emissor alfa i $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ com a beta, el que facilita l'estudi d'interferències. El volum que es fa arribar és d'un litre i es troba acidificada al 5% amb HNO_3 , el que suposa unes condicions d'acidesa molt superiors a les que requereix el mètode d'aigües superficials i subterrànies. Per aquest motiu es va decidir utilitzar la mostra de l'exercici MAPEP 20 (2008) per a estudiar alternatives al tractament de les mostres. Els valors de referència alfa total i beta total de la mostra es presenten a la taula 3.4.

Taula 3.4. Valors de referència de la mostra de l'exercici interlaboratori MAPEP 20.

Paràmetre	Concentració (Bq/l)
Alfa total	$0,635 \pm 0,011$
Beta total	$1,27 \pm 0,02$

Es van estudiar diverses opcions per modificar de condicions de pH de la mostra a partir de l'ús de bases i la dilució de la mostra. També es va comparar l'efecte de concentrar la mostra respecte a l'escalfament (per eliminar el radó i els seus descendents de vida curta) sense concentració. Els diferents procediments es troben resumits a la taula 3.5. Per a tots els procediments es va controlar gravimètricament la pèrdua per evaporació en cadascuna de les etapes. Els vials es van preparar de la forma habitual, diluint 8 ml de la solució final amb 12 ml d'Ultima Gold AB. Les mesures es van realitzar a PSA 110, doncs ja s'havien corregit els problemes relatius a la mesura alfa total en presència d'emissors alfa a baixa energia.

Taula 3.5. Tractaments de mostra estudiats per a l'anàlisi alfa i beta total en mostres àcides.

Procediment	Descripció
A	Dilució d'1 ml de mostra fins a 100 ml amb aigua doblement desionitzada, obtenint-se un pH de 2,5, i concentració a 10 ml.
B	Alíquota de 100 ml. Ajust del pH a 2,5 amb NH_3 (1 mol/l) i concentració a 10 ml.
C	Alíquota de 100 ml. Ajust del pH a 2,5 amb NaOH (1 mol/l) i concentració a 10 ml.
D	Alíquota de 100 ml. Ajust del pH a 2,5 amb NH_3 concentrat i concentració a 10 ml.
E	Dilució de 0,5 ml de mostra fins a 20 ml amb aigua doblement desionitzada, obtenint-se un pH d'1,7 i escalfament amb agitació, sense concentrar.
F	Alíquota de 20 ml. Ajust del pH a 1,5 amb NH_3 (1 mol/l) i escalfament amb agitació, sense concentrar.
G	Alíquota de 20 ml. Ajust del pH a 1,5 amb NaOH (1 mol/l) i escalfament amb agitació, sense concentrar.
H	Alíquota de 50 ml. Ajust del pH a 1,5 amb NH_3 concentrat i escalfament amb agitació, sense concentrar.
I	Concentració a sequedat de 100 ml i redissolució amb 10 ml d'aigua acidificada a pH 1,5 amb HNO_3 .

Es van estudiar tant els espectres de la font externa i el valor del paràmetre d'esmorteïment, com els espectres alfa i beta total. Els resultats obtinguts es van comparar amb els valors de referència proporcionats per l'organització de l'exercici interlaboratori.

3.1.5.1. Tractament de mostres

En l'aplicació del procediment D es va observar la formació d'un precipitat blanc durant el refredament de la mostra concentrada. Aquest precipitat no es va poder dissoldre novament amb aigua, per la qual cosa el procediment va ser descartat.

Tots els altres procediments van donar lloc a solucions finals d'aspecte transparent i sense presència de precipitats. En el cas del procediment C, tot i que es va formar un precipitat blanc a les parets del vas durant el procés de concentració, aquest va poder ser arrossegat degudament amb un petit volum d'aigua doblement desionitzada, de manera que es va poder prosseguir amb l'anàlisi. No van observar-se problemes en la posterior preparació dels vials de mesura.

3.1.5.2. Estudi de l'esmorteïment

Els valors del paràmetre SQP[E] van variar entre 793 i 815, per la qual cosa els diferents procediments no semblaven presentar diferències pel que fa a l'esmorteïment en els vials de mesura. En canvi, l'estudi dels espectres de la font externa va posar de manifest que no tots els procediments proporcionaven resultats satisfactoris pel que fa a l'esmorteïment.

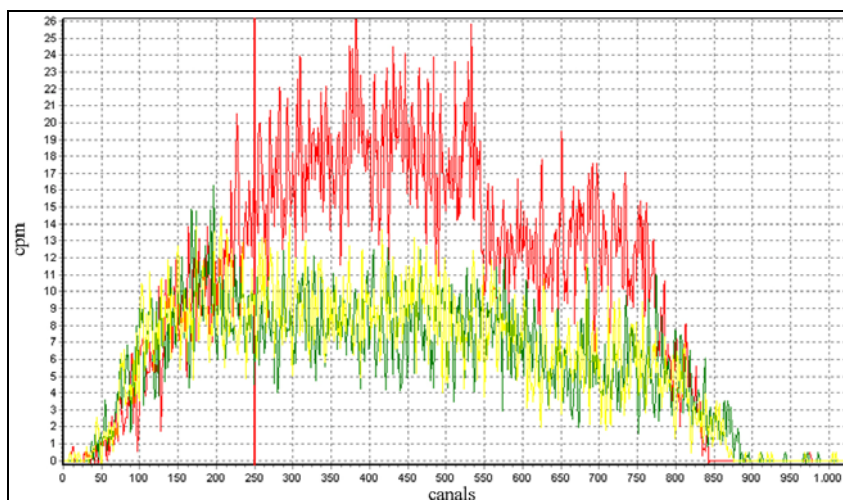


Fig. 3.10. Espectres de la font externa obtinguts en la mesura dels vials corresponents als procediments A (vermell), B (groc) i C (verd).

A la figura 3.10 s'observen els espectres de la font externa pels vials dels procediments A, B i C. Com es pot observar, tots els espectres finalitzen aproximadament en el mateix punt, la qual cosa dóna lloc a que el paràmetre SQP[E] sigui similar en tots els casos. L'espectre obtingut en el cas del procediment A coincideix amb el que s'obté en l'anàlisi de mostres d'aigua d'acord amb el procediment presentat en els apartats anteriors. En canvi, pels procediments B i C s'observa clarament que els espectres tenen una intensitat molt inferior, la qual cosa indica que existeixen diferències en el grau d'esmoreïment d'aquests vials i que, per tant, no es possible aplicar-hi les condicions de mesura i calibratge establertes.

Els espectres obtinguts per a la resta de preparacions van oferir un aspecte correcte, similar al que s'observava pel procediment A, de manera que els únics procediments que van ser descartats en aquest punt van ser el B i el C.

3.1.5.3. Quantificació de l'activitat

Es va quantificar l'activitat alfa total i beta total per als diferents procediments que havien donat bons resultats en l'etapa de preparació i que presentaven un grau d'esmoreïment adequat. Donada la diversitat en els procediments pel que fa al grau de concentració assolit, es va calcular també el valor d'AMD en cada cas. Els resultats es recullen en la taula 3.6.

Taula 3.6. Valors del paràmetre SQP[E] i valors d'activitat alfa total i beta total aplicant diferents procediments de tractament de mostra, expressades en Bq/l. Els valors en negreta indiquen que el valor d'activitat és inferior a l'AMD.

Procediment	SQP[E]	ALFA TOTAL			BETA TOTAL		
		Activitat	U (k=1)	AMD	Activitat	U (k=1)	AMD
A	812,52	0,44	0,65	3,03	3,68	3,88	17,52
E	815,05	0,77	0,89	4,07	-8,98	5,08	23,54
F	793,14	-0,05	0,02	0,12	2,18	0,17	0,67
G	809,47	-0,02	0,02	0,10	2,42	0,14	0,55
H	797,04	-0,03	0,03	0,15	2,16	0,21	0,87
I	805,76	0,70	0,02	0,02	1,50	0,04	0,13

Els resultats obtinguts mostren que els procediments A i E, degut a la petita quantitat de mostra amb què es va treballar, presenten valors d'AMD molt superiors als que proporciona la metodologia per aigües sense acidificar i estan, a més, per sobre dels valors paramètrics del RD 140/2003.^[28] Aquests valors d'AMD són molt elevats i no permeten detectar l'activitat present en la mostra analitzada, que és significativament

inferior. Aquests dos procediments, per tant, no resulten adequats per a la determinació de nivells ambientals de radioactivitat.

Els procediments F, G i H van proporcionar valors d'AMD un ordre de magnitud inferior als dels procediments A i E. Tot i que en el cas de l'índex d'activitat alfa total l'AMD es correspon amb el valor paramètric per a aquest paràmetre al RD 140/2003, els valors d'AMD eren adequats per a la detecció dels nivells presents en la mostra d'estudi. En canvi, els resultats mostren que s'obtenen valors negatius en el cas de l'activitat alfa total i valors superiors als de referència en el cas de l'activitat beta total. La revisió dels espectres va mostrar que tenia lloc un increment de la interferència alfa en aquests casos, deguda probablement a la presència dels agents químics utilitzats per augmentar el pH. L'aplicació d'aquests tractaments hauria requerit realitzar una nova optimització del PSA per a la mesura en aquestes condicions.

Per últim, el procediment I va proporcionar resultats molt més satisfactoris que els procediments anteriors. En aquest cas, donat que es manté el factor de concentració 1:10 que té lloc en el cas de mostres no acidificades, els valors d'AMD no varien en treballar amb mostres acidificades. Pel que fa a la interferència, l'espectre que es mostra a la figura 3.11, permet identificar clarament el pic de ^{230}Th en l'espectre alfa (verd) i les dues bandes a l'espectre beta (vermell) que corresponen a l' ^{90}Sr i l' ^{90}Y . Els valors d'activitat quantificats en aquest cas eren, a més coherents amb els valors de referència proporcionats per l'organització.

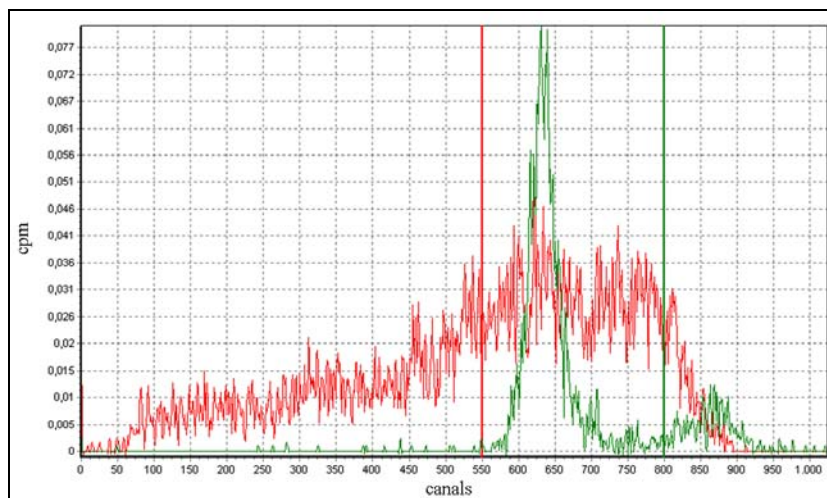


Fig.3.11. Espectres alfa (verd) i beta (vermell) corresponents a l'anàlisi de la mostra de l'exercici interlaboratori MAPEP 20 aplicant el procediment I.

Per tal d'avaluar la variabilitat que ofería aquest tractament, es van realitzar dos replicats més aplicant el procediment I. El valor mitjà dels tres replicats va ser de $0,66 \pm 0,05$ Bq/l per a l'activitat alfa i d' $1,49 \pm 0,05$ Bq/l per a l'activitat beta. Els resultats van ser satisfactoris per ambdós paràmetres.

La figura 3.12 compara els tres resultats individuals obtinguts amb els valors de referència de l'organització així com amb el valor mitjà de tots els laboratoris que van participar en l'exercici interlaboratori. L'error màxim va ser del 10% per a l'alfa total i del 20% en el cas del beta total. Aquests valors d'error són superiors als que s'havien establert en la validació treballant amb solucions sintètiques. Generalment, però, els organismes internacionals accepten un error inferior al 50% en aquestes determinacions, per la qual cosa es va considerar que els valors d'error eren acceptables per a aquest tipus de determinacions.

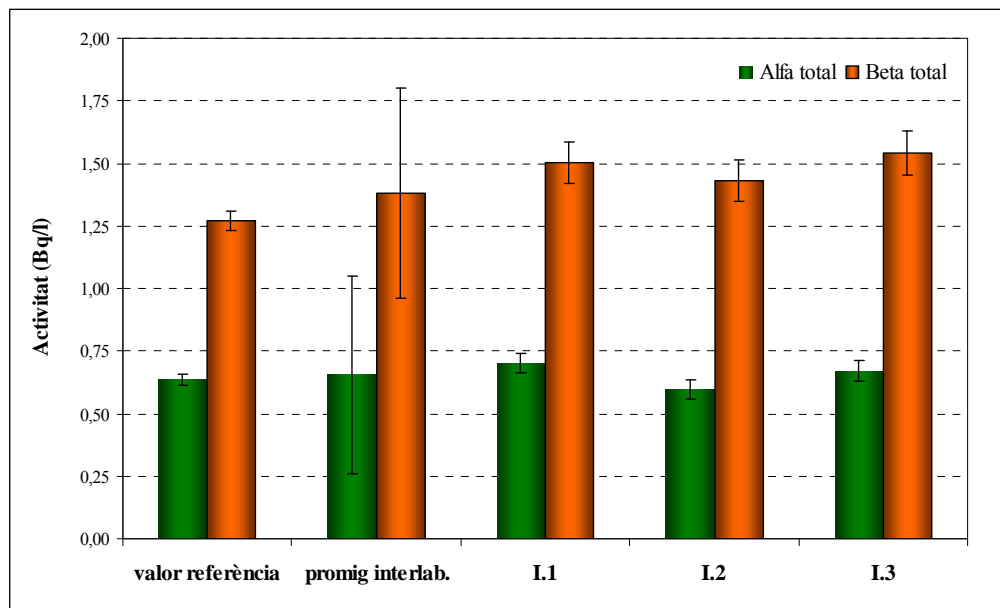


Fig.3.12. Comparació dels resultats obtinguts aplicant el procediment I amb els valors de referència de l'exercici MAPEP 20.

Els percentatges de desviació estàndard relativa entre els replicats van ser del 8% (alfa) i del 3,7% (beta). Aquests valors són lleugerament superiors als obtinguts en la validació de la metodologia amb mostres no acidificades (subapartat 3.1.4), tot i que en no superar el 10% se'ls considera adequats. Així, el tractament mitjançant assecat i redissolució posterior amb el medi nítric ajustat a pH 1,5 va acceptar-se com a procediment en el cas de mostres que arriben al laboratori amb una concentració d'àcids elevada ($\text{pH} < 2$) per a la seva estabilització.

Posteriorment, es va estudiar la viabilitat d'aplicar medi clorhídric en la dissolució final, comprovant-se que aquest medi no comportava problemes addicionals a l'anàlisi. Aquest procediment ha estat emprat en les anàlisis de les darreres convocatòries de l'exercici interlaboratori MAPEP, obtenint-se resultats satisfactoris. Els resultats d'aquesta participació es troben recollits en el capítol 4, en la secció corresponent a la participació en exercicis interlaboratori.

3.2. AIGÜES DE MAR

Tal com s'ha descrit a l'inici d'aquest capítol, l'optimització i validació de metodologia per a la determinació simultània dels índex alfa total i beta total no es volia limitar a l'anàlisi d'aigües superficials, subterrànies i de consum humà. L'anàlisi alfa total i beta total pot ser una eina molt útil en la caracterització de mostres, proporcionant una estimació global del contingut radioactiu. A partir d'aquesta informació, que es pot obtenir de forma ràpida i amb un baix cost, es poden prendre decisions sobre la necessitat d'altres anàlisis com són la determinació de radionúclids específics mitjançant mètodes que sovint són més costosos i requereixen, a més, temps d'anàlisi més llargs. Aquesta manera de procedir és la recomanada per a l'anàlisi d'aigües de consum^[17], però procediments similars podrien establir-se per a d'altres tipus de matrius on el contingut radioactiu dels materials pugui fer necessari establir restriccions d'ús o prendre mesures per limitar la dosi que reben les persones i altres espècies de l'entorn.

Més enllà d'aquestes decisions, l'anàlisi del contingut alfa total i beta total resulta també un paràmetre d'interès en el camp de la protecció radiològica perquè la senzillesa i baix cost de la metodologia permetrien incrementar el nombre d'anàlisis a realitzar, la qual cosa permetria un control més eficaç de l'evolució dels nivells ambientals de radioactivitat. Per això l'optimització metodològica no es va limitar a les aigües continentals sinó que es va treballar per tal d'aplicar-la a altres matrius ambientals.

Tal com s'ha descrit en el subcapítol 3.1, la metodologia permet dur a terme l'anàlisi alfa total i beta total en un temps inferior a 10 h. El mètode, mitjançant un procediment senzill, va mostrar que era robust per a la seva aplicació a aigües de diversos orígens. La següent matriu sobre la qual es va decidir treballar a continuació va

ser l'aigua de mar. Aquesta matriu oferia un element de complexitat addicional a les aigües estudiades fins el moment, degut a l'elevat contingut en sals que presenta. Les anàlisis realitzades en mostres d'aigua mineral (apartat 3.1.3) havien mostrat que la presència de nivells moderats de sals en l'aigua no afecta les mesures per escintil·lació líquida. Aquests resultats representaven un bon punt de partida, tot i que l'elevada salinitat de les aigües de mar feia inviable un procés de concentració igual al que se sotmeten les aigües superficials, subterrànies i de consum i per tant era necessari un tractament alternatiu.

Les similituds entre ambdues matrius van permetre plantejar l'anàlisi alfa total i beta total en aigües marines com una modificació al mètode prèviament validat per a mostres amb contingut de sals molt inferiors. El tractament de la mostra va haver de ser modificat i es va substituir la concentració de la mostra per una etapa d'escalfament que garantís l'eliminació del radó dissolt, així com dels seus descendents de vida curta. El fet de no realitzar concentració de la mostra evitava la precipitació de les sals, però suposava, a priori, una menor sensibilitat, doncs disminuir la quantitat de mostra comportava un increment del valor de l'AMD.

Donat que les condicions de salinitat eren molt superiors a les de les aigües tractades fins el moment, amb un contingut salí inferior a 0,5 g/l, es podia esperar que hi haguessin diferències en el grau d'esmoreïment que finalment presentessin les mostres. Aquest fet feia necessari avaluar l'efecte del contingut salí sobre la resposta instrumental a fi i efecte de realitzar els ajustos i correccions necessaris. L'estudi d'aquest efecte es tracta en el següent apartat.

3.2.1. Establiment d'un mètode per a la mesura ràpida d'índexs d'activitat alfa total i beta total en aigua de mar

En aquest apartat es presenta el tercer treball publicat que forma part d'aquesta tesi doctoral: *Establishment of a method for the rapid measurement of gross alpha and gross beta activities in sea water.*

Aquest treball planteja la viabilitat d'aplicar les condicions instrumentals validades per a la determinació dels índexs d'activitat alfa total i beta total en aigües superficials i subterrànies a la realització d'aquestes determinacions en aigua de mar.

Per fer-ho, s'analitza l'efecte que la salinitat de l'aigua de mar té sobre la posició dels espectres i l'eficiència de la mesura.

El treball va consistir en comparar la resposta instrumental de tres solucions d'aigua: una mostra d'aigua de mar (S1), una solució sintètica preparada a partir de solucions patró d' ^{241}Am i $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ diluïdes amb aigua doblement desionitzada (S2), i una tercera solució preparada a partir de la mescla de les dues anteriors (S3). Per a l'anàlisi de S2 es va aplicar el tractament desenvolupat per a aigües superficials, el qual es basa en l'ajust inicial del pH a 2,5 i concentració 1:10. Les mostres S1 i S3, amb un contingut salí superior, es van acidificar a $\text{pH } 1,5 \pm 0,5$ i van ser escalfades amb agitació per a l'eliminació del radó i els descendents de vida curta. Els vials de mesura es van preparar a partir de 8 ml de la solució final i 12 ml de còctel escintil·lador d'Ultima Gold AB. Els resultats obtinguts en la mesura de les tres solucions es van comparar a diferents nivells:

- Pel que fa a l'esmoreïment, totes les mostres van presentar valor similars del paràmetre SQP[E] i els espectres de la font externa no van mostrar desplaçament cap a la zona baixa de l'espectre ni tampoc diferències pel que fa a la seva forma i intensitat.
- D'acord amb els resultats obtinguts en la mesura de l'activitat alfa total i beta total, la presència de sals no té cap efecte sobre l'eficiència de detecció, la posició dels espectres o la capacitat del detector de discriminar els impulsos alfa i beta i, per tant, es poden aplicar les mateixes condicions instrumentals que s'aplicaven a aigües superficials i subterrànies a l'anàlisi d'aigües marines.

Es va establir l'AMD a partir de la mesura d'una sèrie de blancs, essent 0,13 Bq/l en el cas d'alfa total i 1,3 Bq/l en el cas de beta total. Aquests valors, són un ordre de magnitud superiors als que presenta la metodologia per a l'anàlisi d'aigües superficials. Es van avaluar els paràmetres de qualitat del mètode a un nivell d'activitat un ordre de magnitud per sobre de l'AMD. Els valors d' exactitud, expressada com error relatiu, van ser del 18% i 16% per alfa i beta total, respectivament. Pel que fa a la repetibilitat, els valors de DSR van ser inferiors al 5% en ambdós casos. Aquests

resultats estan d'acord amb els que el mètode proporciona en el cas d'aigües superficials i subterrànies.

D'acord amb els resultats que es presenten en el treball, la metodologia desenvolupada per a la determinació d'índexs d'activitat alfa total i beta total per escintil·lació líquida és robusta front la variabilitat del contingut salí que presenten les mostres i tan sols és necessari modificar el tractament de la mostra per evitar la precipitació de les sals.

A continuació es presenta el treball publicat on es descriu detalladament l'estudi realitzat.



Establishment of a method for the rapid measurement of gross alpha and gross beta activities in sea water

D. Zapata-García, M. Llauredó*, G. Rauret

Laboratori de Radiologia Ambiental (LRA), Analytical Chemistry Department, Barcelona University, Martí i Franqués 1-11 Planta 3, E-08028 Barcelona, Spain

ARTICLE INFO

Keywords:

Liquid scintillation counting
Gross alpha/beta measurement
Quenching
Environmental radioactivity
Sea water

ABSTRACT

The risk associated with NORM and with their redistribution in the environment due to human activities requires rapid methods which can be applied to a wide range of samples. The present work studies the effect that salts present in sea water have in the gross alpha/beta determination using low-level liquid scintillation counting and a new method is established. This is done from a previously established method for such determinations in non-saline water. External quenching parameter, efficiency, spectra position and interference values are evaluated to look for differences in matrix behaviour. Some quality parameters of the new method are reported.

© 2009 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

The presence of radioactivity in the environment is caused by naturally occurring radionuclides and cosmic radiation but also by artificial radionuclides, which have been incorporated due to fallout from nuclear accidents and nuclear weapons testing. The activity of nuclear power plants also contributes to this background. Artificial radioactivity levels are known and many activities are carried out to monitorize and control their hazardous effects in the environment. Levels of naturally occurring radionuclides in the environment are also known and in some locations where the levels are high due to the presence of natural radionuclides in the soil, the dose associated to natural sources is much higher than that from artificial sources. However, controls for that contribution are not required, except for the case of drinking waters, for which many countries have regulations (USEPA, 2000; EC, 1998), although it is known that total exposure due to drinking water is very small (WHO, 2006). Several industries process or use large volume of raw materials containing natural radionuclides (NORM) and their discharges to air and water, as well as the use of by-products and waste materials may contribute to enhanced exposure of the general public (UNSCEAR, 2000).

In the last years, the study of the risk associated with NORM and with their redistribution in the environment due to human activities is becoming an area of much interest. Useful tools in such studies are the determination of gross alpha and gross beta activities, which can be used as an index to rapidly provide a

global characterization of the radioactive content of a sample in order to decide whether specific radionuclide determinations, requiring longer and more expensive analyses, are necessary. To be useful for screening analysis, gross alpha/beta determinations require straightforward methods with minimal sample handling and rapid measurement. Moreover, these methods should be easily applied to a wide range of samples. Such analyses could be applied in case of radioactive contamination, but also in environmental monitoring and to know more about the effect that human activities have in the emission of enhanced levels of natural radioactivity.

Liquid scintillation counting is an adequate technique for these analyses due to the existence of ultra-low level detectors equipped with pulse shape discrimination devices and the wide range of scintillation cocktails available, which can be chosen on behalf of the sample studied. This technique has some drawbacks, such as the difficulty in calibration due to the range of factors affecting equipment performance (quenching, vials, cocktail/sample ratio and particle energy) (Pujol and Sanchez-Cabeza, 1997; Rodriguez-Barquero and Grau Carles, 1998; Villa et al., 2003; Salonen, 2005). Of these, quenching is the one which has most widely been studied, especially to apply liquid scintillation to the measurement of water samples (Rusconi et al., 2006; Kleinschmidt, 2004). However, calibration using extinction agents does not seem to be a good solution because of the difference in the quenching mechanism between the agent and the substances present in the sample (Pates et al., 1998). Rusconi et al. (2004) observed that keeping quenching to a constant value allowed determining activities without quenching corrections, which simplified quantification and uncertainty reporting.

The "Laboratori de Radiologia Ambiental" (LRA) has recently implemented a method for the simultaneous measurement of these parameters in water samples (Zapata-García, 2008). The

* Corresponding author. Tel.: +34 934029083; fax: +34934021233.
E-mail address: montse.llaurado@ub.edu (M. Llauredó).

present study deals with the modifications introduced in the method in order to make it applicable to sea water samples. Since the matrix is very similar and the modifications introduced do not suppose a method change, a complete validation is not required, just a verification that the conditions are the same so that validated conditions can be applied.

2. Materials and methods

2.1. Instrumentation

Gross alpha and gross beta activities were measured using Wallac 1220 Quantulus ultra low-level liquid scintillation counter (Turku, Finland) which has a pulse shape discrimination device (pulse shape analyser, PSA) and an external standard of ^{152}Eu which allows to measure external spectral quench parameter (SQP[E]). Twenty millilitre low diffusion polyethylene vials (Perkin Elmer) and Ultima Gold AB scintillation cocktail (Perkin Elmer) were used.

Spectra were analyzed using EASY View Spectrum Analysis Software.

2.2. Reagents and solutions

High purity double deionized water and analytical grade reagents were used throughout this study in order to achieve the lowest possible minimum detectable activities (MDA).

Three different solutions were used: a sea water sample, a standard solution and a mixture of both. Sea water (S1) with a total salt content of 35.6 g/l (calculated from the dry residue) was measured by gamma-ray spectrometry (Canberra BE 3830-7500SL) to determine the ^{40}K content and to check that no other radionuclides were present. The standard solution (S2) was prepared at the LRA from commercial solutions of ^{241}Am (Amersham) and $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ (Amersham) using deionized water. A third solution (S3) was prepared mixing equal volumes of the previous two.

2.3. Procedure

For non-saline solution S2, 100 ml was acidified to $\text{pH } 2.5 \pm 0.5$ with HNO_3 (68%) and concentrated up to 10 ml in a hot plate with vigorous stirring in order to eliminate radon and its short-lived daughters. Saline solutions (S1, S3) were acidified to $\text{pH } 1.5 \pm 0.5$ and heated under vigorous stirring in order to eliminate radon and its short-lived daughters and avoiding salt precipitation. Weight was controlled before and after process to correct for concentration effect.

All measurements were done by mixing 8 ml of the treated sample and 12 ml of Ultima Gold AB. Blanks were prepared by applying the same procedure as for samples to 100 ml of double deionized water. Quenching of all vials was controlled by measuring the SQP[E] for 1 min. Three replicates of each solution were analyzed in order to establish trueness and repeatability.

3. Results and discussion

3.1. Quenching and efficiency

The validated method for non-saline waters provided constant quenching conditions and the counting parameters had been established. The optimum PSA parameter had been settled at 124 and the counting windows comprised channels 550–800 in the

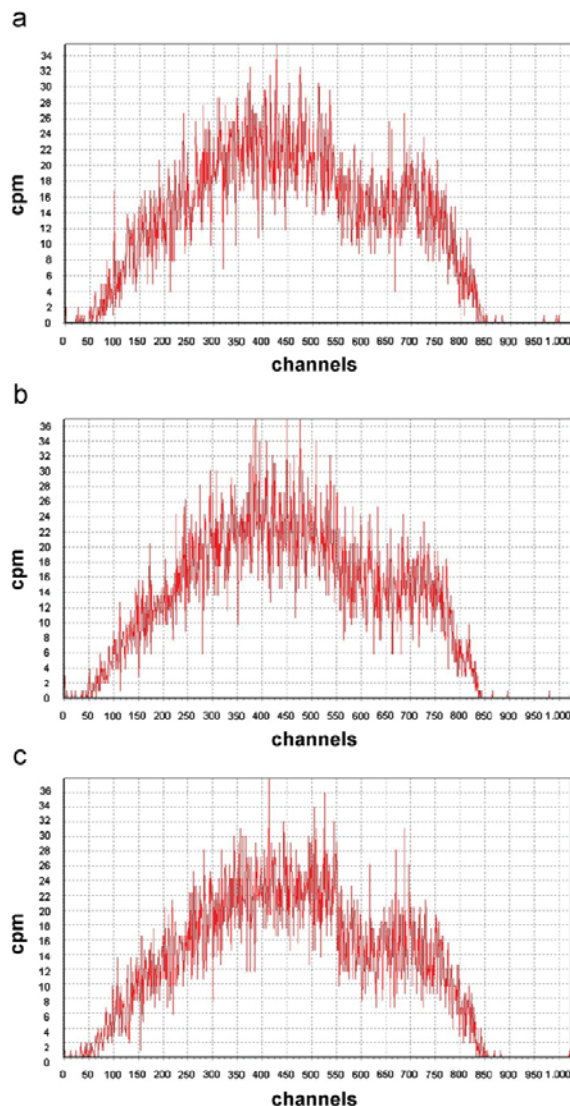


Fig. 1. Spectra corresponding to the measurement of the spectral quench parameter of the external standard (SQP[E]) for the three solutions S1(a), S2(b) and S3(c).

alpha spectra and channels 250–1024 in the beta spectra. Counting efficiencies had been found to be 100% (alpha) and 95% (beta), based on ^{241}Am and $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ standards measurement. The counting time was 400 min.

The constant quenching requirement avoids using corrections in further quantification, which cannot be done properly using chemical agents due to different quench mechanisms and also simplifies uncertainty calculation.

In order to apply the same counting conditions as for non-saline waters it was necessary to assure that the optical behavior of both matrixes was the same. SQP[E] is a useful tool for that purpose since it is non-dependent on the matrix and can be measured in the presence of low activity samples. Previous studies of SQP[E] values for non-saline water showed that values

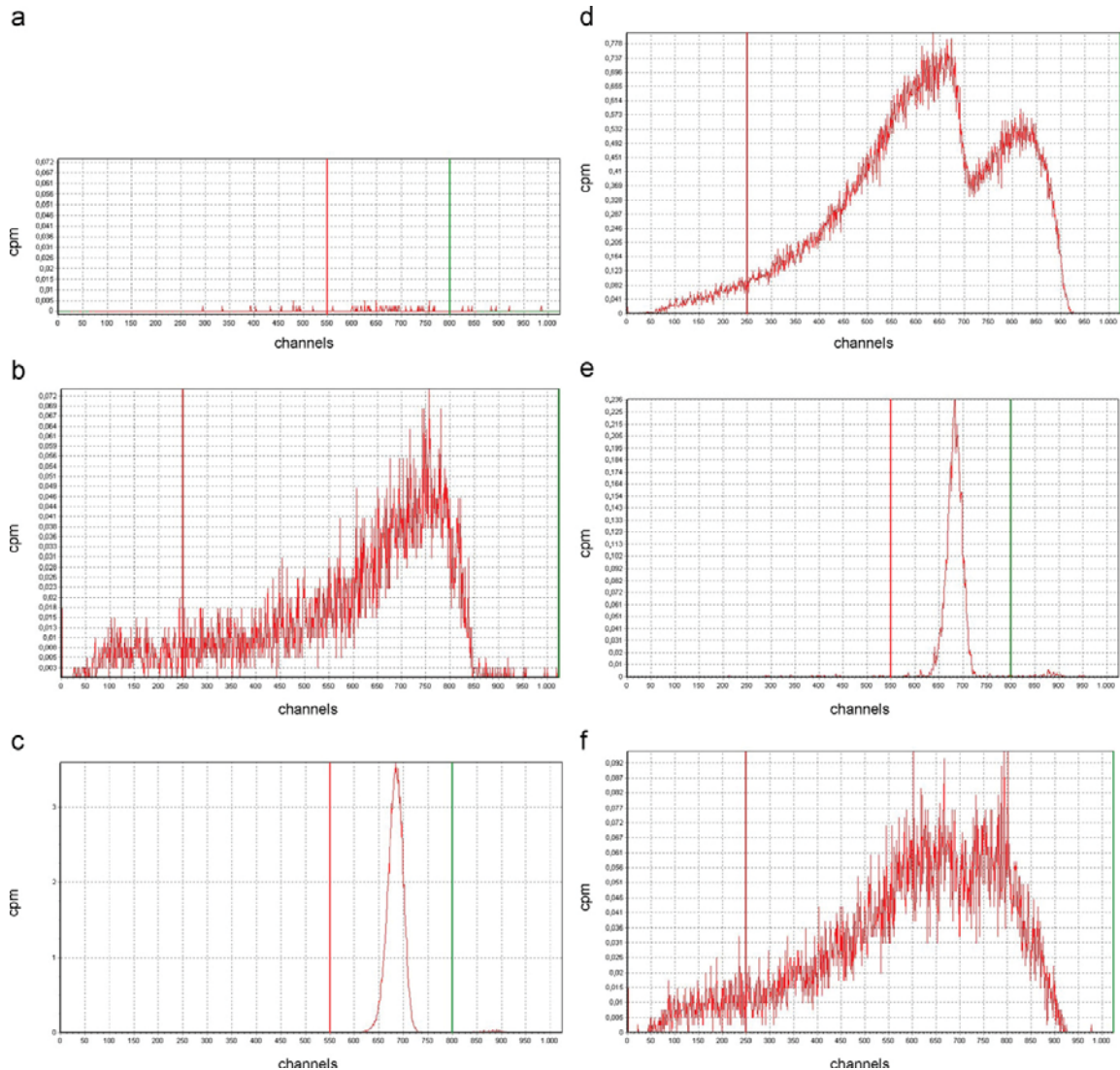


Fig. 2. Gross alpha and gross beta spectra corresponding to S1(a, b), S2 (c, d) and S3 (e, f).

were comprised between 795 and 820. S2 provided a SQP[E] of 816. In the case of saline waters, the measured SQP[E] were 812 for S1 and 811 for S3. However, previous measurements had shown that quench spectra may not be equal despite equipment provide similar SQP[E] values. For that reason, we compared the spectra obtained for solutions S1, S2 and S3 to check for differences in the optical behavior. The spectra in Fig. 1 shows that the presence of salts caused no shift in the spectra, providing similar SQP[E] values for all samples, but also that salt content did not affect either the shape or the height of the spectra, which turned out to be identical for the three solutions. According to these facts, counting conditions established for gross alpha and gross beta measurement in non-saline waters could be applied in the measurement of saline waters without previous concentration.

Efficiency was evaluated by measuring gross beta activity of S1 and comparing it with the ^{40}K content determined by gamma spectrometry. The calculated efficiency was 82%. This is a similar value to that obtained for ^{40}K previously, from a standard KCl solution, during the establishment of the method for non-saline water (88%). Since no quench effects had been observed and the difference in ^{40}K detection efficiency being small, gross beta efficiency was assumed to be the same as for non-saline water (95%). However, the presence of salts might make efficiency decrease respect to non-saline water, something which shall be accounted when samples are analyzed. Alpha efficiency could not be checked due to the absence of alpha emitters in the sea sample, but since alpha particle have higher energy and ionizing power, no change in the efficiency respect to non-saline water was assumed for alpha detection (99%).

Table 1
Quality parameters established for gross alpha/beta determination in sea water.

	Gross alpha (%)	Gross beta (%)
Trueness	18	16
Repeatability	4	4

3.2. Spectra

Gross alpha/beta spectra for S1, S2 and S3 are shown in Fig. 2. The peak position of the different radionuclides present in S1 and S2 spectra was not modified in S3 spectrum, with intermediate salinity. This fact corroborates that salts present in the water did not affect the quenching level, what had been observed in the study of the SQP[E] spectra. Discrimination performance was neither affected by salinity present in the sample, with a salt content on the level of natural sea water (35 g/l). Discrimination between alpha and beta pulses emitters is correctly done for S3, spectra are not showing any tailing in the alpha spectrum and no strange peaks appearing in the 600–750 channel region for the beta spectrum. These facts indicate that alpha/beta discrimination is correctly done and that the established counting windows could be kept.

3.3. Quality parameters

Detection limits were calculated from the measurement of 10 blank vials in the same conditions as samples using Currie's expression (1968). MDA were calculated considering efficiency, counting time and the amount of sample. MDA values were 0.13 Bq/l for gross alpha and 1.3 Bq/l for gross beta. These MDA are adequate for environmental studies, since natural radioactivity contents are higher than these values. For example, in the case of ⁴⁰K, the radiological content due to this radionuclide is 10 times higher than the gross beta MDA.

The analysis of three replicates of S3 allowed establishing the quality parameters of the method. Results are shown in Table 1. Trueness (as relative error) and repeatability (as relative standard deviation) were evaluated at an activity level 10 times over the MDA. Results obtained were found to be adequate according to the LRA criteria, which established the maximum error and standard deviation at 25% for this activity level. These quality parameters turn out to be adequate for a radiochemical determination, especially for a global parameter such as gross alpha/beta activities. These good results united to the fact that the method is fast and straightforward, requires minimal sample amount and allows simultaneous determination of both parameters without complicated calculations and corrections provide evidence that liquid scintillation is a good alternative to classical methods using proportional counters, where two planchets need to be prepared and where the final result is significantly affected by technician expertness and planchet uniformity. These fast methods seem especially interesting to be applied in environmental studies, where a large number of samples require being analyzed, and such a method would allow fast screening.

4. Conclusions

The present work examined the effect that salts present in sea water had in the gross alpha/beta determination using low-level liquid scintillation counting, starting from a method established in the LRA for such determinations in non-saline water. The

concentration stage was changed into a heating under vigorous stirring to eliminate radon and its short-lived daughters avoiding solid precipitation.

The external quenching parameter SQP[E] spectra showed that salt content had no effect in the quenching of the sample. The effect of salts on the efficiency, spectra position and interference values was also evaluated. Results showed that all these conditions were not changed due to the presence of salts and consequently measuring conditions validated for non-saline samples could be maintained.

The quality parameters of the method (trueness and repeatability) were evaluated and the results indicate that the method proposed performs well for the determination of gross alpha/beta activities in sea waters.

The proposed method is straightforward, rapid and offers good results. These facts make it a good alternative to classical methods using proportional counters, where two planchets need to be prepared and where the final result is significantly affected by technician expertness and planchet uniformity, two effects that the proposed method avoids.

Acknowledgments

This work has been developed with the support of the "Comissionat per a Universitats i Recerca" of the "Departament d'Innovació, Universitats i Empresa" of the "Generalitat de Catalunya" and the European Social Fund and partially funded by the Spanish Government (CICYT, Contract CTM2005-03847).

References

- Currie, L.A., 1968. Limits for qualitative detection and quantitative determination. Application to radiochemistry. *Anal. Chem.* 40 (3), 586–593.
- EC (European Council), 1998. Council Directive 98/83/EC of 3 November 1998 on the quality of water intended for human consumption. *Official Journal of the European Union*, L 330.
- Kleinschmidt, R.L., 2004. Gross alpha and beta activity analysis in water—a routine laboratory method using liquid scintillation analysis. *Appl. Radiat. Isot.* 61 (2–3), 333–338.
- Pates, J.M., Cook, G.T., MacKenzie, A.B., Passo Jr., C.J., 1998. Implications of beta energy and quench level for alpha/beta liquid scintillation spectrometry calibration. *Analyst* 123 (10), 2201–2207.
- Pujol, L., Sanchez-Cabeza, J.A., 1997. Role of quenching on alpha/beta separation in liquid scintillation counting for several high capacity cocktails. *Analyst* 122 (4), 383–385.
- Rodríguez-Barquero, L., Grau Carles, A., 1998. The influence of the primary solute on alpha/beta discrimination. *Appl. Radiat. Isot.* 49 (9–11), 1065–1068.
- 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. *Anal. Bioanal. Chem.* 379, 247–253.
- Rusconi, R., Forte, M., Caresana, M., Bellinzona, S., Cazzaniga, M.T., Sgorbati, G., 2006. The evaluation of uncertainty in low-level LSC measurements of water samples. *Appl. Radiat. Isot.* 64, 1124–1129.
- Salonen, L., 2005. Alpha spillover depends on alpha energy: a new finding in alpha/beta liquid scintillation spectrometry. In: Chalupnik, S., Schönhofer, F., Noakes, J.E. (Eds.), *LSC 2005, Advances in liquid scintillation spectrometry: Proceedings of the International Conference on Advances in Liquid Scintillation Spectrometry*, Katowice, Poland. *Radiocarbon Special Issue*, pp. 135–148.
- UNSCEAR, 2000. United Nations Scientific Committee on the Effects of Atomic Radiation to the General Assembly, vol. 1, Sources, United Nations, New York.
- USEPA (Environmental Protection Agency), 2000. National Primary Drinking Water Regulations, Radionuclides, Final Rule. 40 CFR Parts 9, 141 and 142, December, 2000.
- Villa, M., Manjón, G., García-León, M., 2003. Study of colour quenching effects in the calibration of liquid scintillation counters: the case of ²¹⁰Pb. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. A* 496, 413–424.
- WHO, 2006. Guidelines for Drinking-water Quality, third ed. Incorporating First Addendum, World Health Organisation, Geneva.
- Zapata-García, M., 2008. Study of instrumental parameters affecting the simultaneous measurement of gross alpha and gross beta activities in water samples, personal communication.

3.2.2. Millora de la metodologia per a la determinació d'índexs d'activitat alfa total i beta total en aigua de mar

Els resultats de l'article anterior mostren com el contingut en sals de la mostra no representa una font d'esmoreïment, doncs no afecta a la posició dels espectres ni els valors d'eficiència de la mesura. Així, aquests resultats van demostrar que, pel que fa a la mesura per escintil·lació líquida en les condicions establertes, les matrius d'aigua superficial i marina eren iguals. Aquests resultats es van obtenir, tal i com es descriu en l'article, treballant a PSA 124, ja que el treball amb aigua de mar es va iniciar un cop realitzada la validació inicial del mètode per aigües continentals, descrit al subapartat 3.1.2 d'aquesta memòria.

Posteriorment, la metodologia per a la determinació d'índexs alfa total i beta total en aigües superficials i subterrànies va ser millorada a partir del calibratge amb emissors alfa d'energia més baixa, com l' ^{236}U i la modificació del medi nítric inicial a un medi clorhídric. Aquestes millores van haver de ser aplicades també a l'anàlisi d'aigües de mar.

Les correccions derivades del calibratge amb ^{236}U implicaven únicament la variació del paràmetre PSA, modificant-lo de 124 a 110. Aquest canvi es va poder aplicar de forma immediata doncs, tal com s'ha descrit en la publicació, s'havia comprovat que no existia diferència en la resposta instrumental en un i altre cas. Així, les millores derivades d'aquesta correcció en l'anàlisi d'aigües superficials i subterrànies també tindrien lloc en el cas d'aigües de mar.

Pel que fa al tractament de les mostres en la determinació dels índexs alfa total i beta total en aigües superficials i subterrànies, tal com s'ha descrit anteriorment, es va substituir l' HNO_3 per HCl com a agent per acidificar les mostres mantenint constant l'esmoreïment en els vials. Aquest canvi també es va haver d'aplicar a la determinació en aigües de mar. Prèviament, però, els resultats obtinguts en la determinació dels paràmetres alfa total i beta total sobre una sèrie de mostres havien fet necessari introduir altres modificacions. Aquestes modificacions es descriuen en les seccions següents.

3.2.2.1. Millora del tractament de mostra

Tot i els resultats que es recullen a l'article de l'apartat anterior, quan la metodologia descrita es va aplicar a diverses mostres reals, en diverses de les mostres es va observar l'aparició d'un precipitat blanc durant la mesura, possiblement degut a la presència de sals. L'acidificació no semblava assegurar que totes les espècies es mantinguessin en solució o evitar que es produís algun tipus d'interacció amb els components del còctel escintil·lador. Per tal de solucionar aquesta problemàtica, es va modificar el tractament de les mostres d'aigua de mar, prenent com a referència el procediment que s'havia establert per a les mostres acidificades, descrit anteriorment en el subapartat 3.1.5. El procediment que es va establir es descriu a continuació:

- Es pren una alíquota de 30 ml de mostra i s'hi addicionen 1,5 ml d'HNO₃ (69%), el que suposa una concentració final del 5% en HNO₃.
- Es concentra la mostra a sequedat en una placa calefactora amb agitació magnètica i posteriorment es deixa refredar el residu.
- El residu final es dissol novament amb 30 ml d'una solució d'HNO₃ a pH 1,5.

Aquesta modificació en el procediment implicava el desplaçament dels anions per part dels nitrats, però no representava cap variació pel que fa al medi final i, per tant, no es produïa cap variació pel que fa als paràmetres de qualitat establerts ni els valors d'AMD calculats. Amb aquesta modificació va eliminar-se el problema de formació de precipitats que s'havia observat en alguns casos.

3.2.2.2. Millora de la sensibilitat

La diferència entre la sensibilitat de la metodologia per a aigües superficials i subterrànies respecte la d'aigua de mar d'acord amb la metodologia descrita fins el moment, era d'un ordre de magnitud en els valors d'AMD. Aquest fet no representava un problema pel que fa a les possibilitats d'aplicació del mètode ja que, d'una banda, en el cas de l'aigua de mar no hi ha un valor paramètric que els mètodes hagin d'assolir, com en el cas de l'aigua de consum i, de l'altra, els nivells de radioactivitat deguts a ⁴⁰K en aigües marines són aproximadament d'11 Bq/l, que és un valor molt superior a

l'AMD obtinguda. Tot i això, des d'un punt de vista analític semblava possible aconseguir reduir els valors d'AMD i millorar així la sensibilitat de la metodologia, el que suposa un avantatge per a la seva aplicació en estudis ambientals.

Per a la millora de la metodologia es va considerar que l'aigua de mar presenta una salinitat mitjana de 35 g/l i es va assimilar tot el contingut salí a NaCl, que és el compost més abundant. En aquestes condicions, aplicant el procediment descrit a la secció 3.2.2.1 sobre 30 ml de mostra s'obtingria un residu final d'1,5 g de NaNO₃. A partir d'aquestes consideracions es va dur a terme un estudi sobre la viabilitat de reduir el volum de solució àcida amb què es realitza la redissolució final del residu.

Partint d'1,5 g de NaNO₃ comercial, es va dissoldre el sòlid amb diferents volums d'aigua acidificada a pH 1,5 amb HNO₃. Es van utilitzar volums creixents des de 10 ml fins a 30 ml, en intervals creixents de 5 ml. A partir de cadascuna de les solucions finals es va preparar un vial de mesura amb 8 ml de solució i 12 ml d'Ultima Gold AB a fi i efecte d'observar l'efecte de la concentració creixent de sals sobre l'estabilitat de la mescla. Per últim, es van mesurar els espectres de la font externa de cadascun dels vials per tal de comparar els paràmetres d'esmoreïment registrats en cada cas.

La preparació dels vials va mostrar que la dissolució amb 10 ml d'aigua acidificada donava lloc a separació de fases en el sí del vial, observant-se una capa de precipitat blanc en el fons d'aquest, per la qual cosa es va descartar aquesta opció. Les solucions obtingudes a partir de 15, 20, 25 i 30 ml d'aigua acidificada van mostrar un aspecte correcte. Tal com s'esperava, el valor del paràmetre SQP[E] va ser el mateix per a tots els vials (806 ± 1). Tampoc no es van observar diferències entre els espectres de la font externa corresponents a les diferents preparacions.

A partir d'aquests resultats es va modificar el procediment experimental redissolent les sals provinents de 30 ml de mostra amb un volum de 15 ml d'aigua desionitzada acidificada a pH 1,5 amb HNO₃.

A la taula 3.3 es comparen els valors d'AMD en el cas de la redissolució amb 30 ml i amb 15 ml, el que suposa un factor de concentració 1:2. Tal com mostren els

valors, la modificació introduïda en la metodologia va suposar una reducció del 50% en els valors d'AMD del mètode, és a dir, un augment de la sensibilitat.

Taula 3.3. Activitat mínima detectable en aigua de mar per a diferents volums de solució nítrica emprats en la redissolució de les sals. (unitats: Bq/l)

	Alfa total	Beta total
Dissolució amb 30 ml	0,26	1,36
Dissolució amb 15 ml	0,12	0,68

Posteriorment a les modificacions que s'han presentant, d'acord amb les millores observades en la mesura d'aigües superficials, va tenir lloc la substitució de l'HNO₃ per HCl, utilitzant-se aquest agent com a medi per a la dissolució final del residu sec obtingut a partir de l'acidificació amb HNO₃.

Per tal de confirmar la viabilitat de les modificacions introduïdes en l'anàlisi de mostres d'aigua marina es van analitzar quatre mostres reals de què es disposava al laboratori, realitzant-se dos replicats de cadascun dels assaigs.

No es van observar problemes en cap de les etapes de l'anàlisi. Els espectres de la font externa van ser correctes, com també ho van ser els valors del paràmetre SQP[E], amb un valor mitjà de 806 ± 2 . Els resultats obtinguts es mostren en la figura 3.13, on s'observa que aquests van ser reproduïbles tant pel paràmetre alfa total com beta total per a les quatre mostres analitzades.

Els resultats que es van obtenir en aquest cas permeten comprovar com la millora en la sensibilitat que suposa la dissolució amb 15 ml de solució acidificada permet detectar els nivells d'activitat alfa total presents en aquestes mostres, els quals no serien detectables si s'hagués treballat amb 30 ml.

D'acord amb les observacions realitzades durant les anàlisis, en què no es van observar problemes addicionals, i els resultats obtinguts es va poder confirmar la validesa del mètode proposat per a l'anàlisi d'aigües de mar.

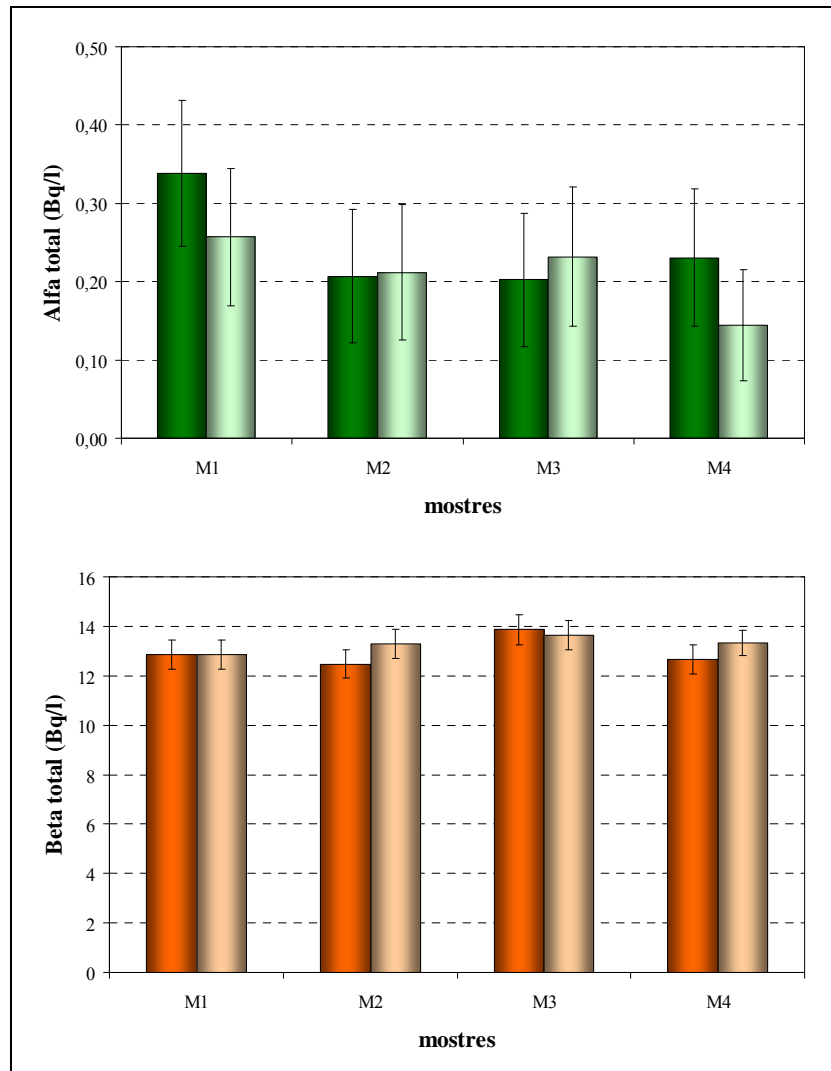


Figura 3.13. Valors d'activitat alfa total i beta total obtinguts en la mesura de quatre mostres d'aigua de mar.

3.3. SÒLS

Tal com s'ha descrit a l'inici, el treball en aquesta tesi no es volia limitar a l'optimització de metodologia a les aigües que es troben regulades pel RD 140/2003, doncs la determinació del contingut alfa total i beta total en una mostra resulta una eina útil per decidir sobre la necessitat de dur a terme anàlisis addicionals, amb una dificultat i cost superiors. Aquesta estratègia on primerament es fa una avaluació global del contingut radioactiu i posteriorment, si s'escau, anàlisis específiques permet optimitzar recursos i temps, garantint que s'obté la informació necessària de les mostres que ho requereixen. Per això, davant la creixent demanda d'anàlisi radiològiques per a la monitorització de la radioactivitat natural així com del control de les exposicions

derivades de la utilització de NORM, l'optimització i validació de metodologia per a la determinació dels índexs d'activitat alfa i beta total en matrius ambientals diferents de l'aigua resulta un aspecte d'interès.

Una de les matrius ambientals en què aquest paràmetre resulta d'interès és el sòl. Així ho demostren els mètodes publicats per organismes internacionals^[147] o el fet que es tracti d'un paràmetre sol·licitat pel CSN tant en els programes de vigilància radiològica ambiental nacional com en els programes de vigilància específics d'algunes instal·lacions radioactives.^[148, 149] Per això, un cop optimitzada la metodologia per a l'anàlisi d'aigües de diferents orígens, el treball es va centrar en estudiar la viabilitat d'una metodologia per a l'anàlisi alfa total i beta total per escintil·lació líquida en sòls.

Tal com s'ha descrit en l'apartat 2.1 la radioactivitat present en el sòl s'hi troba dipositada a partir de les fonts externes naturals o artificials i és incorporada a les fraccions minerals i orgàniques del sòl mitjançant processos de sorció. D'altra banda, els radionúclids primordials es troben formant part dels sòls des del moment de la seva formació, trobant-se a l'interior de l'estructura cristal·lina dels minerals. En plantejar la possibilitat de desenvolupar metodologia per a l'anàlisi alfa total i beta total en sòl, convé establir amb quina finalitat serà aplicat. Una anàlisi de l'activitat alfa i beta total en sòl en el cas d'episodis de contaminació derivats d'una potencial situació accidental, on generalment es coneix quin és l'origen de la contaminació i, a més, els nivells poden ser elevats, no sembla un paràmetre de gaire interès. En canvi, des del punt de vista de la vigilància ambiental i la protecció radiològica, que és on aquests assaigs s'estan duent a terme actualment, disposar d'un assaig que permeti avaluar de forma ràpida el contingut radioactiu global sí resulta d'interès. A partir d'aquestes consideracions se'n dedueix la necessitat que el mètode permeti mesurar tant els radionúclids que es troben dipositats sobre el sòl, com aquells que s'hi troben formant part de l'estructura cristal·lina. Una anàlisi d'aquestes característiques requereix la destrucció completa de la matriu, per la qual cosa es va decidir treballar a partir d'esquemes de digestió total emprant HF. El tractament d'atac total dona lloc a solucions finals amb un contingut àcid molt elevat, la qual cosa requereix un tractament posterior de l'extracte de sòl per tal d'aconseguir un medi adequat per a la mescla amb el còctel escintil·lador en el vial de mesura. Als següents apartats es presenten els resultats obtinguts en els estudis

realitzats per a assolir aquests objectius, juntament amb una avaluació de la resposta instrumental en les condicions finalment establertes.

3.3.1. Descripció de la mostra de treball

Com a mostra de treball es va triar un material de referència de sòl preparat per la Unitat de Materials de Referència de la Facultat de Química de la Universitat de Barcelona l'any 2000, LMR-1. Aquest sòl havia estat utilitzat en l'exercici d'intercomparació organitzat pel CSN l'any 2000. Es tracta d'un material preparat a partir de sòls originaris de zones afectades per l'accident nuclear de Txernòbil i amb contaminació radioactiva condensada, barrejats amb sòl no contaminat provinent del NE d'Espanya. Les característiques principals d'aquest material es mostren a la taula 3.4.^[150]

Taula 3.4. Característiques del sòl LMR-1.

pH (H ₂ O)	8,4
pH (KCl)	7,9
Matèria orgànica (g/100g)	0,11
Carbonats (g/100g)	65,82
Ca (mg Ca/kg)	4207
Mg (mg Mg/kg)	510
Na (mg Na/kg)	95,5
K (mg K/kg)	249

Pel que fa al contingut radioactiu, els valors de concentració d'activitat de diferents emissors es mostren a la taula 3.5. Aquests valors es van establir a partir dels resultats aportats pels laboratoris participants en l'exercici. Entre aquests paràmetres no s'inclouen valors dels índexs alfa total i beta total, però els valors que s'inclouen a la taula donen una idea del contingut alfa i beta total, tot i que s'ha de tenir en compte que no s'inclouen valors per a alguns emissors alfa d'origen natural, com l'urani.

Taula 3.5. Radionúclids caracteritzats pel sòl LMR-1. (Unitats. Bq/kg(sec)).

Emissors beta		Emissors alfa	
⁹⁰ Sr	7,11 ± 1,58	²²⁶ Ra	30,31 ± 6,73
⁴⁰ K	281,44 ± 45,28	²³⁹⁺²⁴⁰ Pu	0,086 ± 0,033
²²⁸ Ac	18,44 ± 4,28	²³⁸ Pu	0,037 ± 0,003
¹³⁷ Cs	80,42 ± 11,67	²⁴¹ Am	0,289 ± 0,052
¹³⁴ Cs	0,78 ± 0,38		

El treball amb un material de referència garantia *a priori* una homogeneïtat en les propietats del sòl així com en la distribució de la contaminació radioactiva i, per tant, que les diferències que es poguessin observar al llarg de l'estudi no serien atribuïbles a la variabilitat de la mostra.

3.3.2. Atac de la mostra

La determinació dels índexs d'activitat alfa total i beta total en sòls requereix l'atac total de la matriu mineral, doncs és necessari aconseguir extreure tant els radionúclids adsorbits, com aquells que formen part de l'estructura mineral del sòl. Aquest requisit va fer necessari treballar amb procediments de digestió de mostres utilitzant HF, que és l'únic àcid capaç d'atacar els silicats.

Es van realitzar algunes proves treballant amb placa calefactora i vas de precipitats de tefló però, donat que els temps d'atac s'allargaven més enllà d'una jornada de treball, aquesta opció es va descartar.

Es van estudiar diversos esquemes de digestió àcida amb microones per al tractament de mostres, treballant amb dos equips de microones: un model de vas obert i un model de vas tancat.

3.3.2.1. Microones de vas obert

Per a la digestió de les mostres en vas obert es va utilitzar un digestor de microones Prolabo Microdigest 401 amb una potencia màxima de 300 W, regulables entre el 10% i el 100% en intervals de 10. El digestor disposa d'una cavitat de digestió i un sistema de tres bombes per a l'addició de reactius i té una capacitat màxima de 10 g de mostra.

Tot i que la capacitat màxima era de 10 g, l'equip ja s'havia optimitzat anteriorment en el grup de recerca per a la digestió de sòls, treballant amb 4 g de mostra.^[151-153] Es va partir del protocol d'atac establert per a sòls minerals, sobre el qual es van introduir algunes modificacions. El protocol final d'atac es mostra a la taula 3.6.

En aquestes condicions s'aconsegueix dur a terme l'atac complet de les mostres en 155 min. El resultat és un volum aproximat de 25 ml d'extracte, amb una coloració groguenca que desapareix per donar pas a una solució incolora. En tots els extractes s'hi

va observar una lleugera terbolesa deguda a un residu blanc que no va poder ser eliminat ni addicionant quantitats superiors de reactius en les etapes de l'atac, ni tampoc allargant el temps de les etapes. Tot i aquesta terbolesa, es va considerar que els extractes eren adequats per a prosseguir amb l'estudi.

Taula 3.6. Etapes per a la digestió de 4 g de sòl amb microones utilitzant l'equip Microdigest 401.

	Reactius	Volum (ml)	Temps (min)	% Potència
1.	HNO ₃ , 69%	10	30	30%
	HF, 40%	15		
2.	sequedat	-	10	50%
3.	HNO ₃ , 69%	10	30	30%
	HF, 40%	15		
4.	sequedat	-	15	50%
5.	HF, 40%	20	15	35%
	HClO ₄ , 70%	10		
6.	-	-	10	40%
7.	sequedat	-	10	55%
8.	HF, 40%	20	15	35%
	HClO ₄ , 70%	10		
9.	sequedat	-	15	55%
10.	HNO ₃ , 65%	5	5	20%

3.3.2.2. Microones de vas tancat

Per als atacs en vas tancat es va utilitzar un equip Milestone Ethos Touch Control, amb una potència màxima de 1000 W i control de temperatura. El digestor permet l'atac simultani de fins a 12 mostres.

Partint dels esquemes que es troben a la literatura^[151-155] i donat que es buscava un mètode general i senzill, es va decidir treballar amb HNO₃ (69%) i HF (40%), sense addició d'altres agents oxidants. Es van estudiar diferents proporcions d'àcids: 7:3, 5:5 i 9:3 (HNO₃:HF, en volum) sobre quantitats de mostra de 0,5 i 1 g. L'atac de les mostres es va simplificar al protocol de dues etapes que es presenta a la taula 3.7, amb un temps total de 45 min.

Taula 3.7. Etapes per a la digestió amb microones utilitzant l'equip Milestone Ethos Touch.

Etapa	Temps (min)
Increment de temperatura fins a 190°C	15
Digestió a 190°C	30

Els extractes que es van obtenir en aquest cas consistien en 10 ml de solució transparent amb una coloració lleugerament groga i en tots els casos es va observar una quantitat molt petita de precipitat blanc. La quantitat de precipitat va ser lleugerament superior en els atacs d'1 g de mostra, per la qual cosa es va considerar més adequat treballar amb 0,5 g de mostra.

Donat que els extractes van ser similars per a les diferents proporcions d'àcid considerades, es va decidir treballar amb la mínima quantitat d'HF i es va optar per la proporció 7:3.

3.3.3. Tractament dels extractes per a la mesura per escintil·lació líquida

Els extractes obtinguts a partir de la digestió de sòls presenten un contingut àcid molt elevat, la qual cosa fa que no puguin ser mesclats directament amb el còctel escintil·lador. Per tant, s'havia de realitzar algun tipus de tractament addicional dels extractes que fes possible la preparació del vial de mesura. L'opció més ràpida i senzilla era diluir els extractes de sòl amb aigua. Aquesta opció presenta l'inconvenient de reduir la sensibilitat del mètode, però es va considerar oportú considerar-la pel fet de tractar-se d'un procediment molt senzill.

A part de la dilució, es van considerar altres alternatives de tractament. Com s'ha vist al subapartat 2.4.4, a la literatura existeixen treballs que han solucionat el problema de l'acidesa dels extractes modificant el medi per treballar amb H_3PO_4 enlloc d' HNO_3 . Partint del que s'exposa en aquests treballs, es va estudiar la viabilitat de modificar el medi a H_3PO_4 per a la mesura per escintil·lació líquida.

Per últim, a partir dels treballs amb mostres d'aigua acidificada i aigües de mar que s'han presentat en apartats anteriors d'aquest capítol es va tenir evidència que les sals no tenen efecte significatiu sobre la preparació dels vials ni tampoc sobre els resultats de la mesura. Així mateix, s'havia comprovat que l'HCl resultava un medi molt més adequat que l' HNO_3 per a la mesura per escintil·lació líquida. Aquestes observacions van ser la base de la tercera opció de tractament que es va estudiar.

A continuació es presenten els resultats que es van obtenir per a cadascuna d'aquestes opcions de tractament.

3.3.3.1. Dilució dels extractes amb aigua

L'opció de diluir els extractes amb aigua presenta l'inconvenient d'incrementar el valor de l'AMD, el que suposa disminuir la sensibilitat del mètode. Tot i això, representa l'opció més senzilla i ràpida, per la qual cosa va estudiar-se'n la viabilitat.

Extractes de vas obert

A partir dels extractes amb microones de vas obert es van preparar una sèrie de vials mesclant volums creixents d'extracte amb aigua fins a un màxim de 8 ml i addicionant 12 ml del còctel escintil·lador Ultima Gold AB. Es va mesurar l'esmoreïment de cada vial a partir del paràmetre SQP[E], realitzant mesures d'1 min. A la taula 3.8 es mostren les proporcions estudiades així com el paràmetre SQP[E] mesurat en cada cas.

Taula 3.8. Valors d'SQP[E] obtinguts en la mesura de diferents proporcions d'extracte de sòl i aigua.

Extracte (ml)	Aigua (ml)	Ultima Gold AB (ml)	SQP[E]
0	8	12	816,39
2	6	12	824,41
4	4	12	845,47
6	2	12	867,64
8	0	12	881,90

D'acord amb els valors del paràmetre SQP[E] mesurats que es mostren a la taula l'esmoreïment sembla disminuir en augmentar el volum d'extracte en els vials. Aquesta observació no semblava lògica, doncs incrementar la quantitat d'extracte al vial no justificava una millora de l'esmoreïment. L'aspecte dels espectres de la font externa en aquest cas va permetre comprendre què succeïa. Als espectres, que es recullen a la figura 3.14, s'observa com el senyal es desplaça cap a l'esquerra proporcionalment a l'increment de volum d'extracte en el vial. Tot i això, resta una cua a la dreta de l'espectre, en la regió de canals entre 500 i 900. Aquesta cua fa que el paràmetre numèric SQP[E], que expressa el canal fins on es registra el 99,5% del senyal de la font externa, presenti valors anòmals.

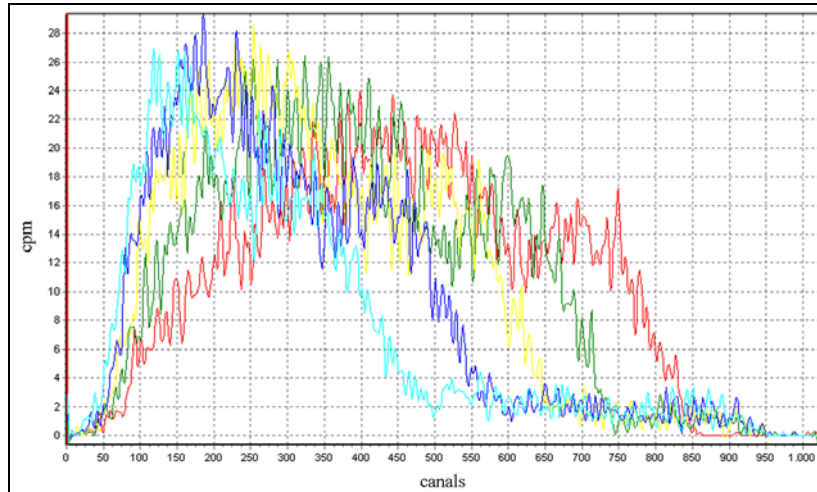


Figura 3.14. Espectres de la font externa registrats per a diferents combinacions extracte:aigua (vermell: 0:8; verd: 2:6; groc: 4:4; blau: 6:2; cian:8:0).

Els vials amb extracte de sòl presentaven una lleugera coloració groga, que era més intensa com més gran era el volum d'extracte afegit. Totes les combinacions que incorporaven extracte van donar lloc a separació de fases en forma d'una capa blanca al fons del vial passades 12 h des de la preparació. Aquestes observacions feien que la mesura per escintil·lació líquida en aquestes condicions no fos una opció viable i, per tant, va ser descartada.

Extractes de vas tancat

A partir dels extractes obtinguts amb microones de vas tancat, partint de 0,5 i 1 g de sòl, es van preparar vials amb 1 i 2 ml d'extracte, completant fins a 8 ml amb aigua doblement desionitzada i addicionant 12 ml del còctel escintil·lador Ultima Gold AB. Es va mesurar l'esmoreïment de cada vial a partir del paràmetre SQP[E], realitzant mesures d'1 min.

Els espectres de la font externa obtinguts a partir de 2 ml d'extracte van ser iguals, independentment de la quantitat de mostra atacada. En canvi, l'espectre de la font externa a partir d'1 ml de mostra va mostrar un grau d'esmoreïment inferior al dels vials amb 2 ml d'extracte. En aquest cas, les diferències observades en els espectres també es van reflectir en els valors del paràmetre SQP[E], que van passar de 721 (2 ml) a 744 (1 ml).

La figura 3.15 mostra els espectres de la font externa obtinguts a partir de 2 ml d'extracte, 6 ml d'aigua i 12 ml d'Ultima Gold AB en diferents condicions d'atac. D'una banda els extractes a partir de 0,5 g (groc) i 1 g (verd) atacats en vas tancat, tal com s'ha descrit al paràgraf anterior, mostren espectres idèntics. En canvi, l'espectre per a l'atac en vas obert (vermell) presenta un grau d'esmoreïment inferior. La comparació entre els espectres obtinguts pels extractes amb vas obert i amb vas tancat va mostrar que els espectres de la font externa pels vials amb 1 ml d'extracte en vas tancat coincideixen amb els que s'obtenen a partir de 2 ml en el cas dels extractes en vas obert. De la mateixa manera, els vials a partir de 2 ml d'extracte en vas tancat presenten espectres de la font externa que coincideixen amb els obtinguts a partir de 4 ml d'extracte en vas obert. Per tant, existeix una relació entre els extractes obtinguts per una i altra via d'atac pel que fa a l'esmoreïment.

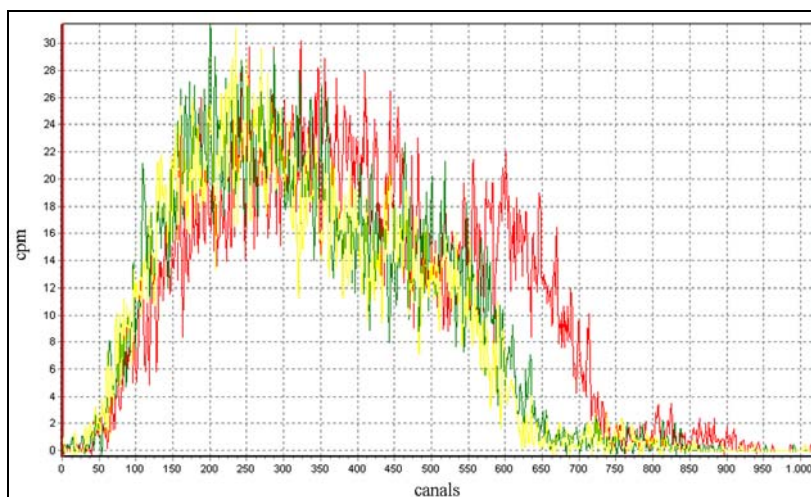


Figura 3.15. Espectres de la font externa registrats per a diferents extractes de sòl obtinguts a partir de la digestió en vas obert de 4 g de sòl (vermell) i en vas tancat d'1 g (verd) i 0,5 g de sòl (groc). Vials preparats a partir de 2 ml d'extracte, 6 ml d'aigua i 12 ml d'Ultima Gold AB.

Per completar l'estudi es va fer un blanc de reactius, realitzant l'atac tal com es descriu a la taula 3.7 sobre la mescla d' HNO_3 i HF, però sense addició de mostra al vas d'atac. Es van preparar vials amb 1 i 2 ml de la solució final i es va mesurar l'esmoreïment durant 1 min. Els espectres del blanc de reactius van proporcionar espectres d'SQP[E] que coincidien amb els obtinguts a partir de 1 i 2 ml d'extracte per a les mostres atacades en vas tancat. Per tant, a partir dels resultats observats es pot concloure que l'esmoreïment, un cop el sòl ha estat digerit, no ve donat tant per les espècies en solució que hi ha a l'extracte, sinó per l'elevada concentració d'àcids que

aquest presenta. Aquesta observació està d'acord amb les realitzades en les cas de les mostres d'aigua, on el contingut en sals de les mostres no afecta el paràmetre d'esmoreïment.

En el cas dels extractes de vas tancat, els vials tampoc no van mantenir-se estables i durant les primeres 10 h es va produir separació de fases en forma d'una capa blanca al fons del vial, tal com s'havia observat anteriorment pels extractes en vas obert.

D'acord amb els resultats obtinguts, el tractament per dilució dels extractes tant en el cas de digestió en vas obert com en vas tancat no va resultar una opció adequada per a la seva anàlisi per escintil·lació líquida. El fet que les mescles dels extractes amb el còctel escintil·lador es degradessin en unes hores obligarien a realitzar les mesures de forma molt ràpida, la qual cosa suposa que no es puguin preparar diverses mostres simultàniament. A més, els vials presenten una coloració groga, tot i que tènue, i l'esmoreïment mesurat és superior al que presenten els vials en el cas de mostres d'aigua. Per totes aquestes raons, es va descartar continuar treballant en aquest sentit i el treball es va centrar en trobar altres alternatives que implicaven la modificació del medi àcid obtingut després de la digestió de la mostra.

3.3.3.2. Tractament dels extractes amb H_3PO_4

La modificació del medi amb H_3PO_4 per a la mesura de l'activitat alfa i beta total en sòls es troba descrita a la bibliografia^[61, 62], per la qual cosa va ser la primera opció que es va considerar. El procediment descrit a la bibliografia consisteix en portar els extractes de sòl obtinguts en un bloc digestor a sequedat i posteriorment redissoldre el precipitat amb H_3PO_4 2 mol/l, el qual no dóna lloc a problemes de degradació i coloració quan es mescla amb el còctel escintil·lador.

Els extractes es van escalfar en vas de tefló sobre una placa calefactora amb agitació magnètica. Es van portar els extractes a sequedat i es van redissoldre amb H_3PO_4 2 mol/l. Per tal de comparar els resultats, els estudis es van dur a terme amb extractes a partir de digestions en vas obert i tancat.

En el cas dels extractes obtinguts per digestió en vas obert, la dessecació va donar lloc a un residu blanquinós que es va dissoldre en 25 ml d' H_3PO_4 2 mol/l. Es van

preparar els vials de mesura amb 8 i 4 ml d'aquesta solució. En el cas de 4 ml es va completar el volum fins a 8 ml amb H_3PO_4 2 mol/l.

Pel que fa als extractes de digestió en vas tancat, aquests van adquirir una coloració marró en concentrar-los. Aquesta coloració s'aclaria en afegir H_3PO_4 2 mol/l, per la qual cosa es van haver de fer diverses addicions, fins un total de 100 ml. Quan la solució va mantenir el seu color tot i l'addició de més H_3PO_4 , es va portar novament a sequedat i el residu final es va redissoldre amb 20 ml més d' H_3PO_4 , restant una solució transparent amb una coloració groguenca molt tènue. Es van preparar els vials de mesura amb 8 ml d'aquesta solució i 12 ml de còctel escintil·lador.

Es va mesurar l'esmoreïment que presentaven els diferents vials a partir del paràmetre SQP[E], realitzant mesures d'1 min. A la figura 3.16 es mostren els espectres de la font externa obtinguts per als diferents casos estudiats, comparant-los amb el que s'obté en les anàlisis d'aigua, d'acord amb la metodologia proposada en els apartats anteriors. Els resultats mostren que l'ús d' H_3PO_4 fa incrementar considerablement el grau d'esmoreïment que presenten les mostres en tots els casos, doncs els espectres de la font externa es desplacen a baixes energies. En el cas dels extractes en vas tancat (verd), on es va realitzar una addició més important, a més del desplaçament l'espectre presentava una important reducció de la intensitat.

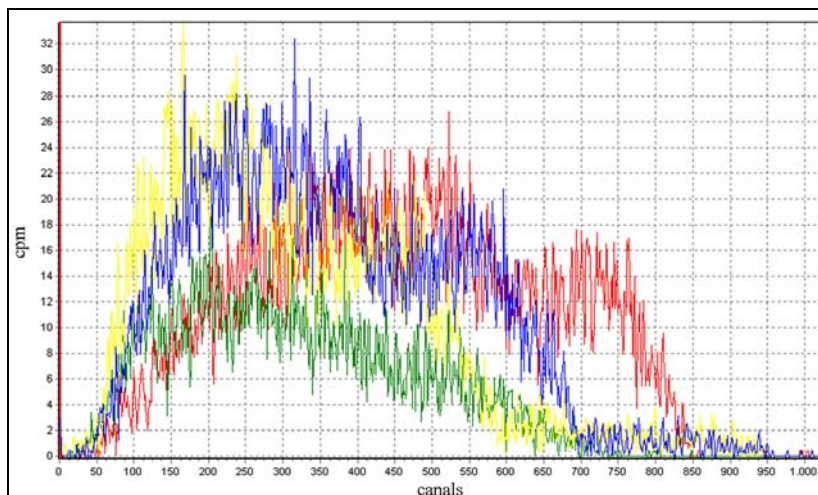


Figura 3.16. Espectres de la font externa registrats per a diferents extractes de sòl obtinguts a partir de 8 ml d'extracte en vas tancat (verd); 8 (groc) i 4 ml (blau) d'extracte en vas obert, modificant el medi amb H_3PO_4 2 mol/l, comparant-los amb els que s'obtenen en l'anàlisi de mostres d'aigua (vermell).

Els valors del paràmetre SQP[E] en alguns casos reflecteixen aquest desplaçament, però, tal com succeïa per a la dilució dels extractes en vas obert amb aigua, la cua de l'espectre en la regió de canals 600-900 fa que en altres no sigui així, com en el cas dels vials preparats a partir de 8 ml d'extracte. Tot i la diferent intensitat dels espectres, ambdós presenten un grau de desplaçament similar cap a la zona de baixes energies. En canvi, degut a la cua a la dreta de l'espectre en el cas de l'extracte en vas obert (groc), aquest vial presenta un valor d'SQP[E] de 855, que és un valor molt superior al que presenta l'extracte en vas tancat (verd), que és de 680.

En aquest cas, els vials van presentar un aspecte visual millor que quan es realitzava la dilució dels extractes amb aigua. Les mescles dels vials tenien un aspecte correcte, transparent, amb una coloració lleugerament blavosa i sense cap indicatiu de separació de fases. L'estabilitat de les mescles es va mantenir durant dues setmanes, de manera que aquest tractament hauria permès preparar diverses mostres simultàniament i mantenir-les dins del detector. Tot i això, l'elevat esmorteïment que presentaven aquestes solucions va fer que la possibilitat de modificar el medi amb H_3PO_4 fos també descartada.

3.3.3.3. Tractament dels extractes amb HCl

Els resultats obtinguts en el treball amb aigües acidificades (subapartat 3.1.5) i marines (apartat 3.2), on es va poder adoptar el calibratge i les condicions de mesura establerts per a aigües superficials i subterrànies a la mesura d'aquestes mostres, havien demostrat que la quantitat de sals presents a la solució no afectaven a la mesura per escintil·lació líquida. D'altra banda, els resultats observats en les mesures d'esmorteïment en el tractament per dilució dels extractes (punt 3.3.3.1) a partir de l'anàlisi d'un blanc de reactius van posar de manifest que els problemes d'esmorteïment tenien el seu origen en els àcids presents en la mescla final i no en les espècies formades a partir del sòl.

Partint de les observacions anteriors, es va proposar una nova alternativa per al tractament dels extractes de sòl mitjançant la modificació del medi per a treballar amb HCl a pH 1,5, doncs en aquestes condicions s'havia demostrat que el mètode presentava les condicions òptimes per a la mesura simultània dels índexs d'activitat alfa total i beta

total per a la matriu d'aigua. Aquest nou tractament es va basar en el desplaçament de les sals amb el ió nitrat i la posterior dissolució amb HCl, al pH fixat.

En aquest cas, donat que els atacs en vas obert presentaven un temps d'atac molt superior als de la digestió en vas tancat, es va optar per treballar únicament a partir dels extractes obtinguts en vas tancat.

El tractament aplicat als extractes es va establir partint dels procediments aplicats a mostres de sòl per a la determinació d'emissors alfa, introduint les modificacions per tal d'obtenir un medi clorhídric. El tractament realitzat va ser el següent:

- Els extractes, aproximadament 10 ml de solució amb un medi HNO_3/HF , s'esclafen en un vas sobre una placa calefactora amb agitació magnètica.
- S'addicionen lentament 5 ml d' H_2O_2 (30%), observant-se que la solució s'aclareix.
- Es concentra l'extracte a sequedat.
- S'addicionen 10 ml d'aigua i es concentra novament a sequedat.
- El residu final es dissol mitjançant 30 ml d'una solució aquosa ajustada a pH 1,5 amb HCl.

Les solucions finals que s'obtenen aplicant aquest procediment són incolores i transparents, però s'hi observa una petita quantitat de precipitat blanc, la qual dona lloc a una terbolesa molt lleu. Aquest precipitat tan sols es va poder dissoldre tractant-lo amb HNO_3 concentrat (pH<0,5) i escalfant. Aquestes condicions finals no són adequades per a la mescla de la solució amb el còctel d'escintil·lació, per la qual cosa, donat que la quantitat de precipitat que es formava era molt petita, es va decidir treballar amb els extractes en presència d'aquest.

Els vials es van preparar a partir de 8 ml de solució final i 12 ml d'Ultima Gold AB. Es va mesurar l'esmoreïment que presentaven els diferents vials a partir del paràmetre SQP[E], realitzant mesures d'1 min. En aquest cas els resultats van ser molt

millors que per als tractaments anteriors. Els espectres de la font externa en aquest cas es mostren a la figura 3.17. Tal com es pot observar, l'espectre obtingut a partir de 8 ml de la solució final aplicant el tractament proposat, coincidien amb els que s'obtenien per a l'anàlisi d'aigua en medi clorhídric. Tot i això, a la part final de l'espectre s'observa un lleuger desplaçament cap a l'esquerra, el que podia ser indicatiu de diferències en el comportament òptic respecte a l'aigua que serien, en tot cas, petites. Pel que fa al paràmetre SQP[E], en aquest cas els valors obtinguts, al voltant de 800, eren propers als establerts per a aigües.

Donat que els resultats pel que fa a l'esmoreïment van ser satisfactoris, es va fer una mesura de 400 min dels espectres alfa i beta total a un valor del PSA de 110, el valor òptim per a la mesura en aquestes condicions per a la matriu aigua. Els espectres obtinguts tenien un aspecte similar als que s'havien obtingut anteriorment per a aigües, tant pel que fa a les regions del multicanal on s'observaven els senyals alfa i beta, com a la forma dels espectres, la qual cosa reforçava la idea de que aquest era un tractament adequat pels extractes de sòl.

Els vials preparats seguint aquest procediment van mostrar una estabilitat superior a la del tractament per dilució amb aigua. Tot i això, amb el decurs dels dies els vials van adquirir una coloració groga i tant el paràmetre SQP[E] com la resposta instrumental es van modificar. Per evitar aquests problemes, es va decidir no treballar amb vials passats 10 dies de la seva preparació.

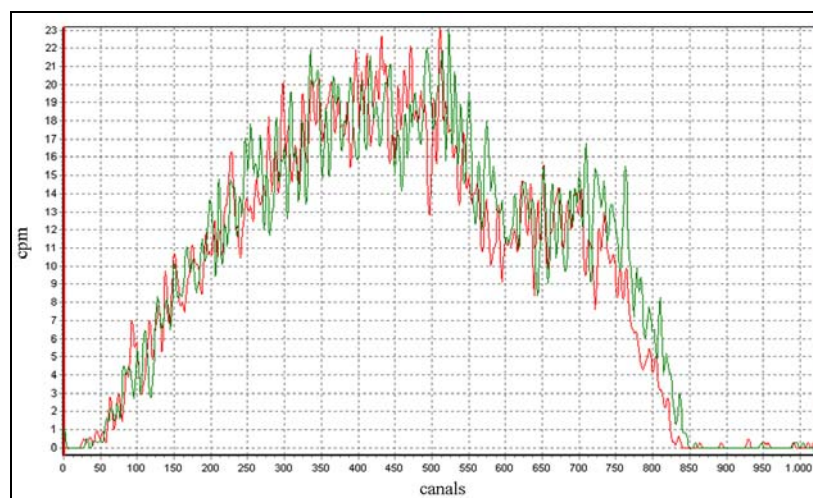


Figura 3.17. Espectres de la font externa mesurats per a extractes de sòl modificant el medi amb HCl (vermell) i per a mostres d'aigua amb el mateix medi (verd).

Donat que la modificació del medi a HCl va ser el tractament que va proporcionar els millors resultats, l'estudi es va continuar només per a aquest tipus de tractament. Els primers resultats indicaven que les condicions de mesura per a aquestes mostres podrien ser les mateixes o molt similars a les que s'havien establert en el cas de les determinacions en mostres d'aigua. A l'apartat següent es descriu l'estudi dels paràmetres experimentals que s'obtenen per a la mesura dels índexs alfa i beta total aplicant les condicions establertes en aquesta secció.

3.3.4. Avaluació de paràmetres instrumentals

Un cop trobat un medi adequat per a la mesura dels índexs d'activitat alfa total i beta total en sòls, treballant amb un medi clorhídric a pH 1,5, la següent etapa era avaluar si hi havia variacions en la resposta instrumental respecte a l'obtinguda treballant amb el mateix medi en l'anàlisi de mostres d'aigua.

D'una banda es va estudiar si treballar amb sòls comportava variacions pel que fa a la posició dels pics, la interferència i l'eficiència. Així mateix, es va estudiar l'efecte que el precipitat blanc present en les solucions finals i que no havia pogut ser eliminat pogués tenir sobre els resultats.

L'estudi es va realitzar partint d'extractes obtinguts a partir de 0,5 g de sòl, dividint-los en dues fraccions. Una de les fraccions es va traçar amb solucions patró d' ^{236}U i $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$, addicionant 10 Bq de cadascun. Cadascuna de les fraccions es van sotmetre al tractament establert i es van preparar dos vials de mesura a partir de cadascuna: un amb 8 ml de la solució final i un altre a partir de 8 ml més, que prèviament van ser filtrats amb una xeringa i un filtre de 45 μm . Com que el medi dels vials era el mateix que s'havia validat per a aigües les mesures es van realitzar aplicant un PSA de 110, amb un temps de mesura de 100 min, realitzant mesures de l'esmoreïment a partir del paràmetre SQP[E] mesurat durant 1 min.

Els espectres de la font externa pels quatre vials preparats van presentar el mateix aspecte que els de l'espectre mostrat a la figura 3.17 de l'apartat anterior. Els valors de l'SQP[E] van situar-se entre 791 i 804.

Els espectres obtinguts en la mesura alfa i beta total es mostren en la figura 3.18. A la figura 3.18.a es mostren els espectres dels vials preparats sense filtrar els extractes,

tant de la fracció sense fortificar (vermell i verd) com de la fortificada (groc i blau), mentre que els de la figura 3.18.b presenten els espectres corresponents als extractes que es van filtrar prèviament a la preparació dels vials. Els espectres van mostrar que en aquestes condicions els senyals alfa i beta es discriminen i es poden identificar clarament tant el pic d' ^{236}U com les bandes corresponents a l' ^{90}Sr i l' ^{90}Y . Tot i això, la discriminació dels impulsos alfa i beta en aquest cas no va resultar tan satisfactòria com en el cas de mostres d'aigua, ja que a l'espectre beta s'hi pot observar, solapat a la banda corresponent a l' ^{90}Sr , part del pic d' ^{236}U . Aquest fet va fer que no es poguessin avaluar la interferència i l'eficiència en aquest punt de l'estudi. D'acord amb els resultats, en què s'observa una interferència alfa superior a la que s'observava en el cas de l'aigua, el PSA òptim en aquest cas hauria de ser lleugerament inferior a 110.

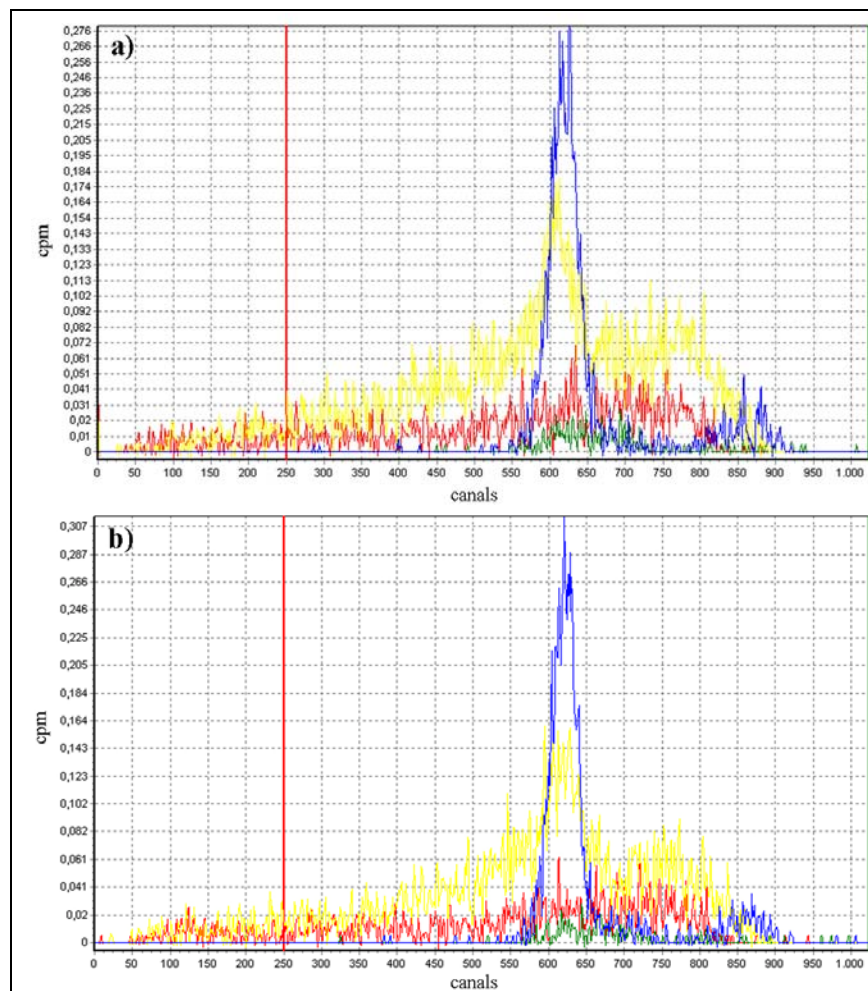


Figura 3.18. Espectres alfa total i beta total obtinguts en la mesura d'extractes de sòl modificats amb HCl sense filtració (a) i amb filtració (b). Els espectres groc i blau corresponen a les fraccions sobre les quals s'hi va addicionar patró, mentre que els vermell i verd corresponen a la fracció en què aquesta addició no es va fer.

Pel que fa a la posició dels espectres, aquests presentaven un lleuger desplaçament dels senyals cap a la zona de baixa energia, especialment en el cas dels espectres alfa. Per això, es va modificar la finestra de comptatge alfa ampliant en 50 canals el límit inferior, establint-se en la regió de canals 500-800.

Pel que fa a l'efecte que té filtrar els extractes, no es van observar diferències en la quantificació del senyal en cada cas, tot i que l'aspecte dels espectres sembla mostrar diferències, particularment a la regió corresponent a l' ^{90}Y .

Es va prosseguir l'estudi optimitzant el paràmetre de discriminació (PSA) en aquestes determinacions. Es van preparar tres extractes partint de 0,5 g de sòl (E1, E2, E3). L'extracte E1 es va utilitzar com a blanc en aquests assaigs, mentre que als extractes E2 i E3 s'hi van addicionar 40 Bq d' ^{236}U (E2) i $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ (E3). Els extractes es van tractar d'acord amb el procediment establert i es van preparar 3 vials de cadascun, amb 8, 7 i 6 ml d'extracte i es va completar fins a 8 ml amb aigua acidificada a pH 1,5 amb HCl, segons el cas. Els vials es van mesurar durant 100 min a diferents valors de PSA, entre 75 i 130.

Es va calcular el valor de cpm net de les mesures restant el senyal corresponent a l'extracte E1 al dels extractes E2 i E3. Per a cada valor de PSA estudiat es va calcular la interferència i es va representar gràficament. La comparació de les corbes obtingudes a partir de 6, 7 i 8 ml de solució final va permetre observar com afectava la variabilitat en la composició de l'extracte a la interferència. Els resultats d'aquesta optimització es mostren a la figura 3.19.

Les corbes obtingudes a partir dels extractes de sòl mostren resultats similars als que s'havien obtingut anteriorment per a aigua. En aquest cas, però, les corbes d'interferència alfa presenten un pendent més pronunciat, mentre que les d'interferència beta tenen un aspecte més suavitzat. El valor òptim de PSA en aquest cas es va establir en un valor de 97, lleugerament per sota del valor 110 que s'havia establert anteriorment.

Els valors d'interferència a PSA òptim, tot i ser superiors als calculats en el cas d'aigua, es mantenen per sota del 10% en ambdós casos. L'eficiència de mesura en

aquest cas és del 75% pels dos paràmetres, un valor inferior a l'establert en el cas de la matriu aigua. Així, els resultats obtinguts van mostrar que la solució obtinguda a partir d'un sòl presenta un esmorteïment superior al que presenten les mostres d'aigua. Aquest efecte esmorteïdor sobre el senyal, empitjora les condicions de l'anàlisi, la qual cosa dona lloc a una interferència més gran i a una eficiència més baixa. A més, tal com es desprèn de les corbes, l'efecte del canvi de matriu és més acusat en el cas de la mesura alfa.

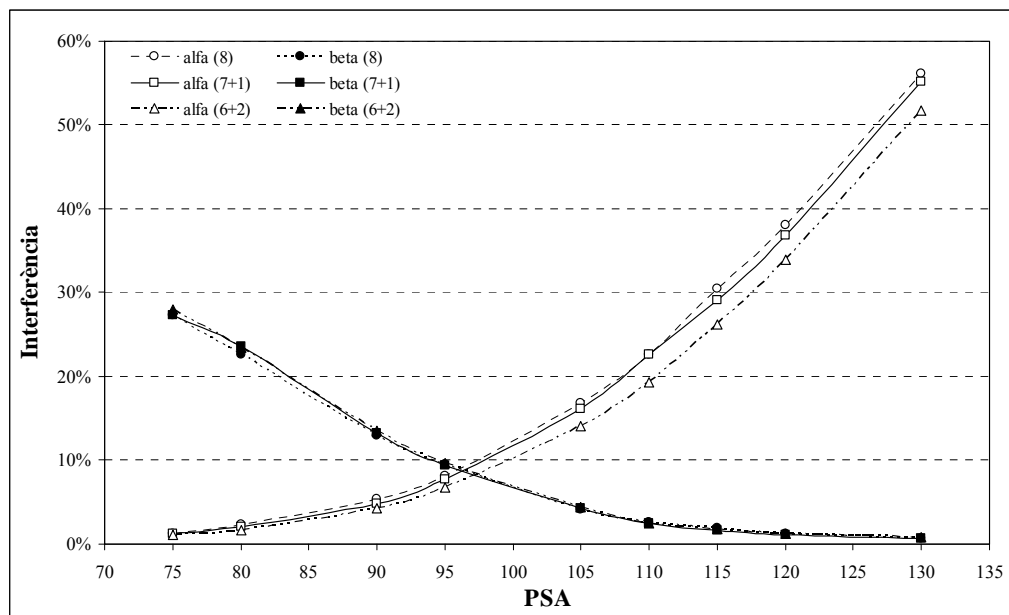


Figura 3.19. Variació de la interferència a diferents valors de PSA per a la mesura d'extractes de sòl en medi HCl.

Pel que fa a la variació amb les diferents proporcions d'extracte en el cas de la mesura beta les corbes per a les tres proporcions estudiades van tenir el mateix aspecte. En canvi, en el cas de les corbes d'interferència alfa s'observa que la disminució de la quantitat d'extracte produeix una millora dels resultats, amb una disminució de la interferència a la regió superior de la corba, sense que es modifiqui el valor de PSA òptim. Tot i les diferències observades, la variació en els valors d'interferència entre les tres corbes en el punt de PSA òptim és de l'1%.

Aquests resultats permeten concloure que aplicant el tractament establert, petites variacions en els extractes finals no comporten problemes per a la mesura per escintil·lació líquida. En aquestes condicions els valors d'AMD pel mètode serien 1,8 Bq/kg per a l'índex d'activitat alfa total i 8,5 Bq/kg en el cas del beta total, per a un temps de mesura de 400 min.

En la darrera part de l'estudi, es va avaluar la precisió de l'anàlisi en les condicions establertes. Es van preparar tres extractes a partir de 0,5 g de sòl i van tractar-se d'acord amb el procediment descrit. A partir de cadascuna de les solucions finals es van preparar sis vials de mesura, tres directament a partir d'aquestes i tres filtrant-les amb una xeringa i un filtre de 0,45 µm. Es va mesurar l'esmoreïment que presentaven els diferents vials a partir del paràmetre SQP[E], realitzant mesures d'1 min. Els vials es van mesurar en 5 cicles de 100 min cadascun per tal d'avaluar-ne la dispersió en funció del temps de mesura.

Els valors del paràmetre d'esmoreïment van ser adequats, amb un valor mitjà de 794 ± 3 i els espectres de la font externa van presentar el mateix aspecte que els que s'havien observat en les mesures anteriors en les mateixes condicions. Els valors dels índexs d'activitat alfa i beta total obtinguts en aquestes condicions es recullen a la figura 3.20.

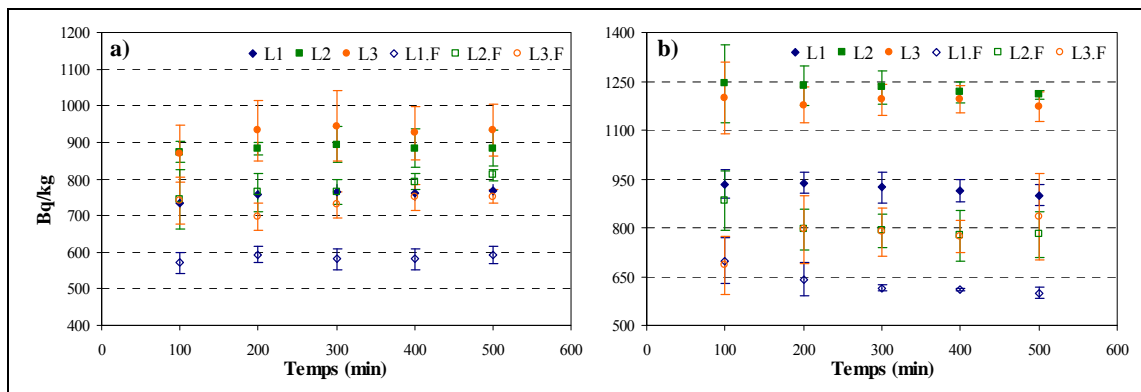


Figura 3.20. Valors d'activitat alfa total (a) i beta total (b) comparant l'efecte de filtrar els extractes i aplicant diferents temps de mesura, per al material de referència LMR-1. L1, L2 i L3 corresponen als extractes sense filtrar, mentre que L1.F, L2.F i L3.F corresponen a les solucions filtrades.

A partir dels resultats que mostren les gràfiques es poden fer dues observacions:

- En general, els valors mesurats a partir de les solucions filtrades són més petits als obtinguts a partir del mateix extracte sense filtració. Aquestes diferències es mantenen en general per sota del 25% en el cas de la determinació alfa total, però arriben a ser del 40% en les determinacions beta total. De fet, en el cas del beta total, s'observa que els punts corresponents a solucions filtrades s'agrupen a una regió diferent dels corresponents a les solucions no filtrades, sense que es produeixi

solapament. D'acord amb aquests resultats, no és adequat filtrar les solucions finals per a la mesura de l'activitat alfa total i beta total en sòls.

- Pel que fa a la reproduïbilitat, els valors de dispersió entre replicats del mateix extracte (representades per les barres verticals de cada punt) no superen el 10% en el cas de l'alfa total, i el 15% en el cas del beta total. En canvi, tal com es pot observar, els valors d'activitat obtinguts a partir de diferents extractes de la mateixa mostra, la dispersió és molt superior, amb diferències observades en aquest sentit que cal atribuir-les a l'etapa de tractament de la mostra. Aquestes diferències disminueixen lleugerament en incrementar-se el temps de mesura.

Els resultats obtinguts fins el moment per a l'anàlisi de sòls mostren com amb un temps de mesura de 400 min es poden obtenir valors alfa i beta total reproduïbles. Els resultats són d'interès perquè mostren la viabilitat d'utilitzar l'escintil·lació líquida per a la mesura d'activitats alfa i beta total en aquest tipus de matrius més complexes mitjançant un mètode senzill i ràpid, amb un temps total d'anàlisi de 10 h.

S'ha establert el tractament de la mostra mitjançant digestió amb microones de vas tancat i un tractament posterior dels extractes, així com les condicions de mesura per tal que siguin similars a les establertes per aigua. S'han pogut establir els paràmetres de mesura en aquestes condicions, obtenint-se resultats adequats. Els resultats obtinguts en aquestes condicions presenten una variabilitat entre replicats que pot arribar a ser del 25%, però donada la complexitat de la matriu, la complexitat del tractament aplicat i el caràcter global de l'anàlisi, aquests valors resulten acceptables. Tot i això, aquesta dispersió s'hauria de quantificar adequadament a partir de l'anàlisi de més rèpliques per poder associar aquesta variabilitat a la incertesa del mètode.

En els estudis presentats tan sols s'ha treballat amb un material, però un cop establerta la metodologia s'haurien de realitzar estudis en les mateixes condicions amb sòls de composicions i orígens diferents que permetin avaluar el comportament global de la metodologia per a la mesura dels índexs alfa i beta total en sòls. La presència de materials refractaris que puguin resistir l'atac amb microones també haurà de ser avaluada per definir, si calen, restriccions en l'aplicació de la metodologia proposada.

**4. GESTIÓ DE LA QUALITAT EN
EL MARC DE LA NORMA
UNE-EN ISO/IEC 17025**

A part del treball d'optimització i validació dels mètodes analítics per a la determinació d'índexs d'activitat alfa total i beta total que s'han descrit en el capítol anterior, la realització d'aquesta tesi ha contemplat també el treball com a tècnic de la qualitat al Laboratori de Radiologia Ambiental (LRA) desenvolupant activitats relacionades amb la gestió de la qualitat. En aquest capítol es descriuen les activitats realitzades.

Tal com s'ha descrit en el capítol introductori, les activitats relacionades amb l'assegurament i el control de la qualitat han passat a formar part de l'activitat quotidiana de molts laboratoris analítics ja que, d'una banda, garanteixen la fiabilitat dels resultats que aquests generen i, de l'altra, asseguren que aquesta fiabilitat es mantingui al llarg del temps.

Els laboratoris analítics disposen des de l'any 1999 de la norma internacional ISO/IEC 17025^[125], la versió espanyola de la qual va ser publicada el juliol de 2000. Posteriorment, l'any 2005 es va publicar una segona edició que reflectia els canvis introduïts en les normes ISO 9000 l'any 2000.^[126-128] A la norma UNE-EN ISO/IEC 17025 s'estableixen els requisits tècnics i de gestió que han d'acomplir aquests laboratoris per tal de garantir la seva competència tècnica per a generar resultats fiables. El reconeixement d'aquesta competència té lloc mitjançant l'acreditació del laboratori per a la realització d'uns assaigs determinats, la qual és sol·licitada a l'Entitat Nacional d'Accreditació (ENAC), que en decideix la concessió a partir d'un procés d'auditoria.

En aquest capítol es descriuen les activitats relacionades amb la gestió de la qualitat que s'han dut a terme per tal d'assolir els dos darrers objectius d'aquesta tesi. El primer d'aquests objectius era la implantació d'un SGQ d'acord amb la norma UNE-EN

ISO/IEC 17025 per a l'acreditació dels assaigs que el Laboratori de Radiologia Ambiental (LRA) ofereix. Aquestes activitats es descriuen en el primer apartat d'aquest capítol.

L'acreditació va ser concedida a l'LRA l'any 2006. Des d'aleshores s'ha hagut de treballar des del SGQ per tal de mantenir els diferents elements que havien estat implantats, però també per assolir la millora continua, especialment en aquells aspectes que ho van anar requerint a partir de la comunicació amb els clients i els òrgans auditors interns i externs. Aquests fets fan que el SGQ sigui un sistema dinàmic en el qual s'han introduït novetats i s'han modificat elements respecte a la implementació inicial. En el segon apartat del capítol es descriu aquesta trajectòria de cinc anys, des de la implantació fins a la revaluació de l'acreditació.

El segon objectiu en matèria de qualitat era unir les dues vessants del treball realitzat. Així, un cop implantat el SGQ i obtinguda l'acreditació, d'una banda, i optimitzada la metodologia per a la determinació dels índexs d'activitat alfa total i beta total en matrius ambientals, de l'altra, es va treballar per aconseguir ampliar l'abast de l'acreditació inicial amb aquests assaigs en el moment de la revaluació, que va tenir lloc l'any 2010. En l'últim apartat d'aquest capítol es descriu el treball realitzat per tal d'integrar l'assaig per a la determinació d'índexs d'activitat alfa total i beta total en el SGQ implementat.

4.1. EXPERIÈNCIA EN LA IMPLEMENTACIÓ D'UN SGQ PER A L'ACREDITACIÓ D'UN LABORATORI UNIVERSITARI D'ASSAIG

La trajectòria en matèria de qualitat de l'LRA s'havia iniciat l'any 1998, amb el disseny d'un SGQ basat en la norma EN 45001 (UNE 66501)^[129], que era la norma que aplicava als laboratoris analítics inicialment i que va ser substituïda per la norma UNE-EN ISO/IEC 17025^[125] l'any 2000. Aquest SGQ tan sols es va aconseguir implantar de forma parcial.

A finals de l'any 2003 l'LRA va definir dos objectius estratègics en matèria de qualitat:

- Adoptar les directrius de la norma UNE-EN ISO/IEC 17025 per tal de poder sol·licitar l'acreditació de les activitats d'assaig de l'LRA.
- Passar a gestionar directament la documentació del SGQ, que fins aquell moment havia estat gestionada per la Unitat de Garantia de Qualitat de la UB.

Aquests dos objectius van obligar a revisar i modificar el SGQ anterior, un sistema que resultava incomplet en molts aspectes i que requeria una profunda revisió i ampliació, però que no s'havia de descartar completament a l'hora d'elaborar-ne el nou ja que tenia molts aspectes igualment vàlids. El nou SGQ que es volia implantar a l'LRA havia de respondre a la realitat d'aquest, havia de millorar aquells aspectes que l'anterior SGQ no havia aconseguit gestionar de manera òptima i havia de complir amb els requisits de la nova norma internacional UNE-EN ISO/IEC 17025 per a l'obtenció d'una acreditació.

La voluntat d'implantar el nou SGQ va obligar a redefinir l'organigrama de l'LRA, així com les responsabilitats dels diferents càrrecs. Igualment, es va revisar l'estructura documental i el seu sistema de codificació per tal de fer-la el més adequada possible a les necessitats de l'LRA. Pel que fa a la millora del SGQ anterior, s'havia detectat un excés de documentació que calia reduir i revisar alguns aspectes que, bé per manca de constància o bé perquè amb l'anterior SGQ s'havien dissenyat de forma poc pràctica, s'havien anat abandonant. El factor que més va condicionar el disseny del nou SGQ, però, va ser l'objectiu d'implantar la norma UNE-EN ISO/IEC 17025 ja que va suposar:

- Desenvolupar polítiques i procediments per a la gestió de l'LRA.
- No incloure les activitats de recerca en el marc del SGQ, sinó únicament les activitats de servei.
- Establir els assaigs que s'inclourien a l'abast de l'acreditació per tal de definir el marc tècnic mínim que hauria de comprendre el SGQ. Donada l'àmplia experiència de l'LRA en els assaigs dels PVRA, es va decidir inicialment que l'acreditació cobris tots els assaigs que es realitzen dins d'aquests programes. Posteriorment, es va incloure la determinació d'alguns radionúclids més, tals com els isòtops d'urani, donada la similitud pel que fa als mètodes de

determinació amb els d'altres isòtops, i també a que la participació en exercicis interlaboratori havia demostrat la capacitat de generar resultats correctes per part de l'LRA.

La nova estructura documental de l'LRA és una estructura jerarquitzada que facilita l'accés a les informacions a les persones que les han de fer servir. Aquesta estructura és la següent (amb un asterisc s'assenyalen els documents que l'anterior SGQ no contemplava):

- **Manual de Qualitat (MQ).** És el document fonamental del SGQ, el qual descriu la política, els objectius i les directrius de la gestió de qualitat. És, al seu torn, una eina bàsica per a donar a conèixer l'LRA ja que és un document a disposició de qualsevol persona que el sol·liciti. El Manual de Qualitat és redactat pel Responsable del Sistema de Qualitat i posteriorment revisat per la Direcció i pels Responsables Tècnics. Finalment és aprovat per la Direcció.
- **Procediments Generals de Qualitat* (PGQ).** Són documents operatius que descriuen, de forma clara i detallada, cadascuna de les etapes per a desenvolupar un procés o activitat considerada crítica per al manteniment de la qualitat.
- **Procediments Normalitzats de Treball (PNT).** Són documents que descriuen, de forma clara i detallada, els passos a seguir per a realitzar determinats processos i activitats rutinàries.
- **Documentació externa*.** Són documents que no s'elaboren des de l'LRA però que incideixen en la seva activitat tècnica i de gestió i que, per tant, s'han de mantenir actualitzats (normatives, guies oficials, legislació, etc.). El Responsable del Sistema de Qualitat és el responsable del manteniment i l'actualització d'aquesta documentació, així com de la seva difusió entre el personal de l'LRA.
- **Registres i altra documentació*.** Són documents que es generen per la pròpia activitat de l'LRA. Dins d'aquesta categoria s'hi troben d'una banda els manuals d'equips i aparells, i de l'altra els diferents formularis associats a algun PGQ o PNT un cop aquests han estat completats així com tota la documentació generada en qualsevol activitat de l'LRA, tant de gestió (carta

de sol·licitud d'un client, factures) com tècnica (fitxers informàtics de dades primàries).

- **Base de dades***. És una eina per a la gestió de la documentació així com d'altres aspectes del SGQ (personal, equips,...) la qual permet obtenir fàcilment diferents llistats. El seu ús està restringit al Responsable del Sistema de la Qualitat i a les persones que ell autoritzi tot i que no conté cap informació confidencial.

El treball que es va dur a terme per a la implantació de la norma UNE-EN ISO/IEC 17025 es descriu en el treball publicat "*Experience of implementing ISO 17025 for the accreditation of a university testing laboratory*". En aquest article, més enllà d'enumerar-se les diverses actuacions realitzades en els diversos àmbits que la norma requereix, es destaquen les particularitats de dur a terme aquesta implantació en un laboratori universitari, el que li confereix un context singular.

Aquesta publicació és posterior a l'acreditació del laboratori i per tant ja detalla les activitats que van ser acreditades inicialment. Aquestes impliquen la determinació de diferents radionúclids (emissors alfa, radioestronci, triti i emissors gamma) en cinc matrius: aigües continentals i de consum públic, aigües de mar, sòls i sediments, biota i aliments, i suports de captació atmosfèrica.

Accred Qual Assur (2007) 12:317–322
DOI 10.1007/s00769-007-0274-5

PRACTITIONER'S REPORT

Experience of implementing ISO 17025 for the accreditation of a university testing laboratory

D. Zapata-García · M. Llauradó · G. Rauret

Received: 22 June 2006 / Accepted: 7 March 2007 / Published online: 17 April 2007
© Springer-Verlag 2007

Abstract The experience of implementing a quality system on ISO 17025, and the accreditation of some tests for a university laboratory, is presented in the example of the Environmental Radiology Laboratory. Such implementation in a university institution is a difficult task, since the setting and environment are both unfavourable. The particularities are the collaboration of many independent units of the university, and the involvement of teachers and young researchers who have to coordinate all these different tasks, which makes the number of people working quite variable. Some specific aspects of the system are discussed. The conclusion is that implementation of a quality system on ISO 17025 and accreditation are completely achievable, and are helpful activities to put university members in touch with the real world and broaden their minds, which in the end has a positive impact on research studies and academic content.

Keywords Quality system · Environmental radioactivity · Accreditation · ISO 17025

Introduction

The role of universities in current society is the production of knowledge through research and its transfer through education and training to create highly qualified professionals able to enter industry to develop their careers.

Nowadays, universities are also being asked to come closer to society's problems and cooperate with private companies and research institutes to find solutions. The creation of testing laboratories inside universities has been shown to be a helpful tool to fulfil all these different objectives.

University testing laboratories have the commitment to offer society their means and knowledge to build solutions to existing problems on the basis of the results they provide. And this cannot be done without confirming the quality of results, for which it is essential to have a quality system (QS) implemented and in many cases to be accredited to ISO 17025 [1].

The Environmental Radiology Laboratory (LRA) of the University of Barcelona (UB) is a testing laboratory created by a research group for the determination of low concentrations of radioactivity. Its main activities are:

- To perform part of the quality control assays of the Environmental Radiology Monitoring Programs around nuclear power plants.
- To offer a service of radiological measurement to public and private enterprises.
- To do research into the improvement of methods for the measurement of radioactivity.
- To collaborate with other organisations in scientific activities such as the preparation of reference materials and the realisation of environmental studies.

The research group started working on quality assurance in 1996. In 1998, it tried to develop a full QS based on the European norm EN 45001 [2], attempting to cover both research and service activities, but errors such as an excess of documents and the lack of registers for all stages of the analytical process meant that total implementation of the system was never achieved. Experience also showed these models could only bring a very general management of

D. Zapata-García · M. Llauradó (✉) · G. Rauret
Laboratori de Radiologia Ambiental, Analytical Chemistry
Department, Faculty of Chemistry, University of Barcelona,
C/Martí i Franqués, 1-11 3rd Floor, 08028 Barcelona, Spain
e-mail: montse.llaurado@ub.edu

quality, because research and testing are activities that pursue different targets.

In 2003, the LRA management decided to develop an internal QS starting from the system on EN 45001, to adopt the international standard ISO 17025 and to obtain accreditation for some of the assays developed. This meant research activities would be left out of the scope of the QS.

The implementation of QS in a university laboratory is different to that in any other kind of laboratory. In an institution where research and teaching are the main activities, the development of any other activity, such as a service, has to be done side by side with all the others. Implementation of ISO 17025 would only be achievable if it generated a positive impact on teaching and research activities.

The implementation of the QS allowed the service to achieve accreditation, which gives it both recognition and a good image to clients. But it also had a positive influence on the other activities of the research group. On the one hand, since some of the research areas are shared with the LRA, the QS brought improved control of all equipment and some changes in the way of working, guaranteeing the quality of the results produced. On the other hand, teaching on quality assurance was able to be done from a more realistic point of view, as teachers involved in the QS were able to use their own experience to teach on quality assurance matters in courses offered to Bachelor and Ph.D. level and also for the creation of educative materials and the design of QS for teaching laboratories [3–6].

The present work describes the particularities of the implementation of the QS based on the ISO 17025 standard in a small university testing laboratory, the principles of operation and the consequences such an accreditation had in the research group's work.

Implementation of ISO 17025 at university laboratories

The development of a service like the LRA requires the cooperation of many internal units. The LRA is part of the Analytical Chemistry Department at the Faculty of Chemistry. Many different units give support to the LRA, as shown in Fig. 1. The Radioactive Installation authorises the LRA to use the laboratories to develop the tests. The Isotopic Analysis Service and the Radiocarbon Date Service give technical support. The Quality Assurance Unit acts as the internal audit body, and also assessed the LRA during the first steps of implementation. Finally, the secretary of the Analytical Chemistry Department gives administrative support.

The implementation of a QS on ISO 17025 in a laboratory which presents these particularities certainly makes it a more complex activity than in other kinds of laboratory. Other university laboratories have worked to obtain accreditation. The model presented by Rodime et al. [7] at the University of Tartu consisted of a central unit that manages the system and “acts” as a server of QS. In our case, a design like this was not possible, since no unit could act as a server.

Personnel are quite a particularity of university laboratories. The level of expertise is high, often exceeding the requirements for the work to be done. In the case of the LRA, management operations and revision of tests are the responsibility of teachers and researchers in the group or the supporting units. Laboratory tasks are carried out by contracted analysts or by young researchers at early stages in their careers. This causes dedication to be affected by personal career development and teaching activities. All these factors makes the number of people involved with the LRA (8) very high relative to the number of assays performed (about 150 per year).

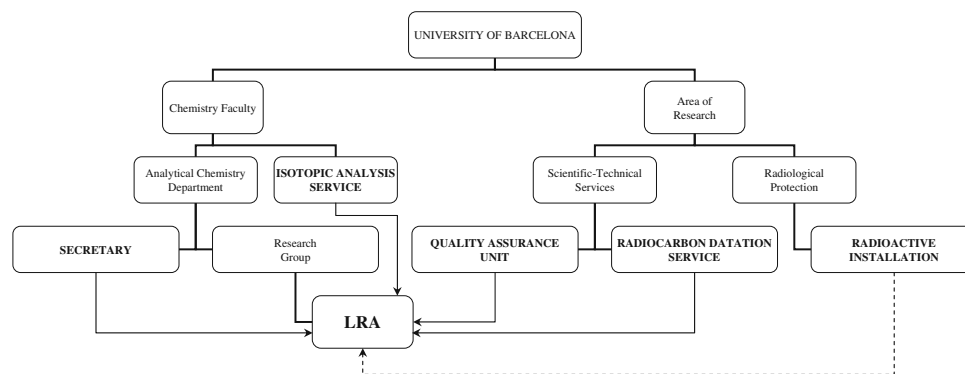


Fig. 1 Organisation chart of the LRA in the University of Barcelona. *Thin lines* indicate the different units, which contribute with personnel to the LRA. The *dotted line* indicates the support of the Radioactive Installation, as it authorises the use of installations

Such a complex organisation chart and the particularities of personnel dedication could end up with responsibilities being somewhat dispersed. Implementing a QS on ISO 17025 required a profound change of mindset, from activities that could be performed by anyone to activities linked to given responsibilities and specific persons, in order to allow the LRA to work efficiently without interfering with the rest of the activities of its members.

The quality system of the LRA

Given the fact that the standard requirements are divided into management and technical requirements, and that there was a great difference in the level of approach to each of them, it was decided to work in each category independently. At first, work centred only on achieving management requirements. The basic aims of the new QS are defined in the quality policy:

- Implement, maintain, correct and improve the QS.
- Guarantee reliability, objectivity, independence and impartiality of all activities developed. Confidentiality and security of information will be maintained for all activities.
- Provide and manage the resources, material and human, to guarantee that activities developed accomplish the requirements of the QS and achieve maximum efficiency.
- Promote the quality of the activities which take place in the LRA.
- Accomplish legal and standard requirements.
- Promote continuous training of all the personnel.
- Keep the personnel up to date with the technological knowledge applicable to the different tests.
- Promote relations with the social, industrial, educational and research environment.
- Promote activities that are secure and respectful to the environment.
- Correct security shortcomings which are detected.
- Obtain the maximum grade of satisfaction from the clients.

One of the most important aspects of ISO 17025 is identification of tasks and the designation of some responsibilities for both technical and management activities. In the case of the LRA, the Director of the research group also assumes direction of the laboratory. A teacher assumes technical direction, who is in charge of the management of the economic and human resources of the LRA, the planning of work according to clients' requirements and the management of commercial operations. Technical Direction coordinates three Technical Managers who belong to different units. Each Technical Manager is in

charge of a family of tests, and must manage all documents and related registers. They are also responsible for the quality control operations and for the results given in test reports. The manager of the Isotopic Analysis Service is Technical Manager for gamma emitters and radiostrotrium tests, while the manager of the Radiocarbon Date Service takes that role for the radiocarbon tests. Technical Direction also assumes technical management for the determination of alpha emitters and tritium.

The same teacher who is responsible for technical direction is in charge of the QS Management. This fact had a positive impact on the final result, because this teacher guided technical managers to adopt uniform criteria for all the tests, and guaranteed coherence between management and the technical sides of the QS. Advantage was also taken of the amount of work this revision meant, to provide a bachelor with practical training on the subject of quality management, which in the end could be presented as experimental work at the level of the Master's degree.

To get personnel involved as much as possible, and considering the small number of workers in the LRA, it was decided that all the staff would attend annual management reviews of the system to ensure its continuing suitability and effectiveness. At the same time, this participation turned out to be an excellent formative activity for the members less involved in the management activities, such as Technical Managers and technicians.

Management planning started with the document system. Making it useful was quite a challenge, because it had to take into account the different locations where operations are carried out, the differences existing among the different units and the fact that the personnel is subject to frequent change. The simplicity of a system where most people are highly qualified becomes complicated when the frequent incorporation of personnel has to be facilitated. In the end, the document system was structured in a similar way to the internal organisation chart, separating management from technical activities by means of different document types. The Quality Manual, accessible to anyone who might require it [8], is structured in the same way as the ISO 17025, which has the advantage of making it easier for an external body to audit norm accomplishment. However, the Quality Manual does not include a complete explanation of each aspect, because it was considered better to include brief explanations that referred to more detailed standard operating procedures. These will, in turn, generate forms and registers. Thus, the deeper one goes in the documentation, the more detailed is the information about the specific activities done in the LRA.

Apart from the Quality Manual, the system consists of a total of 73 procedures, classified as follows:

General quality operations	15
Laboratory work	19

Equipment use and maintenance	22
Results and uncertainty calculation	4
Register operations	4
Quality control plans	9

The system was designed following ISO 17025 chapters and the information given by the Spanish Accreditation Body (ENAC) [9]. Approval of new documents and adoption of the associated new management processes were progressively done to make it easier to introduce novelties as well as to correct possible inconsistencies that might appear.

The system needed some way to easily register and control some aspects of it. Given the small size of the LRA, it was decided to create an Access database that permitted both registration and management of many elements of the QS. These elements were documents, equipment, reference materials, standards, personnel, proficiency tests, suppliers and clients.

A unique system for the identification of laboratory corrective and preventive actions needed was created. Technical problems related to equipment, reagents, environmental conditions, external quality control (interlaboratory exercises) and even complaints from clients, suppliers or other persons related to the laboratory are labelled as “incidences”. These can be classified into two types; “real”—when they have taken place—and “potential”—when they have not yet occurred. The patterns of action are very similar in both cases, and suppose both a systematic and efficient way to solve them with a single procedure and a unique form.

In the case of LRA, suppliers cannot always be chosen easily. The UB contracts some services for all its units, with little or no possibility of choosing another one. There are also some UB units created to give service to other ones (e.g., the Computer Service). These facts mean that the supplier evaluation procedure of the LRA can only be applied to suppliers whose negative evaluation can entail real changes. Improvement of certain aspects of the services contracted by the university for all their units or internal university services that cannot be changed are left to the Responsible Units, with indirect participation of the LRA.

Though it may seem paradoxical in a university laboratory, personnel training procedures were the aspect external audit found most incompletely established. Personnel were found to have good preparation, and the requirements to access jobs were well-detailed. Not so well-established was the procedure on how to plan and evaluate the results of this training. A new procedure was created after the audit, describing the qualification process for all the personnel and allowing for requalification in case changes in the LRA made it necessary. A chart of tasks and

responsibilities was created for each member that they would sign in acceptance. Technical Direction has to authorise these tasks and periodically review them.

To ensure that the requirements of the QS are continually being fulfilled, audits of the system must be periodically done. The UB Quality Assurance Unit was chosen to carry out internal audits of the full system at least once a year. The external audit schedule is established by ENAC in the framework of accreditation maintenance.

Work on the adaptation of the technical aspects to the requirements of ISO 17025 began when most of the management requirements had been fulfilled. The most important aspect of this second stage of ISO 17025 implementation was not only the full description of the analytical methods, but also the need to assure method validation, correct equipment management, quality control and traceability. In order to avoid any operation oversight, this was done following the order in which operations naturally arise in the laboratory activity. Recording operations were revised at the same time to guarantee documentary traceability of the assays.

The LRA follows its own developed and validated methods, based on the analytical methods described by the Health and Safety Laboratory (HASL) [10]. In order to achieve accreditation all assays must provide:

- Method validation.
- Correct development and register of operations.
- Equipment calibration.
- Internal control activities (measurement of blanks, replicates and reference materials as well as retesting).
- External control activities (interlaboratory exercises or proficiency tests).
- Uncertainty calculation.
- Expression of the results.

In order to make the documentation uniform and easy to consult, and considering the kind of activities carried out, the place where these are done and the individual responsible for doing them, all tests were structured as a six-step process:

- (1) Entrance and register.
- (2) Pre-treatment.
- (3) Treatment.
- (4) Measurement.
- (5) Data treatment.
- (6) Reporting of results.

Most of the revision work was started from the documents of the previous system to get instructions simplified and, when necessary, completed with schemes and diagrams. Similarities among processes for different samples allowed an organisation based on matrixes instead of type of samples. For example, all the organic

samples (fish, meat, vegetables, milk and honey) became a unique matrix (biota), with a considerable reduction in the number of documents. This way, a reduction of 50% in the number of documents referring to sample treatment was achieved in the end. The replacement of laboratory diaries of technicians by checklists was another improvement introduced. Checklists have the double function of ensuring the non-oversight of tasks from technicians and of becoming a homogeneous register for all the samples, with all the valuable data necessary for further calculation.

The validation of methods had been done for some years by means of different research works (Masters and Ph.D.) in the research group. An external auditor found it insufficient to keep copies of all these works, and required the elaboration of a “validation report” for each test in which all aspects of validation would be resumed. The aim of accrediting some of the activities required the definition of an “accreditation scope”, which made it necessary to focus only on LRA tests that follow validated methods. The final accreditation scope is shown in Table 1, and includes most of the assays carried out for the Environmental Radiology Monitoring Programs. Works describing the validation of methods also described uncertainty evaluation. Uncertainty sources were evaluated by reviewing the data for the last 5 years and following the guidelines published by many organisations [11–16]. Results were then analysed to determine how uncertainty affected them. This permitted the establish-

ment of adequate criteria to report results and uncertainties to clients.

The interlaboratory participation schedule is established and approved annually, even though in the particular case of radiochemical analysis there is a lack of interlaboratory tests and not all tests are easy to evaluate externally. This situation has forced the LRA to act as an interlaboratory organiser. In the particular case of gamma emitters measurement in charcoal cartridges, as there is no possibility of an interlaboratory exercise, the LRA organised a proficiency test in which ten national laboratories would measure LRA’s standard charcoal cartridge. This meant an extra amount of work to coordinate all laboratories participation in the test and then to review the results and report to participants.

Taking into account the experience and practical aspects, such as the distribution of samples throughout the year, a schedule for internal control activities was designed. In this, analysis of both reference materials and control samples was established, ensuring coverage of all assays performed.

Once the QS was fully designed and in process of being accomplished, application for the accreditation was made to ENAC. After the entity’s revision of all documentation, a date for the external audit was agreed. The accreditation audit took place over 2 days in which two auditors covered all elements of the QS looking for evidence of compliance with the ISO standard. The evidence they looked for included records of analysis, customer contracts, equipment documentation, calibration records, training records, and personnel interviews.

Some observations appeared in the development of the audit, all of which required written corrective actions to be submitted. No additional audits were necessary. Once corrective actions were arranged and accepted by the auditors, accreditation was conceded to the LRA (ENAC, Accreditation no. 520/LE1117).

Conclusions

Once the process had been finished, there is no doubt that the activities implemented to manage the LRA according to ISO 17025 requirements made it a more effective laboratory that more completely adapts its resources to the kind and volume of work to be done. Moreover, the establishment of how everything has to be done and who has to do it, even for non-critical operations, makes work easier, prevents personnel from carrying out improvised actions, and facilitates the entrance of new workers into the laboratory.

Table 1 Accreditation scope of the LRA

Matrix	Test
Water	
Sea	Gamma emitters, tritium, plutonium isotopes, Am-241
Continental	Gamma emitters, tritium, Sr-89, Sr-90, plutonium isotopes, Am-241
Biota	
Milk	Gamma emitters, I-131, Sr-89, Sr-90
Honey	Gamma emitters
Vegetables	Gamma emitters, Sr-89, Sr-90, plutonium isotopes, Am-241
Meat	Gamma emitters, Sr-89, Sr-90
Fish and shellfish	Gamma emitters, plutonium isotopes, Am-241
Soils and sediments	Gamma emitters, Sr-89, Sr-90, plutonium isotopes, Am-241
Atmospheric collection supports	
Charcoal cartridges	Gamma emitters
Silicagel	Tritium

All these had a positive impact on the rest of the research group's activities. Better control of equipment and the introduction of some changes in the way of working, guaranteeing the quality of the produced results, improved research activities.

Teaching in quality assurance matters is now done from a more realistic point of view, which makes contents more adequate to the needs of new graduates. Teachers can also use their experience in the design of QS for teaching laboratories.

Nevertheless, some drawbacks or inconveniences have also arisen. Total implementation of the system required 18 months of work, although the starting point was a previous system based on EN 45001 (which covered about 30% of the ISO 17025 requirements). One more year passed before the accreditation process was completed.

The accreditation of the LRA is an external impartial recognition of LRA technical competence. However, obtaining such recognition has entailed the creation of a number of new tasks for quality management which, given the limited number of people who work in the LRA, requires extra work from all the staff to keep up a non-stop monitoring and evaluation of the system, as well as a financial effort that such a small laboratory will need a long time to yield.

Acknowledgments We wish to thank the University of Barcelona and its Faculty of Chemistry for financial support given to this work.

References

1. ISO 17025 (2005) General requirements for the competence of testing and calibration laboratories
2. EN 45001 (1989) General requirements for the competence of testing and calibration laboratories
3. Rauret G, Compañó R (2000) *Quím Anal* 19:103–109
4. Rauret G, Compañó R (2003) *Mikrochim Acta* 142:177
5. Compañó R et al (2002) Quality management in teaching laboratories Publications UB. (<http://www.publicacions.ub.es>)
6. Puignou L, Llauredó M (2005) *J Chem Educ* 82(7):1079–1081
7. Rodime et al (2005) *Accredit Qual Assur* 10(7):369–372
8. LRA Web: <http://www.ub.es/dqa/grups/webquestram/questram-cat/serveis/lra/LRA.html>
9. ENAC (2005) Criterios Generales para la acreditación de Laboratorios de Ensayo y Calibración según Norma UNE-EN-ISO 17025. Guide CGA-ENAC-LEC, 3rd edn. Accessible through web (<http://www.enac.es>)
10. HASL (1997) EML procedures manual, HASL-300. In: Harley JH (ed) Department of Energy, Environmental Measurement Laboratory: Health and Safety Laboratory, New York, 28th edn. (<http://www.eml.st.dhs.gov/publications/procman.cfm>)
11. Heydorn K (2004) *J Radioanal Nucl Chem* 262(1):249–253
12. ISO (1995) Guide to the expression of uncertainty in measurement
13. Consejo de Seguridad Nuclear (2003) Procedimiento para la evaluación de incertidumbre en la determinación de la radiactividad ambiental. Procedimiento 1.3. Col. Informes Técnicos 11. (<http://www.csn.es>)
14. NIST (1994) Guidelines for evaluating and expressing the uncertainty of NIST measurement results. NIST technical note 1,297. Accessible through web (<http://www.nist.gov>)
15. EURACHEM/CITAC (2000) Quantifying uncertainty in analytical measurement, 2nd edn. (<http://www.eurachem.ul.pt>)
16. EURACHEM/CITAC (2003) Traceability in chemical measurement. (<http://www.eurachem.ul.pt>)

4.2. EL TREBALL PER A LA MILLORA CONTINUA DEL SGQ DESPRÉS DE L'ACREDITACIÓ

Tal com s'ha descrit en l'apartat anterior, la implantació d'un SGQ basat en la norma UNE-EN ISO/IEC 17025^[125] i l'acreditació del laboratori l'any 2006, van comportar una millora global de l'activitat del laboratori i va tenir, a més, un impacte positiu en les altres activitats de l'LRA, com són la recerca i la docència.

Tot i que la implantació del SGQ va ser l'etapa més complexa, ja que va suposar assumir noves responsabilitats pels diferents membres del laboratori i introduir canvis en l'organització del treball, el manteniment de l'acreditació també ha requerit continuar el treball relacionat amb l'assegurament de la qualitat. D'una banda, el disseny del SGQ i la pròpia activitat del laboratori impliquen una sèrie de tasques establertes, tant de tipus tècnic (control intern i extern de la qualitat de tots els assaigs) com de gestió (revisions dels sistema, gestió d'incidències, preparació d'auditories). Però més enllà de dur a terme el treball previst pel SGQ, el laboratori ha de mantenir una actitud dirigida a aconseguir la millora continua de les seves activitats.

Aquesta millora s'assoleix a partir de mecanismes interns com són la definició d'objectius en les revisions periòdiques del SGQ i la identificació d'oportunitats de millora per a l'establiment d'accions preventives. De forma externa, a més, hi contribueixen els comentaris que es reben dels clients a partir de les enquestes de satisfacció i els resultats i observacions de les auditories internes i externes, que es troben als informes d'auditoria.

Les diverses millores que s'han anat introduint al llarg dels anys han contribuït a que el SGQ esdevingui una eina cada vegada més adaptada a les necessitats de l'LRA. A continuació es detallen alguns dels aspectes del SGQ que, actuant com a tècnic de la qualitat, s'han modificat al llarg de la realització d'aquesta tesi.

Un dels elements del SGQ en què s'han introduït millores és la gestió dels equips. Inicialment, el procediment "*Gestió d'equips*" (PGQ/LRA/003) preveia la creació de tres documents associats a cada equip: una "*Fitxa de registre*" que recollia les dades tècniques de l'equip que no variaven amb el temps, una "*Fitxa de manteniment preventiu*" on es recollia la informació de l'equip relativa a calibratges i verificacions i

una “Fitxa de manteniment correctiu” per a registrar la informació corresponent sempre que es produís un problema en el seu funcionament.

Aquest procediment s’havia dissenyat al principi de la implantació de la norma UNE-EN ISO/IEC 17025 amb l’objectiu de mantenir agrupada de manera uniforme tota la informació relativa als equips. Posteriorment, quan el SGQ va estar implantat, es va comprovar que aquesta sistemàtica no era la més adequada pel treball de l’LRA, ja que el treball amb els diferents equips comportava l’ús de registres específics on s’havien d’indicar les actuacions preventives i correctives. Aquests dos sistemes de registre donaven lloc finalment a duplicitats de la informació i suposaven una dificultat per a la feina dels responsables i els tècnics. Quan es va detectar aquest problema es va modificar el procediment corresponent per solucionar-ho, establint-se una sistemàtica més eficient. D’una banda, la informació de la fitxa d’equip es recull a la base de dades del SGQ, que és gestionada pel Responsable del SGQ. En aquesta base de dades s’hi fa constar tota la informació no variable (model, marca, número de sèrie, empresa subministradora, etc.) per tal de mantenir aquesta informació centralitzada. A més, la incorporació a la base de dades implica l’assignació d’un codi d’equip que l’identifica dins de l’LRA. Els equips s’identifiquen amb aquest codi intern mitjançant una etiqueta que es situa en un lloc visible de l’equip i que presenta un capçal el color del qual n’identifica l’estat d’ús: verd si l’equip funciona correctament, groc si existeixen restriccions en el seu ús, vermell si està fora de servei i negre si es troba donat de baixa d’inventari en espera de ser retirat.

Pel que fa a la informació sobre el manteniment, el registre es realitza a les llibretes de registre que se’n deriven dels respectius PNT on es descriuen aquestes operacions, la qual cosa permet un disseny específic i més adequat a les necessitats de cada equip. En canvi, la descripció i seguiment de les operacions correctives es fa a partir del procediment “*Incidències: detecció i gestió*” (PGQ/LRA/007), el qual estableix un protocol mitjançant el qual s’analitzen les causes del problema, les possibles conseqüències, es defineixen solucions i s’estableix la periodicitat per a la seva implantació.

Hi ha hagut altres aspectes de gestió del laboratori que s’han modificat per tal d’agilitar les operacions. Per exemple, es va comprovar que el procediment establert

inicialment per a l'avaluació dels proveïdors, el qual comportava completar un formulari després de cada compra, no s'adequava a la realitat del laboratori i que, si bé era útil per a l'avaluació inicial, la revisió de la continuïtat d'aquesta idoneïtat era més adequat fer-la en el marc de la revisió anual del sistema. D'altra banda, els organitzadors d'exercicis interlaboratori han de tractar-se com un proveïdor però donat que l'avaluació que requereixen aquests proveïdors està molt relacionada amb l'exercici en què es participa, es va decidir que la seva avaluació es realitzés conjuntament amb la dels resultats obtinguts. Els criteris i el formulari per a dur a terme aquesta avaluació es van incorporar al procediment "*Participació en exercicis interlaboratori*" (PGQ/LRA/009).

Pel que fa a la formació del personal, les diferents vessants d'aquest aspecte estaven degudament contemplades en el SGQ. S'havia establert una sistemàtica per a l'accés i capacitat del personal i, a més, la seva formació permanent és un element que es contempla en la política de la qualitat i que es planifica a partir de les revisions anuals del SGQ. Tot i això, va ser necessari definir un procediment per a assegurar l'avaluació de les activitats de formació que es realitzen, la transmissió dels coneixements adquirits als altres membres del LRA quan això és necessari i la generació dels registres relatius a aquestes accions. Posteriorment es va comprovar, a més a més, que els registres generats mitjançant aquest procediment feien més fàcil l'avaluació global de les activitats de formació que es realitza en la revisió periòdica del sistema.

L'aspecte en el qual s'ha millorat de manera més significativa des de la implantació inicial del SGQ fins el moment actual ha estat la gestió dels fulls de càlcul. Aquests documents s'utilitzen en tots els mètodes d'assaig per al càlcul de resultats a partir de les dades que s'obtenen en les diferents etapes de tractament i mesura. Inicialment, la gestió dels fulls de càlcul es descrivia amb la de la resta de documents en format electrònic (registres de mesura, documents en format digital, etc.). Aquesta sistemàtica, però, aviat va requerir la incorporació de mecanismes addicionals que garantissin tant la fiabilitat dels resultats generats mitjançant els fulls de càlcul com la seva integritat, és a dir, que un cop acceptats els resultats no poguessin ser manipulats de forma voluntària o accidental. Aquests requeriments van donar lloc a l'elaboració del

procediment “*Elaboració, revisió, aprovació, gestió i protecció dels fulls de càlcul*” (PGQ/LRA/016).

La gestió de fulls de càlcul comprèn la seva identificació i validació en l’etapa de disseny, el registre de versions, el control de la distribució i la conservació de registres en format electrònic i imprès.

Tots els fulls han d’estar associats a un PNT i formar part d’aquest com a annex. D’aquesta manera, les responsabilitats sobre la gestió del full de càlcul es vinculen a les de les operacions que descriu el PNT. A més, la seva codificació inclou el codi d’aquest PNT per facilitar-ne la identificació.

Els fulls de càlcul s’han de validar prèviament al seu ús per demostrar, de la manera que s’estimi convenient, que els resultats que proporciona són correctes. La forma més habitual de fer-ho és fent el càlcul a mà i comprovant que els resultats obtinguts per ambdues vies són els mateixos. S’han de conservar els registres de la validació juntament amb una còpia del full de càlcul mostrant les fórmules.

Quan s’ha de modificar el disseny d’un full de càlcul, se’n crea una nova edició. Per això es disposa d’un registre de versions de cada full de càlcul on s’indiquen les modificacions fetes, la validació realitzada i la data a partir de la qual és vàlida una nova versió, així com el nom dels usuaris que hi tenen accés.

S’estableixen mecanismes de protecció durant l’etapa de disseny del full i durant la utilització del mateix. Pel que fa al disseny, els fulls de càlcul sobre els quals s’han d’introduir dades per al càlcul han de tenir format plantilla i les cel·les on es realitzen càlculs han d’estar protegides contra escriptura.

Pel que fa a la utilització dels fulls de càlcul, quan s’hi introdueixen dades per a l’obtenció d’un resultat, l’usuari l’ha de protegir amb una contrasenya per a assegurar que aquestes dades no són modificades accidentalment. A més, els Responsables Tècnics conserven còpies impreses dels registres dels assaigs. Per tal de garantir la traçabilitat dels registres en paper amb els fitxers informàtics corresponents, el document imprès ha d’incloure a l’encapçalament o al peu de pàgina de tots els fulls el

nom complet de l'arxiu informàtic, la referència del PNT associat, el número de pàgina, el nombre total de pàgines i la data de la impressió.

4.3. AMPLIACIÓ DE L'ABAST D'ACREDITACIÓ: MÈTODE PER A LA DETERMINACIÓ D'ACTIVITAT ALFA TOTAL I BETA TOTAL EN MOSTRES D'AIGUA PER ESCINTIL·LACIÓ LÍQUIDA

El treball d'optimització de la metodologia per a la determinació d'índexs d'activitat alfa total i beta total es va realitzar posteriorment a l'acreditació del laboratori. Un cop aquesta metodologia va haver estat posada a punt, es va treballar per a implantar els requisits de la norma UNE-EN ISO/IEC 17025^[125], amb l'objectiu d'ampliar l'abast de l'acreditació amb aquest assaig per a mostres d'aigua continental, de consum públic i marina.

Pel que fa als requisits de gestió, l'objectiu d'ampliar l'abast d'acreditació no va requerir cap actuació addicional ni la introducció de modificacions en els procediments per a la gestió del laboratori. De fet, l'existència d'un SGQ va facilitar la realització de diverses activitats al llarg del treball anteriorment descrit (p.ex. l'adquisició de material radioactiu) i va proporcionar un marc adequat per a la identificació i el desenvolupament de les activitats tècniques necessàries.

Pel que fa als requisits tècnics, sí que va ser necessari un treball addicional de documentació i gestió de diferents aspectes. Aquestes activitats es presenten a continuació ordenades d'acord amb l'índex de la norma UNE-EN ISO/IEC 17025.

4.3.1. Mètodes d'assaig i validació

Els mètodes d'assaig de l'LRA, donada l'àmplia gamma de tècniques i matrius que abasta el seu treball, no es descriuen en un sòl procediment, sinó que es documenten en diferents procediments que tracten etapes independents i que en citen d'altres per tal de garantir la traçabilitat documental dels processos. La documentació del mètode per a la determinació de l'activitat alfa total i beta total en mostres d'aigua es va fer d'acord amb aquest plantejament, introduint instruccions addicionals referents al nou assaig en aquells documents del sistema que ho permetien. A la figura 4.1 es presenten les diferents etapes que integren l'assaig i es descriu com es van documentar dins el SGQ.

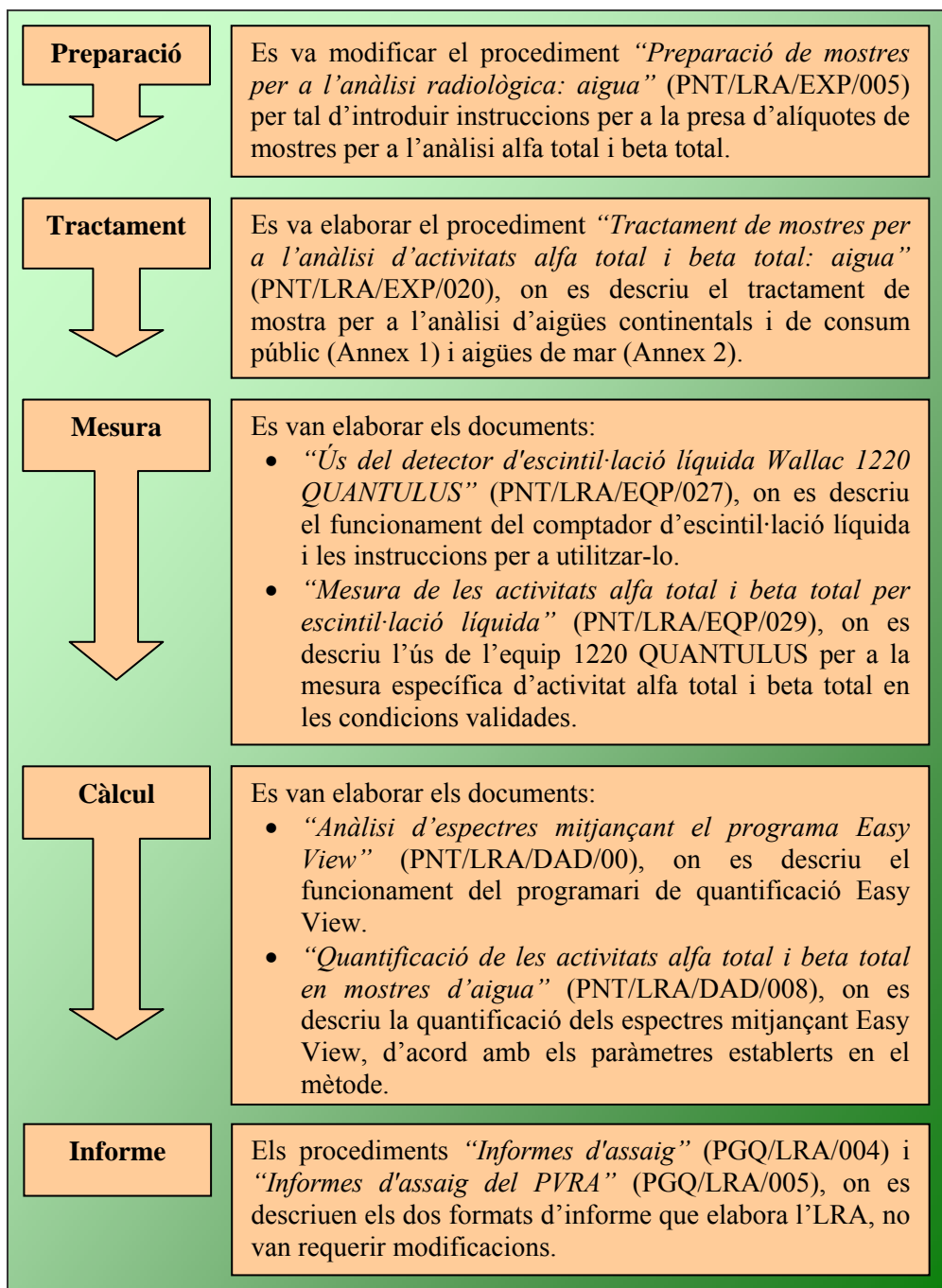


Figura 4.1. Descripció de la documentació associada a cadascuna de les etapes de l’assaig de determinació d’índexs d’activitat alfa total i beta total en mostres d’aigua.

D’acord amb el que estableix el SGQ, els diferents procediments van incorporar els formularis necessaris per al registre de les activitats, juntament amb les instruccions per al seu correcte desenvolupament. Aquesta sistemàtica d’unir les instruccions de treball amb les de registre de dades havia demostrat ser eficaç per a registrar tota la informació necessària durant els assaigs i per a facilitar-ne la revisió quan fos necessari.

4.3.2. Estimació de la incertesa

Un dels requeriments de la norma UNE-EN ISO/IEC 17025 és que els laboratoris han de fer una estimació de la incertesa associada als resultats que generen a partir dels seus mètodes. Aquesta incertesa caracteritza la dispersió dels valors que raonablement poden atribuir-se a la magnitud mesurada i resulta una eina fonamental per a la comparació de resultats.

Generalment, en les determinacions de concentracions d'activitat en mostres ambientals mitjançant tècniques radioquímiques, es dóna com a incertesa associada al resultat el valor de la incertesa de l'etapa de mesura, ja que aquesta és la component que té més pes en el càlcul de la incertesa combinada. Aquesta aproximació és correcta en la majoria de casos. Tot i això, en el moment de posar a punt un nou mètode, com va ser el cas de la determinació d'índexs d'activitat alfa total i beta total, la norma UNE-EN ISO/IEC 17025 és clara en el punt 5.4.6.3, expressant que s'han de tenir en compte totes les components que siguin d'importància. Aquest requeriment fa necessari dur a terme una estimació del valor de totes les components.

En el cas del mètode per a la determinació d'activitats alfa total i beta total en aigua, es va fer una estimació de la incertesa a partir de l'avaluació de components i es va establir quines resultaven significatives. Posteriorment, la incertesa associada a cada resultat es calcula tenint en compte únicament les components més significatives.

L'avaluació de la incertesa es va dur a terme inicialment quan es va establir el mètode i es va controlar si es produïen variacions posteriorment, quan es van introduir les modificacions a la metodologia que s'han descrit. Per fer-ho es van seguir les indicacions que donen diverses guies per al càlcul d'incerteses en les mesures analítiques, publicades per organismes de l'àmbit nacional i internacional.^[156-160] En primer lloc es van identificar les components que hi contribueixen per, posteriorment, fer un càlcul de la incertesa combinada.

El càlcul que aquí es presenta es va fer a partir de les solucions amb traçador que van utilitzar-se en l'avaluació de l'exactitud i la precisió quan es va modificar el medi nítric per un medi clorhídric, els resultats de la qual s'han presentat anteriorment a l'apartat 3.1.3.

4.3.2.1. Identificació de les components

La quantificació de l'activitat es realitza a partir de l'expressió que relaciona els comptes per minut (cpm) de la mostra i el blanc amb l'eficiència de detecció i les etapes controlades gravimètricament (preparació, concentració i preparació de vial), d'acord amb l'expressió:

$$A(\text{Bq/kg(l)}) = \frac{\text{cpm}_{\text{net}}}{E \cdot 60} \cdot \frac{(m_3 - m_1)}{(m_5 - m_4) \cdot (m_2 - m_1)} \cdot 1000$$

on,

cpm_{net} és la diferència entre els cpm de mostra i de blanc ($\text{cpm}_{\text{mostra}} - \text{cpm}_{\text{blanc}}$)

E és l'eficiència de detecció

m_1 és el pes del vas (en grams)

m_2 és el pes del vas i la mostra (en grams)

m_3 és el pes del vas i la mostra concentrada (en grams)

m_4 és el pes del vial de mesura (en grams)

m_5 és el pes del vial de mesura i la mostra concentrada addicionada per a la mesura (en grams)

A partir d'aquesta relació entre les diferents mesures realitzades al llarg de l'assaig, la incertesa combinada associada a l'activitat (u_A) es pot expressar com la combinació de les incerteses associades a cada etapa del procés (u_i):

$$\left(\frac{u_A}{A}\right)^2 = \left(\frac{u_{\text{cpm}_{\text{net}}}}{\text{cpm}_{\text{net}}}\right)^2 + \left(\frac{u_E}{E}\right)^2 + \left(\frac{u_{(m_5 - m_4)}}{(m_5 - m_4)}\right)^2 + \left(\frac{u_{(m_3 - m_1)}}{(m_3 - m_1)}\right)^2 + \left(\frac{u_{(m_2 - m_1)}}{(m_2 - m_1)}\right)^2$$

Els termes associats a les masses són iguals per a les determinacions simultànies alfa i beta total, mentre que els cpm i les eficiències són diferents per un i altre paràmetre. Donat que les diferents components no presenten correlació, aquestes es poden avaluar de forma independent.

Terme associat al comptatge de l'equip

El valor de cpm_{net} s'obté a partir del valor de cpm de la mostra, al qual es resta el valor de cpm del blanc:

$$\text{cpm}_{\text{net}} = \text{cpm}_{\text{mostra}} - \text{cpm}_{\text{blanc}}$$

A partir de l'expressió anterior, la incertesa associada a les cpm_{net} es defineix:

$$u_{\text{cpm}_{\text{net}}}^2 = u_{\text{cpm}_{\text{mostra}}}^2 + u_{\text{cpm}_{\text{blanc}}}^2$$

El valor de $\text{cpm}_{\text{mostra}}$ s'obté directament del registre de mesura de l'instrument considerant el temps de mesura (t), de manera que la incertesa d'aquest valor es pot definir:

$$u_{\text{cpm}_{\text{mostra}}} = \frac{\sqrt{\text{cpm}_{\text{mostra}} \cdot t}}{t}$$
$$u_{\text{cpm}_{\text{mostra}}}^2 = \frac{\text{cpm}_{\text{mostra}} \cdot t}{t^2}$$

El valor de $\text{cpm}_{\text{blanc}}$ es va establir a partir de la mitjana de 10 blancs ($b_1, b_2, b_3, \dots, b_{10}$). La incertesa associada a aquest valor s'obté considerant la incertesa de la mesura dels 10 blancs mesurats i aplicant la teoria de propagació d'errors.

$$\text{cpm}_{\text{blanc}} = \frac{\sum_{n=1}^{10} \text{cpm}_{b_n}}{10}$$
$$u_{\text{cpm}_{\text{blanc}}}^2 = \frac{1}{10^2} \sum_{n=1}^{10} u_{b_n}^2 = \frac{1}{10^2} \sum_{n=1}^{10} \left(\frac{\sqrt{\text{cpm}_{b_n} \cdot t}}{t} \right)^2$$

El valor de la incertesa associada als cpm_{net} s'obté sumant el terme associat a les cpm de la mostra i als cpm de blanc.

$$u_{\text{cpm}_{\text{net}}}^2 = u_{\text{mostra}}^2 + u_{\text{blanc}}^2 = \frac{\text{cpm}_{\text{mostra}} \cdot t}{t^2} + \frac{1}{10^2} \sum_{n=1}^{10} \left(\frac{\sqrt{\text{cpm}_{b_n} \cdot t}}{t} \right)^2$$

$$u_{\text{cpm}_{\text{net}}}^2 = \frac{\text{cpm}_{\text{mostra}}}{t} + \frac{1}{10^2} \sum_{n=1}^{10} \left(\frac{\sqrt{\text{cpm}_{b_n} \cdot t}}{t} \right)^2 = \frac{\text{cpm}_{\text{mostra}}}{t} + \frac{1}{100 \cdot t} \sum_{n=1}^{10} \text{cpm}_{b_n}$$

Terme associat a les masses

Les pesades durant el tractament de les mostres i la preparació dels vials es fan amb un granetari. La incertesa d'aquest equip s'estableix mitjançant un calibratge anual i es considera constant en tot el rang de pesada. En el moment de fer els assaigs, el valor de la incertesa associada al granetari era $9 \cdot 10^{-3}$ g. Cada valor de massa s'obté per diferència dels valors de dues pesades. El valor d'incertesa associat a les diferències de massa no depèn de la massa, sinó que és igual en tots els casos i es pot calcular com:

$$u_{(m_2 - m_1)}^2 = u_{m_2}^2 + u_{m_1}^2 = 2 \cdot u_{\text{granetari}}^2 = 2 \cdot (9 \cdot 10^{-3})^2$$

$$u_{(m_2 - m_1)}^2 = 1,62 \cdot 10^{-4} \text{ g}$$

Aquest terme és igual per a totes les variacions de massa calculades ja que totes les pesades es van realitzar amb el mateix granetari.

Terme associat a l'eficiència

Cadascun dels valors d'eficiència (alfa i beta) s'estableix a partir de tres mesures independents (E_1 , E_2 i E_3) de les quals es calcula el valor mitjà, essent el valor final:

$$E(\%) = \frac{E_1 + E_2 + E_3}{3}$$

La incertesa associada a aquest valor es calcula:

$$u_E^2 = \frac{u_{E_1}^2 + u_{E_2}^2 + u_{E_3}^2}{9}$$

Aquesta expressió mostra que el càlcul de la incertesa requereix realitzar el càlcul de la incertesa associada als valors d'eficiència individuals (E_1 , E_2 i E_3), que es

calcula com la relació entre l'activitat d'una solució patró adicionada al vial de mesura i el seu comptatge. El càlcul de la incertesa té en compte aquests dos termes.

$$E(\%) = \frac{\text{cpm}_{\text{patró}}}{\text{dpm}_{\text{patró}}} \cdot 100$$

$$\left(\frac{u_E}{E}\right)^2 = \left(\frac{u_{\text{cpm}_{\text{patró}}}}{\text{cpm}_{\text{patró}}}\right)^2 + \left(\frac{u_{\text{dpm}_{\text{patró}}}}{\text{dpm}_{\text{patró}}}\right)^2$$

El valor de $\text{cpm}_{\text{patró}}$, tal com succeeix en el cas de les mostres, correspon a una mesura experimental, sense que en aquest cas es realitzi subtracció del valor de blanc. El valor de $\text{dpm}_{\text{patró}}$ es calcula a partir de l'activitat de la solució patró i les pesades realitzades en la preparació del vial de mesura, segons l'expressió:

$$\text{dpm}_{\text{patró}} = A_{\text{patró}} \cdot (m_{\text{vial+patró}} - m_{\text{vial}}) = A_{\text{patró}} \cdot \Delta m$$

$$\left(\frac{u_{\text{dpm}_{\text{patró}}}}{\text{dpm}_{\text{patró}}}\right)^2 = \left(\frac{u_{A_{\text{patró}}}}{A_{\text{patró}}}\right)^2 + \left(\frac{u_{\Delta m}}{\Delta m}\right)^2$$

Així, la incertesa associada a cada valor d'eficiència es pot expressar d'acord amb l'expressió matemàtica:

$$\left(\frac{u_E}{E}\right)^2 = \left(\frac{u_{\text{cpm}_{\text{patró}}}}{\text{cpm}_{\text{patró}}}\right)^2 + \left(\frac{u_{A_{\text{patró}}}}{A_{\text{patró}}}\right)^2 + \left(\frac{u_{\Delta m}}{\Delta m}\right)^2$$

A continuació s'analitzen els diferents termes d'aquesta expressió de forma individual.

i) Terme associat a la mesura

La incertesa associada a la mesura del patró es calcula de la mateixa manera que en el cas de les mostres:

$$u_{\text{cpm}_{\text{patró}}}^2 = \left(\frac{\sqrt{\text{cpm}_{\text{patró}} \cdot t}}{t}\right)^2 = \frac{\text{cpm}_{\text{patró}} \cdot t}{t^2} = \frac{\text{cpm}_{\text{patró}}}{t}$$

ii) Terme associat a la massa

Tot i que aquest és el darrer terme de l'expressió, convé calcular-lo en aquest punt perquè també s'aplica en el càlcul de la incertesa associada al valor de l'activitat del patró.

Aquest terme està associat amb la quantitat de patró adicionada al vial de mesura, que es calcula a partir de diferències entre valors de pesada. En aquest cas, les pesades es realitzen amb balança analítica, la incertesa de la qual s'estableix anualment a partir d'un calibratge i es considera constant en tot el rang de pesada. En el moment de fer els assaigs, el valor de la incertesa associada a la balança era $9 \cdot 10^{-5}$ grams. Tal com succeïa amb el terme d'incertesa associat a la pesada amb granetari, el valor d'incertesa associat a les diferències de massa no depèn del valor de la pesada, sinó que és igual en tots els casos i es pot calcular com:

$$u_{\Delta m}^2 = u_{m_{\text{vial+patró}}}^2 + u_{m_{\text{vial}}}^2 = 2 \cdot u_{\text{balança}}^2 = 2 \cdot (9 \cdot 10^{-5})^2$$
$$u_{\Delta m}^2 = 1,62 \cdot 10^{-8} \text{ g}$$

iii) Terme associat a l'activitat de la solució patró

Les solucions patró amb què es treballa al laboratori es preparen per dilució de solucions comercials calibrades, les qual arriben al laboratori juntament amb un certificat de calibratge on s'indica la seva activitat, la incertesa associada a aquest valor i la data de referència. El valor d'activitat de les solucions patró un cop diluïdes es calcula a partir de l'activitat certificada del patró comercial, la dilució que es realitza (controlada per pesada) i la correcció per decaïment respecte a la data de referència.

La correcció per decaïment es realitza tenint en compte el temps transcorregut des de la data de referència del patró comercial i la constant de desintegració del radionúclid. La incertesa associada a aquest factor és negligible, tant per la contribució de la imprecisió del temps com per la imprecisió de la constant de desintegració, obtinguda en obres de referència. Així, la incertesa associada a l'activitat del patró ($u_{A_{\text{patró}}}$) s'obté a partir de les

incerteses associades a l'activitat de la solució calibrada adquirida ($A_{\text{certificada}}$) i al procés de dilució.

Per facilitar la descripció dels termes, convé explicar que per a la preparació d'una solució patró per dilució d'una solució comercial es fan tres pesades: la del recipient (m_A), la del recipient amb el contingut del patró comercial que es diluirà (m_B) i la massa del recipient amb la solució final (patró i dissolvent) (m_C). Les pesades es realitzen amb balança analítica, de manera que les incerteses associades a les diferències de massa es calculen tal com s'ha descrit en el punt ii.

L'activitat de les solucions preparades es calcula:

$$A_{\text{patró}} = A_{\text{certificada}} \cdot \frac{\Delta m_{BA}}{\Delta m_{CA}}$$

Donat que les eficiències de detecció alfa i beta s'han de calcular de manera independent a partir de patrons diferents, aquest terme és diferent en el cas de l'activitat alfa i en el de l'activitat beta.

Valor d'incertesa associat a l'activitat alfa

La preparació dels vials per a l'establiment d'eficiència alfa es va realitzar amb una solució preparada a partir d'una solució comercial d' ^{236}U , amb un valor d'activitat de 761,1 Bq/g i una incertesa del 3,1% ($k=3$). D'acord amb aquestes dades, la incertesa associada a l'activitat del patró en aquest cas es calcula:

$$\left(\frac{u_{A_{\text{patró}}}}{A_{\text{patró}}} \right)^2 = \left(\frac{u_{A_{\text{certificat}}}}{A_{\text{certificat}}} \right)^2 + \left(\frac{u_{\Delta m_{CA}}}{\Delta m_{CA}} \right)^2 + \left(\frac{u_{\Delta m_{BA}}}{\Delta m_{BA}} \right)^2$$

on,

$$u_{A_{\text{certificat}}} = 1,03\% \cdot A_{\text{certificat}} = \frac{1,03}{100} \cdot 761,1 = 7,9 \text{ Bq/g}$$

$$u_{\Delta m_{BA}} = u_{\Delta m_{CA}} = \sqrt{2 \cdot u_{\text{balança}}^2} = 1,27 \cdot 10^{-4} \text{ g}$$

Valor d'incertesa associat a l'activitat beta

La preparació dels vials per a l'establiment d'eficiència beta es va realitzar amb la solució d'⁹⁰Sr preparada per dilució d'una solució comercial d'activitat 4.071Bq/g, amb una incertesa del 0,75% (k=2). De forma similar al cas anterior, la incertesa del patró es calcula:

$$\left(\frac{u_{A_{\text{patró}}}}{A_{\text{patró}}}\right)^2 = \left(\frac{u_{A_{\text{certificat}}}}{A_{\text{certificat}}}\right)^2 + \left(\frac{u_{\Delta m_{CA}}}{\Delta m_{CA}}\right)^2 + \left(\frac{u_{\Delta m_{BA}}}{\Delta m_{BA}}\right)^2$$

on,

$$u_{A_{\text{certificat}}} = 0,375\% \cdot A_{\text{certificat}} = \frac{0,375}{100} \cdot 4.071 = 15,27 \text{ Bq/g}$$

$$u_{\Delta m_{BA}} = u_{\Delta m_{CA}} = \sqrt{2} \cdot u_{\text{balança}}^2 = 1,27 \cdot 10^{-4} \text{ g}$$

4.3.2.2. Càlcul de la incertesa combinada

L'avaluació de les components de la incertesa es va realitzar per a les determinacions que es van dur a terme per a l'avaluació de l'exactitud i la precisió en modificar el medi nítric de mesura per un medi clorhídric. Els resultats d'aquesta avaluació s'han presentat en l'apartat 3.1.3 d'aquesta tesi. A la taula 4.1 es presenten les concentracions alfa i beta que presentaven aquestes solucions.

Taula 4.1. Activitats alfa total i beta total de les solucions sintètiques avaluades. Concentracions expressades en Bq/l.

Identificació	Alfa total	Beta total
AB1*	9,93E-02	7,82E-01
AB2*	9,98E-02	2,43E+00
AB3*	9,80E-02	2,37E+01
AB4*	5,00E-01	7,84E-01
AB5*	4,98E-01	1,94E+00
AB6*	3,08E+00	8,03E-01
AB7*	3,00E+00	2,34E+01

El càlcul es va realitzar sobre les tres replicues de cadascuna de les 7 solucions i els resultats van mostrar que no existien diferències entre les rèpliques però que la

contribució de les diferents components de la incertesa a cada sèrie no era igual per a totes les mostres. A la figura 4.2 es mostra la contribució de les diferents components (u_i) a la incertesa combinada (u_A) per a ambdues determinacions, alfa total i beta total.

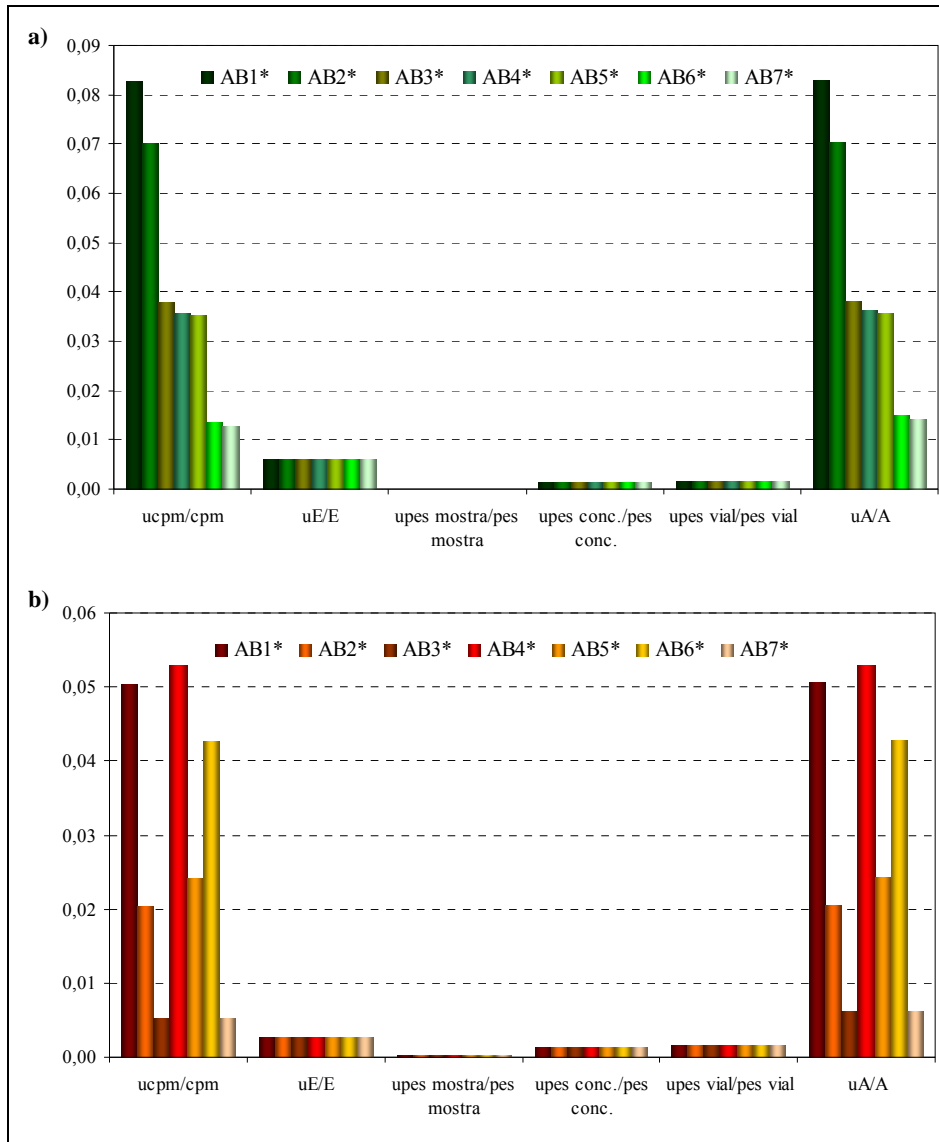


Fig.4.2. Comparació gràfica de la contribució de cadascuna de les components d'incertesa al valor total per a la determinació alfa total (a) i beta total (b).

Tal com es pot veure a les gràfiques, les components associades a les diferents pesades i a l'eficiència de mesura són, en general, molt més petites que l'associada a l'etapa de mesura (u_{cpm}/cpm). La component associada a la mesura és la component majoritària i el seu valor pràcticament coincideix amb el de la incertesa combinada en tots els casos. Tal com era d'esperar, la incertesa associada a la mesura presenta una variabilitat significativa, augmentant a mesura que la concentració d'activitat en la mostra disminueix.

Aquesta relació entre l'activitat i la incertesa es manté per a totes les determinacions excepte la mesura alfa total de la solució AB3*. Aquesta determinació, tal com s'ha descrit anteriorment a l'apartat 3.1.3, presenta un error en la determinació de l'activitat alfa total degut a la interferència beta romanent i a l'elevada concentració d'activitat beta de la solució. En aquest cas el mètode presenta un error sistemàtic que caldria corregir prèviament a l'avaluació de la incertesa, ja que d'altra manera, l'error desvirtua els valors d'incertesa.

En els casos en què l'activitat de les solucions és més elevada, amb valors ~100 AMD, (AB6* i AB7* en el cas de l'alfa total; AB3* i AB7* en el cas del beta total) i la component d'incertesa associada a la mesura disminueix, s'observa que la component associada a l'eficiència de detecció esdevé més significativa. Aquest fet és lògic que es produeixi, doncs l'eficiència, tal i com s'ha descrit anteriorment, es calcula també a partir de la mesura d'un vial amb activitat elevada. Per tant, a mesura que augmenta l'activitat en el vial de mesura, les incerteses associades a ambdós comptatges tendeixen a assemblar-se més. Tot i això, la contribució de la component associada a l'eficiència en aquests casos es manté per sota del 20%, de manera que finalment es va considerar que totes les components de la incertesa excepte l'associada a la mesura eren negligibles.

Els valors d'incertesa obtinguts a partir d'aquest càlcul es troben entre l'1,5% i el 10% del valor d'activitat per a l'índex alfa total i entre el 0,6% i el 5% per a l'índex beta total, disminuint a mesura que s'incrementen els nivells d'activitat presents en la mostra. Aquests resultats són coherents i permeten concloure que la determinació d'activitat alfa total i beta total per escintil·lació líquida, tot i tractar-se d'un índex global, presenta uns valors d'incertesa que són del mateix ordre que els que presenten altres determinacions radioquímiques específiques. D'acord amb això, el grau d'incertesa que proporciona el mètode establert és acceptable.

L'estimació de la incertesa que es va dur a terme no va tenir en compte l'efecte d'altres contribucions que són més difícils d'avaluar, com pot ser el degut a la variació de les condicions ambientals, a variacions en la resposta instrumental o al treball del tècnic de laboratori. Si bé és difícil establir una funció que relacioni aquests aspectes amb els resultats analítics, el seu efecte es pot observar mitjançant les operacions

d'assegurament de la qualitat, les quals es descriuen en el subapartat 4.3.4, per tal de decidir sobre la necessitat de revisar els valors d'incertesa associats als resultats.

4.3.3. Equips

D'acord amb la norma UNE-EN ISO/IEC 17025, un altre dels aspectes que el SGQ ha de garantir és la capacitat dels equips per a realitzar les operacions i, en el cas dels instruments, proporcionar resultats correctes. Aquest fet es garanteix mitjançant una correcta manipulació dels equips i planificant activitats periòdiques de control.

L'assaig de determinació d'índexs d'activitat alfa total i beta total en mostres d'aigua requereix els següents equips:

- granetari
- pH-metre
- placa calefactora amb agitació
- comptador d'escintil·lació líquida, amb un ordinador associat

Tots els equips excepte el comptador d'escintil·lació líquida eren gestionats des del SGQ pel que fa a l'ús i el seu manteniment i no va ser necessari desenvolupar accions addicionals. Pel que fa al comptador d'escintil·lació líquida, l'instrument Wallac 1220 QUANTULUS no formava part del SGQ donat que no s'utilitzava en cap dels assaigs acreditats de l'LRA.

Per tal d'incorporar l'instrument a la gestió d'acord amb el SGQ, va ser necessari registrar-lo i identificar-lo degudament —tant l'equip i l'ordinador associat, com el programari relacionat— i elaborar la documentació i els formularis necessaris per al seu correcte ús i manteniment.

4.3.3.1. Identificació i registre

Es van introduir les dades del comptador d'escintil·lació líquida, l'ordinador associat i el programari a la base de dades del SGQ per tal que els equips passessin a formar part del registre d'equips de l'LRA. A més, es va identificar l'estat d'ús dels equips i es van identificar degudament amb el codi que els identifica dins de l'LRA.

4.3.3.2. Utilització

El *Manual de la Qualitat* de l'LRA indica que la utilització dels equips queda restringida al personal autoritzat del laboratori, essent necessària l'autorització de la Direcció Tècnica perquè un usuari extern en pugui fer ús.

La gestió de l'ús dels equips de l'LRA es fa a partir de PNT, els quals inclouen els formularis necessaris com a annexos. L'ús d'aparells com plaques i mantes calefactores, neveres, etc. no requereixen procediments específics donat que la seva utilització és senzilla i les condicions que proporcionen no són crítiques pels assaigs de l'LRA. Pel que fa a instruments que ja formaven part del SGQ, el seu ús es descriu en dos PNT:

- “Instruccions d'ús del granetari A&D Instruments HF-2000G” (PNT/LRA/EQP/012)
- “Instruccions d'ús del pH-metre Cyberscan pH1100” (PNT/LRA/EQP/013)

En el cas del comptador d'escintil·lació líquida, va ser necessari elaborar el procediment “*Ús del detector d'escintil·lació líquida Wallac 1220 QUANTULUS*” (PNT/LRA/EQP/027), on es descriuen els diferents paràmetres a controlar per a la realització de les mesures mitjançant el programari associat i es donen les instruccions per a la creació i gestió dels protocols i la cua de mesura. Aquest procediment també descriu la informació necessària per a poder treballar posteriorment amb els registres que genera l'equip així com les instruccions per al correcte registre de les operacions. Aquest procediment d'ús general es va completar amb un segon procediment específic per a la mesura d'activitats alfa total i beta total d'acord amb el mètode optimitzat, “*Mesura de les activitats alfa total i beta total per escintil·lació líquida*” (PNT/LRA/EQP/029).

L'ús del programari per a la quantificació dels espectres obtinguts en la mesura es descriu de forma general mitjançant el procediment “*Anàlisi d'espectres mitjançant el programa Easy View*” (PNT/LRA/DAD/007) que descriu detalladament les diferents opcions de què disposa el programari: establiment i modificació de finestres de comptatge, suavització dels espectres, etc. De forma similar al que succeeix amb l'ús de l'equip, es va elaborar un segon procediment: “*Quantificació de les activitats alfa total*

i beta total en mostres d'aigua" (PNT/LRA/DAD/008), on es descriuen les condicions en què s'han de fer les quantificacions dels espectres per a la determinació d'activitat alfa total i beta total d'acord amb la metodologia validada.

4.3.3.3. Manteniment i control

A més d'establir qui i com s'utilitza un equip, garantir l'adequat estat de funcionament d'aquest fa necessari definir la sistemàtica del seu manteniment. Pels equips de l'LRA, el *Manual de la Qualitat* distingeix dos tipus d'operacions:

- **Control:** agrupa totes les operacions que periòdicament s'han de realitzar per tal de garantir el correcte funcionament d'un equip.

En el cas del pH-metre, les instruccions de calibratge es descriuen en el PNT d'ús, anteriorment citat. Pel que fa al granetari, el manteniment de l'estat d'ús implica el calibratge anual, que aplica a tots els instruments de pesada de l'LRA, i la verificació mensual utilitzant una massa patró. Aquestes operacions es descriuen en un PNT que aplica a totes les balances i granetaris del laboratori: "*Calibratge i verificació de les balances i els granetaris*" (PNT/LRA/EQP/011).

En el cas del comptador Wallac 1220 QUANTULUS es va establir el procediment habitual per al control de l'estat d'ús d'aquests instruments a partir de la mesura de vials segellats sense esmorteïment de fons, ^{14}C i ^3H . Aquestes operacions es descriuen al procediment "*Control del fons i l'eficiència del detector d'escintil·lació líquida Wallac 1220 QUANTULUS*" (PNT/LRA/EQP/028). El registre d'aquestes operacions es fa mitjançant fulls de càlcul per poder detectar tendències i fluctuacions en la resposta instrumental. Els criteris d'acceptació i rebuig per a aquests resultats també es troben descrits en el procediment.

- **Manteniment correctiu:** agrupa totes les actuacions realitzades sobre un equip com a conseqüència de problemes en el seu ús (problemes de funcionament, no conformitats,...). Aquestes actuacions sempre són el resultat de la gestió de la corresponent incidència, d'acord amb el procediment "*Incidències: detecció i gestió*" (PGQ/LRA/007).

4.3.4. Assegurament de la qualitat dels resultats d'assaig

La validació de mètodes dóna evidències de la validesa d'aquests per a realitzar uns assaigs determinats i el control dels equips permet assegurar que la seva capacitat per a generar resultats correctes es manté al llarg del temps. El control dels equips s'ha de completar amb mecanismes pel control global dels mètodes amb què es treballa, a fi d'assegurar que passat el temps es mantenen les condicions establertes en la validació i que, més enllà de l'etapa de mesura, tots els processos estan controlats i no existeixen fonts d'error.

L'LRA té establerts processos per al control de la qualitat dels assaigs que realitza, el qual es duu a terme a partir de dos tipus d'activitats:

- Activitats de control intern
- Activitats de control extern

4.3.4.1. Activitats de control intern

L'LRA ha establert mecanismes pel control intern de qualitat amb la finalitat de comprovar la validesa dels assaigs que realitza. La finalitat d'aquests controls interns és verificar que el laboratori manté la capacitat per a generar informació analítica de qualitat i permetre'n la detecció d'anomalies que puguin posar en dubte aquesta capacitat per a la seva posterior anàlisi i correcció.

Les operacions de control de qualitat de l'LRA es descriuen de forma general al procediment "*Control intern de la qualitat*" (PGQ/LRA/012). D'acord amb aquest document hi ha dos mecanismes per a l'assegurament de la qualitat dels assaigs. D'una banda es troben les operacions de manteniment dels equips, que es descriuen en procediments específics, i de l'altra la utilització de solucions de traçador en els processos analítics que inclouen una etapa de separació radioquímica (determinacions de radioestronci i emissors alfa). L'ús de solucions de traçador permet avaluar el rendiment individual de les separacions i és una operació de control de cada assaig, doncs existeixen criteris d'acceptació i rebutj dels assaigs que permeten rebutjar un assaig encara que el resultat pugui ser coherent si la recuperació química no supera un valor determinat. L'ús d'aquestes solucions es descriu en els procediments experimentals corresponents als mètodes en els quals s'utilitzen.

En l'assaig de determinació d'índexs d'activitat alfa total i beta total, el correcte estat d'ús de l'equip de mesura es garanteix realitzant els controls periòdics que s'han descrit en la secció 4.3.3. Aquest control de l'estat d'ús de l'instrument es completa amb un control de blanc preparat en les condicions de mesura del mètode (tipus de vial, còctel escintil·lador, relació mostra:còctel), que es realitza també de forma periòdica.

A part dels mecanismes de control associats a etapes específiques dels assaigs, l'LRA duu a terme activitats de control per a la verificació completa dels seus mètodes. Aquestes operacions consisteixen en l'anàlisi periòdica de materials de referència i/o, quan es disposa de materials amb propietats adequades i en quantitat suficient per a poder ser utilitzat durant un període de temps llarg, de mostres control. L'objectiu d'aquests assaigs és observar si hi ha variació en els resultats que produeix l'LRA.

La planificació de les activitats de control dels mètodes es realitza anualment mitjançant l'establiment d'un "*Pla de control intern anual*" que cobreix tots els assaigs que es recullen en l'abast de l'acreditació. Els Responsables Tècnics planifiquen el treball segons ho permeti el calendari d'anàlisis i també decideixen, en el cas de les mostres control, sobre la necessitat d'estudis preliminars per a l'establiment dels valors de referència.

Els Responsables Tècnics corresponents fan l'avaluació dels resultats obtinguts. Donada la diversitat d'assaigs per al control de qualitat intern, no s'estableix un únic sistema per al registre i l'anàlisi dels resultats, reservant aquesta decisió als Responsables Tècnics. Tot i això, d'acord amb els requisits de la norma UNE-EN ISO/IEC 17025, aquests registres han de permetre la detecció de tendències i aplicar, sempre que sigui possible, mètodes estadístics per a l'anàlisi dels resultats.

En el cas de l'assaig de determinació d'índexs d'activitat alfa total i beta total no es disposa de materials de referència, per la qual cosa el control de qualitat es limita a l'assaig sobre una mostra control.

Control de blancs

L'anàlisi d'activitats alfa total i beta total requereix restar un valor de blanc als comptatges de les mostres. Per tal que l'anàlisi sigui ràpida, no es fa una mesura de

blanc amb cada mostra sinó que hi ha un valor de blanc establert per a cada paràmetre (alfa total i beta total) el qual s'aplica en la quantificació de les mostres. Aquest valor de blanc s'ha de controlar mensualment per tal de verificar si es manté constant al llarg del temps i, si no és així, introduir els canvis corresponents en el càlcul d'activitat.

L'anàlisi de blancs es fa sobre 100 ml d'aigua doblement desionitzada, d'acord amb el procediment establert. Els resultats de l'assaig es registren en el full de càlcul per al control de blanc, on es registren els valors del paràmetre SQP[E] i de cpm mesurats en les finestres alfa i beta. Les dades, un cop introduïdes, es representen automàticament en les cartes de control que es troben en el mateix fitxer.

Els criteris per a l'avaluació d'aquest control són:

- S'accepta una variabilitat de $\pm 2s$ en el paràmetre SQP[E] respecte del valor mitjà establert.
- S'accepta una variabilitat de $\pm 2s$ en el valor de cpm alfa i beta respecte del valor mitjà establert.

Si el paràmetre SQP[E] presenta un valor fora del rang acceptat, la mesura es repeteix per comprovar si el paràmetre es manté fora de l'interval. Si és així, cal realitzar un nou control preparant un altre vial. Si per segona vegada el paràmetre SQP[E] presenta un valor fora del rang, s'han de revisar els controls de l'instrument, obrir la incidència corresponent per tal d'estudiar i resoldre el problema.

Si el paràmetre SQP[E] és acceptable però els valors de cpm alfa o beta presenten valors fora dels intervals establerts es repeteix la mesura del vial. Si el valor es manté fora dels intervals, es realitza un nou control preparant un altre vial. Si per segona vegada s'observen valors fora de l'interval acceptat s'ha de preparar una sèrie de 10 blancs i mesurar-los, per tal d'avaluar la necessitat de definir un nou valor de referència. Paral·lelament, s'ha d'obrir la incidència corresponent, per analitzar l'efecte que aquest fet pugui tenir sobre resultats obtinguts anteriorment i dur a terme les accions que siguin necessàries (revisió d'assaigs, validació addicional, comunicació a clients, etc.).

Tot i que els valors es mantinguin dins dels intervals i siguin acceptables, es poden observar tendències (deu mesures consecutives que es troben per sobre o per sota del valor mitjà). En aquest cas, s'ha de revisar el registre dels controls de l'instrument per detectar si es pot tractar de variacions puntuals en la resposta o si es tracta d'un comportament anòmal.

A la figura 4.3 es mostra la carta de control dels valors del paràmetre SQP[E] associat als valors de blanc. Les mesures es van dur a terme de forma periòdica al llarg de tot el treball descrit. Els valors centrals de les cartes de control es van establir a partir de la mesura de 15 blancs. Tal com es pot observar, inicialment els valors registrats presentaven un valor mitjà de 813, que posteriorment va disminuir. Aquesta disminució no representa una variació dràstica de les condicions d'esmoreïment, però sí que s'observa una variació en aquest paràmetre que es manté al llarg del temps. Per això, en el moment de canviar el PSA de 124 a 110 es va modificar el valor a 809,4. En aquest nou rang, tan sols quatre mesures han presentat valor en la regió entre dues i tres desviacions estàndard, observant-se que la mesura immediatament posterior es registra en la regió de dues desviacions estàndard. S'observa, però, que entre els últims controls abans de modificar el medi nítric per clorhídric tres valors presenten valors superiors a tres desviacions estàndard. En el cas d'aquests blancs, es van mesurar en un moment en què el control del pH del medi era estricte i no s'han trobat altres causes que justifiquin els valors.

Pel que fa als resultats treballant amb medi nítric i clorhídric, s'observa que quan es treballa amb HCl els valors d'SQP[E] són lleugerament superiors als obtinguts amb medi nítric, el que implica una reducció de l'esmoreïment. El nombre de punts encara no és suficient com per a extreure conclusions, però si es manté aquesta tendència serà necessari modificar els valors de referència d'aquest control.

A la figura 4.4 es mostren les cartes de control del blanc per a les mesures alfa total (a) i beta total (b). Les mesures es van dur a terme de forma periòdica al llarg de tot el treball descrit. Els valors centrals de les cartes de control es van establir a partir de la mesura de quinze blancs.

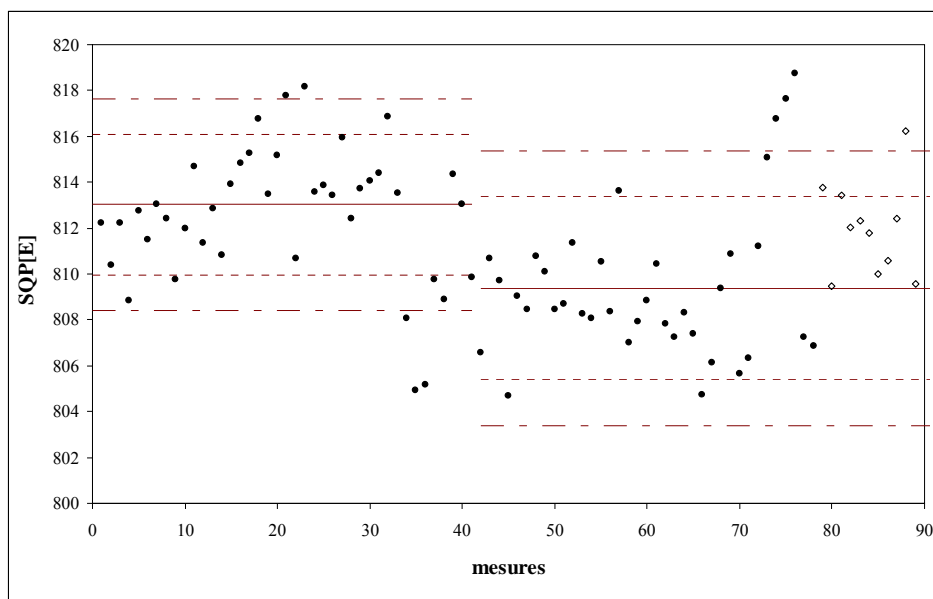


Figura 4.3. Carta de control del paràmetre SQP[E] associat a la mesura de blancs en l'assaig alfa total i beta total per a les mesures realitzades amb medi nítric (●) i amb medi clorhídric (○). A la carta de control es representen el valor central (—) i els valors corresponents a $\pm 2s$ (- - -) i $\pm 3s$ (- · - ·).

Com es pot observar, existeix una diferència important entre els valors de blanc registrats a la finestra alfa i beta. Això és degut, d'una banda, a la diferència en l'amplada de les finestres de comptatge, doncs la finestra beta presenta 774 canals, mentre que l'alfa presenta únicament 250, però també al fet que el còctel Ultima Gold AB conté ^{40}K en la seva composició, la qual cosa contribueix a augmentar el fons beta.

Pel que fa a l'alfa total, les dades s'agrupen en dues sèries, que corresponen als dos valors de PSA utilitzats al llarg del treball (124 i 110). Inicialment, quan es treballava a PSA 124 s'observa que tan sols una mesura es va registrar en la regió entre dues i tres desviacions estàndard, però que la immediatament posterior se situa dins de l'interval de dues desviacions estàndard. Pel que fa al segon rang, que correspon a les mesures realitzades a PSA 110, es registra un increment del valor central del blanc, així com de la dispersió. En aquest rang s'observa que tres mesures de les 47 realitzades es troben en el rang entre dues i tres desviacions estàndard, però que la mesura immediatament posterior se situa dins de l'interval de dues desviacions estàndard establert, per la qual cosa no va ser necessari dur a terme cap actuació.

Els valors obtinguts amb medi clorhídric semblen mostrar una disminució de la dispersió dels valors observats, tot i que serà necessari un nombre superior de mesures per poder confirmar aquest fet.

Pel que fa a la mesura beta, també s'observen dos rangs diferenciats corresponents als dos valors de PSA a què es va treballar. En aquest cas, però, s'observa que no existeixen diferències significatives entre els valors centrals de les cartes, però sí en la dispersió dels resultats. Entre els resultats obtinguts a PSA 124, tan sols un valor es situa en la regió entre dues i tres desviacions estàndard, observant-se que la mesura immediatament posterior es registra en la regió de dues desviacions estàndard, per la qual cosa no va ser necessari dur a terme cap actuació.

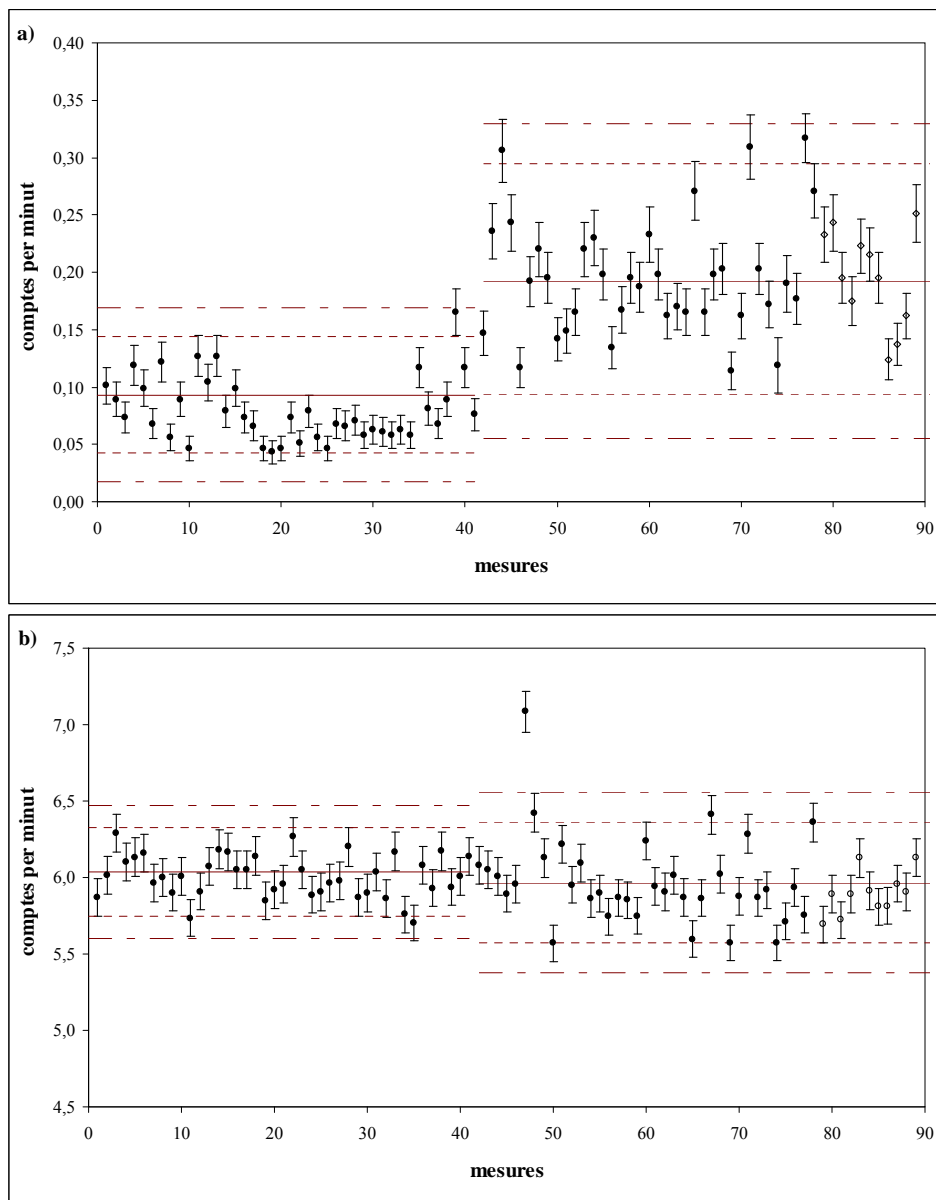


Figura 4.4. Cartes de control per a la mesura de blancs alfa total (a) i beta total (b), per a les mesures realitzades amb medi nítric (●) i amb medi clorhídric (○). A la carta de control es representen el valor central (—) i els valors corresponents a $\pm 2s$ (---) i $\pm 3s$ (-.-).

En el cas de les mesures a PSA 110, s'observa que hi ha un valor a 7,085cpm, que es troba fora del rang definit. Aquest valor inicialment es trobava en la sèrie de valors a partir dels quals es va establir el rang per a aquest control. Posteriorment, en observar-se que el rang era massa ampli, se'l va redefinir, per la qual cosa aquest valor va quedar fora. Donat que es va tractar d'una mesura puntual, no es va dur a terme cap acció. A part d'aquest valor, hi ha dos valors que es troben en la regió entre dues i tres desviacions estàndard però en ambdós casos la mesura immediatament posterior va situar-se dins de l'interval de dues desviacions estàndard i, per tant, no va ser necessari dur a terme cap acció.

La comparació entre les mesures realitzades amb medi nítric i clorhídric, tal com succeïa en el cas dels blancs per alfa total, sembla indicar que el canvi de medi comporta una disminució de la dispersió en els valors, fet que haurà de ser confirmat amb mesures posteriors.

Anàlisi de mostres control

Tal com s'ha descrit anteriorment, a part dels controls associats a etapes específiques del mètode, els laboratoris han de disposar de processos per al control global dels seus assaigs. En el cas de la determinació d'índexs d'activitat alfa total i beta total, donat que no es disposa de materials de referència, es treballa amb una mostra control, la qual s'analitza periòdicament per comprovar que el laboratori proporciona el mateix resultat, fet que evidencia que tots els aspectes que influeixen el resultat estan sota control.

La mostra control escollida en el cas de l'assaig de determinació d'índexs d'activitat alfa total i beta total és una mostra provinent d'un exercici d'intercomparació organitzat pel Laboratori de Radioactivitat Ambiental de la Universitat d'Extremadura (LARUEX) l'any 2007 per a la comparació dels resultats proporcionats per diferents laboratoris nacionals en la mesura d'índexs d'activitat alfa total i beta total, els resultats del qual es tractaran posteriorment en l'apartat 4.3.4.2. La mostra és una aigua natural subterrània de consum humà, acidificada amb HNO₃ concentrat fins a pH=2 i envasada en un recipient de polietilè. Aquesta mostra es conserva refrigerada a 4°C al laboratori. Donat que es van fer arribar 2,7 l, la quantitat de mostra de què es disposa permet dur a terme el control durant un període de temps llarg.

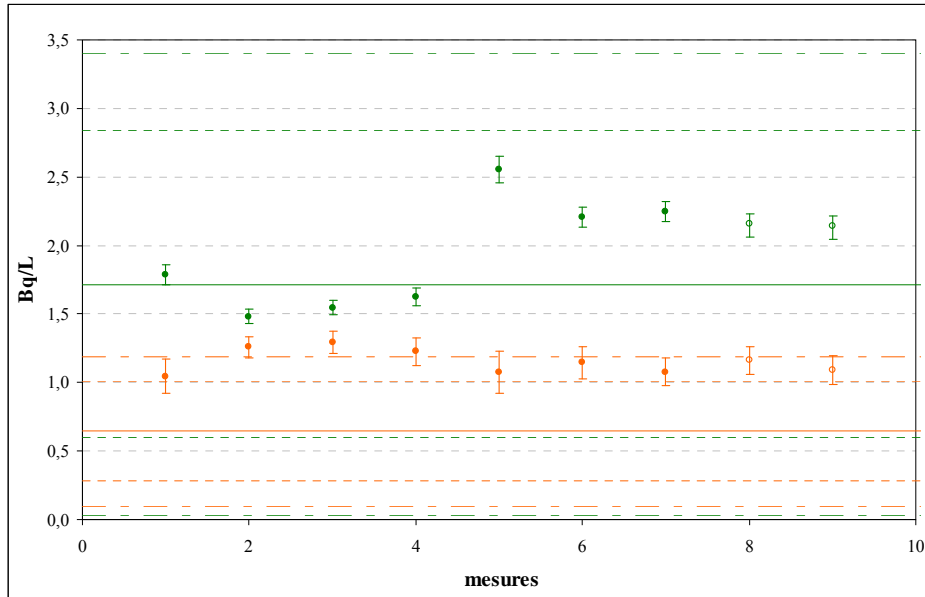


Figura 4.5. Carta de control per a l'anàlisi de la mostra control de l'assaig de determinació d'activitat alfa total (●) i beta total (●) en aigua. A la carta de control es representen la mitjana (—) i els valors corresponents a $\pm 2s$ (- - -) i $\pm 3s$ (— · —). Les barres d'error corresponen a la incertesa expandida de l'assaig amb un factor de cobertura $k=2$.

A la figura 4.5 es mostra la carta de control de la mostra control en la determinació alfa total i beta total. Les mesures es van dur a terme de forma periòdica al llarg de tot el treball descrit. Els valors mitjans de la carta de control corresponen als valors de referència de l'exercici d'intercomparació, que es troben a l'informe de l'exercici enviat pel LAUREX i que van ser establerts aplicant estadística robusta a l'anàlisi dels resultats de tots els laboratoris, d'acord amb la norma ISO 13528.^[161]

Pel que fa a l'índex d'activitat alfa total, els resultats mostren que els valors s'agrupen en dues sèries amb valors molt diferents, corresponents als dos valors del paràmetre PSA a què es van realitzar les mesures. Un exemple dels espectres alfa i beta obtinguts a PSA 110 i 124 en la mesura d'aquesta mostra es mostren a la figura 4.6. Els primers quatre punts (PSA 110) presenten valors molt més propers als valors de referència, però els espectres observats per a aquestes determinacions, degut a la presència de radionúclids alfa naturals, mostraven la interferència alfa sobre l'espectre beta característica en aquests casos. El treball a PSA 110, tot i allunyar-se del valor de referència proporciona espectres correctes i, per tant, s'accepta la millora introduïda. Tal com s'observa, els valors obtinguts al llarg del temps presenten una variabilitat d'acord amb la incertesa de l'assaig. Així mateix, la modificació del medi nítric a clorhídric en aquest cas no va comportar una variació significativa dels resultats obtinguts.

Pel que fa a l'índex beta total, el resultats no mostren el mateix comportament que s'observa en el cas de l'alfa total, amb valors que no presenten diferències significatives si es té en compte la incertesa, tot i que s'observa una lleugera disminució dels valors a PSA 110 respecte dels obtinguts a PSA 124. La modificació del medi nítric a clorhídric tampoc no va comportar una variació significativa dels resultats.

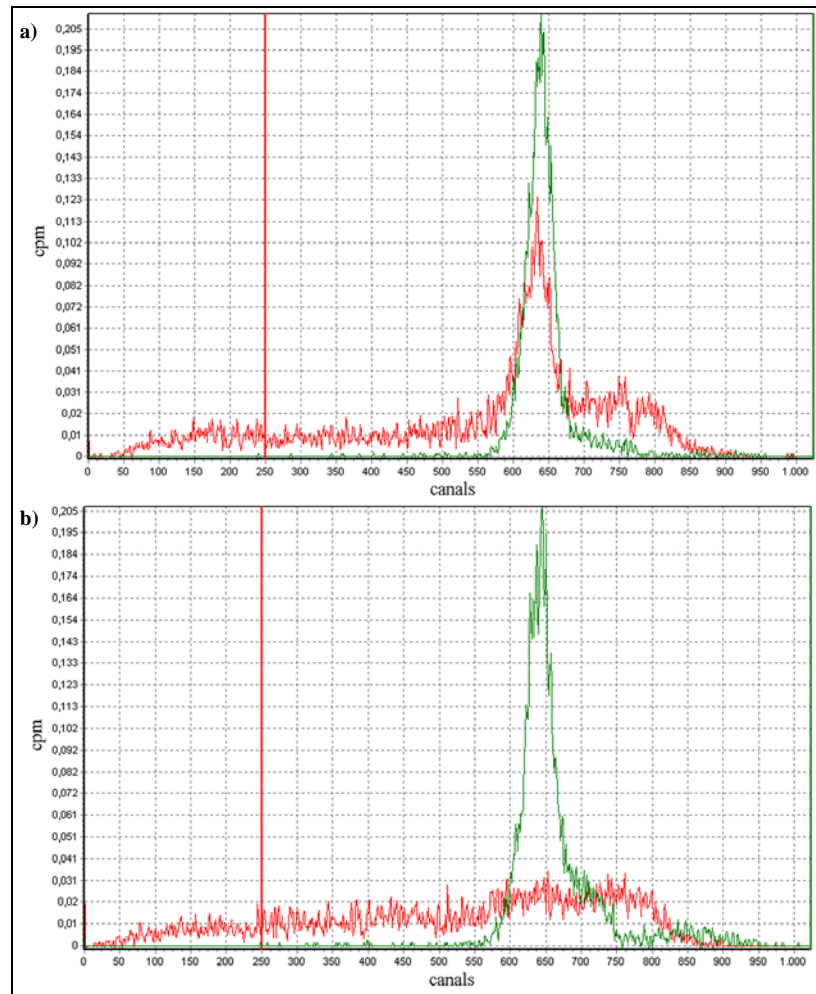


Figura 4.6. Espectres alfa (verd) i beta (vermell) obtinguts en la mesura de la mostra control a PSA 110 (a) i 124 (b).

D'acord amb els resultats obtinguts, es pot concloure que els resultats del control intern de qualitat permeten garantir que el mètode proporciona resultats constants i que la capacitat tècnica del laboratori es manté al llarg del temps.

Pel que fa la divergència entre els resultats de l'exercici i els que presenta el laboratori, s'ha de tenir en compte que en l'exercici participaven laboratoris que aplicaven diferents mètodes així com diverses tècniques, la qual cosa afavoreix que la dispersió final sigui més ampla que la que presenta un únic laboratori en la realització

de replicats. Tot i això, les diferències observades en les determinacions d'activitat alfa total van posar de manifest que aquests assaigs requerien estudis addicionals per garantir la comparabilitat dels resultats. Aquest és l'objectiu d'un projecte finançat pel CSN en el qual hi participa l'LRA i que actualment s'està duent a terme i del qual formen part alguns dels resultats que es recullen en aquesta tesi.

4.3.4.2. Activitats de control extern

El control extern és un altre element que contribueix a l'assegurament de la qualitat dels resultats i que es basa en la participació en exercicis interlaboratori. La política de l'LRA en aquest sentit es descriu en el procediment "*Participació en exercicis interlaboratori*" (PGQ/LRA/009). Aquest document recull el compromís adquirit per l'LRA de participar de forma periòdica i programada en els exercicis interlaboratori que sigui necessari per tal de cobrir totes les anàlisis que formen part de l'abast d'acreditació, ja que aquest és un requisit imprescindible per a obtenir aquest reconeixement. Aquest objectiu s'assoleix principalment mitjançant la participació en assaigs d'aptitud, tot i que en algun cas és convenient participar en exercicis col·laboratius degut a la manca d'exercicis que cobreixin tots els assaigs i totes les matrius. Igualment, en cas de donar-se un període superior a dos anys en el qual no existeixi cap oferta comercial d'exercicis interlaboratori per a algun dels assaigs que es recullen a l'abast de l'acreditació i que aquest no es pugui avaluar indirectament a partir de resultats obtinguts en altres exercicis, l'LRA haurà de contactar amb altres laboratoris que els realitzin per tal de col·laborar en la cerca de solucions i/o intercanviar mostres i comparar els resultats.

El Director Tècnic i els Responsables Tècnics estableixen anualment un "*Pla anual d'interlaboratoris*" tenint en compte l'oferta disponible, el volum de feina previst, la política i el compromís de l'LRA en aquest sentit.

Quan l'organització de l'interlaboratori fa arribar al laboratori l'informe final sobre l'exercici el Director Tècnic juntament amb els Responsables Tècnics implicats en els assaigs de l'exercici fan l'avaluació dels resultats obtinguts completant el "*Full d'avaluació dels resultats d'interlaboratoris*", el qual recull la informació sobre els resultats i una valoració d'aquests. En aquest document es fa també una avaluació de l'entitat organitzadora, la qual es tractada com un proveïdor d'exercicis interlaboratori.

En cas d'observar-se desviacions en els resultats, s'han d'obrir les incidències que apliqui i gestionar-les d'acord amb el procediment “*Incidències: detecció i gestió*” (PGQ/LRA/007).

L'avaluació de resultats es realitza de la mateixa manera quan la intercomparació no es realitza a través d'un interlaboratori organitzat sinó mitjançant un intercanvi de mostres entre laboratoris o d'altres actuacions que es puguin decidir.

Els criteris d'avaluació a aplicar es troben descrits al procediment “*Participació en exercicis interlaboratori*” (PGQ/LRA/009), que inclou criteris d'acceptació i rebuig pel biaix (*bias*) com a paràmetre d'exactitud i de la *z-score* com a paràmetre de precisió.

Pel que fa als criteris d'acceptació dels resultats en el cas de les determinacions d'índexs d'activitat alfa total i beta total, inicialment l'avaluació dels resultats que realitzava l'LRA aplicava els mateixos criteris que s'apliquen a altres determinacions de radionúclids específics, en què s'accepten desviacions respecte al valor de referència del 30% a nivells d'activitat <10 AMD; del 25% a nivells <100 AMD i del 15% a nivells d'activitat superiors. Aquests criteris resulten massa restrictius en el cas de paràmetres globals com són els índexs d'activitat alfa total i beta total, tal com demostra el fet que diversos organismes apliquin criteris d'acceptació que oscil·len entre el 20% i el 50%.^[162, 163] Actualment, l'LRA té establerta una tolerància del 50% en el biaix pel que fa a l'índex alfa total i del 30% en el cas del beta total.

Els criteris per a l'avaluació del paràmetre *z-score*, un paràmetre de precisió molt habitual, es mostren a la taula 4.2. Actualment, els informes d'avaluació dels organitzadors comencen a aplicar criteris de precisió addicionals com el paràmetre P, els nombres E_n o la u_{test} , que aporten una informació més completa sobre els resultats ja que tenen en compte aspectes com la incertesa de l'assaig. Quan els informes enviats per la organització inclouen altres paràmetres, aquests també són analitzats per l'LRA.

La participació en exercicis interlaboratori pel que fa a l'assaig alfa total i beta total en aigua ha sigut àmplia i en exercicis de diferents tipus. Els resultats que es van anar obtenint mostren els diversos problemes que van aparèixer al llarg del procés d'optimització del mètode. Els resultats obtinguts en cada moment van ser un factor que va ajudar a prendre decisions sobre les necessitats d'introduir millores en la

metodologia establerta. A continuació es descriuen els diferents exercicis en què s'ha participat en el decurs d'aquesta tesi.

Taula 4.2. Criteris d'avaluació del paràmetre *z-score*

Valor	Valoració del resultat
$ z \leq 2$	Satisfactori
$2 < z < 3$	Satisfactori però dubtós. El Responsable Tècnic haurà de fer una anàlisi de les possibles desviacions.
$ z \geq 3$	Insatisfactori. Es fa constar que existeix desviació a l'avaluació dels resultats de l'exercici i s'obre la incidència corresponent.

La primera intercomparació que va realitzar-se va ser una comparació dels resultats de l'LRA amb els del laboratori d'ARPA Lombardia (Milà), acreditat per l'Entitat Italiana d'Accreditació (ACCREDIA) per a la determinació d'índexs d'activitat alfa total i beta total en aigua. La mostra, proporcionada pel laboratori italià, era una mostra d'aigua mineral natural embotellada. L'assaig es va dur a terme d'acord amb el mètode establert inicialment a partir del calibratge amb ^{241}Am i $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$, realitzant les mesures a PSA 124. Els resultats obtinguts es mostren a la taula 4.3.

Taula 4.3. Resultats de la intercomparació entre l'LRA i el laboratori ARPA Lombardia de Milà. La incertesa s'expressa amb un coeficient de cobertura $k=2$.

	Resultat ARPA	Resultat LRA	Biaix (%)
Alfa total (mBq/l)	$70,9 \pm 17,4$	76 ± 17	7,2
Beta total (mBq/l)	$146,6 \pm 69,8$	141 ± 97	3,8

Els valors de la taula mostren que els resultats proporcionats pels dos laboratoris per a ambdós paràmetres no presenten diferències significatives, amb un biaix que no supera el 10%. En tractar-se d'una mostra amb nivells baixos de radioactivitat, tal com s'ha descrit a l'apartat 3.1.2, els resultats que s'obtenen són correctes, tot i dur-se a terme la mesura a PSA 124.

Un segon exercici d'intercomparació en què es va participar aplicant el mètode inicial (HNO_3 , PSA 124) va ser l'exercici organitzat pel Laboratori de Radioactivitat de la Universitat d'Extremadura (LARUEX). En aquest cas la mostra va ser aigua natural subterrània de consum humà, acidificada amb HNO_3 concentrat fins a $\text{pH}=2$ i envasada

en un recipient de polietilè en la qual es va sol·licitar la determinació dels índexs alfa total, beta total i beta resta, així com ^{234}U , ^{238}U , ^{226}Ra i ^{210}Po . Vint-i-quatre laboratoris van presentar resultats per a la determinació de l'activitat alfa total i beta total, essent l'LRA l'únic laboratori que va utilitzar la tècnica d'escintil·lació líquida. Els resultats obtinguts es presenten a la taula 4.4.

Taula 4.4. Resultats de la intercomparació organitzada pel LARUEX. La incertesa s'expressa amb un coeficient de cobertura $k=2$.

	Valor de referència	Resultat LRA	Biaix (%)
Alfa total (mBq/l)	1716,84 ± 143,23	1550 ± 60	9,7
Beta total (mBq/l)	645,15 ± 46,34	1290 ± 80	99,9

Els resultats obtinguts en aquest exercici van ser satisfactoris pel que fa a l'activitat alfa total, però insatisfactoris per a la determinació beta total. Els detalls de l'informe proporcionat per l'organització van mostrar que es tractava d'una mostra amb un contingut elevat en emissors alfa naturals, particularment urani natural, la qual cosa va donar lloc a una interferència alfa molt elevada, produint-se la sobreestimació de l'activitat beta. Tal com s'ha descrit en l'apartat 3.1.3, aquest fenomen va ser corregit a partir d'un nou calibratge del comptador d'escintil·lació líquida utilitzant ^{236}U , modificant-se el PSA de treball de 124 a 110. Els espectres s'han presentat anteriorment (fig. 4.6). Un cop corregits els problemes instrumentals, els espectres obtinguts van mostrar la correcció dels problemes d'interferència i l'activitat beta total va reduir-se lleugerament, però no va assolir els valors de referència assignats a la mostra. Aquest fet s'ha comentat anteriorment en l'apartat sobre control intern (punt 4.3.4.1), doncs aquesta és la mostra que s'utilitza com a mostra control.

Pel que fa a la determinació de l'índex d'activitat alfa total, la correcció instrumental va comportar un increment significatiu de l'activitat mesurada, la qual cosa aparentment comportava un empitjorament dels resultats, d'acord amb els valors de referència. Tot i això, d'acord amb els estudis realitzats al laboratori per a l'avaluació de l'eficiència i la interferència en aquestes condicions, els nous resultats van ser considerats correctes.

Tot i que els resultats puguin semblar confusos, la participació en aquest exercici va donar lloc a dos fets molt importants per als estudis en aquest camp:

- Pel que fa a l'LRA, va permetre analitzar una mostra real amb contingut radioactiu divers i observar els problemes associats al calibratge amb ^{241}Am per a la mesura d'emissors alfa naturals com l'urani. Els resultats obtinguts en assaigs posteriors van confirmar que la correcció introduïda en el PSA de mesura eliminava els problemes associats a la mesura d'aquests radionúclids.
- Pel que fa a la metodologia, aquest exercici va confirmar que existeixen problemes a l'hora de comparar els resultats que generen diferents laboratoris. Aquest fet està relacionat amb la diversitat de mètodes que s'apliquen i el calibratge que realitza cada laboratori. Però el factor més significatiu és l'efecte sobre els resultats que té l'increment de l'activitat degut a la desintegració radioactiva en el sí de la mostra, ja que aquest no és un aspecte que es tingui en compte. Tal com s'ha descrit en el subapartat 3.1.4, aquest és un problema associat a la presència de ^{226}Ra , el qual era un radionúclid present en la mostra en una concentració de 386 ± 35 mBq/l. A partir d'aquests resultats, el laboratori organitzador (LARUEX) juntament amb l'Institut de Tècniques Energètiques de la Universitat Politècnica de Catalunya (INTE-UPC) i l'LRA van iniciar un projecte finançat pel CSN i que actualment s'està duent a terme per tal d'estudiar aquesta problemàtica associada a la comparabilitat dels resultats de la determinació de l'índex alfa total mitjançant diferents tècniques.

Un altre grup d'exercicis d'intercomparació en què s'ha participat són els organitzats pel Departament d'Energia dels Estats Units, MAPEP (*Mixed Analyte Performance Evaluation Program*) on s'analitzen diferents radionúclids en matrius ambientals. L'exercici inclou la determinació de l'activitat alfa total i beta total en una mostra d'aigua sintètica, utilitzant com a emissors alfa i beta ^{230}Th i $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$. Aquestes mostres es preparen amb una concentració d' HNO_3 del 5% per garantir-ne l'estabilitat. Els resultats corresponents a les diferents edicions de l'exercici en què s'ha participat es mostren a la taula 4.5.

En l'exercici MAPEP 20, es va realitzar l'anàlisi a partir de 20 ml de mostra, ajustant el pH fins a 1,5 amb NH₃ (1M) i escalfant amb agitació, sense concentrar. La mesura va realitzar-se aplicant el paràmetre PSA 110. Com es pot observar, els resultats obtinguts en aquest exercici no van ser satisfactoris, ja que van donar lloc a valors de biaix superiors al 100%. Aquest fet va fer necessari buscar un tractament més adequat per a les mostres acidificades. Els resultats d'aquest estudi s'han presentat a l'apartat 3.1.5.

Taula 4.5. Resultats dels tres exercicis d'intercomparació MAPEP en què s'ha participat. La xifra entre parèntesi al costat del nom de l'exercici indica el nombre de participants (alfa/beta). La incertesa s'expressa amb un coeficient de cobertura k=1.

	Valor de referència	Resultat LRA	Biaix (%)
<i>MAPEP 20 (58/58)</i>			
Alfa total (Bq/l)	0,635 ± 0,011	-0,05 ± 0,04	108
Beta total (Bq/l)	1,27 ± 0,02	2,0 ± 0,3	257
<i>MAPEP 22 (53/52)</i>			
Alfa total (Bq/l)	0,68 ± 0,01	0,46 ± 0,03	32
Beta total (Bq/l)	3,09 ± 0,07	3,5 ± 0,1	13
<i>MAPEP 23 (50/54)</i>			
Alfa total (Bq/l)	1,92 ± 0,02	1,37 ± 0,03	29
Beta total (Bq/l)	4,39 ± 0,08	4,64 ± 0,07	6

En les edicions MAPEP 22 i 23 es va realitzar el tractament d'acord amb les millores establertes, concentrant a sequedat i dissolent el residu en el medi adequat, que en el cas de l'exercici 22 va ser medi nítric, i en el cas 23, medi clorhídric. Els resultats en aquest cas mostren com el biaix es manté per sota dels valors màxims acceptats per l'LRA (50% en el cas de l'alfa total i 30% en el cas del beta total). En el cas de l'alfa total, el biaix es troba al voltant del 30%, mentre que en el cas de l'índex beta total, aquest no supera el 15%, passant d'un 13% quan es treballa amb medi nítric a un 6% quan es canvia a un medi clorhídric.

L'últim exercici interlaboratori en què es va participar va ser l'organitzat pel Laboratori de Mesures de Baixa Activitat de la Universitat del País Basc l'any 2009. La mostra era una aigua destil·lada, acidificada fins a pH=1 amb HNO₃ i a la qual s'hi addicionaren quantitats conegudes dels radionúclids ²⁴¹Am, ²⁴⁰Pu, ¹³⁷Cs, ⁶⁰Co, ¹⁰⁹Cd, ⁴⁰K, ²¹⁰Pb, ²¹⁰Po i ⁹⁰Sr. Els valors dels índexs alfa total i beta total es van establir a partir

dels resultats proporcionats pels laboratoris — vint-i-tres en el cas d'alfa total i vint-i-un en el de beta total —. Els resultats de l'exercici es presenten a la taula 4.6.

Les anàlisis van ser realitzades en les condicions optimitzades finalment (HCl, PSA 110). Els resultats mostren valors de biaix al voltant del 15% en la determinació alfa total i del 20% en la determinació beta total, valors que es troben molt per sota dels valors màxims acceptats per l'LRA.

Taula 4.6. Resultats de la intercomparació organitzada pel Laboratori de Mesures de Baixa Activitat de la Universitat del País Basc. La incertesa s'expressa amb un coeficient de cobertura $k=1$.

	Valor de referència	Resultat LRA	Biaix (%)
Alfa total (Bq/l)	18,83 ± 0,81	21,86 ± 0,11	16
Beta total (Bq/l)	51,05 ± 2,03	60,96 ± 0,20	19

Els resultats de l'exercici MAPEP 23 i l'organitzat per la Universitat del País Basc es van fer aplicant la metodologia en les condicions finalment establertes, però s'observa que existeixen diferències entre els resultats en cadascun d'ells. En el cas de l'índex alfa total, els valors de biaix són del 29% en el cas del MAPEP i del 16% en el cas de l'exercici nacional. Aquesta diferència, observada a nivells d'activitat 100 vegades superiors a l'AMD, a partir de l'observació dels espectres no es pot atribuir a la diferència entre les energies dels radionúclids presents en la mostra en un i altre cas o a l'efecte de la interferència romanent.

Pel que fa als resultats beta, sorprèn que en el cas del MAPEP el biaix fos del 6%, incrementant-se fins el 19% en el cas de l'exercici nacional, tot i que la mostra presentava un contingut d'activitat molt superior. Aquest fet es deu també a les diferències en els radionúclids emprats per a la preparació de les solucions. La mostra del MAPEP conté els mateixos radionúclids que s'utilitzen per al calibratge de l'instrument ($^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$), per la qual cosa és lògic que els errors obtinguts en aquest cas siguin mínims. En canvi, la mostra preparada pel laboratori del País Basc conté molts altres radionúclids, la qual cosa justifica que els resultats presentin una desviació més important. A més de les diferències entre els emissors de calibratge i els mesurats, la presència de ^{137}Cs dona lloc a la mesura dels electrons de conversió interna deguts a $^{137\text{m}}\text{Ba}$, que apareixen com un pic discret al costat de la part final de l'espectre beta del

¹³⁷Cs. Aquest senyal no pot ser eliminat en aquest cas ja que apareix solapat amb la dels altres radionúclids presents a la mostra.

D'acord amb els resultats presentats en aquest apartat es comprova com la participació en exercicis interlaboratori ha estat una eina que ha contribuït al control de la qualitat del treball del laboratori. A més, ha permès confirmar l'efecte positiu de les millores de la metodologia introduïdes en diferents moments al llarg del treball. Finalment, els resultats obtinguts confirmen la capacitat de l'LRA per a proporcionar resultats fiables aplicant la metodologia desenvolupada.

El treball realitzat per a la incorporació del mètode de determinació d'índexs d'activitat alfa total i beta total en mostres d'aigua al SGQ de l'LRA, juntament amb els resultats satisfactoris obtinguts tant en la validació com en les operacions de control intern i extern, van permetre obtenir l'acreditació del nou assaig per part d'ENAC l'any 2010.

5. CONCLUSIONS

A partir dels treballs realitzats per a l'optimització i validació de metodologia analítica per a la determinació simultània d'índexs d'activitat alfa total i beta total en les diferents matrius ambientals estudiades es poden establir una sèrie de conclusions que es presenten a continuació.

En primer lloc, per a la determinació d'índexs d'activitat alfa total i beta total en mostres d'aigua continental i de consum, s'ha proposat la concentració de la mostra per a l'eliminació del radó i els seus descendents de vida curta i la posterior mesura en les condicions experimentals inicialment establertes (vials de PE, còctel escintil·lador Ultima Gold AB i proporció mostra:còctel 8:12).

Pel que fa a l'efecte que tenen les energies dels emissors alfa i beta utilitzats en l'optimització del paràmetre discriminador d'impulsos (PSA), els diferents estudis realitzats al llarg del treball permeten extreure les conclusions següents:

- Les finestres de comptatge establertes afecten l'optimització del PSA i tan sols s'obtenen valors de PSA adequats per al treball posterior si es treballa amb finestres ajustades a les regions d'interès alfa i beta. Per tant, és necessari un ajust de finestres de comptatge abans de dur a terme l'optimització.
- Quan es treballa amb finestres ajustades a les regions d'interès, l'energia d'emissió beta dels patrons utilitzats en l'optimització del PSA no afecta significativament el valor òptim d'aquest paràmetre.
- Quan es treballa amb finestres ajustades a les regions d'interès, l'energia d'emissió alfa dels patrons utilitzats en l'optimització del PSA té un

efecte significatiu en el valor òptim d'aquest paràmetre, disminuint el valor òptim a mesura que disminueix l'energia de l'emissor. Les condicions òptimes per a un emissor alfa poden ser aplicades a emissors d'energies superiors ja que les corbes PSA versus interferència mostren que treballar a valors de PSA inferiors a l'òptim no comporta un increment de la interferència.

- Tenint en compte els punts anteriors, per a la mesura d'índexs d'activitat alfa total i beta total en mostres ambientals, és recomana optimitzar el PSA treballant amb un emissor alfa pur situat a la regió inferior de l'interval energètic alfa (^{236}U) i emissors beta purs que contemplin una regió àmplia de l'interval energètic beta ($^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$). Aquests emissors permeten analitzar correctament mostres que contenen els emissors naturals habituals (^{238}U , ^{234}U , ^{226}Ra , ^{40}K , etc.) així com emissors artificials d'energies superiors (^{241}Am , ^{239}Pu , ^{240}Pu , ^{137}Cs , ^{90}Sr , etc.).
- En les condicions de treball proposades, el PSA òptim és de 110.

Pel que fa al grau d'esmoreïment de les mostres, els diferents estudis realitzats al llarg del treball permeten extreure les conclusions següents:

- Ajustar el medi àcid inicial de les mostres garanteix la solubilitat de les espècies durant el procés de concentració i proporciona un esmoreïment constant, fent que no sigui necessari treballar amb corba d'esmoreïment.
- El grau de mineralització de les aigües no afecta a la interferència en la mesura simultània dels índexs d'activitat alfa total i beta total. Els estudis realitzats mostren, a més, que no existeix correlació directa entre el grau de mineralització de les aigües i el seu contingut de radioactivitat.
- L'àcid emprat en l'acidificació inicial de les mostres pot afectar els resultats ja que té un efecte sobre la interferència de mesura. S'han realitzat estudis amb HNO_3 i HCl , dos àcids forts amb propietats redox diferents, obtenint-se resultats diferents:

- L'HNO₃ utilitzat a pH inferiors a 2 dóna lloc a interferències alfa superiors al 10% i aquesta augmenta ràpidament a mesura que el pH disminueix. Aquest efecte no es reflecteix en el paràmetre d'esmoreïment SQP[E], de manera que no pot ser corregit mitjançant una corba d'esmoreïment.
 - Si s'ha de treballar amb HNO₃ convé no disminuir el pH del medi per sota de pH = 2,5 per tal de mantenir un nivell d'interferència baix.
 - La substitució de l'HNO₃ per l'HCl, permet acidificar les solucions fins a pH = 1,5 sense que s'incrementin els valors d'interferència.
- En el cas de mostres que arriben al laboratori acidificades per a la seva correcta conservació, s'ha de modificar el medi que presenten per a la seva correcta anàlisi. A partir del treball realitzat, les conclusions que s'obtenen són:
 - La neutralització del medi àcid emprant diferents bases (NaOH, NH₃) a diferents concentracions dóna lloc a un increment de l'esmoreïment i també a un increment de la interferència.
 - La dilució de la mostra dóna lloc a unes condicions d'anàlisi adequades, però degut a la disminució de la quantitat de mostra, els valors d'AMD s'incrementen respecte els del mètode per a aigües no acidificades, la qual cosa fa que el procediment pugui no ser adequat per a la seva aplicació a mostres ambientals amb continguts d'activitat molt baixos.
 - El procediment d'assecatge i posterior redissolució del residu en el medi adequat (HCl, pH=1,5) proporciona resultats satisfactoris.

Pel que fa a l'efecte que tenen altres aspectes relacionats amb la mesura, la configuració de biaix de l'instrument no afecta l'eficiència de detecció però sí la interferència mesurada. Les diferències pel que fa a la interferència són petites, però el mode *low* presenta valors inferiors.

Pel que fa a la quantificació del senyal, els diferents estudis realitzats al llarg del treball permeten extreure les conclusions següents:

- En el cas que les mostres continguin ^{226}Ra , la ràpida desintegració dels descendents d'aquest radionúclid donen lloc a un increment ràpid del senyal, el qual no ha de ser quantificat, ja que el radó i els seus descendents de vida curta estan exclosos de la definició de l'índex alfa total. Aquest senyal s'incrementa al llarg del temps fins assolir l'equilibri secular transcorreguts 28 dies. S'han introduït criteris addicionals a la quantificació per tal d'assegurar que aquests descendents no siguin mesurats.
- La interferència romanent afecta la determinació simultània d'índexs d'activitat alfa total i beta total.
 - Els valors d'exactitud i precisió avaluats a partir de la mesura de solucions sintètiques amb nivells d'activitat alfa i beta de diferents ordres de magnitud mostren que els millors resultats s'obtenen quan es treballa amb HCl.
 - L'índex alfa total es veu afectat per la presència de concentracions grans d'emissors beta (100 vegades AMD), mentre que l'índex beta total no es veu afectat per la presència d'emissors alfa.
- Per tal de minimitzar i corregir els problemes associats al creixement dels descendents del ^{226}Ra i a la possible interferència d'altres emissors sobre la mesura, és necessari observar els espectres abans de la seva quantificació. Aquesta operació permet corregir fàcilment les desviacions que s'observin o decidir sobre la necessitat de repetir un assaig.

En les condicions optimitzades, el mètode proposat presenta uns valors d'AMD de 0,025 Bq/l per a l'índex alfa total i de 0,14 Bq/l per a l'índex beta total, amb un temps de mesura de 400 min. Aquests valors resulten adequats per a la mesura d'aigües de consum, doncs són un ordre de magnitud inferior als valors paramètrics de la legislació espanyola. A més permeten realitzar l'anàlisi de forma ràpida (temps inferior

a un dia) i realitzant la determinació simultània d'ambdós índexs d'activitat, per la qual cosa el mètode proposat resulta una alternativa als mètodes clàssics.

A partir dels estudis sobre la viabilitat d'aplicar un mètode similar al proposat per a aigües continentals a la determinació d'índexs d'activitat alfa total i beta total en aigües de mar, com a possible eina per al control dels nivells ambientals de radioactivitat, s'obtenen les conclusions següents:

- El tractament de mostra mitjançant acidificació amb HNO_3 i concentració a sequedat, seguida de la redissolució del residu amb 15 ml de solució clorhídrica a pH 1,5 permet l'anàlisi d'aquestes mostres aplicant les condicions instrumentals validades per a aigües continentals i sense que s'observin problemes addicionals.
- La salinitat d'aquestes mostres no afecta l'esmoreïment, l'eficiència de detecció ni la capacitat del comptador per discriminar els impulsos alfa i beta.
- Els valors d'AMD que presenta la metodologia són de 0,12 Bq/l per a l'índex d'activitat alfa total i de 0,68 Bq/l per al beta total.
- L'anàlisi de mostres reals demostra que el mètode és adequat per a aquest tipus de determinacions i que els resultats són reproduïbles.

Pel que fa als estudis realitzats per tal d'establir un mètode adequat a la determinació d'índexs d'activitat alfa total i beta total en sòls realitzant la mesura per escintil·lació líquida, les conclusions que s'obtenen són:

- L'estudi dels atacs totals de sòl van mostrar que és possible l'atac total utilitzant digestor microones, amb temps diferents segons l'equip utilitzat. Els extractes obtinguts treballant amb microones de vas obert i de vas tancat mostren que la digestió del sòl és completa en ambdós casos, tot i que la digestió amb microones de vas tancat requereix temps d'atac més curts (45 min) i una quantitat de reactius inferior.

- El medi final dels extractes no és adequat per a la seva mescla directa amb el còctel escintil·lador, per la qual cosa és necessari realitzar un tractament addicional:
 - La dilució dels extractes amb aigua no és una opció satisfactòria, ja que proporciona nivells d'esmoreïment elevats i mescles que no són estables.
 - La modificació del medi amb H_3PO_4 2 mol/l permet obtenir solucions adequades per a la mescla amb l'escintil·lador, ja que són estables durant quinze dies. Aquestes mescles, però, presenten uns nivells d'esmoreïment massa elevats, tot i que aquest aspecte no sempre es pot constatar a través del paràmetre d'esmoreïment SQP[E].
 - El tractament dels extractes per a la modificació del medi amb HCl a pH=1,5, d'acord amb els estudis prèviament realitzats per a mostres d'aigua, proporciona solucions que un cop mesclades amb el còctel escintil·lador són estables durant temps suficient per a la seva mesura per escintil·lació líquida, però que no poden ser conservades més enllà de 10 dies. En aquest cas, l'esmoreïment que presenten els vials és similar al que s'observa en el cas de mostres d'aigua. Aquest va ser el tractament escollit per a la mesura d'índexs d'activitat alfa total i beta total en sòls.
- La mesura dels extractes tractats amb HCl presenta resultats satisfactoris en la mesura de l'activitat alfa total i beta total, tot i que el canvi de matriu suposa una disminució del PSA òptim fins a 97. En les condicions òptimes de mesura la interferència es manté per sota del 10% i l'eficiència és del 75% tant per a emissors alfa com beta.
- La filtració dels extractes finals no és un tractament adequat, doncs indica pèrdua dels anàlits presents a la mostra donant lloc a la disminució dels valors d'activitat mesurats, amb variacions que poden arribar al 25% (alfa) i el 40% (beta).

- En aquestes condicions els valors d'AMD pel mètode són 1,8 Bq/kg per a l'índex d'activitat alfa total i 8,5 Bq/kg en el cas del beta total, per a un temps de mesura de 400 minuts.
- Els resultats obtinguts en la mesura d'un material de referència presenten una reproduïbilitat del 10% (alfa) i 15 % (beta) entre extractes de la mateixa alíquota de sòl, però aquesta dispersió augmenta fins a valors del 25% en comparar-se els resultats d'alíquotes de sòl tractades independentment.

La implantació de la norma UNE-EN ISO/IEC 17025 per tal de poder sol·licitar l'acreditació de les activitats d'assaig de l'LRA va portar a la revisió del SGQ dissenyat seguint la norma EN 45001 i parcialment implantat a l'LRA. Aquesta revisió va suposar canvis en el desenvolupament de les activitats que realitza l'LRA i la introducció de nous elements, tant en l'àmbit de gestió com en l'àmbit tècnic.

- Pel que fa a la gestió del laboratori, els elements que es van implementar van ser:
 - Redacció i aprovació de la política de qualitat.
 - Definició del nou organigrama de l'LRA.
 - Definició dels càrrecs i funcions del nou organigrama i actualització dels perfils i la documentació del personal.
 - Disseny de la base de dades per a la gestió del SGQ.
 - Definició d'una nova estructura documental adequada a la realitat de l'LRA i disseny d'un sistema per a la gestió d'aquesta documentació.

- Organització planificada de la documentació tècnica i de gestió, definint les responsabilitats que s'hi deriven.
- Establiment de mecanismes per a la revisió i millora del SGQ a partir d'un sistema per a la detecció i correcció d'incidències, les revisions per part de la Direcció i les auditories.
- Pel que fa als aspectes tècnics, el grau d'innovació que va suposar el nou SGQ va ser menor, doncs ja existien actuacions en aquest sentit. De tota manera, cal mencionar les següents:
 - Elaboració, juntament amb els Responsables Tècnics corresponents, de nova documentació per al pretractament de mostres agrupant els assaigs per matrius.
 - Revisió, juntament amb els Responsables Tècnics corresponents, dels procediments tècnics dels assaigs per a la seva optimització així com l'elaboració de nova documentació per a assaigs no contemplats en l'anterior SGQ.
 - Registre i identificació de tots els equips i classificació de la documentació associada.
 - Optimització, manteniment i control dels equips, incloent-hi el registre de les operacions.
 - Establiment i documentació dels processos per al control de la qualitat, internament mitjançant un procediment de control intern i externament desenvolupant mecanismes per tal de garantir la participació en exercicis interlaboratori.
- Tots aquests aspectes van contribuir a fer la gestió de l'LRA més racionalitzada i, en conseqüència, més completa i adequada al treball i els recursos del laboratori.
- La identificació de responsabilitats i l'actuació planificada sobre tots aquells aspectes del treball de l'LRA simplifiquen el treball quotidià,

eviten les actuacions improvisades del personal i faciliten la incorporació de nous membres al laboratori.

- La implantació del nou SGQ va tenir un efecte positiu sobre la recerca i la docència que es realitza des de l'LRA.
- El nou SGQ garanteix la competència tècnica de l'LRA per a generar resultats de qualitat, tal com demostra la concessió de l'acreditació l'any 2006 per part d'ENAC.
- La implantació de la norma UNE-EN ISO/IEC 17025 també comporta alguns inconvenients com són la càrrega de treball sobre el personal implicat i un cost econòmic, el que representa un esforç important per a un laboratori petit com l'LRA.
- El SGQ implantat ha demostrat la seva capacitat per a mantenir el compromís adquirits en matèria de qualitat i per introduir elements de millora al llarg del temps. En aquest sentit s'han introduït millores en la gestió dels equips i dels fulls de càlcul que s'utilitzen en les activitats tècniques del laboratori, i s'han incorporat mecanismes per a fer una avaluació més eficaç dels proveïdors i de les activitats de formació.

En la darrera etapa del treball realitzat s'ha treballat per incorporar l'assaig de determinació d'índexs activitats alfa total i beta total en mostres d'aigua a l'abast d'acreditació. Pel que fa a aquest procés, les conclusions que s'extreuen són:

- S'han documentat totes les etapes del nou assaig, el que ha suposat la creació de cinc procediments de treball normalitzat i la modificació d'un dels procediments que formaven part del SGQ.
- S'han identificat i avaluat les components de la incertesa associada a l'assaig per a la determinació dels índexs alfa total i beta total amb diferents nivells d'activitat:

- La component associada a la mesura és la component majoritària i el seu valor pràcticament coincideix amb el de la incertesa combinada.
 - Els valors d'incertesa disminueixen a mesura que els nivells d'activitat presents en la mostra augmenten.
 - En el cas de l'alfa total, la incertesa oscil·la entre un 10% a nivells propers a l'AMD i un 1,5% a nivells dos ordres de magnitud superiors. Pel que fa a l'índex beta total, els valors d'incertesa oscil·len entre un 5% i un 0,6%. Els valors d'incertesa que proporciona el mètode són acceptables, doncs són del mateix ordre que els que presenten altres determinacions radioquímiques específiques.
- S'han implantant processos que assegurin el correcte estat d'ús del comptador d'escintil·lació líquida, elaborant-se procediments per al seu ús i manteniment.
 - S'ha establert el control de blancs en les condicions de l'assaig i l'anàlisi d'una mostra control com a mecanismes de control intern. Els resultats obtinguts al llarg del temps demostren que el mètode ha estat degudament controlat. Els registres de control intern també reflecteixen els canvis introduïts en el mètode per a la seva millora, proporcionant resultats que són coherents amb aquests canvis.
 - El control extern de la qualitat del mètode s'ha dut a terme a partir de la participació en diversos exercicis d'intercomparació. Quan s'han obtingut resultats no satisfactoris, s'han establert actuacions per a la millora dels resultats que finalment han donat lloc a modificacions en els mètodes. Els resultats obtinguts en els darrers exercicis en què s'ha participat han confirmat l'efecte positiu de les millores introduïdes en diferents moments al llarg del treball i confirmen la capacitat de l'LRA de proporcionar resultats fiables aplicant la metodologia desenvolupada.

- Totes les actuacions pel que fa a l'assegurament de la qualitat en el cas de la metodologia per a la determinació d'índexs d'activitat alfa total i beta total en mostres d'aigua han permès obtenir l'acreditació ENAC del laboratori per a aquest assaig l'any 2010.

6. BIBLIOGRAFIA

1. Mas, J.L., et al., *Radionuclide Concentrations in Water, a Environmental concentrations in food and the environment*. Boca Raton.CRC Press. 2007. p.59-111.
2. UNSCEAR, United Nations Scientific Committee on the Effects of Atomic Radiation, *Sources and effects of ionizing radiation. Annex B. Exposures of the public and workers from various sources of radiation*, New York. United Nations, 2000.
3. IAEA, International Atomic Energy Agency, *Nuclear technology review 2010*, Vienna. IAEA, 2010.
4. Izrael, Y.A., et al., *The Atlas of Caesium-137 Contamination of Europe after the Chernobyl Accident, a The Radiological consequences of the Chernobl accident*. Luxembourg.European Comission. 1996. p.1-10.
5. Nénot, J.-C., *Radiation accidents over the last 60 years*. J. Radiol. Prot., 2009. **29**:301-320.
6. U.S. Department of State, *Treaty between the United States of America and the Russian Federation on measures for the further reduction and limitation of strategic offensive arms, signed in Prague on April 8, 2010, with Protocol*. Prague. 2010.
7. Masood, T., *Moving towards a nuclear-weapon-free world*. CTBO Spectrum, 2010(15):7-10.
8. Pöschl, M. and L.M.L. Nollet, eds. *Environmental concentrations in food and the environment*. Boca Raton. CRC Press. 2007.
9. UNSCEAR, United Nations Scientific Committee on the Effects of Atomic Radiation, *Sources and effects of ionizing radiation*, New York. United Nations, 2008.
10. IAEA, International Atomic Energy Agency, *International basic standards for protection against Ionizing radiation and for the safety or radiation sources*,Vienna. IAEA.1996.
11. EURATOM. *Directiva 96/29/Euratom del Consejo de 13 de mayo de 1996 por la que se establecen las normas básicas relativas a la protección sanitaria de los trabajadores y de la población contra los riesgos que resultan de las radiaciones ionizantes*. 1996.
12. ICRP, International Commission on Radiological Protection, *1990 Recommendations of the International Commission on Radiological Protection. ICRP Publication 60*. Ann. ICRP 21 (1-3), 1991.
13. Espanya. *Real Decreto 783/2001, de 6 de julio por el que se aprueba el Reglamento sobre protección sanitaria contra radiaciones ionizantes*. BOE. 178. 2001.
14. ICRP, International Commission on Radiological Protection, *Protection Against Radon-222 at Home and at Work. ICRP Publication 65*. Ann. ICRP 23(2), 1993.
15. ICRP, International Commission on Radiological Protection, *Protection of the Public in Situations of Prolonged Radiation Exposure. ICRP Publication 82*. Ann. ICRP 29(1-2), 1999.

16. CAC, Codex Alimentarius Commission. *General Standard for Contaminants and Toxins in Food and Feed. Amendment 2-2010*. 2009. http://www.codexalimentarius.net/download/standards/17/CXS_193e.pdf
17. WHO, World Health Organisation, *Guidelines for drinking-water quality incorporating 1st and 2nd addenda, Vol.1 Recommendations*. 3rd ed. Geneva. WHO. 2008.
18. WHO, World Health Organisation, *Uranium in drinking-water. Background document for development of WHO Guidelines for drinking-water quality*, Geneva. WHO Press, 2005.
19. USEPA, United States Environmental Protection Agency. *National Primary Drinking Water Regulations; Radionuclides; Final Rule*. EPA. Federal Register 65:236. 2000.
20. NHMRC, National Health and Medical Research Council. *Australian drinking water guidelines*. 2004. http://www.nhmrc.gov.au/_files_nhmrc/file/publications/synopses/adwg_11_06.pdf
21. Comunitat Europea. *Directiva 98/83/CE de 3 de novembre 1998 relativa a la qualitat de les aigües destinades al consum humà*. 1998.
22. EURATOM. *Recomendación de la Comisión, de 20 de diciembre de 2001, relativa a la protección de la población contra la exposición al radón en el agua potable*. 2001.
23. Gruber, V. and F.J. Marginer. *Public exposure by natural radionuclides in drinking water – Models for effective dose assessment and implications to guidelines*, a 3rd European IRPA Congress. Helsinki. 2010.
24. Anglaterra i Gal·les. *The Water Supply (Water Quality) Regulations 2010*. 2010.
25. Escòcia. *The Water Supply (Water Quality) (Scotland) Regulations 2001*. 2001.
26. Irlanda del Nord. *The Water Supply (Water Quality) Regulations (Northern Ireland) 2002*. 2002.
27. Espanya. *Real Decreto 1074/2002, de 18 de octubre, por el que se regula el proceso de elaboración, circulación y comercio de aguas de bebida envasadas*. BOE. 259. 2002.
28. Espanya. *Real Decreto 140/2003, de 7 de febrero, por el que se establecen los criterios sanitarios de la calidad del agua de consumo humano*. BOE. 45. 2003.
29. Espanya. *Real Decreto 1138/1990, de 14 de septiembre, por el que se aprueba la Reglamentación técnico-sanitaria para el abastecimiento y control de calidad de las aguas potables de consumo público*. BOE. 226. 1990.
30. Salas Collantes, R. *Protocolo de desarrollo del anexo I.D del Real Decreto 140/2003*, a VI Jornadas sobre calidad en el control de la radiactividad ambiental. Cáceres. 2010.
31. Palau Miguel, M., E.L. Guevara Alemany, and M. Moreno Seisdedos, *Calidad del agua de consumo humano en España. Informe técnico. Año 2008*, Madrid. 2010.

32. AENOR, Asociación Española de Normalización y Certificación. *UNE 73311-4:2002. Determinación del índice de actividad beta total en aguas mediante contador proporcional*. Madrid. AENOR. 2002.
33. APHA, American Public Health, AWWA, American Water Works Association, and WEF, Water Environment Federation. *Method 7110 C. Standard methods for the examination of water and wastewater (21st edition)*. Washington DC. Standard Methods. 2005.
34. ASTM International. *ASTM D1943-05 Standard Test Method for Alpha Particle Radioactivity of Water*. United States. ASTM International. 2005.
35. DOE, United States Department of Energy, *Method CHEM-TP-GA/B.1 Gross Alpha and Beta in Water*. United States. 1999.
36. ISO, International Organization for Standardization. *ISO 9696:2007. Water quality. Measurement of gross alpha activity in non-saline water. Thick source method*. Suïssa. ISO. 2007.
37. ISO, International Organization for Standardization. *ISO 10704:2009. Water quality. Measurement of gross alpha and gross beta activity in non-saline water. Thin source deposit method*. Suïssa. ISO. 2009.
38. USEPA, United States Environmental Protection Agency. *Method 900.0 Gross Alpha and Gross Beta Radioactivity in Drinking Water*. United States. USEPA. 1980.
39. Llauradó, M., et al., *Procedimientos de determinación de los índices de actividad alfa total en muestras de agua. Métodos de coprecipitación y evaporación*, Madrid. CSN, 2005.
40. Llauradó, M., et al., *Procedimientos de determinación de los índices de actividad beta total y beta resto en aguas mediante contador proporcional*, Madrid. CSN, 2004.
41. Espanya. *Orden de 1 de julio de 1987 por la que se aprueban los métodos oficiales de análisis físico-químicos para aguas potables de consumo público*. BOE. 163. 1987.
42. Semkow, T.M., et al., *Experimental investigation of mass efficiency curve for alpha radioactivity counting using a gas-proportional detector*. Appl. Radiat. Isot., 2004. **60**(6):879-886.
43. Semkow, T.M. and P.P. Parekh, *Principles of gross alpha and beta radioactivity detection in water*. Health Phys., 2001. **81**(5):567-574.
44. Pujol, L., J.A. Suarez-Navarro, and M. Montero, *A method for the selection of the optimum counting conditions in a ZnS(Ag) scintillation detector*. Appl. Radiat. Isot., 2000. **52**(4):891-897.
45. Damla, N., et al., *Determination of gross α and β activities in waters from Batman, Turkey*. Desalination, 2009. **244**(1-3):208-214.
46. Karamanis, D., K. Stamoulis, and K.G. Ioannides, *Natural radionuclides and heavy metals in bottled water in Greece*. Desalination, 2007. **213**(1-3):90-97.
47. Palomo, M., et al., *Measurement of radioactivity in bottled drinking water in Spain*. Appl. Radiat. Isot., 2007. **65**(10):1165-1172.

48. Suarez-Navarro, J.A., L. Pujol, and M.A. de Pablo, *Rapid determination of gross alpha-activity in sea water by coprecipitation*. J. Radioanal. Nucl. Chem., 2002. **253**(1):47-52.
49. Dueñas, C., et al., *Radioactivity levels and physical-chemical properties of public water supplies in Malaga*. J. Radioanal. Nucl. Chem., 2007. **274**(1):15-25.
50. Parsa, B., et al., *Determination of gross alpha ²²⁴Ra, ²²⁶Ra, and ²²⁸Ra activities in drinking water using a single sample preparation procedure*. Health Phys., 2005. **89**(6):660-666.
51. Ródenas Marín, I. *Disminución del límite de detección (Ld) en la determinación del índice de actividad alfa total en muestras de agua, a V Jornadas sobre calidad en el control se la radiactividad ambiental* Jaca. 2008.
52. Bonotto, D.M., et al., *The natural radioactivity in water by gross alpha and beta measurements*. Radiat. Meas., 2009. **44**(1):92-101.
53. Luque Heredia, S., et al., *Programas de vigilancia radiológica ambiental. Resultados 2007*, Madrid. CSN, 2009.
54. DOE, United States Department of Energy, *Test Method RP710. Laboratory Method for Gross Alpha and Beta Activity Determination*. United States. 1997.
55. Dueñas, C., et al., *Gross alpha, gross beta activities and ⁷Be concentrations in surface air: analysis of their variations and prediction model*. Atmos. Environ., 1999. **33**(22):3705-3715.
56. Althouse, P.E., *Radiological background levels found in glass fiber filters used for low-level environmental surveillance air sampling*. J. Radioanal. Nucl. Chem., 2000. **243**(2):289-293.
57. Arkian, F., et al., *Analysis of gross alpha, gross beta activities and beryllium-7 concentrations in surface air: their variations and statistical prediction model*. Environ. Monit. Assess., 2008. **140**(1-3):325-330.
58. Burnett, W.C., et al., *Direct counting of soil wafers. An improved total alpha/beta screening analysis*. J. Radioanal. Nucl. Chem., 1998. **235**(1-2):173-178.
59. ISO, International Organization for Standardization. *ISO 18589-6:2009. Measurement of radioactivity in the environment. Soil. Part 6: Measurement of gross alpha and gross beta activities*. Suïssa. ISO. 2009.
60. Martín Sánchez, A., G. Sáenz García, and M. Jurado Vargas, *Study of self-absorption for the determination of gross alpha and beta activities in water and soil samples*. Appl. Radiat. Isot., 2009. **67**(5):817-820.
61. Burnett, W.C., et al., *Reliable gross alpha-/beta-particle analysis of environmental samples via liquid scintillation counting*. Radioact. Radiochem., 2000. **11**(4):26-35, 38-44.
62. Wong, R., et al., *An improved assay for the determination of gross alpha and beta activities in soil via liquid scintillation counting*. Spec. Publ. - R. Soc. Chem., 1999. **234**(Environmental Radiochemical Analysis):242-264.

63. Warwick, P.E. and I.W. Croudace, *Measurement of gross alpha & beta activities in acid leachates using alpha-beta discriminating liquid scintillation counting*. LSC 2001, Adv. Liq. Scintill. Spectrom., [Int. Conf.], 2002:75-82.
64. Regener, E., *Scintillating Fluorescence, Caused by β -Rays*. Ber. physik. Ges., 1908. **6**:351-3.
65. Regener, E., *The Scintillation Method of Counting the α -Particles, the Magnitude of the Element of Electricity*. Ber. physik. Ges., 1908. **6**:78-83.
66. Knoll, G.F., *Radiation detection and measurement*. 3rd ed. New York (etc.). Wiley. 2000.
67. Kallmann, H., *Scintillation counting with solutions*. Phys. Rev., 1950. **78**:621-2.
68. Niese, S., *The discovery of organic solid and liquid scintillators by H. Kallmann and L. Herforth 50 years ago*. J. Radiochim. Phys., 1999.
69. Schönhofer, F., *Low-level measurements with liquid scintillation spectrometry development and application, a Methods and applications of low-level radioactivity measurements*. Rossendorf. 1996. p.87-90.
70. Theodorsson, P., *Measurement of weak radioactivity* 1st ed. Singapore. World Scientific Publishing Company. 1996.
71. Birks, J.B., J.M.d.C. Conte, and G. Walker, *The influence of excimer formation on solvent-solute energy transfer in organic liquid scintillators*. IEEE Trans. Nucl. Sci., 1966. **13**(3):148-52.
72. Voltz, R., et al., *Energy transfer in aromatic liquids. II. Experimental verification of a proposed mechanism*. J. Chim. Phys., 1966. **63**(9):1259-64.
73. Voltz, R., G. Laustriat, and A. Coche, *Energy transfer in aromatic liquids. I. Mechanism*. J. Chim. Phys., 1966. **63**(9):1253-8.
74. Passo, C.J. and G.T. Cook, *Handbook of environmental liquid scintillation spectrometry. A compilation of theory and methods*. . 1st ed. Meriden (USA). Packard Instrument Company. 1994.
75. L'Annunziata, M., ed. *Handbook of Radioactivity Analysis*. 2nd ed. San Diego. Academic Press. 2003.
76. Brooks, F.D., *Development of organic scintillators*. Nucl. Instrum. Methods, 1979. **162**(1-3, Pt. 2):477-505.
77. Lakowicz, J.R., *Principles of fluorescence spectroscopy*. 2nd ed. New York, London, Moscow, Dordrecht. 1999.
78. Broser, I., et al., *The elementary process of light stimulation of luminous substances. III. The stimulation of naphthalene (further experiments with the light meter)*. Z. Naturforsch., 1948. **3a**:6-15.
79. Grau Carles, A., *Métodos de corrección de la extinción, a Metrología de radionucleídos mediante técnicas avanzadas de espectrometría por centelleo líquido*. Madrid. 1993.
80. Ishikawa, H. and M. Takiue, *Liquid Scintillation Measurement for Beta-Ray Emitters Followed by Gamma-Rays*. Nucl. Instrum. Methods, 1973. **112**(3):437-442.

81. Pujol, L. and J.-A. Sanchez-Cabeza, *Role of quenching on alpha/beta separation in liquid scintillation counting for several high capacity cocktails*. *Analyst* (Cambridge, U. K.), 1997. **122**(4):383-385.
82. Pates, J.M., et al., *Implications of beta energy and quench level for alpha/beta liquid scintillation spectrometry calibration*. *Analyst*, 1998. **123**(10):2201-2207.
83. Pates, J.M., et al., *Quenching and its effect on alpha/beta separation liquid scintillation spectrometry*, a *Liquid Scintillation Spectrometry 1994*. 1996. p.75-85.
84. Villa Alfigeme, M. Técnicas experimentales para la medida por centelleo líquido de la actividad de emisores beta en el medioambiente. Tesis doctoral. Universidad de Sevilla. Sevilla. 2004.
85. Perkin Elmer, *Wallac 1220 QUANTULUS. Ultra low level liquid scintillation spectrometer. Instrument manual*. 2002.
86. Pujol Terés, L. Estudi del sistema detector de centelleig líquid Quantulus 1220 per a la mesura de l'activitat de triti, alfa global i beta global en mostres d'aigua. Tesi de llicenciatura. Universitat Autònoma de Barcelona. Cerdanyola del Vallès. 1992.
87. Kaihola, L., T. Oikari, and J. Suontausta, *Ultra-sensitive alpha particle detection in the presence of high beta activity by low-level liquid scintillation spectrometry*, a *Liquid Scintillation Spectrometry 1994*. 1996. p.301-305.
88. Oikari, T., et al., *Simultaneous Counting of Low Alpha-Particle and Beta-Particle Activities with Liquid-Scintillation Spectrometry and Pulse-Shape Analysis*. *Appl. Radiat. Isot.*, 1987. **38**(10):875-878.
89. Zikovsky, L., *Alpha radioactivity in drinking water in Quebec, Canada*. *J. Environ. Radioact.*, 2006. **88**(3):306-309.
90. Palomo, M., et al., *Radioactivity evaluation of Ebro river water and sludge treated in a potable water treatment plant located in the South of Catalonia (Spain)*. *Appl. Radiat. Isot.*, 2010. **68**(3):474-480.
91. Zorer, O.S., H. Ceylan, and M. Dogru, *Gross alpha and beta radioactivity concentration in water, soil and sediment of the Bendimahi River and Van Lake (Turkey)*. *Environ. Monit. Assess.*, 2009. **148**(1-4):39-46.
92. Rodenas, C., et al., *Natural radioactivity of spring water used as spas in Spain*. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 2008. **277**(3):625-630.
93. Jobbagy, V., et al., *Gross alpha and beta activity concentrations in spring waters in Balaton Upland, Hungary*. *Radiat. Meas.*, 2011. **46**(1):159-163.
94. Thorngat.Jh, W.J. McDowell, and Christia.Dj, *Application of Pulse Shape Discrimination to Liquid Scintillation Alpha-Spectroscopy*. *Health Phys.*, 1974. **27**(1):123-126.
95. McKlveen, J.W. and W.R. Johnson, *Simultaneous Alpha and Beta Particle Assay Using Liquid Scintillation-Counting with Pulse-Shape Discrimination*. *Health Phys.*, 1975. **28**(1):5-&.

96. Pates, J.M., et al., *The development of an alpha/beta separation liquid scintillation cocktail for aqueous samples*. J. Radioanal. Nucl. Chem., 1993. **172**(2):341-8.
97. Pates, J.M., et al., *The relation between photomultiplier tube output pulse shapes and alpha/beta separation efficiency*, a *Liquid Scintillation Spectrometry 1992*. 1993. p.225-232.
98. Pates, J.M., et al., *The effect of cocktail fluors on pulse shapes and alpha/beta separation liquid scintillation spectrometry*, a *Liquid Scintillation Spectrometry 1994*. 1996. p.317-326.
99. Sanchez-Cabeza, J.A. and L. Pujol, *A rapid method for the simultaneous determination of gross alpha and beta activities in water samples using a low background liquid scintillation counter*. Health Phys., 1995. **68**(5):674-82.
100. DeVol, T.A., et al., *A comparison of four aqueous-miscible liquid scintillation cocktails with an alpha/beta discriminating Wallac 1415 liquid scintillation counter*. Health Phys., 1996. **70**(1):41-46.
101. Rodríguez Barquero, L. and A. Grau Carles, *The influence of the primary solute on alpha/beta discrimination*. Appl. Radiat. Isot. **49**(9-11):1065-1068.
102. Palomo, M., et al., *Evaluation of different parameters affecting the liquid scintillation spectrometry measurement of gross alpha and beta index in water samples*. Appl. Radiat. Isot., 2011. **69**(9):1274-1281.
103. Villa, M., G. Manjón, and M. Garcia-Leon, *Study of colour quenching effects in the calibration of liquid scintillation counters: the case of Pb-210*. Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section a-Accelerators Spectrometers Detectors and Associated Equipment, 2003. **496**(2-3):413-424.
104. DeVol, T.A., C.D. Theisen, and D.P. DiPrete, *Effect of quench on alpha/beta pulse shape discrimination of liquid scintillation cocktails*. Health Phys., 2007. **92**(5):S105-S111.
105. Rusconi, R., et al., *Assessment of drinking water radioactivity content by liquid scintillation counting: set up of high sensitivity and emergency procedures*. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2004. **379**(2):247-253.
106. Salonen, L., *Alpha spillover depends on alpha energy: a new finding in alpha/beta liquid scintillation spectrometry*. LSC 2005, Adv. Liq. Scintill. Spectrom., [Int. Conf.], 2006:135-148.
107. ISO, International Organization for Standardization. *ISO 11704:2010. Water quality. Measurement of gross alpha and beta activity concentration in non-saline water - Liquid scintillation counting method* Suïssa. ISO. 2010.
108. Salonen, L., *Alpha/Beta liquid scintillation spectrometry in surveying Finnish groundwater samples*. Radiochemistry, 2006. **48**(6):606-612.
109. Forte, M., et al., *The measurement of radioactivity in Italian drinking waters*. Microchem. J., 2007. **85**(1):98-102.
110. Wong, C.T., V.M. Soliman, and S.K. Perera, *Gross alpha/beta analyses in water by liquid scintillation counting*. J. Radioanal. Nucl. Chem., 2005. **264**(2):357-363.

111. Rusconi, R., et al., *The evaluation of uncertainty in low-level LSC measurements of water samples*. Appl. Radiat. Isot., 2006. **64**(10-11):1124-1129.
112. Dávila Rangel, J., et al., *Gross alpha and gross beta radioactivity in drinking water from Zacatecas and Guadalupe cities, Mexico*. J. Radioanal. Nucl. Chem., 2001. **247**(2):425-428.
113. Kleinschmidt, R.I., *Gross alpha and beta activity analysis in water--a routine laboratory method using liquid scintillation analysis*. Appl. Radiat. Isot., 2004. **61**(2-3):333-338.
114. Happel, S., et al., *Gross alpha determination in drinking water using a highly specific resin and LSC*. Appl. Radiat. Isot., 2004. **61**(2-3):339-344.
115. Wisser, S., E. Frenzel, and M. Dittmer, *Innovative procedure for the determination of gross-alpha/gross-beta activities in drinking water*. Appl. Radiat. Isot., 2006. **64**(3):368-372.
116. Ruberu, S.R., Y.-G. Liu, and S.K. Perera, *An Improved Liquid Scintillation Counting Method for the Determination of Gross Alpha Activity in Groundwater Wells*. Health Phys., 2008. **95**(4):397-406.
117. Staffová, P., M. Němec, and J. John, *Determination of gross alpha and beta activities in water samples by liquid scintillation counting*. Czech. J. Phys., 2006. **56**(1):D299-D305.
118. Prichard, F.E. and V. Barwick, *Quality assurance in analytical chemistry, a Analytical Techniques in the Sciences*ed. Padstow. John Wiley & Sons, Ltd. 2007.
119. Froman, B., *El manual de la calidad. Referencia básica en un Sistema de Gestión de la Calidad*. 1a ed. Madrid. AENOR. 1995.
120. Compañó, R. and Á. Ríos, *Garantía de la calidad en los laboratorios analíticos, a Biblioteca de químicas*. 1a ed. Madrid. Síntesis. 2002.
121. OECD, Organisation for Economic Co-operation and Development. *Principios de Buenas Prácticas de laboratorio. Documento 1*. 1997.
122. OECD, Organisation for Economic Co-operation and Development. *La aplicación de los principios de Buenas Prácticas de Laboratorio a estudios de campo. Documento 6*. 1999.
123. OECD, Organisation for Economic Co-operation and Development. *La aplicación de los principios de Buenas Prácticas de Laboratorio a la organización y gestión de estudios multicéntricos. Documento 13*. 2002.
124. AENOR, Asociación Española de Normalización y Certificación. *UNE-EN ISO 15189:2007. Laboratorios clínicos. Requisitos particulares para la calidad y la competencia*. Madrid. AENOR. 2007.
125. AENOR, Asociación Española de Normalización y Certificación. *UNE-EN ISO/IEC 17025:2005. Evaluación de la conformidad. Requisitos generales para la competencia de los laboratorios de ensayo y de calibración*. Madrid. AENOR. 2005.
126. AENOR. *UNE-EN ISO 9001:2008. Sistemas de gestión de la calidad. Requisitos*. Madrid. AENOR. 2008.

127. AENOR. *UNE-EN ISO 9000:2005. Sistemas de gestión de la calidad. Fundamentos y vocabulario*. Madrid. AENOR. 2005.
128. AENOR. *UNE-EN ISO 9004:2009. Gestión para el éxito sostenido de una organización. Enfoque de gestión de la calidad*. Madrid. AENOR. 2009.
129. AENOR, Asociación Española de Normalización y Certificación. *UNE 66501:1991 (EN 45001:1989). Criterios generales para el funcionamiento de los laboratorios de ensayo (Anulada)*. Madrid. AENOR. 1991.
130. ISO, International Organization for Standardization. *Guía ISO / IEC 25:1990 Requisitos generales para la competencia de los laboratorios de calibración y ensayo* Geneva. ISO. 1990.
131. Kohl, H., *The new ISO 17025 – basic idea*. *Accred. Qual. Assur.*, 1998. **3**(10):422-425.
132. ENAC, Entidad Nacional de Acreditación, *Criterios generales para la acreditación de laboratorios de ensayos y calibración según norma UNE-EN ISO/IEC 17025*. Madrid. 2009.
133. Engelhard, T. and O. Dreazen, *Current best practice for traceability in testing laboratories, when certified reference materials are unavailable*. *Accred. Qual. Assur.*, 2004. **9**(7):397-398.
134. Puignou, L. and M. Llauradó, *An experimental introduction to interlaboratory exercises in analytical chemistry*. *Journal of Chemical Education*, 2005. **82**(7):1079-1081.
135. Rauret, G. and R. Compano, *Quality management in undergraduate laboratories. A systematic approach to its implementation*. *Microchimica Acta*, 2003. **142**(3):177-185.
136. Rauret, G., R. Compano, and E. Rubio, *Implementation of a quality system in teaching laboratories*. *Química Analítica*, 2000. **19**(2):103-109.
137. Sahuquillo, A., et al., *Inter-comparison exercises as a tool for teaching quality assessment: an experience in Spanish universities*. *Accred. Qual. Assur.*, 2004. **9**(4-5):259-265.
138. Rodima, A., et al., *ISO 17025 quality system in a university environment*. *Accred. Qual. Assur.*, 2005. **10**(7):369-372.
139. De Nadai Fernandes, E., et al., *Quality system implementation in a Brazilian university laboratory*. *Accred. Qual. Assur.*, 2006. **10**(11):594-598.
140. Vajda, N., et al., *On the way to formal accreditation*. *Accred. Qual. Assur.*, 2006. **10**(11):599-602.
141. Grochau, I.H., et al., *Implementation of a quality management system in university test laboratories: a brief review and new proposals*. *Accred. Qual. Assur.*, 2010. **15**(12):681-689.
142. Akcay, S., et al., *Determination of gross α and β activities in Ankara airborne particulate samples in 2003-2004*. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 2007. **273**(3):603-608.

143. Yang, D., *Calibration and quench correction for alpha liquid scintillation analysis*, a *Liquid Scintillation Spectrometry 1994*. 1996. p.339-344.
144. Herranz, M., et al., *Procedimiento para el muestreo, recepción y conservación de muestras de agua para la determinación de la radiactividad ambiental*, Madrid. CSN, 2009.
145. Figgins, P.E., *The radiochemistry of polonium*, a *Nuclear Science Series*. 1st ed. Washington. Subcommittee on Radiochemistry, National Academy of Sciences-National Research Council. 1961.
146. Herranz Soler, M., et al., *Procedimiento para el muestreo, recepción y conservación de muestras de agua para la determinación de radiactividad ambiental*, Madrid. CSN, 2009.
147. ISO, International Organization for Standardization. *ISO 18589:2009. Measurement of radioactivity in the environment. Soil*. Suïssa. ISO. 2009.
148. *Informe del Consejo de Seguridad Nuclear al Congreso de los Diputados y al Senado. Año 2010*, Madrid. 2011.
149. Luque Heredia, S., et al., *Programas de vigilancia radiológica ambiental. Resultados 2008*, Madrid. 2009.
150. *Evaluación de la intercomparación analítica de radionucleidos en muestras ambientales. Campaña 2000*, Madrid. 2001.
151. Torres, J.M., M. Llauradó, and G. Rauret, *Microwave-assisted digestion of soils for the determination of ⁹⁰Sr*. *Anal. Chim. Acta*, 1997. **355**(2-3):283-291.
152. Torres, J.M., M. Llauradó, and G. Rauret, *Microwave-assisted pre-treatment of environmental samples for the determination of ⁹⁰Sr*. *Anal. Chim. Acta*, 1999. **379**(1-2):135-142.
153. Sastre, J., et al., *Determination of Cd, Cu, Pb and Zn in environmental samples: microwave-assisted total digestion versus aqua regia and nitric acid extraction*. *Anal. Chim. Acta*, 2002. **462**(1):59-72.
154. Kahn, B., *Total dissolution of environmental and biological samples by closed-vessel microwave digestion for radiometric analysis*. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 2001. **250**(1):85-91.
155. USEPA, United States Environmental Protection Agency. *Method 3052. Microwave assisted acid digestion of siliceous and organically based matrices*. United States. USEPA. 1996.
156. Taylor, B.N. and C.E. Kuyatt, *Guidelines for Evaluating and Expressing the Uncertainty of NIST Measurement Results*, Washington. NIST, 1994.
157. Williams, A., S.L.R. Ellison, and M. Rosslein, eds. *Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement*. 2nd ed. EURACHEM/CITAC Guide. 2000.
158. Romero, M.L., et al., *Procedimiento para la evaluación de incertidumbres en la determinación de la radiactividad ambiental*, Madrid. CSN, 2003.
159. Heydorn, K., *Evaluation of the uncertainty of environmental measurements of radioactivity*. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 2004. **262**(1):249-253.

160. ISO, International Organization for Standardization. *ISO/IEC Guide 98-3:2008. Uncertainty of measurement -- Part 3: Guide to the expression of uncertainty in measurement (GUM:1995)*. Suïssa. ISO. 2008.
161. ISO, International Organization for Standardization. *ISO 13528:2005. Statistical methods for use in proficiency testing by interlaboratory comparisons*. Suïssa. ISO. 2005.
162. IAEA, International Atomic Energy Agency, *Worldwide Open Proficiency Test: Determination of Naturally Occurring Radionuclides in Phosphogypsum and Water*, Vienna. 2010.
163. *Handbook for the Department of Energy's Mixed Analyte Performance Evaluation Program (MAPEP)*, Idaho Falls. 2004.