



TÍTULO

CALIDAD RADIOLÓGICA Y QUÍMICA DE AGUAS MINERALES NATURALES ENVASADAS

AUTORA

Diana Maritza Orozco Bañol

Esta edición electrónica ha sido realizada en 2017

Directores	Dr. Juan Pedro Bolívar Raya ; Dr. Fernando Mosqueda Peña
Instituciones	Universidad Internacional de Andalucía ; Universidad de Huelva
Curso	<i>Máster Oficial en Tecnología Ambiental (2015/2016)</i>
ISBN	978-84-7993-596-2
©	Diana Maritza Orozco Bañol
©	De esta edición: Universidad Internacional de Andalucía
Fecha documento	2016



Reconocimiento-No comercial-Sin obras derivadas

Usted es libre de:

- Copiar, distribuir y comunicar públicamente la obra.

Bajo las condiciones siguientes:

- **Reconocimiento.** Debe reconocer los créditos de la obra de la manera especificada por el autor o el licenciadore (pero no de una manera que sugiera que tiene su apoyo o apoyan el uso que hace de su obra).
- **No comercial.** No puede utilizar esta obra para fines comerciales.
- **Sin obras derivadas.** No se puede alterar, transformar o generar una obra derivada a partir de esta obra.
- *Al reutilizar o distribuir la obra, tiene que dejar bien claro los términos de la licencia de esta obra.*
- *Alguna de estas condiciones puede no aplicarse si se obtiene el permiso del titular de los derechos de autor.*
- *Nada en esta licencia menoscaba o restringe los derechos morales del autor.*



CALIDAD RADIOLÓGICA Y QUÍMICA DE AGUAS MINERALES NATURALES ENVASADAS

AUTOR: DIANA MARITZA OROZCO BAÑOL

**DIRECTORES:
DR. JUAN PEDRO BOLÍVAR RAYA
DR. FERNANDO MOSQUEDA PEÑA**

EN HUELVA, A 11 DE DICIEMBRE 2016

ÍNDICE

1. INTRODUCCIÓN	1
1.1 Conceptos generales de radiactividad	1
1.2 Radiactividad en agua de consumo	4
1.3 Marco normativo sobre disposiciones de radiactividad	5
1.4 Objetivos	10
2. MATERIALES Y MÉTODOS	11
2.1 Muestreo.....	11
2.2 Detector proporcional de flujo de gas de bajo fondo	13
2.2.1 ¿Qué es una técnica radiométrica?	13
2.2.2. Detectores de ionización gaseosa	15
2.2.3 Curva característica de respuesta.....	15
2.2.4 Descripción del contador proporcional empleado	17
2.2.5 Medida en modo simultáneo.....	19
2.2.6 Determinación del voltaje óptimo	20
2.2.7 Evaluación de fondo	20
2.2.8 Eficiencia de detección para fuentes alfa y beta.....	20
2.3 Procedimiento radioquímico	21
2.4 Cálculo del índice alfa total e incertidumbre asociada.....	24
2.5 Cálculo del índice beta total e incertidumbre asociada	24
2.6 Medidas de especies químicas en laboratorios externos	25
2.6.1 Medida de aniones mayoritarios por cromatografía iónica	25
2.6.2 Medida de elementos traza por ICP-MS (espectrometría de masas con plasma acoplado inductivamente).....	27
2.7 Validación y control de calidad.....	28
3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	30
3.1 Puesta a punto y calibración del detector proporcional de flujo de gas	30
3.1.1 Voltaje óptimo de trabajo	30
3.1.2. Fondo	31
3.1.2 Spillover.....	33
3.1.4 Estudio secado de la muestra.....	35
3.1.5 Calibración en eficiencia	38
3.1.6 Validación del procedimiento radioquímico	44
3.2 Calidad radiológica de las aguas	44

3.2.1 Índice de actividad alfa total (“Gross alpha”)	44
3.2.2 Índice de actividad beta total y beta resto (“Gross Beta”).....	47
3.2.4 Parámetros físico-químicos	50
3.2.5 Tratamiento y análisis estadístico de los datos	53
4. CONCLUSIONES	60
5. REFERENCIAS.....	62
6. ANEXOS	67

Resumen

En el mundo se ha incrementado vertiginosamente el consumo de agua envasada en las últimas décadas, hecho que podría tener unas consecuencias en la salud de las personas que consumen cantidades significativas de agua subterránea. Por ello, el objetivo principal de esta investigación ha sido evaluar la calidad radiológica y química de un conjunto significativo de marcas españolas de aguas minerales envasadas con diferente origen geológico.

Para conseguir el objetivo anterior, en primer lugar se llevó a cabo la puesta a punto y calibración del detector proporcional de flujo de gas de bajo fondo que posee el grupo de investigación Física de Radiaciones y Medio Ambiente (FRYMA), de la Universidad de Huelva. Asimismo, también se ha puesto a punto e implementó, en las condiciones de los laboratorios de FRYMA, un método radioquímico para el tratamiento de muestras de aguas que permita la preparación de la fuente delgada para su posterior recuento en el detector proporcional, con objeto de realizar la determinación de los índices de concentración de actividad alfa total, beta total, y beta resto de una muestra de agua.

Por otro lado, los índices de actividad obtenidos se han evaluado a la luz del Real Decreto 314/2016, por el que se modifican el Real Decreto 140/2003, que establece los criterios sanitarios de la calidad del agua de consumo humano, el Real Decreto 1798/2010, por el que se regula la explotación y comercialización de aguas minerales naturales y aguas de manantial envasadas para consumo humano, y el Real Decreto 1799/2010, por el que se regula el proceso de elaboración y comercialización de aguas preparadas envasadas para el consumo humano. La valoración de este estudio indica que únicamente las aguas minerales Font Vella, Mondariz y Chumacero superan el valor paramétrico de 0.1 Bq/L en el índice de actividad alfa total, mientras en relación al del índice de actividad beta total, sólo el agua municipal de Palos de la Frontera sobrepasa el valor paramétrico de 1.0 Bq/L. Estos resultados indican que en los lugares de las muestras para las que se supera el valor paramétrico, debería realizarse una investigación que permitiera obtener los valores medios anuales de las concentraciones de radionucleidos naturales, con objeto de evaluar con precisión adecuada la dosis indicativa total recibida por el grupo crítico de población que consume dichas aguas.

Por último, la calidad química de las aguas se evaluó en relación a aniones, cationes y elementos traza, y las técnicas utilizadas para ello fueron la cromatografía iónica, la espectrometría de masas (MS) con fuente de iones acoplada inductivamente (ICP), y la espectrometría de emisión óptica (OES), las cuales fueron desarrolladas por laboratorios externos a FRYMA. Los valores de las concentraciones de las especies químicas medidas con las técnicas anteriores fueron evaluados según el R.D. 1798/2010, por el que se regula la explotación y comercialización de aguas minerales naturales y aguas de manantial envasadas para consumo humano, y el R.D. 140/2003, por el que se establecen los criterios sanitarios de la calidad del agua de consumo humano. La principal conclusión de la caracterización química de las aguas estudiadas ha sido que pueden considerarse potables desde un punto de

vista fisicoquímico. No obstante, es importante resaltar que para algunas marcas se han encontrado grandes discrepancias entre los resultados experimentales obtenidos en este estudio y los valores registrados en el envase.

Por último, y con objeto de analizar las posibles correlaciones entre las variables físicas, químicas y radiológicas de las aguas analizadas, se realizó un tratamiento estadístico de los datos mediante Análisis de Componentes Principales (ACP). Los principales resultados fueron que los factores F1 (36.4%), F2 (17.5%) y F3 (11.6%) explican el 65.5% de la varianza de las variables. F1 está muy relacionado con la solubilidad (CE y pH) de la muestras, por lo que la concentración de iones sulfato y de los elementos alcalinotérreos (Mg, Ca, Sr, etc.) presentan elevadas proyecciones sobre el eje de coordenadas F1. Por otro lado, el factor F2 regula la concentración de elementos alcalinos (Na, K, etc.), y por tanto también el índice de concentración beta resto. Y, finalmente, indicar que las variables con mayor peso tienen en F3 son los índices de actividad alfa, beta y beta resto, y sorprendentemente los iones fluoruro y el Cs.

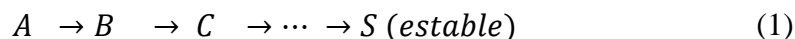
1. INTRODUCCIÓN

1.1 Conceptos generales de radiactividad

La radiactividad es el fenómeno generado en un proceso nuclear espontáneo, mediante el cual un determinado núcleo (A,Z) inestable se transforma en otro más estable hasta alcanzar la estabilidad, a través de la emisión de partículas muy energéticas tales como las partículas alfa, beta o fotones gamma, principalmente, y que se mueven con energías cinéticas del orden del MeV (1-10 MeV), lo cual representa sobre un millón de veces la energía de ligadura de los electrones atómicos orbitales.

La magnitud que mide el ritmo, o rapidez, de transformación espontánea se denomina *actividad* (A), y se mide en desintegraciones por segundo, bequerelio (1 Bq = 1 des/s = 1 dps). La actividad de un determinado radionucleido (A_ZX) en una muestra, viene definida por el número de núcleos presentes (N) y su probabilidad de desintegrarse en la unidad de tiempo, constante característica de cada isótopo, llamada constante de desintegración (λ , medida en s^{-1}). La cantidad $T_{1/2} = \ln 2 / \lambda$, se denomina semivida, y representa el tiempo que tarda en desintegrarse la mitad de los átomos presentes inicialmente.

Si el núcleo hijo que genera un determinado radionucleido es, a su vez, radiactivo, se genera una cadena radiactiva, que siempre finaliza en un núcleo estable, o sea una especie nuclear que no se desintegra. De forma esquemática puede representarse según:



Para calcular la actividad de la muestra (Bq), si conocemos el número de núcleos (N) presente en ella, se aplica la ecuación fundamental siguiente:

$$A = \lambda \cdot N = \frac{\ln 2}{T_{1/2}} N \quad (2)$$

Por tanto, cuanto mayor sea la constante de desintegración, más rápidamente se desintegrará el radioisótopo y menor será su periodo de semidesintegración (tiempo para el cual el número de núcleos iniciales se reduce a la mitad).

Ahora bien, al existir una gran cantidad de átomos radiactivos, se puede demostrar que la cantidad de núcleos iniciales disminuye con el tiempo de tal forma que, el número de núcleos (N) que quedan sin desintegrarse en un tiempo dado es directamente proporcional al número de átomos presentes en la muestra y varía exponencialmente con el tiempo (t), según la siguiente ecuación:

$$N = N_0 e^{-\lambda t} \quad (3)$$

En donde, N_0 es el número de núcleos iniciales en $t = 0$, y N es el número de núcleos sin desintegrar en el instante de tiempo t .

En la figura adjunta se muestra la variación temporal de la población de núcleos (N) de una determinada especie nuclear en función del tiempo, t .

Como se ha indicado hay tres tipos principales de emisiones radiactivas; partículas alfa, son idénticas a núcleos de helio, es decir, están constituidas por dos protones y dos neutrones fuertemente ligado sin electrones orbitales (He^{2+}). Cuando un núcleo emite una partícula alfa, su número atómico Z disminuye en dos unidades y su número másico A disminuye en cuatro unidades (ecuación 4).

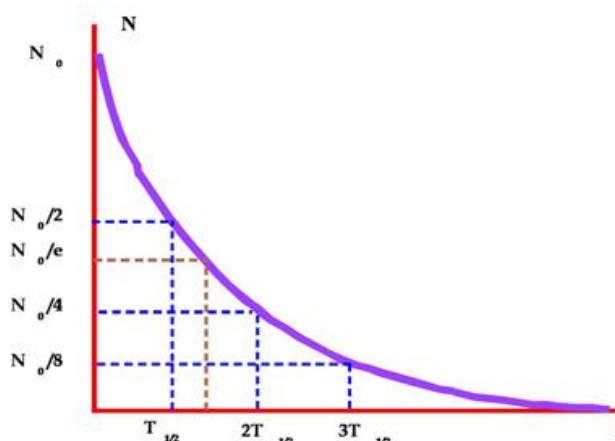
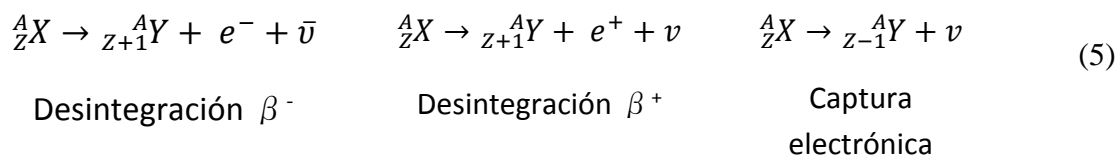


Figura 1. Variación del número de núcleos N de una de especie nuclear en función del tiempo.

La radiactividad beta agrupa tres procesos: desintegración β^- o emisión de un electrón, desintegración β^+ o emisión de un positrón y la captura electrónica (CE). El núcleo residual tiene el mismo número másico que el originario, pero su número atómico es una unidad mayor o menor, según sea o β^- ó β^+ /CE, respectivamente (ecuación 5). Por último, la radiación gamma es la emisión de un fotón y no conlleva la transmutación del elemento, sino un reajuste de los protones o neutrones del núcleo, para pasar a un estado de menor energía y, por tanto, más estable (ecuación 6). Esta emisión suele acompañar a los procesos alfa y beta [Rogla, 2004].



A^* : Núcleo en estado excitado

La radiactividad también tiene la propiedad de ser radiación ionizante o sea, tiene la propiedad de penetrar en la materia y producir ionización (arrancar electrones) a los átomos constituyentes de la misma.

La radiación ionizante de origen natural está extendida en todo el ambiente. La tierra siempre ha estado bombardeada por partículas de alta energía originarios del espacio exterior, que generan cascadas de partículas secundarias en la atmósfera baja; asimismo la tierra misma es radiactiva. Para la mayoría de los individuos la exposición a la radiación natural de fondo es la más significativa [UNSCEAR, 2008], lo cual se puede observar en la figura 2. Sin embargo, lo que sorprende es que más del 25% de la dosis efectiva recibida por la población proceda de prácticas médicas, lo que supone que un grupo de la población no despreciable está recibiendo dosis efectivas muy elevadas, lo cual de forma colateral está generando un potencial problema radiológico.

DOSIS EQUIVALENTE EFECTIVA, POR PERSONA Y AÑO, RECIBIDA POR LA POBLACIÓN

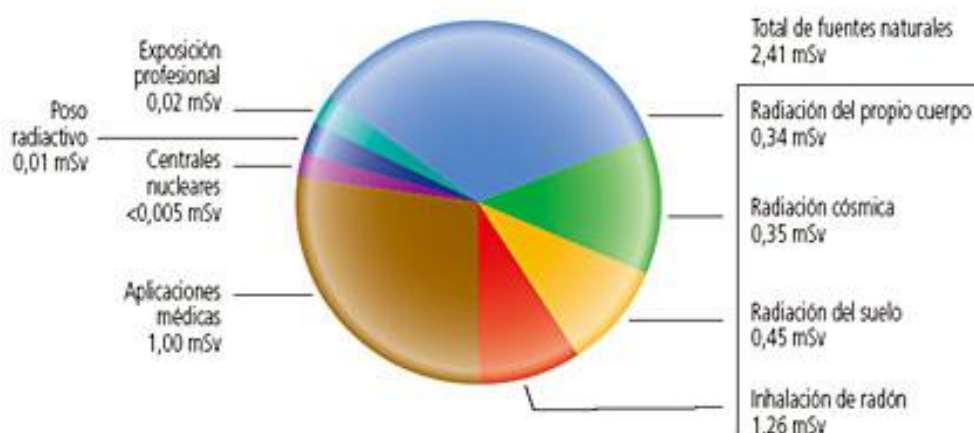


Figura 2. Dosis efectiva promedio recibida por la población a nivel mundial.

La radiación natural puede tener un origen extraterrestre (radiación cósmica y nucleídos cosmogénicos) ó terrestre (nucleídos primordiales).

- **Radiación cósmica:**

Los rayos cósmicos son de alta energía, partículas de origen extraterrestre que chocan con la tierra en todas las direcciones; pueden ser núcleos atómicos, electrones, positrones y otras especies subatómicas. Se producen por erupciones solares y estelares, explosiones de supernovas y núcleos galácticos [Dunai, 2010].

- **Nucleídos cosmogénicos:**

Es el resultado de las interacciones entre los gases de la atmósfera y los rayos cósmicos [Hunter, 2012].

- **Radionucleidos primordiales:**

Los radionucleidos primordiales se definen como los radioisótopos presentes desde la formación de la tierra hace $4.6 \cdot 10^9$ años, juegan un papel decisivo para la comprensión de las condiciones geológicas de nuestro planeta. La radiación natural terrestre que existe sobre la superficie, se debe a los radionucleidos primordiales y a sus radioelementos pertenecientes a las series radiactivas naturales. Existen 4 series naturales de desintegración radiactiva en la tierra: ^{238}U , ^{232}Th , ^{235}U , ^{297}Np . Se caracterizan por presentar periodos de semidesintegración lo

suficientemente grandes como para sobrepasar el tiempo transcurrido desde su creación. El ^{297}Np es un radioisótopo que debería haberse extinguido, pero con los accidentes nucleares de Chernobil y Fukushima estos núcleos se han liberado nuevamente. [Otero, 2014].

Tabla 1. Series radiactivas con sus respectivos periodos de semidesintegración (Díaz S., 2014).

SERIES RADIATIVAS				
Nº Másico	Cadena	Padre	Vida Media (años)	Isótopo Final
4n	Torio	^{232}Th	$1.41.10^{10}$	^{208}Pb
4n+1	Neptunio	^{237}Np	$2.14.10^6$	^{209}Pb
4n+2	Uranio-Radio	^{238}U	$4.51.10^9$	^{206}Pb
4n+3	Uranio-Actinio	^{235}U	$7.18.10^8$	^{208}Pb

1.2 Radiactividad en agua de consumo

El material radiactivo introducido en los acuíferos puede tener diferentes orígenes: la interacción de los rayos cósmicos con el curso del agua (lluvia, escorrentías); los radionucleidos presentes en las rocas y suelo (geología), tales como ^{238}U , ^{234}U , ^{226}Ra y el ^{222}Rn (especies más relevantes en el agua) [Dueñas *et al*, 1997]. Estos radionucleidos naturales son liberados de las rocas y los minerales que forman el acuífero, a través de procesos de erosión y disolución de las rocas en el agua. Sin embargo, la absorción de radionucleidos de la roca y la siguiente estabilidad como solutos se rige por mecanismos físico-químicos complejos; las condiciones del medio (oxidante o reductora) interviene en la solubilidad, transporte o precipitación (enriquecimiento secundario) de los isótopos [Nuccetelli *et al*, 2012].

El ^{238}U y su descendiente ^{234}U son isótopos abundantes tanto en la corteza terrestre como en el agua. El ^{222}Rn está presente en aguas subterráneas de forma elevada, pero se pierde al estar en contacto con la superficie. El ^{232}Th es un isótopo abundante en la corteza terrestre, pero debido a su escasa solubilidad, su presencia en el agua es escasa. El ^{228}Ra contaminante crítico, debido a su radiotoxicidad. El ^{40}K es un emisor beta-gamma de origen primordial y va a lo largo del potasio estable en una relación fija (31,3Bq/gr de potasio estable) [Nuccetelli *et al*, 2012].

La ingestión de agua es uno de los medios de incorporación de sustancias radiactivas al organismo. Los radionucleidos son ingeridos y absorbidos en la sangre, de tal manera que se acumulan en tejidos específicos. Por ejemplo, los emisores alfa son los radionucleidos más peligrosos, tal es el caso del Uranio, al ser tan abundante en la superficie de la tierra y soluble en agua, la probabilidad de ingestión es mayor. Se dice que el 66 % del uranio se elimina rápidamente a través de la orina, mientras que el resto se distribuye y se almacena en el riñón, hueso y tejido blando. Otros elementos peligrosos en caso de ingestión son el radio, debido a su similitud con el comportamiento del calcio en nuestro organismo, y el radón el cual se deposita en las paredes del estómago [Sánchez *et al*, 1999] [Cano *et al*, 2011]. Las contribuciones de dosis de radionucleidos debido a la ingesta de agua están en el orden: $^{210}\text{Po} > ^{228}\text{Ra} > ^{210}\text{Pb} > ^{226}\text{Ra} > ^{234}\text{U} > ^{224}\text{Ra} > ^{235}\text{U}$. [Hunter, 2012].

1.3 Marco normativo sobre disposiciones de radiactividad

Las disposiciones sobre radiactividad constituyen normas básicas para la protección sanitaria de la población contra los peligros que resulten de las radiaciones ionizantes, definidas en el artículo 30 del Tratado constitutivo de la Comunidad Europea de la Energía Atómica. No obstante a nivel europeo quien garantiza la uniformidad y coherencia en la legislación de protección radiológica es la Directiva 2013/51/Euratom del Consejo, de 22 de octubre de 2013, por la que se establecen requisitos para la protección sanitaria de la población con respecto a las sustancias radiactivas en las aguas destinadas al consumo humano.

Tal hecho involucra a España en la implementación de leyes con la finalidad de vigilar y proteger la población contra los peligros derivados de las radiaciones ionizantes, naturales o no, para las aguas de consumo humano. De igual forma, y según nuestro tema de estudio, nos incumbe el Real Decreto 1798/2010, de 30 de diciembre, por el que se regula la explotación y comercialización de aguas minerales naturales y aguas de manantial envasadas para consumo humano (BOE-A-2011-971), como también el Real Decreto 140/2003, de 7 de febrero, por el que se establecen los criterios sanitarios de la calidad del agua de consumo humano (BOE-A-2003-3596). Asimismo, durante la realización de este trabajo fin de máster se ha publicado el Real Decreto 314/2016, el cual modifica algunos parámetros fisicoquímicos y radiológicos de las normas anteriormente mencionadas.

Según el RD 314/2016 para el control de las dosis indicativa (DI) en el agua mineral envasada, se debe tener en cuenta la medida del índice de concentración de actividad alfa total y el índice de concentración de la actividad beta total, en combinación con el control de la actividad del tritio, de acuerdo con la siguiente metodología.

Tabla 2. Valores paramétricos del RD 314/2016 sobre la actividad alfa total y beta total, en agua mineral envasada.

Determinación	Parámetros (Actividad Bq/L)			Consideración
	Alfa Total	Beta total o beta resto (Excluido ^{40}K)	Tritio	Dosis indicativa (DI) mSv/año
No debe realizarse investigaciones radiológicas adicionales.	< 0.1	< 1.0	<100	< 0.1
Debe realizarse un análisis de radionucleidos específicos (primero naturales y después artificiales si fuese el caso).	> 0.1	> 1.0	< 100	No
Debe realizarse análisis de radionucleidos específicos (Artificiales).	< 0.1	< 1.0	> 100	No
Debe realizarse análisis de radionucleidos específicos (Naturales+ Artificiales).	> 0.1	> 1.0	> 100	No

Al no existir una consideración en cuanto a la dosis indicativa, se deberá realizar un análisis de radionucleidos específicos (naturales, artificiales) (ver tabla 3). Seguido se determinará DI

a partir de las concentraciones de los radionucleidos valorados y los coeficientes de las dosis (coeficientes proporcionados en el Real Decreto 783/2001, de 6 de julio).

Tabla 3. Concentraciones derivadas para la radiactividad en el agua destinada al consumo humano, calculados para una dosis de 0,1 mSv.

Origen	Nucleido	Concentración derivada (Bq/L)
Natural	^{238}U	3.0
	^{234}U	2.8
	^{226}Ra	0.5
	^{228}Ra	0.2
	^{210}Pb	0.2
	^{210}Po	0.1
Artificial	^{14}C	240
	^{90}Sr	4.9
	$^{239}\text{Pu} / ^{240}\text{Pu}$	0.6
	^{241}Am	0.7
	^{60}Co	40
	^{134}Cs	7.2
	^{137}Cs	11
	^{131}I	6.2

Si se satisface la fórmula que se indica a continuación, podrá considerarse que la DI es inferior al valor paramétrico de 0.1mSv y no requiere realizar investigaciones radiológicas adicionales:

$$\sum_{i=1}^n \frac{Ci(obs)}{Ci(der)} \leq 1 \quad (7)$$

En donde:

- $Ci(obs)$ = concentración observada del radionucleido i
- $Ci(der)$ = concentración derivada del radionucleido i
- n=número de radionucleidos detectados.

En caso contrario, se considerará que el valor de la DI es superior a 0.1mSv, por lo que el explotador de la empresa alimentaria deberá interrumpir inmediatamente la actividad de envasado, notificarlo a la autoridad sanitaria competente quien, con el asesoramiento del consejo de Seguridad Nuclear, evaluará si dicho incumplimiento supone un riesgo para la salud humana y valorará la necesidad de que el explotador de la empresa alimentaria aplique medidas correctoras para que la DI sea inferior a 0.1mSv.

En lo concerniente al agua de abastecimiento, el RD 314/2016 estipula que para el control en el cumplimiento de la DI se utilizará el índice de concentración de actividad alfa total, y el índice de concentración de actividad beta total, de acuerdo con la siguiente metodología.

Tabla 4. Valores paramétricos del RD 314/2016 sobre la actividad alfa total y beta total, para el agua de consumo.

Determinación	Parámetros (Actividad Bq/L)			Consideración
	Alfa Total	Beta total o beta resto (Excluido ⁴⁰ K)	Tritio	Dosis indicativa (DI) mSv/año
No debe realizarse investigaciones radiológicas adicionales	≤ 0.1	≤ 1.0	< 100	≤ 0.1
Debe realizarse un análisis de radionucleidos específicos (primero naturales y después artificiales si fuese el caso)	> 0.1	> 1.0	≤ 100	No
Debe realizarse análisis de radionucleidos específicos (Artificiales)	≤ 0.1	≤ 1.0	> 100	No
Debe realizarse análisis de radionucleidos específicos (Naturales+ Artificiales)	> 0.1	> 1.0	> 100	No

Cuando no exista una consideración en la dosis indicativa, se deberá realizar un análisis de radionucleidos naturales y artificiales (ver tabla 3). Seguido se hallará DI a partir de las concentraciones de los radionucleidos valorados y los coeficientes de las dosis (coeficientes proporcionados en el Real Decreto 783/2001, de 6 de julio).

Si se satisface la fórmula 7, podrá considerarse que la DI es inferior al valor paramétrico de 0.1mSv y no requiere realizar investigación radiológica adicional. Pero en caso tal, que supere dicho valor, el gestor o titular de la actividad deberá investigar inmediatamente el motivo del mismo y notificar antes de 24 horas a la autoridad sanitaria, quien a su vez valorará los siguientes parámetros:

- a) La importancia y la repercusión de la superación del valor paramétrico sobre la salud de la población afectada.
- b) La realización de una evaluación del riesgo.
- c) La emisión de recomendaciones a la población afectada.
- d) La posibilidad de prohibir el suministro o el consumo de agua, de restringir el uso o de requerir al gestor la adopción de las medidas correctoras oportunas, con el fin de reducir o eliminar el riesgo potencial para la salud de la población.

Asimismo la autoridad sanitaria trasladará el resultado de dicha valoración al Ministerio de Sanidad, Servicios Sociales e Igualdad, así como a todos los gestores implicados.

1.4 Marco normativo sobre calidad fisicoquímica de agua mineral envasada

En lo que atañe al control de la calidad fisicoquímica de las aguas minerales naturales, el Real Decreto 1798/2010 presenta en el anexo IV (la parte B y C), los valores paramétricos que se deben tener en cuenta para la calidad del agua mineral envasada (ver tabla 5 y 6).

Tabla 5. Anexo IV (parte B) del RD 1798/2010, parámetros fisicoquímicos para el agua mineral natural.

Parámetro	Valor paramétrico	Unidad
Antimonio	5.0	µg/L
Arsénico total	10	µg/L
Bario	1.0	mg/L
Benceno	1.0	µg/L
Benzo(a) pireno	0.010	µg/L
Cadmio	3.0	µg/L
Cromo	50	µg/L
Cobre	1.0	mg/L
Cianuro	70	µg/L
Fluoruro	5.0	mg/L
Plomo	10	µg/L
Manganeso	0.5	mg/L
Mercurio	1.0	µg/L
Níquel	20	µg/L
Nitrato	50	mg/L
Nitrito	0.1	mg/L
Selenio	10	µg/L
Plaguicidas	0.10	µg/L
Total plaguicidas	0.50	µg/L
Hidrocarburos Policíclicos aromáticos	0.10	µg/L

Tabla 6. Anexo IV (parte C) del RD 1798/2010, parámetros indicadores para el agua mineral natural.

Parámetro	Valor paramétrico	Unidad
Aluminio	200	µg/L
Amonio	0.50	mg/L
Cloruro	250	mg/L
Conductividad	2500	µS/cm – 1 a 20°C
Concentración en iones hidrógeno	≥4.5 y ≤9.5	Unidades de pH
Hierro	200	µg/L
Manganeso	0.05	mg/L
Sulfato	250	mg/L
Sodio	200	mg/L

Si el agua mineral no cumpliera con los valores paramétricos establecidos en el anexo IV de la presente disposición, la persona física o jurídica que explote el manantial o la industria deberá interrumpir de inmediato la actividad de envasado hasta que se haya eliminado la causa de contaminación y el agua resulte conforme a lo presentado en el anexo. De tal forma que se llevará a cabo controles analíticos en unos períodos determinados.

En cuanto al control de la calidad fisicoquímica del agua de consumo humano (agua municipal), el anexo I del Real Decreto 140/2003 establece los parámetros fisicoquímicos a evaluar y que pudiesen suponer un riesgo para la salud de los consumidores (ver tabla 7 y 8).

Tabla 7. Anexo I (parte B1) del RD 140/2003. Parámetros fisicoquímicos del agua de consumo humano.

Parámetro	Valor paramétrico	Unidades
Antimonio	5.0	µg/L
Arsénico	10	µg/L
Benceno	1.0	µg/L
Benzo(a)pireno	0.010	µg/L

Parámetro	Valor paramétrico	Unidades
Boro	1.0	mg/L
Bromato	10	µg/L
Cadmio	5.0	µg/L
Cianuro	50	µg/L
Cobre	2.0	mg/L
Cromo	50	µg/L
1,2-Dicloroetano	3.0	µg/L
Fluoruro	1.5	mg/L
Mercurio	1.0	µg/L
Níquel	20	µg/L
Nitrato	50	µg/L
Plomo	10	µg/L
Selenio	10	µg/L

Tabla 8. Anexo I (parte C) del RD 140/2003, parámetros indicadores del agua de consumo humano.

Parámetro	Valores paramétricos	Unidades
Aluminio	200	µg/L
Amonio	0.50	µg/L
Cloruro	250	mg/L
Conductividad	2500	µS/cm – 1 a 20°C
Hierro	200	µg/L
Manganeso	50	µg/L
Sodio	200	mg/L
Sulfato	250	mg/L

Cualquier incumplimiento detectado en el abastecimiento o en la calidad del agua de consumo humano, deberá ser notificado antes de 24 horas a la autoridad sanitaria, éste valorará la apertura o no de una “situación de alerta”, la cual puede conllevar a prohibir el suministro o consumo de agua, aplicar técnicas de tratamientos apropiados para modificar la naturaleza o las propiedades del agua antes de su suministro, con el fin de reducir o eliminar el riesgo de incumplimiento y la presentación de riesgos potenciales para la salud de la población. De igual forma el gestor o el municipio deberán llevar a cabo medidas correctoras, comunicar a la población y realizar controles.

En el caso de incumplimiento de los parámetros del anexo I, parte C, la autoridad sanitaria valorará la calificación del agua como “apta o no apta para el consumo humano” en función del riesgo para la salud.

1.4 Objetivos

Objetivo general

El objetivo central de este trabajo de fin de máster ha sido evaluar la calidad radiológica y química de las principales marcas de agua mineral natural envasada comercializadas en España, así como analizar el comportamiento hidroquímico de las mismas, en relación a los aniones, elementos mayoritarios, elementos trazas y los índices de radiactividad alfa y beta total.

Objetivos específicos

Este objetivo general se ha concertado en los siguientes objetivos específicos:

1. Realizar la puesta a punto y calibración de un detector proporcional de flujo de gas de bajo fondo para medida de los índices de concentración alfa y beta totales.
2. Implementar en el grupo de investigación FRYMA una metodología radioquímica adecuada para la medida de los índices de actividad alfa y beta en muestras de agua mediante un detector proporcional de flujo de gas.
3. Determinar los índices de concentración alfa total, beta total y beta resto, en diversas muestras de agua mineral natural y agua de suministro general de las ciudades de Huelva y Palos de la Frontera.
4. Analizar y evaluar la calidad radiológica de las aguas minerales naturales embotelladas comercializadas en España y del agua de abastecimiento de dos ciudades de la provincia de Huelva, acorde con la normativa española.
5. Analizar y evaluar, acorde con el ordenamiento legislativo español, la calidad físico-química del agua mineral envasada y del agua de abastecimiento de dos ciudades de la provincia de Huelva.
6. Realizar un tratamiento estadístico de los datos obtenidos para determinar las posibles correlaciones entre los diferentes aniones, elementos mayoritarios, trazas e índices de radiactividad y el origen (manantial) de las diferentes aguas estudiadas.

2. MATERIALES Y MÉTODOS

2.1 Muestreo

Para la realización de este trabajo de investigación se tomaron 27 aguas minerales naturales envasadas de diferentes comercios (Carrefour, Día, Mercadona, entre otros), correspondientes a 15 marcas distintas. Con objeto de analizar la posible existencia de diferencias en las propiedades del agua entre lotes, de algunas marcas se tomaron varias muestras en establecimientos diferentes. Por otro lado, también se obtuvieron muestras del agua municipal suministrada a las viviendas de Huelva y de Palos de la Frontera. La siguiente figura muestra las localidades españolas en donde se encuentra las fuentes de agua de nuestro objeto de estudio.

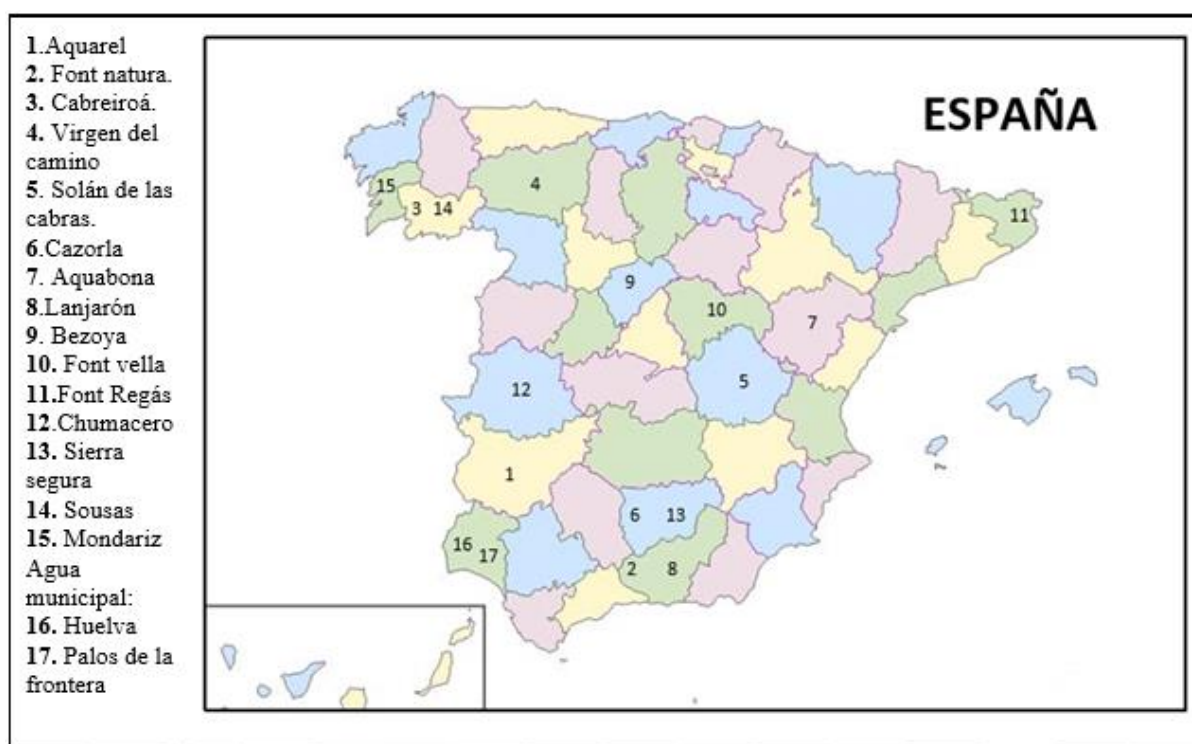


Figura 3. Ubicación fuentes de agua en las localidades españolas.

Las muestras de agua se llevaron al laboratorio, se codificaron y se recopiló la información suministrada en la etiqueta del recipiente: lote y origen (ver tabla 9). En el laboratorio se determinaron parámetros físico-químicos tales como el pH y la conductividad de las muestras. A cada marca se le asignó un número (1, 2, 3, ...), y si de alguna de ella se recogieron muestras de varios lotes, estas se codificaron añadiendo una letra de forma correlativa. Así, por ejemplo, de la marca Aquarel se recogieron muestras de tres lotes diferentes, los cuales se codificaron como muestras 1A, 1B, y 1C.

Tabla 9. Presentación de las aguas analizadas en la investigación.

Código	Lugar de compra	Nombre	Lote	Fuente
1A	AQ-C	Aquarel	L616679412	Agua mineral natural las Jaras en Herrería del Duque Badajoz
1B	AQ-M	Aquarel	L618379412	
1C	AQ-D	Aquarel	L616779412	
2A	NA-M	Font Natura	8429359275006	Sierra de Loja, Granada. Manantial Font Natura
2B	NA-D	Font Natura	8480017269966	
2C	NA-C	Font natura	8429359275006	
3A	CAB-G	Cabreiroá	L:14-09-17 18:29	Manantial Cabreiroá, Verín. Orense
3B	CAB-C	Cabreiroá	L:27-12-17 11:27	
4	VIR-M	Virgen del camino	170GDMML 08:55	Manantiales de León. San Miguel del Camino. Valverde de la virgen. León
5A	SOL-D	Solán de Cabras	L0261691256	Manantial Solán de Cabras, Beteta. Cuenca
5B	SOL-C	Solán de Cabras	L0261820852	
6	CAZ-C	Cazorla	L-27/01/18-1	Manantial Nascente, Sierra Cazorla. Jaén
7A	AQU-C	Aquabona	C2X1844	Manantial Fuenmayor, Teruel
7B	AQU-D	Aquabona	02M2048	
8A	LAN-C	Lanjaron	L-29-06-18 E21:45	Sierra Nevada Lanjaron, Granada
8B	LAN-M	Lanjaron	L-04-07-18 E08:38	
8C	LAN-D	Lanjaron	L-02-06-18 E19:38	
9A	BE-C	Bezoya	LC1596	Manantial Bezoya de Ortigosa del Monte. Segovia
9B	BE-D	Bezoya	LE1746	Manantial Bezoya de Ortigosa del Monte. Segovia
10A	VELL-C	Font Vella	L:10-06-18 JJ10:18	Manantial Font Vella Sigüenza. Guadalajara.
10B	VELL-M	Font Vella Sigüenza	L:22-06-18 J21:57	
10C	VELL-D	Font Vella Sigüenza	L:09-06-18 K20:52	

Código	Lugar de compra	Nombre	Lote	Fuente
11	REG-C	Font del Regás	1411 L16167	Parque Natural del Montseny. Manantial de Font Regás, Arbúcies. Girona.
12	CHU-L	Chumacero	27F0401	Manantial Chumacero. Sierra Fría, Valencia de Alcàtara-Càceres.
13	CAR-C	Sierra de segura	L-17/06/18-6	Manantial Fuenteblanca. Sorihuela del Guadalima, Jaén.
14	SOU-G	Aguas de Sousas	07/07/2016 8:50	Manantial Sousas II. Verín, Ourense.
15	MON-G	Mondariz	020818-1121	Manantial Mondariz IV Balneario. Pontevedra. España
16	AGH	Agua de grifo Huelva	-	-
17	AGP	Agua de grifo Palos de la Frontera	-	-

Nota: La columna 2 de la tabla corresponde al lugar de compra, ejemplo: M (Mercadona), D (Día), C (Carrefour), L (Lidl), y G (Galicia).

2.2 Detector proporcional de flujo de gas de bajo fondo

2.2.1 ¿Qué es una técnica radiométrica?

Las partículas muy energéticas que son emitidas por los núcleos atómicos inestables conforman el denominado fenómeno de la “radiactividad”. Estas partículas se detectan a partir de la ionización en la materia sobre la que interaccionan. Cada interacción detectada por el sistema de medida se denomina “cuenta”, y su número es una cantidad proporcional a la suma de núcleos presentes en la muestra. Si aseguramos que todas las partículas radiactivas detectadas proceden del mismo radionucleido, podremos medir la concentración de dicho radioisótopo en la muestra, expresado en Bq/m³ ó en Bq/kg de muestra.

La ecuación fundamental que relaciona el número de núcleos de un determinado radionucleido (M_ZX , M = número másico y Z el número atómico), con el número de desintegraciones de éste por unidad de tiempo (A = número de partículas alfa o beta emitidas por unidad de tiempo), viene dada por la relación:

$$A = \lambda N = \frac{\ln 2}{T_{1/2}} N \quad (8)$$

Donde λ se denomina constante de desintegración del radionucleido de interés, o probabilidad de desintegrarse un núcleo por unidad de tiempo (s⁻¹). T_{1/2} su semivida, tiempo

que tarda en desintegrarse la mitad de los núcleos iniciales, y N es el número de núcleos de la especie nuclear radiactiva en estudio presentes en la muestra. La unidad de medida de la actividad es el Becquerelio (Bq), que no es más que una desintegración por segundo (1 des/s = dps). Por tanto, una técnica radiométrica de medida no es más que aquella metodología que permite medir la concentración (c_i) de un determinado radionucleido (i) en una muestra de masa (m), o volumen (V), a través de la medida de su actividad en la muestra y de la aplicación de la ecuación anterior. Así, la concentración de actividad (a_i) del radionucleido (i) en una muestra se relaciona con la concentración de éste, expresada por unidad de masa (m), o volumen (V) de muestra, a través de la expresión:

$$a_i = \frac{A_i}{m} = \lambda_i \frac{N_i}{m} = \frac{\ln 2}{T_{i,1/2}} n = \frac{\ln 2 \cdot N_a}{T_{i,1/2}} c_i \quad (9)$$

Donde m es la masa de muestra, N_a es el número de Avogadro, y $T_{i,1/2}$ es la semivida del radionucleido (i). Por tanto, una técnica radiométrica será aquella que permite determinar en una muestra la concentración de actividad (a_i) del radionucleido (i), y en el S.I. se medirá en Bq kg^{-1} .

El principio de funcionamiento de un detector de radiación (radiactividad) se basa en la ionización que produce esta al interaccionar con un determinado material (detector), donde pierde toda, o parte de su energía en la producción de dicha ionización. Las partículas ionizantes colisionan con los átomos y moléculas del detector perdiendo en cada colisión parte de su energía, y como consecuencia generará una determinada cantidad de pares de iones; iones cargados positivamente que se recogen en el electrodo negativo, y electrones que se recogerán en el electrodo positivo.

El número de pares de iones creados se relaciona con las propiedades de la radiación ionizante incidente. Las partículas alfa producen muchos pares de iones en una corta distancia, mientras que la radiación beta produce menor número de pares de iones, en una distancia mayor. [Zutta, 2014]. Independientemente de los mecanismos implicados, la cantidad de interés es el número total de pares de iones creados a lo largo de la trayectoria de la radiación, o carga total liberada en la interacción, la cual al recogerse por los electrodos y procesarse por la electrónica del sistema de medida, genera un pulso de tensión (voltios), cuyo valor es proporcional a la energía depositada por la partícula radiactiva en el detector.

Si el sistema electrónico no es capaz de diferenciar la altura de los pulsos, se dice que es un “contador” de radiación, o sea, sólo suma el número de cuentas en el detector. Mientras que si es capaz de distinguir la altura (energía de las partículas) de los diferentes pulsos de voltaje que producen las partículas radiactivas, así como contar el número de pulsos (cuentas) producidos en cada intervalo pequeño de voltaje (energía de las partículas), el instrumento se denomina “espectrómetro de radiación”.

2.2.2. Detectores de ionización gaseosa

Los detectores de ionización gaseosa están formados por dos electrodos metálicos, aislados eléctricamente uno del otro y encerrados en un recinto con un gas adecuado (generalmente una mezcla de gas inerte y gas orgánico). Cuando la radiación emitida por la muestra pasa a través del gas del detector, ioniza las moléculas del gas, y forma una determinada cantidad de pares ión-electrón. El campo eléctrico existente hará que las cargas liberadas se muevan hacia el electrodo de signo contrario: los electrones hacia el ánodo (polo +) y los cationes hacia el cátodo (polo negativo) [Delgado, 2014].

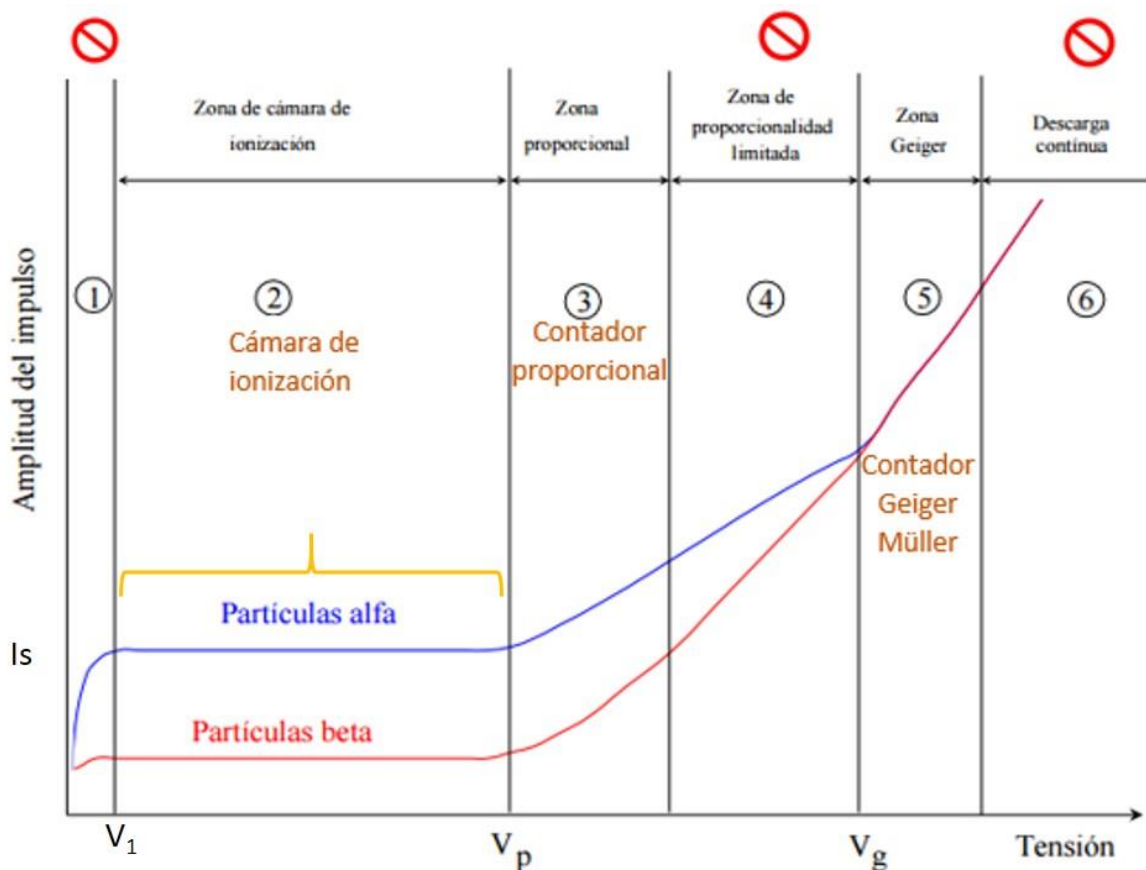


Figura 4. Esquema general de un detector de gas (izquierda) [Tucci, 2010], y partes básicas comunes de cualquier detector de gas [Delgado 2014].

Cuando los electrones y los iones sean recogidos por los electrodos correspondientes, se neutralizarán en ellos una cantidad de carga proporcional a la energía depositada por la partícula incidente sobre el detector. Por lo cual, si se puede medir la diferencia de potencial, se puede conocer el número de pares ión-electrón liberados por la partícula ionizante, y su energía si se frena totalmente en el detector.

2.2.3 Curva característica de respuesta

Los detectores gaseosos se clasifican, según la región de trabajo, dependiendo de la magnitud del voltaje aplicado al detector. Su clasificación es la siguiente: a) cámara de ionización, b) contador proporcional, y c) contador Geiger Müller. La figura 3 muestra las regiones de operación para un detector gaseoso, conocida como “curva característica”. En esta se representa, para un flujo constante incidente de partículas, la amplitud de los pulsos colectados en los electrodos en función del voltaje aplicado a los mismos.



⊘ En estas zonas no opera un detector de ionización gaseosa.

Figura 5. Zonas de trabajo de los diferentes detectores de ionización gaseosa.

Se distinguen varias zonas características o regiones de trabajo del detector de gas, siendo éstas:

- Zona 1: La tensión es tan baja, que los átomos del gas se recombinan y no se recogen impulsos eléctricos. En esta zona no se opera.
- Zona 2: Denominada zona de cámara de ionización, donde la tensión de polarización fijada provoca un campo eléctrico suficiente para que sea posible la recopilación de toda la carga generada por la radiación incidente (ionización primaria); alcanzando la corriente de saturación I_s , que permanece constante aunque aumente la tensión de ciertos límites (V_1 - V_p). Además, puede observarse en la gráfica la existencia de una diferencia de amplitud entre los impulsos alfa y beta; tal hecho se debe a que, el número de ionizaciones que produce una partícula alfa al interactuar con el gas, es mucho mayor que el de una partícula beta. Por tanto, con una cámara de ionización, analizando la amplitud de impulsos producidos, se puede discriminar el tipo de partícula que detecta y su energía.
- Zona 3: En esta zona opera el contador proporcional. Si seguimos aumentando la tensión observaremos que llega un momento en el que el tamaño de los impulsos, para la misma partícula detectada, es mucho mayor. Cuando el campo eléctrico es más

intenso, la fuerza que actúa sobre las partículas cargadas en su recorrido hacia los electrodos de signo opuesto es muy grande. Tan grande que esas partículas cargadas primarias pueden colisionar con átomos neutros e ionizarlos produciendo más cargas eléctricas, denominadas cargas secundarias. Este fenómeno se conoce como multiplicación de la carga. Sí la tensión aplicada no es excesivamente grande, resulta que la totalidad de cargas que se generan, es proporcional a la cantidad de cargas primarias que se originaron como consecuencia de la interacción de la partícula con el gas. En esas condiciones estamos en la zona proporcional.

Como consecuencia de la multiplicación de la carga, los impulsos que se recogen son mayores, en un factor proporcional a los obtenidos en una cámara de ionización. Esto quiere decir que con estos detectores, podemos discriminar el tipo de partícula que detectamos y su energía.

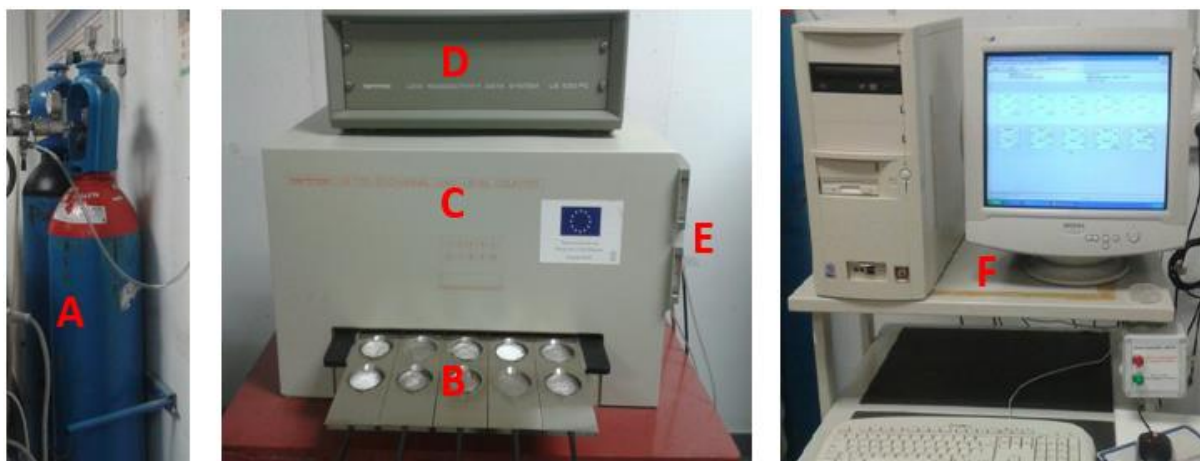
- Zona 4: Zona de proporcionalidad limitada. Los procesos de multiplicación de la carga dejan de ser lineales, producto del aumento de la tensión. Es decir, la cantidad de cargas colectadas deja de ser proporcional a la cantidad de cargas primarias originadas. No se suele trabajar en esta zona.
- Zona 5: Zona de Geiger. Sí la tensión aplicada es mayor que en los casos anteriores, las propias cargas secundarias dentro de su trayectoria hacia los electrodos, pueden colisionar contra átomos neutros y ionizarlos. A su vez estas cargas pueden ionizar nuevos átomos y así sucesivamente. De tal manera que se produce un fenómeno conocido como avalancha, en el cual ya no actúan las cargas primarias, sí no la intensidad del campo eléctrico. Con este detector no se puede distinguir ni la naturaleza, ni la energía de las partículas detectadas, ya que la amplitud de la señal eléctrica es independiente de ambas.

Sí se continúa con el aumento de la tensión, se produce una descarga continua del gas, debido a la alta intensidad del campo eléctrico. Esta zona no es de interés para la detección y provoca la destrucción del detector.

2.2.4 Descripción del contador proporcional empleado

El sistema de detección empleado para realizar este trabajo ha sido un “contador de flujo continuo de gas de bajo fondo”, modelo LB 770-2/5 de la Marca Berthold. Es un sistema diseñado para la detección de muy bajas concentraciones de actividad alfa y beta, y por eso se denomina de bajo fondo. Consta de 10 detectores puestos en serie a lo largo de los cuales circula un mismo flujo de gas. Cada detector consta de un cuerpo de cobre de alta conductividad que actúa de cátodo, un alambre de tungsteno en el centro (ánodo), y una ventana de Mylar aluminizado. Esta ventana es lo suficientemente fina, como para permitir la llegada al detector de las partículas alfa y beta emitidas por la fuente. Los detectores se encuentran rodeados por un blindaje de unos 10 cm de plomo, que elimina una gran parte de la radiación ambiental externa que alcanza al sistema de detección. Además, el equipo

dispone de otro detector denominado “de guarda”, que trabaja en anticoincidencia con los detectores de gas, con la finalidad de detectar y eliminar la radiación cósmica. La radiación ambiental restante puede ser detectada por mediciones de fondo y ser restada automáticamente.



A: Bombona de gas P-10, **B:** Bandeja de muestras (10 porta-muestras), **C:** Carcasa exterior del detector. En su interior: blindaje de plomo y Amplificador modelo LB 2025, **D:** Detector guarda, **E:** Medidor de flujo de entrada y salida del gas P-10, **F:** Procesador de datos, mediante el programa UMS (Universal Measuring System)

Figura 6. Fotografía de las partes más relevantes de un detector proporcional de bajo fondo.

Los sistemas LB770-2 disponen de un amplificador modelo LB2025 (que incluye un total de 20 preamplificadores: 2 para cada detector, uno para emisiones alfa y otro para beta), que permite la separación de estos tipos de radiación, en virtud de su diferente ionización específica.

Asociado al detector proporcional se encuentra un sistema de adquisición de datos, denominado “Data System LB 530PC”. Este sistema controla el hardware del detector y se comunica con un PC, que controla la medida de las muestras mediante el programa UMS (Universal Measuring System).

El sistema de medida necesita para su funcionamiento un gas de recuento, el cual se denomina P-10, y su composición es una mezcla de argón 90 % y metano 10 %. La aplicación de una tensión de polarización adecuada en el seno del gas permite medir impulsos de corriente que revelan la llegada de radiación al detector. La medida de las muestras se puede llevar a cabo en modo secuencial, o en modo simultáneo. En el modo secuencial se miden los impulsos alfa y beta separadamente, cada uno en el voltaje que previamente se ha calculado como óptimo para cada medida; mientras el modo simultáneo el contador proporcional cuenta a la vez los impulsos alfa y beta en un mismo voltaje [González, 2005].

2.2.5 Medida en modo simultáneo

En la presente investigación, las medidas fueron realizadas en modo simultáneo, pudiendo obtenerse el recuento de alfa y beta a un mismo voltaje en un menor tiempo. Para ejecutar la medida en modo simultáneo, el contador proporcional contiene dos ventanas, una alfa y otra beta. La ventana alfa contiene dos discriminadores con diferentes umbrales para separar los impulsos, U_1 y U_2 , en donde $U_1 > U_2$. De igual forma la ventana beta dispone de otro discriminador U_3 ($U_3 < U_2$). De acuerdo con la figura 7, un impulso propagado por el contador proporcional de flujo de gas, llevaría el siguiente proceso.

- El impulso se dirige tanto a la ventana alfa como beta.
- Si el impulso tiene una energía superior al umbral U_1 , se almacena en la ventana alfa.
- Si el impulso tiene una energía superior al umbral U_2 , se envía una señal de supresión del impulso al discriminador beta.
- Y por último, si el impulso tiene una energía superior al umbral U_3 , será almacenado en la ventana beta.

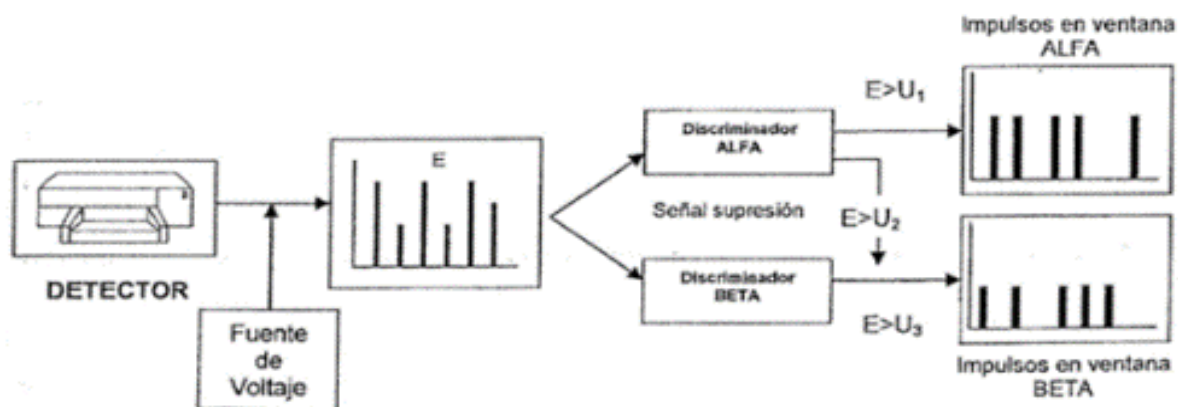


Figura 7. Diagrama del proceso de medida simultánea en un contador proporcional LB770-2 [Sánchez, 2013].

Con esta técnica, los impulsos alfa pueden aparecer en la ventana beta y viceversa; este fenómeno se le denomina "spillover". El valor del spillover en la ventana alfa como beta, necesita ser hallado para corregir de forma adecuada el contaje, con una matriz que contenga ambos tipos de radiaciones [Sánchez, 2013]. De forma alternativa, pueden emplearse dos patrones emisores alfa y beta puros, respectivamente. De esta manera, pueden definirse el spillover en la ventana alfa y en la ventana beta como sigue:

"Spillover" en la ventana alfa, es la fracción de partículas beta contadas en la ventana alfa cuando se mide una fuente que sólo emite partículas beta, y se define como:

$$\gamma_{\alpha} = \text{Spillover ventana alfa} = \frac{\text{cuentas patrón beta (ventana alfa)}}{\text{cuentas patrón beta (ventana beta)}} \quad (10)$$

En cambio el “spillover” en la ventana beta, es la fracción de partículas alfa contadas en la ventana beta cuando se mide un patrón alfa puro, y se define como:

$$\gamma_{\beta} = \text{Spillover ventana beta} = \frac{\text{cuentas patrón alfa (ventana beta)}}{\text{cuentas patrón alfa (ventana alfa)}} \quad (11)$$

2.2.6 Determinación del voltaje óptimo

Para instaurar las condiciones idóneas en el contador proporcional de flujo de gas, es necesaria la determinación del voltaje óptimo de operación, el cual se define como el voltaje que provee un máximo en el número de cuentas de alfa (n_{α}) y beta registradas (n_{β}), o sea, un máximo del producto $n_{\alpha}n_{\beta}$. Para ello, se calcula la curva de tasa de recuento en función del voltaje aplicado “curva de plateau”, existiendo en ella existe una zona de pendiente casi nula, que depende del equipo y la geometría de recuento [González, 2005], denominada “plateau” o meseta. Para lo anterior, se determinó la tasa de cuentas de una fuente alfa y beta, en función de un rango de voltaje 1200-1800 V, con incrementos de 50 V durante 60 minutos. El voltaje de operación en el caso de una medida simultánea alfa-beta, es determinado de forma automática por el programa del equipo, y en nuestro caso son 1700 V.

2.2.7 Evaluación de fondo

El fondo de un detector es una medida de todos los eventos contabilizados por el detector, pero que no son ocasionados por emisiones procedentes de la muestra objeto de estudio. Conocer y controlar el fondo es de gran relevancia cuando las muestras a determinar tienen una actividad de radionucleidos muy baja, siendo su resultado del mismo orden de magnitud al fondo del equipo [Mosqueda, 2010]. Para la determinación del fondo, se utilizaron 10 planchetas de acero inoxidable sin usar, similares a las utilizadas para las muestras reales. La medida de fondo se realizó con un recuento de 5 ciclos independientes de 600 minutos, en donde se obtuvo un valor medio del fondo en cada uno de los 10 detectores.

2.2.8 Eficiencia de detección para fuentes alfa y beta

La eficiencia de detección puede ser definida como la relación entre el número de partículas detectadas y el número total emitidas por la muestra [Sánchez, 2009]. Uno de los factores más importantes que se debe tener en cuenta para calcular las eficiencias de detección alfa y beta, es el proceso de autoabsorción o frenado que se produce cuando la muestra tiene un cierto espesor. Para ello, es necesario preparar diversas muestras estándar de espesor variable y actividad conocida, para luego ser medidas en el contador proporcional de gas. Con estos

resultados se halla la eficiencia para cada espesor másico, ya sea por interpolación o mediante el ajuste de una curva de eficiencia a los datos experimentales de la misma [Ruano, 2015].

2.3 Procedimiento radioquímico

El procedimiento radioquímico permite adecuar la muestra para su posterior análisis en el contador proporcional de gas. En nuestro trabajo se empleó el procedimiento 1.16 del CSN del año 2014 [CSN, 2014], sobre la determinación del índice de actividad alfa total en aguas potables, mediante la metodología de desecación y medida en detectores de ZnS(Ag) o en contador proporcional.

Como paso preliminar, se debe hacer el siguiente tratamiento a las planchetas de acero inoxidable, con el propósito de garantizar la homogeneidad de la muestra.

1. Limpiar las planchetas con etanol.
2. Realizar un pulido de la superficie interior de la plancheta de acero inoxidable, para mejorar la homogeneidad del residuo de sales a depositar [Baeza *et al*, 2014]; con la adición de 3 ml de HCl concentrado a las planchetas durante 4 minutos. Pasado este tiempo se lava las planchetas con suficiente agua y se limpian nuevamente con alcohol.
3. Etiquetar las planchetas con un rotulador indeleble y pesarlas en una balanza, para obtener una masa inicial m_0 .

Posteriormente se selecciona un volumen de agua adecuado para obtener un espesor másico en torno a 5-8 mg cm⁻², ya que en el entorno de este valor es donde menos varía la eficiencia de recuento alfa. Este valor se estimó a partir del residuo seco presentado en la etiqueta del agua mineral envasada o por la conductividad de la muestra. El volumen de muestra adecuado para su medida es en base a la siguiente expresión:

$$V_2 = \frac{\rho S}{R_s} \quad (12)$$

- V_2 = Volumen de muestra deseada.
- ρ = Espesor másico en la plancheta.
- S = Área de la plancheta (20.27 cm²).
- R_s = masa residuo seco de la muestra

4. Teniendo presente el volumen a tomar, se trabajan los valores en masa y se pesan en una balanza monoplato. Se tara el vaso de precipitados y se pesa la masa deseada de muestra, y finalmente se lleva a evaporación a una temperatura aproximada de 105 °C sobre una placa calefactora.

Durante la evaporación se emplean dos vasos de precipitado. El primero se utiliza para evaporar la mayor cantidad de agua de forma que se obtenga un volumen entre 8-5 mL, con la finalidad de facilitar la transferencia de este volumen a la plancheta de acero inoxidable. Sin embargo, al momento de realizar el trasvase de muestra al segundo recipiente, se debe realizar un lavado del vaso de precipitados con una solución de HNO_3 0.1 M, de forma que se garantice la limpieza y transferencia de todos los radionucleidos que puede quedar impregnados en el vaso.

5. Seguidamente la muestra se adiciona a la plancheta y se lleva a sequedad bajo la acción de una lámpara de infrarrojo, a una temperatura de 75-105 °C y a una distancia de 13 a 15 cm.



Figura 8. Secado de las muestras bajo acción de una lámpara infrarrojo.

6. Al finalizar la transferencia de la muestra a la plancheta, se realiza nuevamente un lavado del vaso de precipitados que se empleó para concentrar la muestra, con 1 ó 2 mL de una solución de HNO_3 0.1 M y se transfiere a la plancheta antes citada. Se continúa con el proceso de secado bajo la lámpara infrarrojo. Es de vital importancia adicionar este volumen de ácido antes de que exista un residuo en la plancheta, para obtener una capa homogénea.
7. Como medida de control de calidad, se lleva a cabo un blanco, y réplica de una muestra por cada conjunto de cinco muestras.



Figura 9. Presentación de tres planchetas, dos de ellas son muestras y la tercera solución blanco.

8. Dejar enfriar las muestras en el desecador al menos 30 minutos y determinar cuando se encuentre a temperatura ambiente, la masa final de la plancheta m_1 .
9. Mantener la plancheta en un desecador hasta que se proceda la medida.
10. Transcurrido 72 horas las muestras se llevan al contador proporcional de gas (Beza et al., 2014), normalmente bajo unas condiciones de trabajo 2 ciclos de 600 min, a un voltaje 1700V.
11. Pasado este tiempo se determina nuevamente la masa del depósito salino m_2 , con objeto de verificar si durante la medida ha existido ganancia de masa por absorción de humedad.
12. Si ésta se ha incrementado en más de un 30 %, se lleva al horno a una temperatura de 105-110 °C en un tiempo de 24 horas.
13. Se pesa nuevamente la plancheta hasta obtener un peso constante m_3 .
14. Se calcula el espesor másico de las muestras, a partir de la siguiente expresión:

$$\rho = \frac{(m_3 - m_0)}{S} \quad (13)$$

- m_0 = masa de la plancheta sin residuo.
- m_3 = masa de la plancheta con residuo.
- S = Area interior de la plancheta 20.27cm^2

15. Los índices de actividad alfa total y beta total se calcularán utilizando la curva de calibración en eficiencia en función del espesor másico.

2.4 Cálculo del índice alfa total e incertidumbre asociada

El índice de actividad alfa total de una muestra se deduce a partir de la siguiente expresión:

$$a_{\alpha} = \frac{G_{\alpha} - F_{\alpha}}{t \cdot \varepsilon_{\alpha} \cdot V} \quad (14)$$

- a_{α} = Índice de concentración de actividad alfa total.
- G_{α} = Número total de cuentas alfa de las muestras.
- F_{α} = Número de cuentas en la ventana alfa procedente del fondo del detector.
- t = Tiempo de recuento
- ε_{α} = Eficiencia de detección de la muestra para partículas alfa, o fracción de cuentas detectadas en relación al total de partículas alfa emitidas por la muestra.
- V = Volumen de la muestra.

La incertidumbre estándar de la concentración de actividad alfa total vendrá dada por:

$$\sigma_{a_{\alpha}} = a_{\alpha} \sqrt{\frac{G_{\alpha} + F_{\alpha}}{(G_{\alpha} - F_{\alpha})^2} + \left(\frac{\sigma_{\varepsilon}}{\varepsilon}\right)^2 + \left(\frac{\sigma_V}{V}\right)^2} \quad (15)$$

- $\sigma_{a_{\alpha}}$ = Incertidumbre estándar de la concentración de actividad alfa total.
- a_{α} = Índice de concentración de actividad alfa total
- G_{α} = Número total de cuentas alfa de las muestras.
- F_{α} = Número de cuentas en la ventana alfa procedente del fondo del detector.
- σ_{ε} = incertidumbre estándar de la eficiencia
- σ_V = incertidumbre estándar del volumen

2.5 Cálculo del índice beta total e incertidumbre asociada

El índice de actividad beta total de una muestra se determina a partir de la siguiente expresión:

$$a_{\beta} = \frac{G_{\beta} - F_{\beta} - \gamma_{\beta}(G_{\alpha} - F_{\alpha})}{t \cdot \varepsilon_{\alpha} \cdot V} \quad (16)$$

- a_{β} = Índice de concentración de actividad beta total, en mBq/L.
- G_{β} = Número total de cuentas beta de las muestras.
- F_{β} = Número de cuentas en la ventana beta procedente del fondo del detector.
- γ_{β} = Spillover en la ventana beta.
- G_{α} = Número total de cuentas alfa de las muestras.
- F_{α} = Número de cuentas en la ventana alfa procedente del fondo del detector.
- ε_{β} = Eficiencia de detección de la muestra.

- V= Volumen.

t = tiempo de recuento de la muestraLa incertidumbre estándar de la concentración de actividad beta total debida sólo al recuento, viene dada por:

$$\sigma_{a_{\beta}} = a_{\beta} \sqrt{\frac{(1 + \gamma_{\beta}^2)(G_{\beta} + F_{\beta}) + \sigma^2 \gamma_{\beta} (G_{\alpha} - F_{\alpha})^2}{(G_{\beta} - F_{\beta} - \gamma_{\beta}(G_{\alpha} - F_{\alpha}))^2} + \left(\frac{\sigma_{\varepsilon}}{\varepsilon}\right)^2 + \left(\frac{\sigma_V}{V}\right)^2} \quad (17)$$

- σ_{β} = Incertidumbre estándar de la concentración de actividad beta total
- a_{β} = Índice de concentración de actividad beta total, en mBq/L.
- G_{β} = Número total de cuentas beta de las muestras.
- F_{β} = Número de cuentas en la ventana beta procedente del fondo del detector.
- γ_{β} = Spillover en la ventana beta
- G_{α} = Número total de cuentas alfa de las muestras.
- F_{α} = Número de cuentas en la ventana alfa procedente del fondo del detector.
- $\sigma\gamma_{\beta}$ = Incertidumbre estándar del spillover.

La actividad beta resto y su incertidumbre se determinan a partir de la expresiones:

$$a_{\beta,r} = a_{\beta} - 32 \cdot c_K \quad (18)$$

$$\sigma(a_{\beta,r}) = \sqrt{\sigma^2 a_{\beta} - 1024 \cdot \sigma^2 c_K} \quad (19)$$

- $a_{\beta,r}$ = Índice de concentración de actividad beta resto, en mBq/L.
- a_{β} = Índice de concentración de actividad beta total, en mBq/L.
- K = Concentración de potasio, en ppm.
- $\sigma(a_{\beta,r})$ = incertidumbre estándar de $a_{\beta,r}$

2.6 Medidas de especies químicas en laboratorios externos

2.6.1 Medida de aniones mayoritarios por cromatografía iónica

El análisis de aniones mayoritarios se llevó a cabo en los servicios centrales de la Universidad de Huelva, Ciderta. La técnica de análisis fue la cromatografía iónica. Según información proporcionada por el laboratorio, el equipo utilizado para dicho análisis fue un cromatógrafo iónico Metrohm 883 BASIC ICPLUS. De acuerdo al estudio de aniones y cationes, se tienen las siguientes características (ver tabla 10).

Tabla 10. Características de medida del cromatógrafo iónico Metrohm 883 BASIC ICPLUS.

Parámetros instrumentales cationes	Parámetros instrumentales aniones
Columna: Metrosep C4 250/4.0	Columna: Metrosep A Supp 5 250/ 4.0
Detector: Detector de conductividad	Detector: Detector de conductividad
Eluyente: HNO ₃ 1.7 mM y Acido Dipicolínico 0.7 mM.	Eluyente: 3.2 mM Na ₂ CO ₃ + 1.0 mM NaHCO ₃
Flujo del Eluyente: 0.9 ml /min	Flujo del Eluyente: 0.7 ml /min
Presión: 10.2 MPa.	Presión: 10.9 MPa.
Supresora: No	Supresora: Metrohm Suppressor Module (MSM, 100 mmol/L sulfuric acid)
Volumen de Inyección: 20 µl	Volumen de Inyección: 20 µl

Asimismo, el laboratorio para determinar la concentración de las muestras realiza una calibración externa con 12 patrones.

La cromatografía de intercambio iónico es un método de medida basado en la separación de los diferentes iones, y su detección y cuantificación a partir de la conductividad en disolución. La fase móvil está constituida por un medio acuoso iónico y la fase estacionaria por un sólido que juega, esencialmente, el papel de intercambiador de iones [Rouessac & Rouessac, 2003]. La fase móvil hace pasar la muestra a través de una columna de intercambio de iones, para medir la señal en los diferentes tiempos de respuesta característicos de cada ión. La separación de los iones tiene lugar gracias al proceso de intercambio iónico entre la fase móvil y los grupos de cambio enlazados covalentemente a la fase estacionaria [Torres et al, 2009]. El equipo implica dos procesos de intercambio iónico. El primero es el intercambio en la columna que separa los iones. El segundo elimina el fondo de iones de manera que se puedan medir los picos del analito por conductimetría. Este proceso se denomina supresión; el supresor tiene la misión de eliminar los iones del eluyente por medio de una reacción de tipo ácido base [Rubinson & Rubinson, 2001]. El esquema de un equipo de cromatografía iónica se puede observar en la siguiente figura.

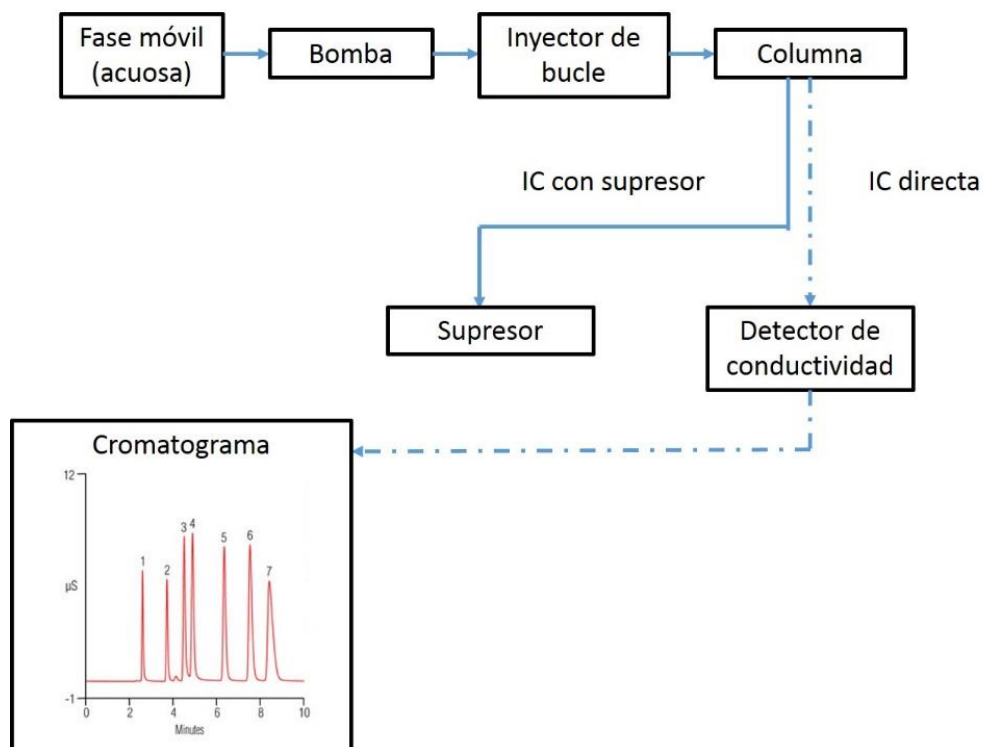


Figura 10. Esquema de un equipo para cromatografía iónica [Rouessac & Rouessac, 2003].

2.6.2 Medida de elementos traza por ICP-MS (espectrometría de masas con plasma acoplado inductivamente)

La determinación de elementos traza fue realizada por el laboratorio externo ACTLABS (Activation Labs, www.actlabs.com), mediante la técnica de ICP-MS. Un espectrómetro de masas es un instrumento que sirve para separar los iones según su relación masa/carga. El objetivo del sistema de entrada es introducir una pequeña cantidad de muestra en la fuente de iones gaseosos, donde se produce su ionización mediante energía térmica o eléctrica, o mediante el bombardeo con electrones, fotones, iones o moléculas. El flujo de iones positivos gaseoso (o iones negativos) se hace pasar por un espectrómetro de masa cuadrupolar, donde existe una separación de acuerdo a su relación carga/masa. Los espectros producidos de esta manera, consisten en una serie sencilla de picos correspondientes a los isótopos de cada elemento presente. Estos espectros se utilizan para la determinación de forma cualitativa y cuantitativa de los elementos presentes en la muestra, mediante una curva de calibrado; en los que se representa el cociente entre el recuento de iones para el analito, respecto del recuento para un patrón interno, en función de la concentración [Otero, 2009]. En la siguiente figura se podrá observar las partes principales de un equipo ICP-MS.

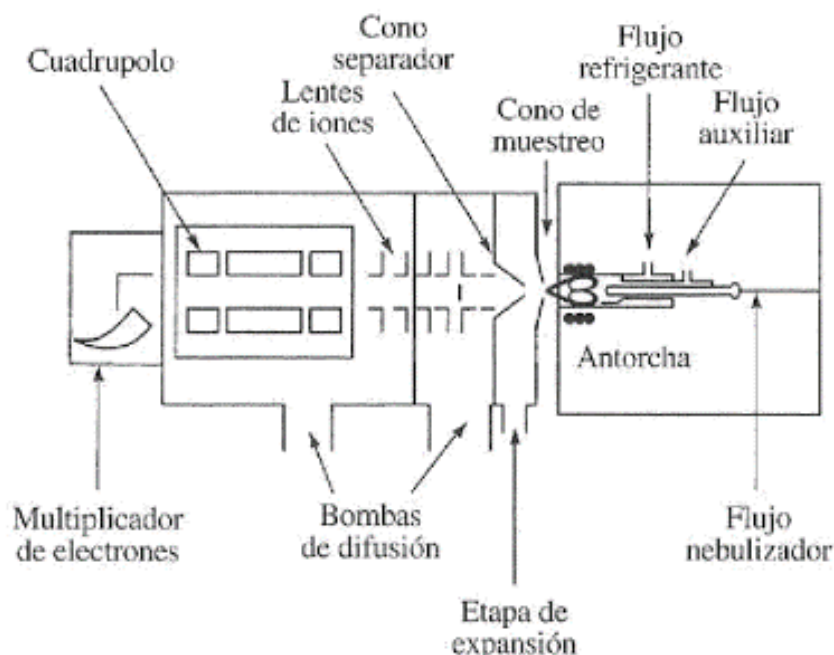


Figura 11. Esquema de un sistema de ICP-MS [Otero, 2009]

2.7 Validación y control de calidad.

En la investigación se llevaron a cabo una serie de controles de calidad con objeto de garantizar la fiabilidad de las medidas, para lo que cual se llevaron a cabo las siguientes actividades:

- Desde el momento de ingreso e identificación de las muestras hasta la obtención de resultados, se mantuvo su integridad, cuidando de la no contaminación de las muestras. De igual forma se conservó un volumen de agua por sí era necesario una nueva réplica de esta.
- En cuanto al procedimiento físico-químico (verificación de pH y conductividad), se calibró el equipo PH-metro CRISON mm40+ con sus respectivos patrones certificados. Además se efectuaron réplicas para observar la repetitividad del equipo.
- Para el análisis radioquímico, se seleccionó un método que siguiera los estándares de calidad, como son las metodologías proporcionados por Consejo de Seguridad Nuclear.
- Durante el procedimiento de análisis de muestras, se montaron 3 blancos, factor concluyente en el límite de detección. Además de una réplica de análisis para conocer la precisión del proceso.

- Por último, se efectuó una medida en el equipo con una muestra de actividad conocida (muestra de ensayo interlaboratorio CSN, proporcionadas por el CIEMAT), para evaluar de esta forma la eficacia de las medidas proporcionadas por el sistema.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Puesta a punto y calibración del detector proporcional de flujo de gas

El objetivo perseguido para una buena calibración es hallar los valores óptimos del potencial de polarización, cuantificar su spillover, así como determinar la curva de eficiencia para partículas alfa y beta en función del espesor másico que produce la muestra en la plancheta.

3.1.1 Voltaje óptimo de trabajo

De acuerdo al apartado 2.2.6, antes de realizar cualquier tipo de operación con el equipo, se debe determinar el voltaje óptimo de operación, lo que hace necesario calcular la curva de “plateau” utilizando fuentes de referencia alfa y beta puras. Las características de estas fuentes se recogen en la siguiente tabla.

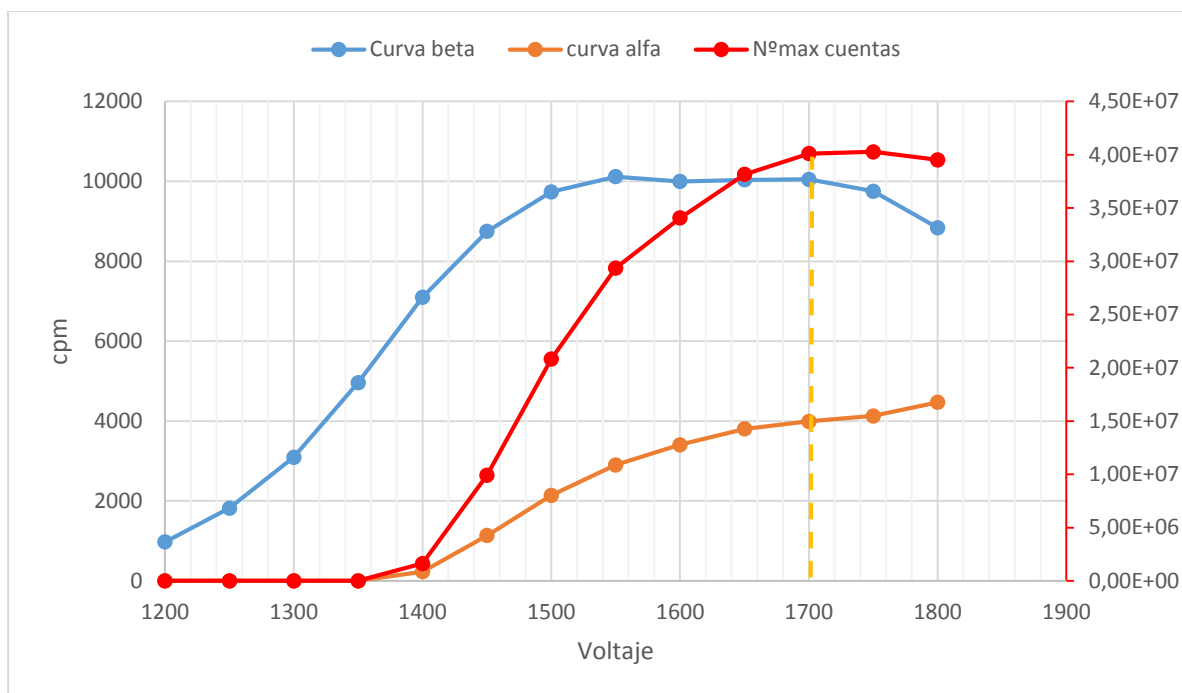
Tabla 11. Características de las fuentes de referencia electrodepositadas (diámetro = 25 mm), utilizadas para la determinación de la curva de plateau.

Fuente	Radionucleido	Actividad (Bq)
A (α)	^{241}Am	276 ± 1
B (β)	$^{90}\text{Sr} + ^{90}\text{Y}$	3700 ± 1

De esta manera, se elaboró la curva de *plateau* y el correspondiente voltaje óptimo en cada uno de los 10 detectores del equipo. Para lo cual, se varió la tensión entre 1200-1800 V (no es recomendable superar este voltaje, ya que se puede provocar la ruptura de la constante dieléctrica del sistema), con incrementos de 50 V durante 60 minutos.

Cabe señalar que, aunque el estudio se ha llevado a cabo para los diez detectores del contador, sólo se presenta en esta parte los resultados correspondientes al primer detector, ya que los datos de los otros nueve detectores son muy similares, indicándose éstos en el Anexo IIIA.

El voltaje óptimo de operación se define como aquel que provee un máximo número de cuentas de alfa y beta, situándose éste, además, en una zona de respuesta del detector estable (zona de *plateau*). Por tanto, para conseguir este objetivo en nuestro trabajo hemos maximizado el producto de cuentas alfa por beta, el cual se representa en la gráfica 1. De esta manera, y atendiendo a los resultados mostrados en la gráfica se observa que el máximo ocurre en torno a los 1700 V, el cual se ha tomado como voltaje óptimo.



Detector 1: Curvas de *plateau* alfa (naranja) y beta (azul), eje vertical izquierdo. El producto de la curva alfa por la beta, referenciada al eje vertical derecho, se muestra en color rojo.

Gráfica 1 Curva de plateau.

3.1.2. Fondo

Para la determinación correcta de la concentración de actividad presente en una muestra real es necesario determinar previamente de forma precisa el fondo, entendiéndose éste como los eventos no provenientes directamente de la muestra (más información en Apartado 2.2.7).

La siguiente tabla expone el valor medio del fondo, con su respectiva incertidumbre estándar de la media, para los 10 detectores del equipo usado en este trabajo. Los fondos medidos son similares, e incluso inferiores, a los valores típicos especificados en el manual del equipo. Así, encontramos que el fondo alfa está en torno a 0.04 cpm, mientras que un orden de magnitud superior es el valor obtenido para las partículas beta (0.4 cpm).

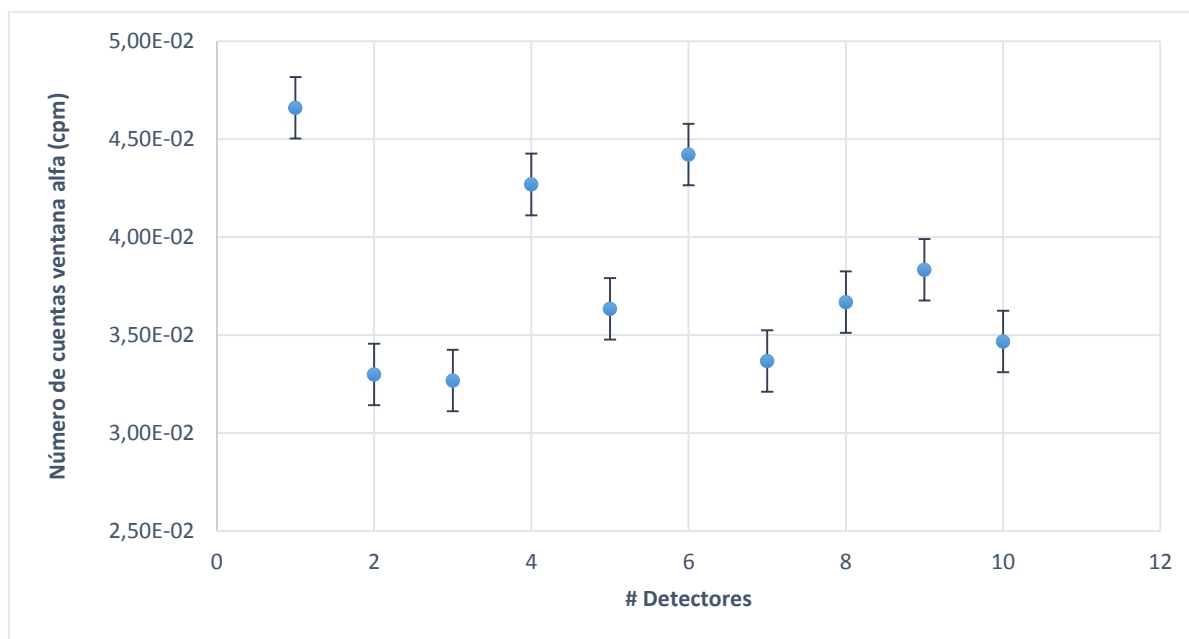
Tabla 12. Valores de fondo de los detectores del equipo, contador proporcional de gas.

FONDO ALFA		FONDO BETA	
Detector	n (cpm)	Detector	n (cpm)
1	0.047 ± 0.004	1	0.43 ± 0.01
2	0.033 ± 0.006	2	0.36 ± 0.01
3	0.033 ± 0.004	3	0.24 ± 0.02
4	0.043 ± 0.009	4	0.24 ± 0.02
5	0.036 ± 0.007	5	0.46 ± 0.01
6	0.044 ± 0.007	6	0.47 ± 0.02
7	0.034 ± 0.007	7	0.26 ± 0.01

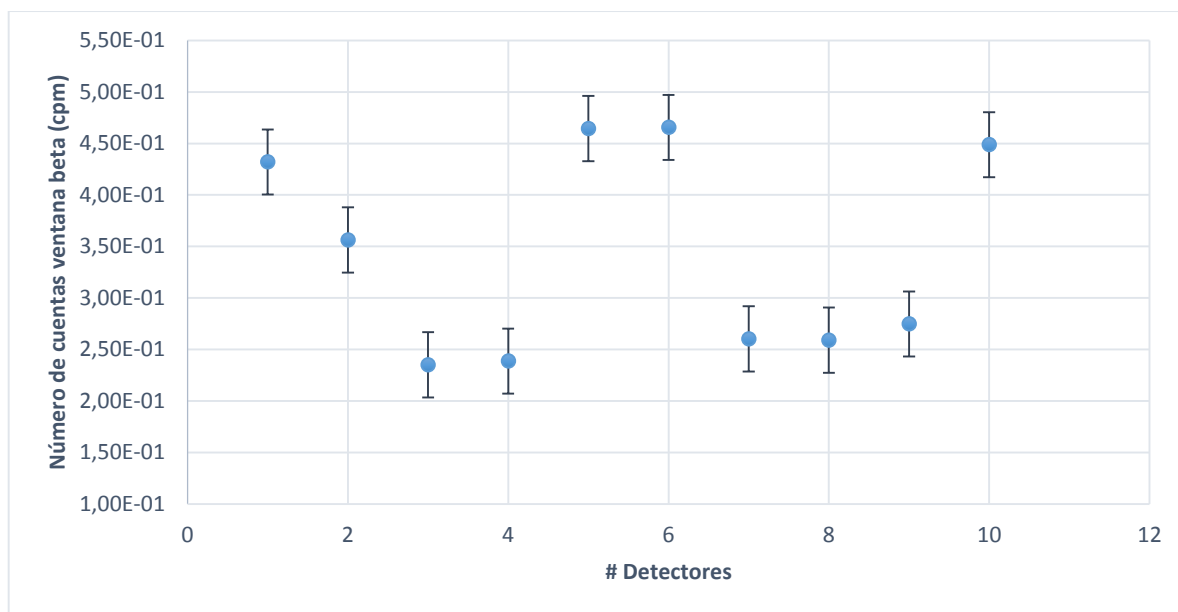
FONDO ALFA		FONDO BETA	
Detector	n (cpm)	Detector	n (cpm)
8	0.037 ± 0.007	8	0.26 ± 0.02
9	0.038 ± 0.005	9	0.27 ± 0.01
10	0.035 ± 0.009	10	0.45 ± 0.02

Como ya se ha indicado, el valor de fondo comprende factores externos que pueden alterar la medida de la muestra: radiación cósmica, radiactividad natural presente en los materiales que conforman el detector, el laboratorio y el suelo sobre el que se asienta, entre otros causas. Otros factores que pueden variar el fondo ambiental son, la ventilación, ubicación del lugar donde se encuentra el equipo, la temperatura ambiente o el nivel de llenado de gas [Ciemat, 2010].

A continuación se muestran, en dos gráficas diferentes, los valores de fondo alfa y beta obtenidos para cada detector, pudiendo observarse que para ambos casos y para todos los detectores, los valores oscilan entre 0.05 y 0.02 cpm (fondo alfa, gráfica 2) y 0.5 y 0.2 cpm (fondo beta, gráfica 3)



Gráfica 2. Número de cuentas en la ventana alfa procedente del fondo de los 10 detectores.



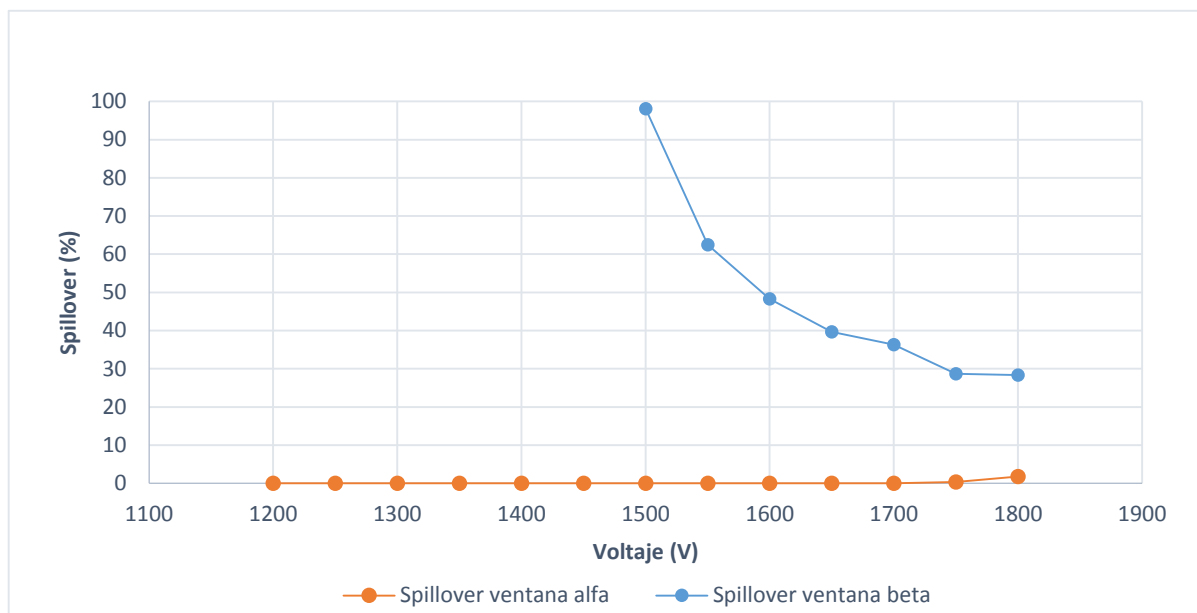
Gráfica 3. Número de cuentas en la ventana beta procedente del fondo de los 10 detectores

Existe, por tanto, un orden de magnitud de diferencia entre ambos fondos. La explicación es sencilla; debido a la naturaleza de las partículas alfa, estas presentan un alcance muy pequeño (unos cm de aire o micras en un sólido), lo que implica que sólo lleguen al detector las partículas alfa emitidas en el entorno próximo del detector. Por otro lado, las partículas beta recorren una distancia dos órdenes de magnitud mayor que las alfa, y por tanto al fondo beta contribuirán materiales más alejados del detector, por lo que su fondo también será muy superior al de las alfa.

En este trabajo se ha evaluado el fondo presente en cada detector con objeto de poder abstraérselo al recuento de una muestra real. En el caso de encontrar algún valor anómalo en las medidas de fondo (valores extremadamente altos o bajos), se procedería de la siguiente forma: comprobación del nivel de llenado de gas P-10, limpieza del porta-muestras, sustitución del papel mylar (ventana del detector), verificación del detector de guarda, etc. Una vez revisados los parámetros anteriores, se realizaría una nueva medida de comprobación [Ciemat, 2010].

3.1.2 Spillover

Cuando se miden patrones alfa y beta puros con objeto de obtener el voltaje óptimo, el equipo a la vez proporciona el valor de spillover. De esta manera, se ha obtenido un valor de spillover del 36.3 % para el voltaje óptimo (1700 V). Se da a conocer la gráfica del spillover para el detector 1, teniendo presente que las otras 9 gráficas son similares (anexo IIIB).



Gráfica 4 Gráfica comparativa del spillover en el detector 1, utilizando fuente "A" y "B".

Con el objetivo de evaluar la influencia de la geometría de la fuente en el spillover, utilizamos el mismo isótopo (^{241}Am) en dos diferentes geometrías; una muestra electrodepositada en una placa de acero inoxidable (código "A", diámetro 25 mm, actividad = 276 Bq), y otra sería un patrón preparado en la geometría de medida para aguas con un espesor másico de 6.7 mg/cm^2 (código "C", diámetro 50 mm, actividad 3.5 Bq). En la figura siguiente se muestra una fotografía de ambos patrones.



Figura 12. Muestras para determinación y verificación del spillover.

Los resultados obtenidos se muestran en la siguiente tabla, observándose un valor de la chi-cuadrado experimental y un valor crítico para un número de grados de libertad $gl=9$, y 95% de nivel de confianza. Para el patrón “A”, el valor experimental de $\chi^2(\text{exp.}) = 92$ es muy superior al valor crítico $\chi^2(\text{crít.}) = 11$, de tal manera que se rechaza la hipótesis nula, la cual es, que los spillover de los 10 detectores siguen una distribución normal. Un resultado similar se obtiene para el patrón “C”. Este resultado también está en concordancia con el hecho de que la incertidumbre externa sea significativamente mayor (unas tres veces), a la interna (ver tabla 13).

Tabla 13. Determinación del spillover con el mismo isótopo pero con diferente geometría.

Detector	Patrón “A”	Patrón “C”
1	27.1 ± 0.3	35.7 ± 0.8
3	27.4 ± 0.3	28.9 ± 0.8
4	25.2 ± 0.3	28.7 ± 0.9
5	25.0 ± 0.3	34.8 ± 1.0
6	25.0 ± 0.3	34.7 ± 1.1
7	24.9 ± 0.3	33.5 ± 1.2
8	25.5 ± 0.3	37.5 ± 1.4
10	25.2 ± 0.3	34.5 ± 1.3
Media	25.6	33.5
Error externo	0.30	1.11
Error interno	0.08	0.35
Chi2(crít., $gl=9$, $\alpha=95\%$)	10.7	10.1
Chi2 (exp.)	91.7	84.9

Nota: por discrepancias en el fondo del detector 2 y 9, no se utilizan para medidas posteriores.

Este experimento también nos permite comprobar la influencia de la geometría en la determinación del spillover. Como puede verse en la tabla 13, el spillover de la muestra electrodepositada (A), es inferior al obtenido con la muestra de espesor másico 6.7 mg/cm². Este resultado es esperable, si tenemos en cuenta que hay más eventos alfa interpretados como beta procedentes de la muestra C, debido a que sufren mayor atenuación en 1) la propia muestra (autoabsorción), y 2) en el camino recorrido hasta el detector (mayor camino).

3.1.4 Estudio secado de la muestra

La temperatura y el tiempo de secado tienen una influencia importante en los resultados de actividad alfa total y beta total, debido a la pérdida de humedad y a la estabilización en cuanto al valor del espesor másico. Según Martín Sánchez y col (1999), un espesor másico de 25 mg/cm² no afecta significativamente a la determinación del índice de actividad beta total. Sin embargo el índice de actividad alfa total a partir de espesores por encima de 10 mg/cm² presenta problemas en el tema de ajuste en la curva de calibración [Baeza *et al*, 2014]. De tal forma que eliminar la humedad absorbida por el residuo de la muestra, puede disminuir la

interferencia provocada por autoabsorción [Procedimiento 1.5 CSN, 2004]. Para determinar la influencia de la humedad en las etapas de análisis, se determina la masa antes y después de la medida en el contador proporcional, la masa después de cada etapa de calentamiento, como también la masa del residuo de la muestra al cabo de un mes. La siguiente tabla representa el valor de las masas de las muestras en cada etapa del proceso de análisis. Cabe resaltar que las muestras fueron preservadas en un desecador.

Tabla 14. Relación de las masas de los residuos de las muestras, según la etapa del proceso.

Nº	M ₁ (g)	M ₂ (g)	Variación (M ₂ - M ₁) %	M ₃ (g)	M ₄ (g)	Variación (M ₄ - M ₃) %	M ₅ (g)	Espesor másico después del calentamiento a 105°C (mg/cm ²)	Espesor másico al mes (mg/cm ²)
1A	8.6958	8.7044	5.6	8.6850	8.6829	-1.5	8.6895	6.9610	7.2866
1B	8.7168	8.7227	3.8	8.7041	8.6953	-6.1	8.7189	6.6897	7.8539
1C	8.6536	8.6392	-8.9	8.6263	8.6223	-3.0	8.6399	6.4134	7.2816
2A	8.7046	8.7170	6.7	8.6809	8.6679	-8.1	8.6868	7.2669	8.1993
2B	8.7798	8.8234	20.4	8.7573	8.7424	-7.8	8.7852	8.7025	10.814
2C	8.7694	8.7743	2.7	8.7382	8.7346	-2.3	8.7596	7.3952	8.6285
3A	8.6380	8.6455	4.5	8.6369	8.6319	-3.0	8.6485	7.9378	8.7567
3B	8.7146	8.7107	-2.5	8.7076	8.7087	0.8	8.7162	7.2866	7.6566
4	8.8205	8.8541	11.7	8.7858	8.7816	-1.7	8.8457	12.225	15.387
5A	8.8013	8.8522	21.3	8.7843	8.7541	-13.6	8.8139	9.4524	12.402
5B	8.7588	8.7207	-14.6	8.6909	8.6846	-3.3	8.7258	9.2057	11.238
6	8.751	8.7541	1.6	8.7073	8.699	-5.4	8.7338	7.1436	8.8604
7A	8.7767	8.7966	9.5	8.7377	8.7340	-2.2	8.7542	8.2536	9.2501
7B	8.7782	8.7431	-16.7	8.7251	8.7163	-5.6	8.7455	7.3261	8.7667
8A	8.8059	8.8142	3.4	8.7726	8.7707	-0.9	8.7929	10.168	11.263
8B	8.8023	8.8374	18.4	8.7984	8.7783	-10.8	8.8215	8.2092	10.340
8C	8.7653	8.7855	10.3	8.7518	8.7411	-5.9	8.7539	8.4410	9.0725
9A	8.6071	8.6103	8.7	8.5998	8.5993	-1.7	8.5998	1.4208	1.4455
9B	8.9377	9.0897	37.0	8.7947	8.7847	-3.7	8.7886	12.713	12.906
10A	8.8045	8.8347	13.5	8.7770	8.7615	-7.9	8.7898	8.9245	10.321

Nº	M ₁ (g)	M ₂ (g)	Variación (M ₂ -M ₁) %	M ₃ (g)	M ₄ (g)	Variación (M ₄ -M ₃) %	M ₅ (g)	Espesor másico después del calentamiento a 105°C (mg/cm ²)	Espesor másico al mes (mg/cm ²)
10B	8.7335	8.7460	7.7	8.7079	8.6986	-6.8	8.7125	6.2852	6.9709
10DC	8.6730	8.6903	10.9	8.6542	8.6398	-10.3	8.6616	6.2052	7.2817
10C	8.7657	8.7723	3.6	8.7358	8.727	-5.7	8.7582	7.2126	8.7519
11	8.7599	8.7435	-9.3	8.7409	8.7405	-0.3	8.756	7.7750	8.5397
12	8.6307	8.6300	-1.2	8.6240	8.6240	0.0	8.6291	2.6591	2.9107
13	8.8168	8.8652	20.0	8.7858	8.761	-11.8	8.8113	9.1564	11.638
14	8.6880	8.6851	-1.7	8.6789	8.6786	-0.2	8.6882	8.0513	8.5249
15	8.6856	8.6963	5.9	8.6817	8.6797	-1.1	8.7012	8.6729	9.7336
16	8.9337	8.9054	-7.4	8.8744	8.8564	-5.6	8.8934	14.963	16.788
17	8.6598	8.6643	4.8	8.6534	8.6512	-2.5	8.6616	4.1983	4.7114
Promedio			5.7			-4.6			

NOTA: 10DC. Duplicado de la muestra C. M₁: peso antes del detector, M₂: peso después del detector, M₃: peso de la 1ª etapa de secado a 105 °C, M₄: peso de la 2ª etapa de secado a 105 °C y M₅: peso de muestra al mes.

El % de variación, es aquel valor que permite conocer el grado de ganancia o pérdida de masa del residuo de la muestra en cada etapa de proceso. Siguiendo esta línea, la variación de las muestras entre M₂-M₁ presenta oscilaciones en medio de valores positivos y negativos, que permite deducir que la metodología experimental presenta variantes que provocan el aumento o pérdida de masa, entre esas variantes se encuentra: la naturaleza del residuo (higroscopia), el traspaso de la muestra de un vaso de precipitados a otro, la forma de deposición del residuo en la plancheta de acero inoxidable, el secado bajo la influencia de la lámpara de infrarrojos, las condiciones ambientales del laboratorio (temperatura- humedad), entre otros factores.

El % de variación entre M₄-M₃ estiman valores negativos que no superan una variación mayor del 12%, lo cual permite concluir que con una sola etapa de secado a 105°C durante 12 horas, hubiera sido suficiente para obtener un peso casi constante, sin embargo en esta etapa del proceso se retiene un poco de agua de cristalización, como también el agua ocluida en las intersticios de cristales. Asimismo se pierde algunos componentes volátiles.

3.1.5 Calibración en eficiencia

Debido al espesor de la muestra depositada en la plancheta, la eficiencia de recuento no va a ser un valor fijo y va a depender del espesor másico, por lo cual es necesario elaborar curvas de eficiencia en función del espesor másico [Sánchez, 2015].

Para la determinación de la eficiencia en cada uno de los diez detectores se usaron tres patrones de disoluciones trazadoras certificadas (Tabla 4). Dos patrones alfa (^{241}Am y $\text{U}_{\text{nat.}}$) y un patrón beta de ^{90}Sr - ^{90}Y . La siguiente tabla resume las características de los emisores alfa y beta utilizados.

Tabla 15. Características de las disoluciones de referencia utilizadas en la preparación de las curvas de autoabsorción.

Código	Isótopos	a (Bq/g)	S (Bq/g)	Fecha de referencia	Periodo de semidesintegración (años)	Masa trazador (g)
C	^{241}Am	27.5	0.2	07/07/06	432.2	0.103
D	natU	12.3	ND	ND	*	0.110
E	^{90}Sr - ^{90}Y	160.8	0.4	17/02/03	28.8	0.024

ND: Información no disponible, * ($^{238}\text{U}=4,47*10^9$ años, $^{235}\text{U}=7,04*10^8$ años).

En cuanto a la sal a utilizar para las curvas de calibración, se deben tener en cuenta dos factores: la naturaleza de la muestra y el proceso radioquímico utilizado. Un agua mineral suele ser rica en Na^+ y Ca^{2+} , pero el sodio se descarta por la presencia de cristales al precipitar. Por otro lado, las aguas que vienen del subsuelo, presentan notables concentraciones de carbonatos, lo cual podría justificar una matriz cálcica en una curva de autoabsorción.

Acorde al método radioquímico, se pueden utilizar 3 tipos de sales para realizar la curva de calibración, estas son: sulfato de sodio, carbonato de sodio y el nitrato de sodio. Pero según investigaciones realizadas por Pujol y Suárez Navarro (2004), tanto el sulfato de sodio como el carbonato de sodio, mostraban un aumento de masa de hasta un 6 % debido a la hidratación que experimentan después de su secado. Finalmente ellos concluyeron que, para el índice de actividad beta total, la sal más adecuada era el nitrato de sodio, ya que se obtenía una mayor precisión en la curva de autoabsorción, pero además era el más estable en el tiempo [Baeza *et al*, 2014].

En la tabla 5 se presentan los rangos de depósitos salinos a partir de una solución 50 mg/mL, de NaNO_3 usada para la estimación de la curva de calibración tanto para alfa como beta, de 0-250 mg y 0-400 mg, respectivamente [Protocolo_01 Entec, 2015].

Tabla 16. Volúmenes de NaNO_3 para la curva de calibración alfa (^{241}Am y $^{\text{nat}}\text{U}$).

Análisis	Depósitos salinos esperados de NaNO_3 (mg)	Volumen de NaNO_3 (mL)
1*	0	0
2	35	0.7
3	72	1.4
4	108	2.2
5	144	2.9
6	180	3.6
7	216	4.3
8	250	5

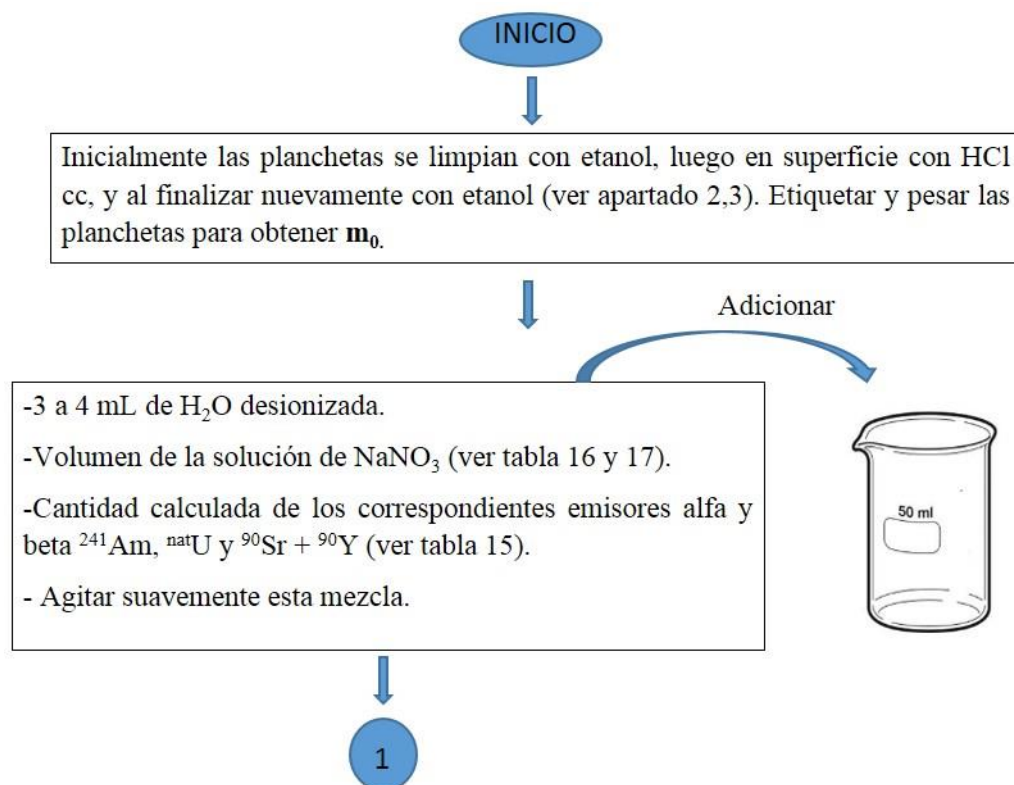
*Solución sin espesor, solo se adiciona agua desionizada más trazador

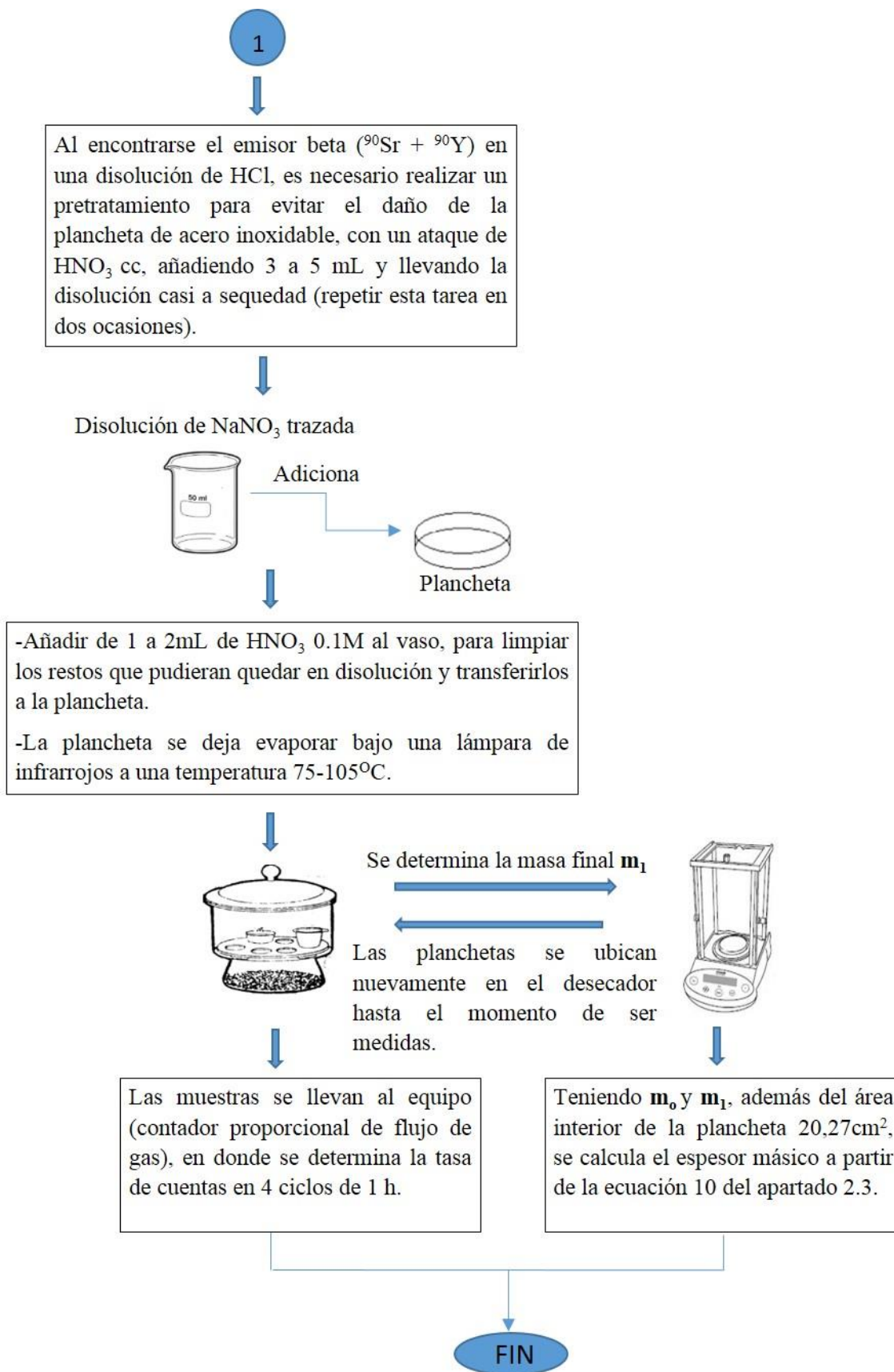
Tabla 17. Volúmenes de NaNO_3 para la curva de calibración beta (^{90}Sr + ^{90}Y).

Análisis	Depósitos salinos de NaNO_3 (mg)	Volumen de NaNO_3 (ml)
1*	0	0
2	55	1.1
3	115	2.3
4	170	3.4
5	230	4.6
6	285	5.7
7	345	6.9
8	400	8

*Solución sin espesor, solo se adiciona agua desionizada más trazador.

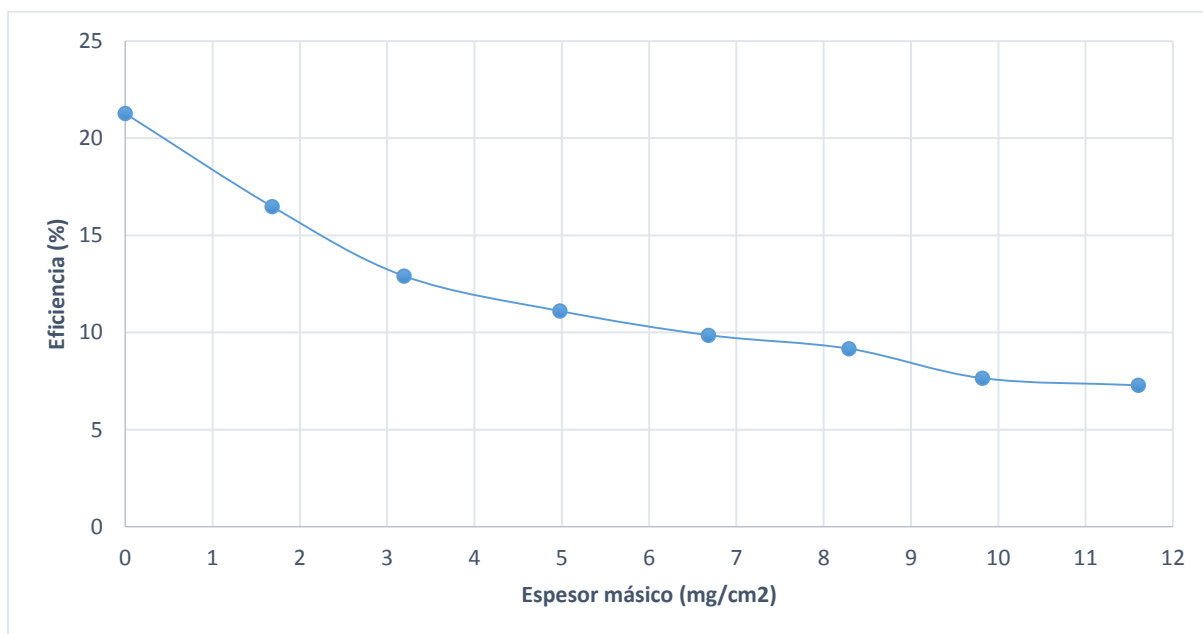
En el siguiente diagrama de flujo presentaremos el protocolo que se llevó a cabo para la curva de calibración.



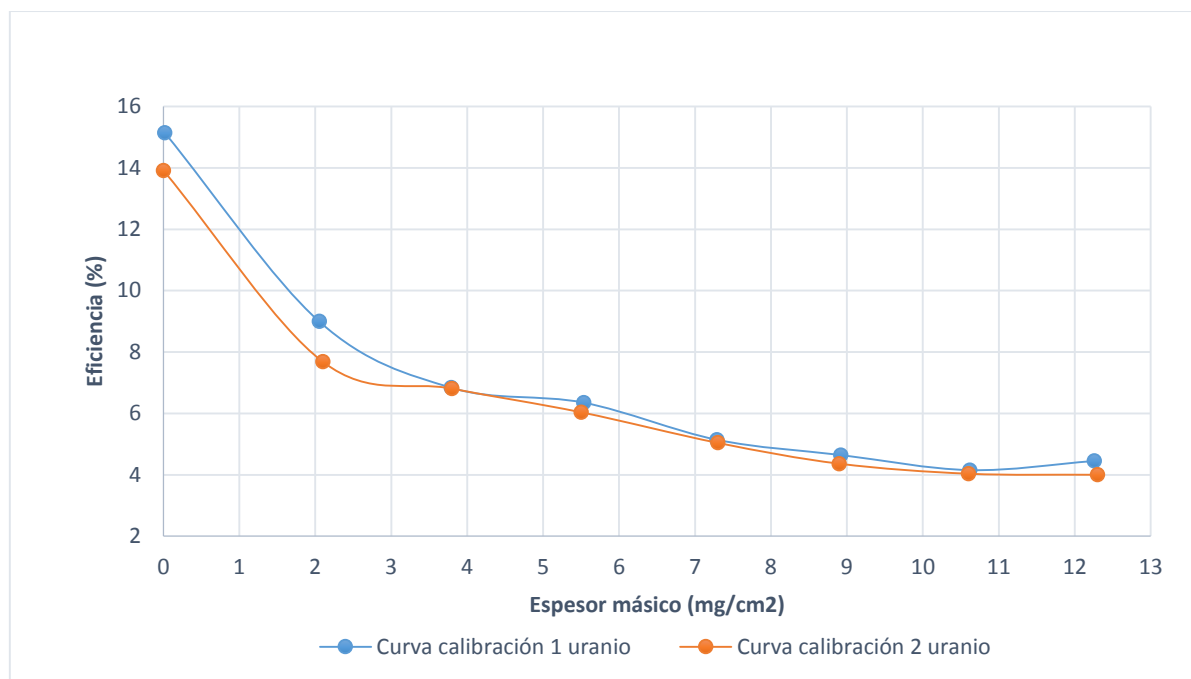


Para cada espesor másico, la plancheta se midió en dos detectores diferentes, con objeto de verificar que variación de la eficiencia alfa y beta entre los distintos detectores es despreciable, o no distinguible dentro de los errores experimentales. Las siguientes gráficas muestran las curvas de variación de la eficiencia para partículas alfa en función del espesor másico, la primera obtenida con el patrón C de ^{241}Am y la segunda con el patrón D de uranio natural. Se usaron estos dos patrones, con objeto de verificar que la curva de eficiencia depende también de la energía alfa de las emisiones del patrón usado. Por ello, Baeza et al (2014) recomiendan que para la medida del índice de concentración alfa en aguas se use el U natural como patrón, ya que los isótopos de U son, en general, los que dan una mayor contribución a la actividad alfa total de un agua natural no afectada por radiactividad artificial.

En las gráficas 5 y 6 se observa un comportamiento similar con ambos trazadores (^{241}Am y U_{nat}) de acuerdo al espesor másico, con una caída brusca de la eficiencia en los primeros espesores másicos ($0 - 5 \text{ mg cm}^{-2}$), y a partir de este valor la eficiencia es relativamente lineal. Observando y comparando las dos curvas obtenidas con el patrón de U_{nat} , se ratifica que cuando se permutan los detectores las curvas son muy similares para espesores superiores a los 5 mg cm^{-2} .



Gráfica 5. Variación de la eficiencia en función del espesor másico para el emisor alfa "C", ^{241}Am .



Gráfica 6. Variación de la eficiencia en función del espesor másico para el emisor alfa "D", ^{nat}U.

Con objeto de ratificar lo observado en la gráfica anterior, en la siguiente tabla se muestra la relación de las eficiencias obtenidas en cada par de detectores con el mismo patrón de uranio natural y el mismo espesor másico.

Tabla 18. Variación de la eficiencia en diferentes detectores

Patrones ^{nat} U y su espesor másico (mg/cm ²)	Detectores	Eficiencia 8%)	Relación de la eficiencia
0	10	15.1 ± 0.2	1.09 ± 0.03
	1	13.9 ± 0.3	
2.1	1	9.00 ± 0.05	1.17 ± 0.02
	3	7.68 ± 0.12	
3.8	3	6.84 ± 0.18	1.00 ± 0.05
	4	6.81 ± 0.14	
5.5	4	6.35 ± 0.03	1.07 ± 0.05
	5	6.04 ± 0.29	
7.3	5	5.15 ± 0.06	1.02 ± 0.04
	6	5.04 ± 0.16	
8.9	6	4.65 ± 0.04	1.07 ± 0.02
	7	4.37 ± 0.03	
10.6	7	4.16 ± 0.14	1.05 ± 0.04
	8	4.04 ± 0.03	
12.3	8	4.45 ± 0.14	1.13 ± 0.07
	10	4.00 ± 0.17	

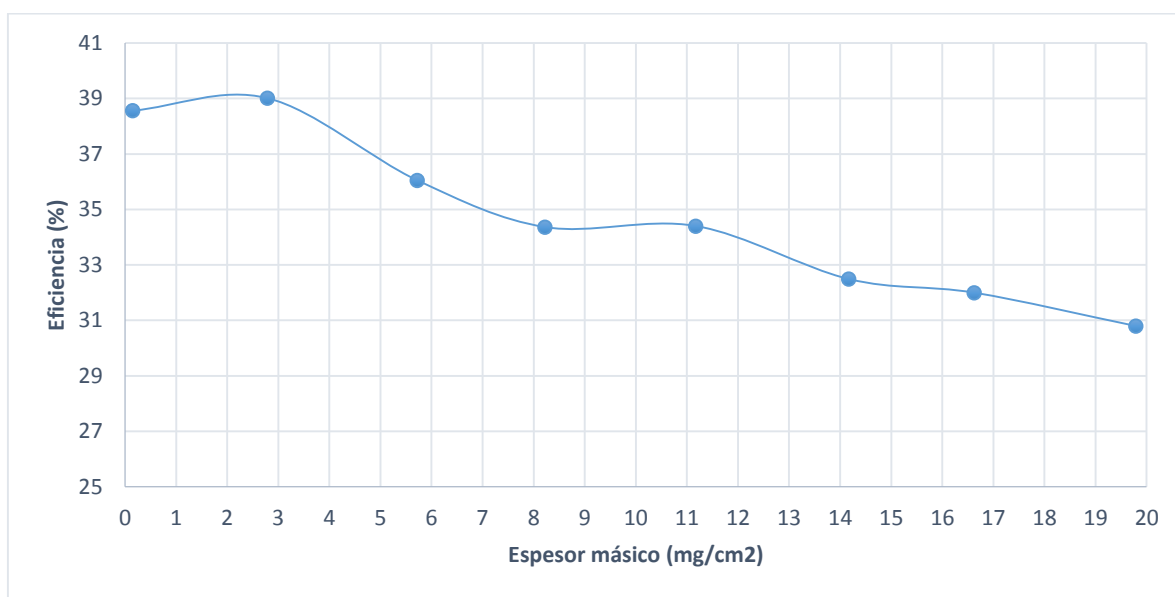
Dado el importante papel que juegan los detectores en la medida, con esta relación podemos observar que la variación de la eficiencia entre ambos detectores no es tan significativa, sin embargo la eficiencia no es similar en todos los detectores.

El siguiente paso es encontrar la curva de calibración “Eficiencia alfa ^{nat}U según el espesor másico”, realizando un ajuste exponencial por mínimos cuadrados (eliminando el primer punto de espesor nulo), de la eficiencia en función del espesor másico (ρ), obteniéndose el ajuste siguiente:

$$\varepsilon(\%) = (8.72 \pm 0.41) \cdot \exp(-(0,070 \pm 0.06) \cdot \rho), \quad R^2 = 0.966 \quad (20)$$

Donde se indican las incertidumbres estándar de los parámetros, así como el coeficiente de determinación (R^2) del ajuste, y el espesor másico el cual está expresado en mg cm^{-2} .

Continuando con la curvas de calibración, en la siguiente gráfica se muestra la variación de la eficiencia de recuento en función del espesor másico para un emisor beta puro (^{90}Sr - ^{90}Y).



Gráfica 7. Variación de la eficiencia en función del espesor másico para el emisor beta “E”, $^{90}\text{Sr} + ^{90}\text{Y}$.

En la figura anterior se puede observar que un ajuste lineal de la eficiencia con el espesor másico puede ser adecuado. La ecuación obtenida es la siguiente:

$$\varepsilon(\%) = (39.2 \pm 0.3) - (0.446 \pm 0.029) \cdot \rho \quad (21)$$

Donde el espesor másico va expresado en mg cm^{-2} .

3.1.6 Validación del procedimiento radioquímico

En cuanto a la validación del procedimiento experimental, se utilizaron 2 muestras con índices de actividad conocida, las cuales proceden del ejercicio de intercomparación del CSN del año 2014.

Los resultados fueron los siguientes:

Tabla 19. Resultados obtenidos a partir de muestras de interlaboratorio

Muestra	Actividad alfa experimental (Bq/L)	Actividad alfa teórica (Bq/L)	Relación (experimental/teórica)
Alfa Total	3.72 ± 0.26	2.50 ± 0.45	1.49
Beta Total	0.165 ± 0.025	0.159 ± 0.032	1.03

Según estos resultados, en la muestra A existe una variación en torno al 48 %, mientras que para la muestra B, el error relativo es tan solo del 4 %. Las discrepancias en la medida alfa son demasiado altas, por lo que los resultados mostrados en este trabajo para índice de concentración alfa total deben considerarse solo preliminares.

3.2 Calidad radiológica de las aguas

Cada vez con más intensidad se está viendo en la actualidad la necesidad de conocer, con un mayor grado de detalle, la calidad radiológica del agua potable. Numerosas publicaciones describen el agua como el principal vector para transferir radioelementos naturales a los seres humanos [Botezatu *et al.*, 2001]. De esta manera presentamos los resultados radiológicos (índice de concentración de actividad alfa total, beta total o beta resto), para ser evaluados a partir de la normativa (Real Decreto 314/2016), con el objetivo de controlar el valor paramétrico de la dosis indicativa para dichas muestras. La normativa se describe con mayor detalle en la introducción de esta memoria.

Según el apartado 1.3, el índice de actividad alfa total debe ser inferior a 0.1 Bq/L y la concentración de actividad beta total o beta resto debe ser inferior a 1.0 Bq/L. Cumpliendo estos requisitos, puede asegurarse que la dosis indicativa (DI) será menor a 0.1 mSv (valor por debajo del cual no sería necesario realizar ningún estudio adicional). En el caso de que los análisis de las muestras superen alguno de los dos parámetros anteriormente citados, se deberán realizar investigaciones radiológicas adicionales.

3.2.1 Índice de actividad alfa total (“Gross alpha”)

Como ya se ha indicado, la determinación del índice de actividad alfa total, es una primera fase de control para conocer la concentración de los emisores alfa contenidos en la muestra.

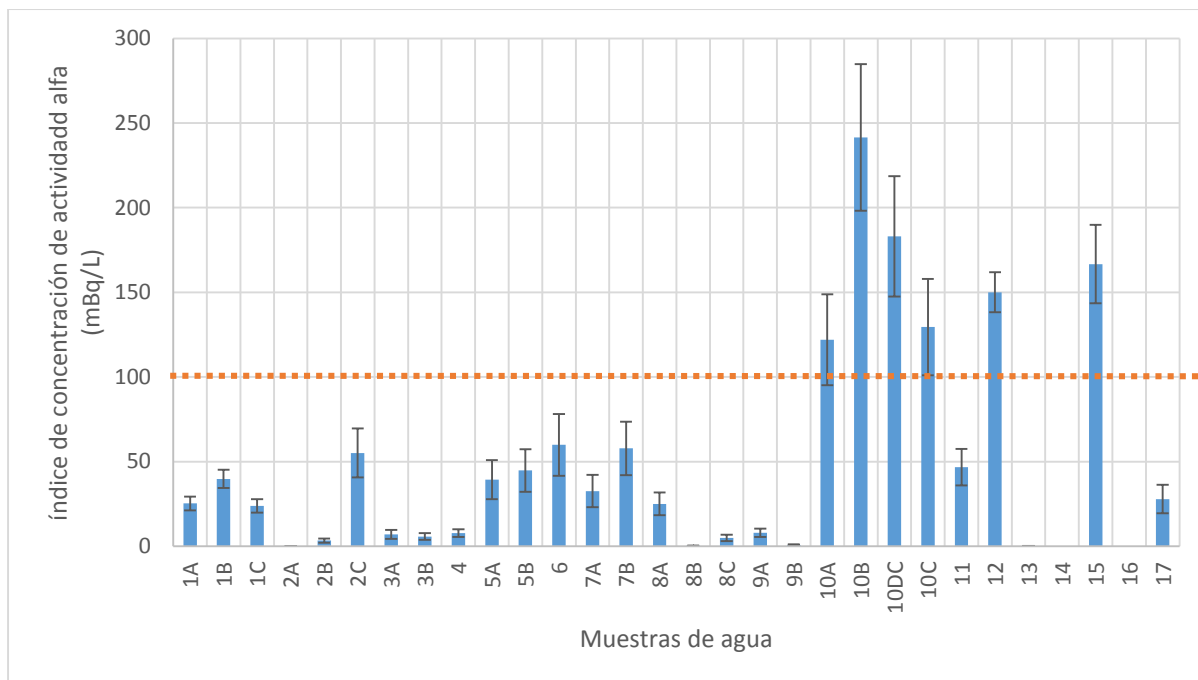
La siguiente tabla muestra los valores de actividad alfa total de las muestras de estudio.

Tabla 20. Resultados del índice de concentración de actividad alfa total en las muestras con su respectiva incertidumbre.

Nº	Marca	Índice de concentración de actividad alfa en la muestra (mBq/L), con su incertidumbre expandida K=2
1A	Aquarel	25 ± 4
1B	Aquarel	40 ± 5
1C	Aquarel	24 ± 4
2A	Font Natura	0.08 ± 0.03
2B	Font Natura	3 ± 1
2C	Font natura	55 ± 15
3A	Cabreiroá	7 ± 3
3B	Cabreiroá	6 ± 2
4	Virgen del camino	8 ± 2
5A	Solán de Cabras	39 ± 12
5B	Solán de Cabras	45 ± 13
6	Cazorla	60 ± 18
7A	Aquabona	33 ± 10
7B	Aquabona	58 ± 16
8A	Lanjarón	25 ± 7
8B	Lanjarón	0.3 ± 0.1
8C	Lanjarón	5 ± 2
9A	Bezoya	8 ± 2
9B	Bezoya	0.8 ± 0.3
10A	Font Vella Sigüenza	122 ± 27
10B	Font Vella Sigüenza	241 ± 43
10DC	Font Vella Sigüenza	183 ± 36
10C	Font Vella Sigüenza	129 ± 28
11	Font del Regás	47 ± 11
12	Chumacero	150 ± 12
13	Sierra de Segura	0.10 ± 0.04
14	Aguas de Sousas	LD
15	Mondariz	167 ± 23
16	Huelva	LD
17	Palos de la frontera	28 ± 8

< LD menor al límite de detección

Para facilitar un estudio más detallado de los resultados anteriores, la siguiente gráfica presenta el índice de concentración alfa para las muestras de agua, evaluadas según el valor paramétrico establecido por el RD 314/2016.



Gráfica 8. Índice de concentración de actividad alfa en las muestras, frente al valor paramétrico (100mBq/L) presentado por RD.

De las 30 muestras analizadas, 6 de ellas superaron el valor paramétrico establecido por el RD y dos de ellas están por debajo del límite de detección. Entre las muestras que están por encima del valor paramétrico, se encuentran las aguas de Font Vella (3 muestras de diferente lote, más la muestra duplicado), agua mineral Chumacero y el agua mineral Mondariz. Estos valores elevados deben estar asociados con la geología del manantial y las propiedades del suelo [Palomo *et al*, 2007]. A fin de complementar el resultado de la actividad alfa total, se indagó acerca de la litología de las zonas que rodea las fuente de agua, y se obtuvo los siguientes datos:

Tabla 21. Consideraciones litológicas de algunas aguas minerales.

Marca de agua	Origen	Características litológicas
Font Vella	Manantial Font Vella Sigüenza (Guadalajara)	Arcillas, conglomerados y areniscas, calizas y margas, yesos, dolomías, cuarcitas y pizarras.
Chumacero	Manantial chumacero. Sierra Fria, Valencia de Alcàtara-Càceres	Cuarcitas y filitas, areniscas ferruginosas, filitas ampelíticas, ortocuarcitas, granitos y pizarras mosqueadas
Mondariz	Manantial Mondariz IV-Mondariz Baleario. Pontevedra.	Granitos, pizarras, cuarcitas.

Según investigaciones existe mayor grado de radiactividad en zonas donde su geología consiste principalmente en granito, debido a que coexiste concentraciones considerables de uranio y ^{222}Rn [Salonen, 1994].

3.2.2 Índice de actividad beta total y beta resto (“Gross Beta”)

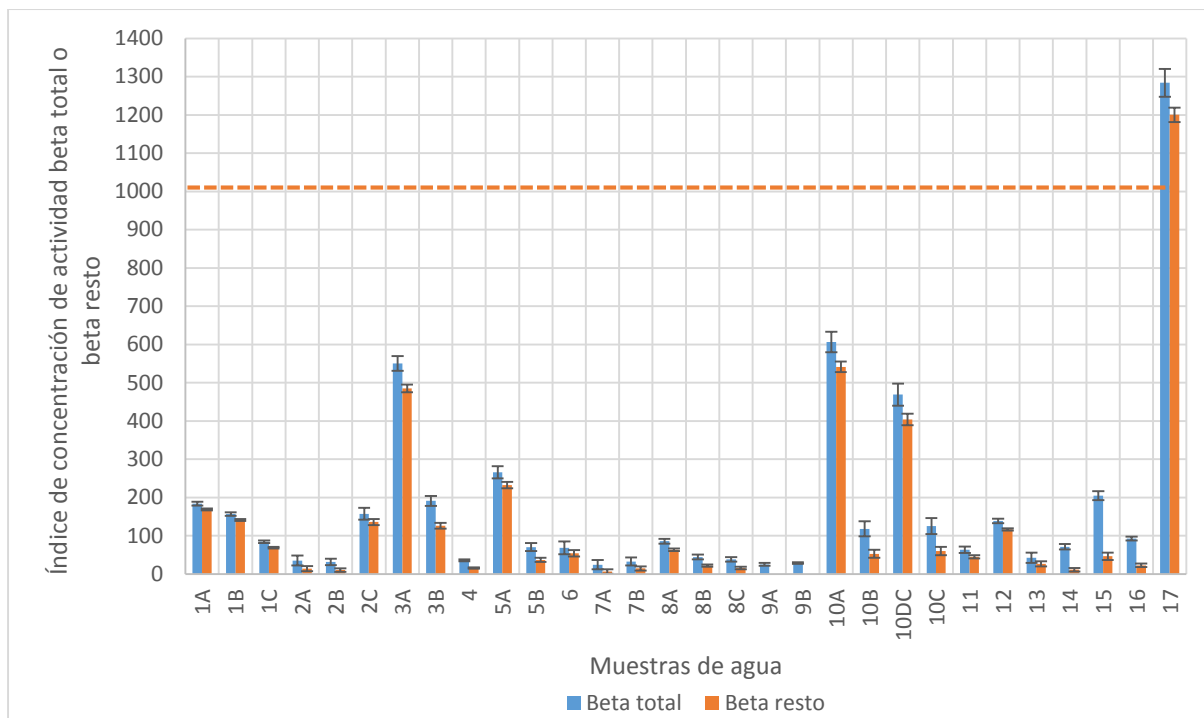
Continuando con otro valor de control a la dosis indicativa, en la siguiente tabla se muestran los resultados obtenidos para los índices de beta total y beta resto de cada muestra.

Tabla 22. Resultados del índice de concentración de actividad beta total y beta resto en las muestras, con su respectiva incertidumbre.

Nº	Marca	Índice de concentración de actividad beta total en la muestra (mBq/L), con su incertidumbre expandida K=2	Índice de concentración de actividad beta resto en la muestra (mBq/L), con su respectiva incertidumbre
1A	Aquarel	184 ± 5	169 ± 3
1B	Aquarel	157 ± 5	141 ± 2
1C	Aquarel	84 ± 3	69 ± 2
2A	Font Natura	35 ± 13	14 ± 7
2B	Font Natura	32 ± 8	10 ± 4
2C	Font natura	157 ± 15	136 ± 8
3A	Cabreiroá	550 ± 19	485 ± 10
3B	Cabreiroá	191 ± 13	126 ± 7
4	Virgen del camino.	36 ± 2	15 ± 2
5A	Solán de Cabras	266 ± 16	233 ± 8
5B	Solán de Cabras	70 ± 10	37 ± 5
6	Cazorla	69 ± 17	54 ± 8
7A	Aquabona	24 ± 12	6 ± 6
7B	Aquabona	33 ± 11	15 ± 5
8A	Lanjarón	85 ± 7	63 ± 3
8B	Lanjarón	44 ± 6	22 ± 3
8C	Lanjarón	38 ± 6	16 ± 3
9A	Bezoya	25 ± 4	*
9B	Bezoya	29 ± 2	*
10A	Font Vella	607 ± 27	541 ± 14
10B	Font Vella	118 ± 20	53 ± 10
10DC	Font Vella	469 ± 29	404 ± 15
10C	Font Vella	125 ± 21	60 ± 11
11	Font del Regás	64 ± 8	45 ± 4
12	Chumacero	139 ± 6	116 ± 3
13	Sierra de Segura	42 ± 13	26 ± 7
14	Aguas de Sousas	71 ± 7	11 ± 5
15	Mondariz	205 ± 12	46 ± 10
16	Huelva	93 ± 5	23 ± 4
17	Palos de la frontera	1284 ± 36	1200 ± 19

*Valor no determinado.

Para conocer con más grado de detalle la actividad beta total y beta resto frente al valor paramétrico (1000mBq/L) del RD 314/2016, haremos uso de la siguiente gráfica:



Gráfica 9. Índice de concentración de actividad beta total y beta resto en las muestras, frente al valor paramétrico (1000 mBq/L) presentado por RD 314/2016.

De la gráfica 9 podemos observar que de las 30 muestras, solo una de ellas (agua municipal Palos de la Frontera) supera el valor paramétrico de 1000 mBq/L en base al índice de concentración beta. Este valor podría deberse a la interacción del agua (corriente) con las rocas que rodean el lugar; además del flujo que tenga el embalse y las condiciones meteorológicas de la zona. Sin embargo este valor comprende una serie de hipótesis, debido que es de esperarse mayor grado de radiactividad natural en aguas subterráneas; por lo cual presentamos algunos factores que pueden influir en el valor de la radiactividad, tales como: impurezas en el agua de medida, radiactividad en los materiales que interaccionan en el suministro de agua (tuberías) [Soto, et al, 1988], entre otros factores.

Finalizando el tema de la calidad radiológica de las aguas minerales envasadas, a continuación se describe algunos estudios que se han realizado en otros países sobre los niveles de actividad alfa total y beta total, a partir de aguas minerales envasadas (ver tabla 23). No obstante, la evaluación de la calidad radiológica se realizó según valores (0.1 Bq/L Alfa- 1 Bq/L Beta) de referencia por el CSN o por recomendaciones de la organización mundial de la salud. Se debe tener presente que estos resultados están sujetos a las condiciones geológicas de las fuentes de aguas, como también al método utilizado para el análisis radiológico.

Tabla 23. Mínima actividad detectable (MAD), máxima actividad detectable (MAX) y la media de los resultados obtenidos de diversos estudios.

Lugar de estudio y técnica de análisis		Concentración de actividad alfa total (Bq/L)			Concentración de actividad beta total (Bq/L)		
Estudio	Técnica de análisis	MAD	MÁX	MEDIA	MAD	MÁX	MEDIA
1. (México)	Detector de centello líquido	0.011	0.601	0.382	0.026	1.573	0.635
2. (Portugal, España y Francia)	Contador proporcional de flujo de gas	<0.007	8.4	1.185	<0.009	5.8	0.6907
3. (España)	Alfa: Contador de centello sólido de ZnS. Beta: Detector de múltiples niveles de fondo bajo	0.03	0.86	0.16	0.04	2.28	0.98
4. (Serbia)	Contador proporcional de flujo de gas	0.001	0.013	0.008	0.044	0.173	0.098
5. (Brasil)	Detector de barrera de superficie y una espectrometría de rayos gamma, con detector de centello NaI	0.001	0.4	0.051	0.12	0.86	0.273

Fuente: Estudio 1. [Rangel *et al*, 2002], Estudio 2 [Sánchez *et al*, 1999], Estudio 3 [Palomo *et al*, 2007], Estudio 4 [JanKovic *et al*, 2012], Estudio 5 [Bonotto *et al*, 2009].

3.2.4 Parámetros físico-químicos

A continuación damos a conocer la comparativa entre los parámetros fisicoquímicos (cationes, aniones, pH, y conductividad) presentados en la etiqueta del agua mineral natural y los valores determinados de forma experimental, con la finalidad de conocer la congruencia entre estos. Pero además, evaluar los valores según el Real Decreto 1798/2010, de 30 de diciembre, por el que se regula la explotación y comercialización de aguas minerales naturales y aguas de manantial envasadas para consumo humano. Cabe señalar que el estudio fisicoquímico se realizó por unidad de marca, sin embargo de una ellas se analizó dos botellas de agua de diferente lote, a fin de conocer la variabilidad entre sus resultados.

Tabla 24. Relación de parámetros químicos entre la información de etiqueta del envase y la información experimental.

Valores paramétricos del RD 1798/2010: Na (200mg/L), F ⁻ (5,0mg/L), NO ₃ (50mg/L), Cl ⁻ (250mg/L), SO ₄ ²⁻ (250mg/L), conductividad (2500)µS/cm																								
Nº	Información etiqueta Agua Mineral Envasada (mg/L)													Información experimental (mg/L)										
	Ca	Mg	Si	Li	K	Na	F ⁻	NO ₃	Cl ⁻	HNO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	pH	C µs/cm	Ca	Mg	SiO ₂	Li	K	Na	F ⁻	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	pH	C µs/cm
1A	2.2	2.3				4.7			6.8		3.7			1.8	1.9	5.2	0.004	0.5	4	0.1	7.72	3.1	6.55	25.2
2A	64	16	4			9			15		57			65.6	15.6	2.2	0.01	0.7	7.7	0.2	14.9	56.5	7.23	221
2B	65.1	13.7	4.1			8.2			13.9		50.7			65.6	15.6	2.2	0.012	0.7	7.7	0.2	15	56.5	7.22	222
3A	10	5		0.196	2.1	58.2			6.8	193				9.8	4.2	17.7	0.169	2	52.8	0.8	7.56	4.5	6.85	145.8
4	15.1	2.4	7.8			1.1		0.8	1.9		1			13.3	1.5	4.3	0.004	0.6	2.1	0.1	9.52	0.5	6.41	50.8
5A	59.4	25.6	7.2		1.1	5.1	<0.2		7.4		21.3			60.8	2.7	4	0.002	1	4.5	0.1	8.3	18.7	7.22	220
6	78.6	48.5	5		0.46	1.26						7.26		87.7	46.4	2	0.002	0.5	1.5	0.1	3.48	38.8	7.45	289
7A	81.3	20.7				1.8			4	318	27.9	7.87		82.9	21.1	2.2	0.001	0.6	1.6	0.1	3.27	21.1	7.39	232
8C	26.6	12.9				5.5							210	22.8	8.6	7.9	0.003	0.7	4.7	0.2	3.05	15.4	6.55	102.7
10A	86.1	22.5				8.1							530	77.8	26.2	3.9	0.003	2	5.4	0.2	17.7	30.7	7.17	274
11	26.6	1.3	21.6			28.2			18.9		9.2			23.8	0.1	11.3	0.016	0.6	24.9	0.8	17.7	8.3	7.34	116.1
12	1.5± 1	0.6± 0.4			0.84 ±0.5	5.5± 2			4.4 ±0.5					1	0.5	4.6	0.002	0.7	3.4	0.1	14.7	0.6	5.76	18.48
13	72.1	34	2		0.49	1.89	0.1		<10		16			82.3	40.4	1.8	LD	0.5	1.8	0.1	4.73	14.1	7.4	280
14	3.9	1.1	50.4		1.7	28.4	0.6		5.6	66.9				5.6	1.9	30.4	0.125	1.9	34.5	0.6	3.4	7.7	6.71	92.5
15	6.6	5.2			5	47.7	0.48		14.7	160			6.71	7.3	6.1	8.9	0.304	5	48.8	0.5	6.87	1.2	6.49	136.2

Según los resultados coexiste una variabilidad entre los valores de la etiqueta y valores experimentales, sobre todo en los resultados de cloruro, conductividad, sílice, magnesio y conductividad; de tal manera que esta parte de la investigación permitió conocer que algunas aguas minerales

envasadas no presentan realmente su composición química. Con respecto a la normativa, ninguna de las marcas de agua mineral superaron los valores paramétricos.

Por otra parte, para complementar el análisis químico se tuvo en cuenta algunos otros parámetros, con el objetivo de evaluar a mayor profundidad la calidad de las aguas minerales envasadas. Tales resultados aparecen en la siguiente tabla, teniendo presente los valores paramétricos establecidos por el RD 1798/2010.

Tabla 25. Resultados de la concentración de metales y metaloides del agua mineral envasada y su verificación con los valores paramétricos del RD 1798/2010

Nº	Al (µg/L)	Mn (mg/L)	Fe (µg/L)	Ni (µg/L)	Cu (mg/L)	As (µg/L)	Se (µg/L)	Cd (µg/L)	Pb (µg/L)
RD 1798/2010	200 µg/L	0.5 mg/L	200 µg/L	20 µg/L	1.0 mg/L	10 µg/L	10 µg/L	3.0 µg/L	10 µg/L
1A	14	0.0019	LD	2.2	0.0016	0.15	LD	LD	8.17
2A	3	LD	LD	LD	LD	0.76	0.4	LD	LD
2B	3	LD	LD	LD	LD	0.77	0.3	LD	0.06
3A	5	0.0065	LD	0.8	LD	0.08	LD	LD	LD
4	LD	0.0007	LD	LD	LD	0.12	LD	LD	0.02
5A	LD	LD	LD	LD	LD	0.19	0.5	LD	LD
6	3	0.0002	80	LD	LD	0.12	0.2	LD	LD
7A	LD	LD	LD	LD	0.0002	0.28	LD	LD	LD
8C	2	0.0002	LD	LD	LD	1.6	0.3	LD	LD
10A	3	0.0007	LD	7.1	0.0002	0.95	0.2	LD	LD
11	3	0.0002	LD	LD	LD	0.55	LD	LD	0.02
12	143	0.014	LD	LD	LD	2.89	LD	0.03	LD
13	LD	LD	LD	LD	0.0002	0.09	0.2	LD	LD
14	LD	0.0007	LD	0.6	LD	0.08	LD	LD	0.01
15	16	0.0006	LD	LD	0.0009	0.69	LD	0.05	0.19

Los resultados obtenidos en el ICP-MS para cada una de las muestras de agua mineral, están por debajo de los valores establecidos por el RD 1798/2010. No obstante existen marcas que poseen datos próximos a los valores paramétricos, tales como: La muestra 1 A con respecto la

concentración de Pb (8.17µg/L y el valor paramétrico es de 10 µg/L), y la muestra 12 con respecto a la concentración de Al (143 µg/L y el valor paramétrico es de 200 µg/L), pertenecientes a las marcas de agua mineral aquarel y chumacero, respectivamente. La próxima tabla contiene los valores experimentales obtenidos en cuanto al agua municipal de Huelva y Palos de la Frontera.

Tabla 26. Evaluación fisicoquímica del agua municipal, según valores paramétricos del RD 140/2003

Nº	Ca	Mg	SiO ₂	Li	K	Na (mg/L)	F ⁻ (mg/L)	Cl ⁻ (mg/L)	SO ₄ ²⁻ (mg/L)	pH	C µs/cm	Al (µg/L)	Mn (µg/L)	Fe (µg/L)	Ni (µg/L)	Cu (mg/L)	As (µg/L)	Se (µg/L)	Cd (µg/L)	Pb (µg/L)
RD 140/2003	NP	NP	NP	NP	NP	200 mg/L	1.5 mg/L	250 mg/L	250 mg/L	NP	2500 µs/cm	200 µg/L	50 µg/L	200 µg/L	20 µg/L	2.0 mg/L	10 µg/L	10 µg/L	5.0 µg/L	10 µg/L
16	15.7	8.1	1.6	0.001	2.2	18.2	0.1	17.8	24.1	6.66	121.6	80	16	90	0.9	0.179	0.41	LD	0.15	0.6
17	16.9	9.7	1.5	0.001	2.6	20.2	0.2	36.7	35.6	6.65	357	88	1.1	10	1.7	0.016	0.43	LD	0.01	0.24

NP: parámetros no establecidos en el RD 140/2003

Conforme con los valores establecidos por el Real Decreto según corresponda, ninguna de las aguas (agua mineral envasada- agua municipal) supera un valor paramétrico, por lo que pueden considerarse potables desde un punto de vista físico-químico.

3.2.5 Tratamiento y análisis estadístico de los datos

A las variables estudiadas de las que se disponía más del 80 % de los datos se les aplicó un tratamiento estadístico mediante Análisis de Componentes Principales (ACP), y a las medidas que estaban por debajo del límite de detección (LD) se les asignó un valor igual a la mitad de LD, de acuerdo a lo recomendado por la US-EPA (2006). Técnicamente, el ACP busca la proyección según la cual los datos queden mejor representados en términos de mínimos cuadrados. Esta convierte un conjunto de observaciones de variables posiblemente correlacionadas en un conjunto de valores de variables sin correlación lineal llamadas componentes principales (F_i).

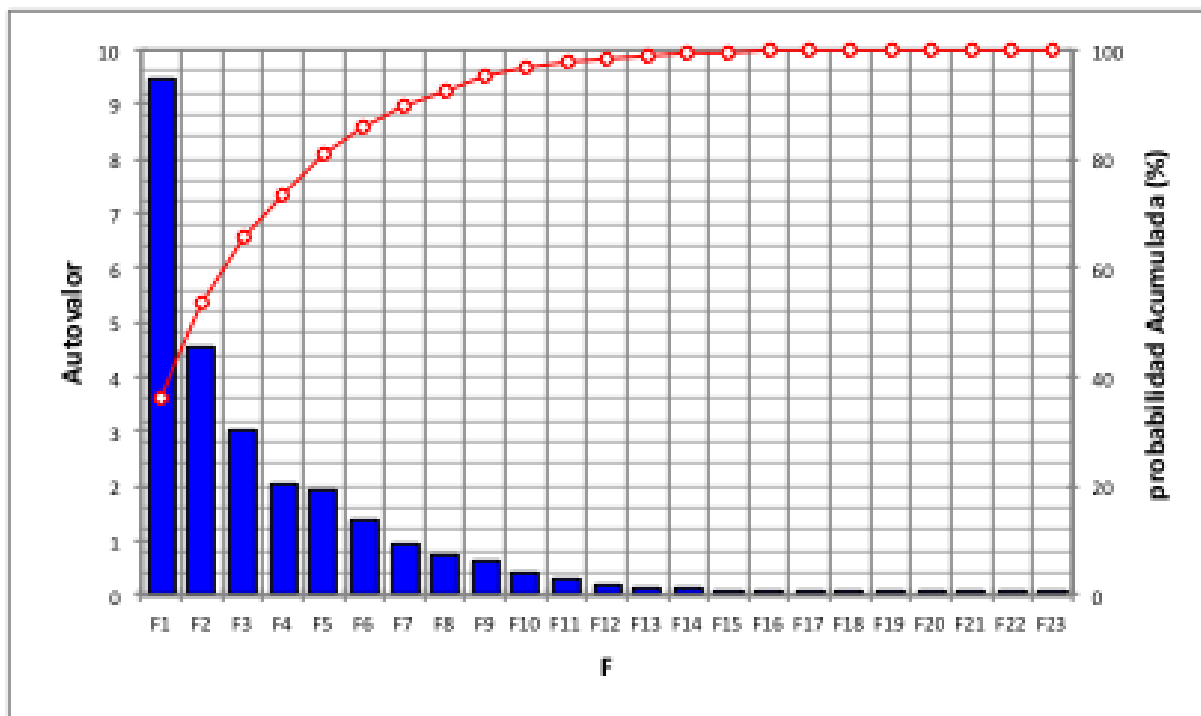
Supongamos que existe una muestra con n muestras, y para cada una de las cuales se han medido m variables (aleatorias) V_j . El ACP permite encontrar un número de factores subyacentes ($p < m$), que explican aproximadamente el valor de las m variables para cada individuo. El hecho de que existan estos p factores (F_i) subyacentes puede interpretarse como una reducción de la dimensionalidad de los datos; donde antes necesitábamos m valores para caracterizar a cada individuo, ahora nos bastan p valores. Cada una de los p factores encontrados se denomina *componente principal*, de ahí el nombre del método.

Por tanto, la primera salida relevante de esta metodología estadística son los factores principales, mostrándose en la tabla siguiente aquellos que explican más del 5% de la varianza total de las muestras. Especialmente destacan F_1 , F_2 y F_3 , cuyo significado se analizará a lo largo de esta sección.

Tabla 27. Valores de las componentes principales más significativos

	F1	F2	F3	F4	F5
Autovalor	9.4661	4.5474	3.0177	2.0427	1.9267
Variabilidad (%)	36.4081	17.4898	11.6064	7.8567	7.4102
Acumulada %	36.4081	53.8979	65.5043	73.3610	80.7712

Por otro lado, en la figura siguiente se representa la probabilidad acumulada de los factores principales, observándose que los tres primeros son los más relevantes desde el punto de vista estadístico.



Gráfica 10. Probabilidad acumulada de los factores principales.

Otra de las salidas más relevantes que proporciona un ACP es la matriz de correlación, en este caso la de Spearman por no ser normales todas las variables analizadas. Los coeficientes de correlación (r) que son estadísticamente distintos a cero con un nivel de confianza del 5% se indican en negrita. Así, aunque un r pueda parecer alto (p.e. $r = 0.358$ para el par Na-Si), si no está en negrita significará que no podemos afirmar que la hipótesis nula sea falsa ($H_0: r = 0$). En la tabla siguiente se muestra la matriz de correlación (Spearman) obtenida en nuestro estudio.

Tabla 28. Matriz de correlación

Variables	Aα	Aβ	ARβ	Ph	CE	RES	Ca	Mg	Si	Li	K	Na	Fl-	SO4	Cl-	NO3	Br-	V	Co	As	Rb	Sr	Sb	Cs	Ba	U		
Aα	1																											
Aβ	0,3746	1																										
ARβ	0,3432	0,9011	1																									
Ph	0,1359	-0,3539	-0,2449	1																								
CE	0,1976	-0,0049	0,0107	0,7276	1																							
RES	0,2775	-0,0543	-0,0507	0,8315	0,9015	1																						
Ca	0,1414	-0,4173	-0,3151	0,8849	0,8308	0,8778	1																					
Mg	0,1500	-0,1236	-0,0829	0,7314	0,8308	0,8507	0,8465	1																				
Si	-0,0890	0,2025	0,1092	-0,4428	-0,6739	-0,5198	-0,6188	-0,6207	1																			
Li	-0,1347	0,1922	0,0639	-0,3181	-0,3873	-0,2327	-0,4481	-0,5323	0,6781	1																		
K	0,2053	0,5614	0,2416	-0,1777	0,2222	0,1599	-0,1083	0,0953	0,1055	0,1156	1																	
Na	-0,1331	0,4266	0,1570	-0,1866	0,0136	-0,0190	-0,2822	-0,2552	0,3580	0,6270	0,7140	1																
Fl-	-0,2360	0,1138	-0,0572	0,1035	0,1500	0,1597	0,0052	-0,1176	0,3519	0,6214	0,4173	0,8235	1															
SO4	0,0517	-0,1585	-0,1307	0,6257	0,7608	0,7124	0,7505	0,7170	-0,6946	-0,2979	0,1658	0,0894	0,2037	1														
Cl-	0,3207	0,4259	0,2561	-0,0967	0,2840	0,2075	-0,0150	0,0413	-0,3138	0,1819	0,5030	0,4946	0,1067	0,3080	1													
NO3	0,1579	-0,0490	-0,0841	0,3202	0,4456	0,5863	0,4591	0,4109	-0,1563	0,1172	0,2221	0,0949	0,2822	0,4785	0,0178	1												
Br-	0,1539	-0,0894	-0,0505	0,8170	0,9096	0,9400	0,8891	0,9449	-0,5974	-0,4380	0,1500	-0,1207	0,0202	0,7393	0,1172	0,4982	1											
V	-0,0326	-0,3522	-0,2079	0,7297	0,7076	0,6710	0,8008	0,7318	-0,7829	-0,4360	-0,1626	-0,2174	-0,0957	0,8251	0,1830	0,2543	0,7328	1										
Co	0,1526	0,4800	0,4732	-0,3063	-0,0131	-0,0556	-0,2224	-0,1189	0,1118	0,0121	0,2954	0,1559	0,0664	-0,1089	0,0947	0,2318	-0,0615	-0,4530	1									
As	0,2140	-0,0768	-0,1800	-0,1049	-0,0657	-0,0471	0,0699	0,0209	0,0575	-0,0365	0,3223	0,1706	0,1996	0,2720	0,0413	0,3821	-0,0630	-0,0085	0,1124	1								
Rb	0,3243	0,5957	0,3753	-0,3934	-0,2318	-0,1797	-0,5287	-0,4956	0,4782	0,6103	0,4965	0,6534	0,3655	-0,3311	0,4784	0,0911	-0,3514	-0,5714	0,4243	0,0261	1							
Sr	0,1653	-0,3629	-0,3326	0,7912	0,6721	0,7564	0,8278	0,6541	-0,4356	-0,1036	-0,0056	0,0112	0,2448	0,7429	0,1301	0,4264	0,6798	0,8049	-0,4563	0,1848	-0,3139	1						
Sb	-0,1106	0,1591	0,2150	-0,2607	-0,1023	-0,0276	-0,1028	-0,1470	0,2661	0,2648	0,1622	0,1073	0,1579	-0,0533	-0,1130	0,5194	-0,0640	-0,3205	0,6828	0,1686	0,1857	-0,2571	1					
Cs	-0,1912	0,1189	0,0159	-0,2404	-0,3631	-0,2313	-0,3651	-0,3885	0,7095	0,7556	0,1499	0,5334	0,7312	-0,2091	-0,2681	0,2540	-0,3731	-0,4554	0,1440	0,2518	0,3923	-0,0611	0,3286	1				
Ba	0,2385	-0,1849	-0,2339	0,1637	0,1761	0,2262	0,3882	0,2961	0,0031	-0,0984	0,2207	-0,0089	0,0562	0,2268	0,1163	0,0641	0,1992	0,1782	-0,1627	0,5424	-0,2889	0,4134	0,0379	-0,0685	1			
U	0,4761	-0,1675	-0,0992	0,6204	0,4106	0,5667	0,6247	0,5443	-0,2871	-0,1990	-0,0409	-0,1475	-0,1077	0,4944	0,2059	0,2943	0,5245	0,5983	-0,2717	0,3623	-0,1234	0,7510	-0,2809	-0,2071	0,4691	1		

Nota: CE (conductividad), RES (Residuo seco a 105° C)

En la matriz de correlación se puede observar que existe un conjunto de variables que mantienen un alto coeficiente de correlación ($r > 0.8$), entre ellas se encuentra: pH, residuo seco, Ca, Br⁻, Mg, Sr, V y conductividad. Variables ligadas a ciertos elementos mayoritarios presentes en las aguas subterráneas.

En un coeficiente de correlación intermedio (0.5-0.7) se ubica el K y el índice beta; se estima que el K es un elemento mayoritario en la radiactividad beta, sin embargo este resultado nos permite determinar que las muestras de agua contiene otros emisores beta en gran cantidad; otra variable a resaltar es el uranio, quien presenta una correlación intermedia con el residuo seco, Ca, pH, Mg, SO₄²⁻, Br, V, debido a que las rocas en sí pueden contener o alojar minerales radiactivos.

En un menor grado de correlación se encuentra el residuo seco y el índice de actividad alfa y beta, resultado que va en dirección contraria a lo estipulado por otros autores como [Sánchez *et al*, 1999; Rangel *et al*, 2002], lo que hace pensar que la radiactividad alfa y beta en las aguas subterráneas no están tan relacionadas con los sólidos disueltos, permitiendo deducir que la liberación de radionucleidos a la fase líquida depende de parámetros difíciles de evaluar; entre ellos: su distribución no homogénea en los agregados de varios granos, en la rugosidad de la superficie de las matrices de las rocas, en las áreas expuestas desiguales a lixiviación, en la extensión de las grandes superficies de minerales y la distribución irregular de los minerales en la superficie de la roca, entre otros factores [Bonotto *et al*, 2009].

En la Figura 13 se muestran los componentes de cada una de las variables estudiadas, expresadas en función de las nuevas variables ortogonales denominadas factores principales, que para una más fácil interpretación se representan sus proyecciones sobre los respectivos planos F1-F2, y F3-F4.

En relación al plano F1-F2 (explican el 53.90% de la varianza), se puede afirmar que encontramos un conjunto de variables en el entorno del extremo derecho del eje F1 (CE, Br, Mg, Ca, pH, U, Ba, Sr, SO₄, principalmente), hecho que nos induce a pensar que el factor F1 está relacionado con la disolución de minerales de elementos alcalinotérreos, tales como barita, yeso, dolomitas, etc. Por otro lado, se observa que los iones alcalinos del grupo IA de la tabla periódica (Li, Na, K, Cs) están altamente correlacionados con el factor F2, así como los aniones con los que forman sales más comúnmente (F1, Cl). Luego el factor F2 está claramente generado por la disolución de minerales procedentes de sales evaporitas marinas (NaCl, KCl, NaF), ya que las lacustres suelen ser sales sulfatadas de Ca y Mg. Por último, cabe resaltar que los índices de actividad alfa y beta poseen unos componentes muy bajos en el plano F1-F2, por lo que en general podemos afirmar que dichos índices no proceden de forma apreciable de la disolución de estas sales.

Por otro lado, si analizamos la proyección de las componentes de las variables sobre el plano F3-F4, sorprende el elevado valor de las componentes F3 de los tres índices de radiactividad estudiados (0.5-0.6-0.7), lo que muestra que el factor F3 está muy relacionado con la disolución de minerales de alto contenido radiactivo. Pero no podemos argumentar o

justificar qué estos minerales producen este resultado, ya que ninguno de los cationes y aniones analizados están en la misma zona que estos tres índices radiactivos.

Llama la atención a la escasa relación que presenta la sílice (Si) con el resto de las variables, lo cual se debe a que su origen es muy distinto. El origen fundamental de la sílice en el agua subterránea debe buscarse en los procesos de hidrólisis de feldspatos $((K,Na,Ca,Ba,NH_4)(Si,AlO_2)_4$, y silicatos en general. En nuestro caso probablemente proceda de la disolución de sílice (SiO_2), ya que en caso contrario sus concentración debería situarse en el mismo lugar que los alcalinos o alcalinotérreos.

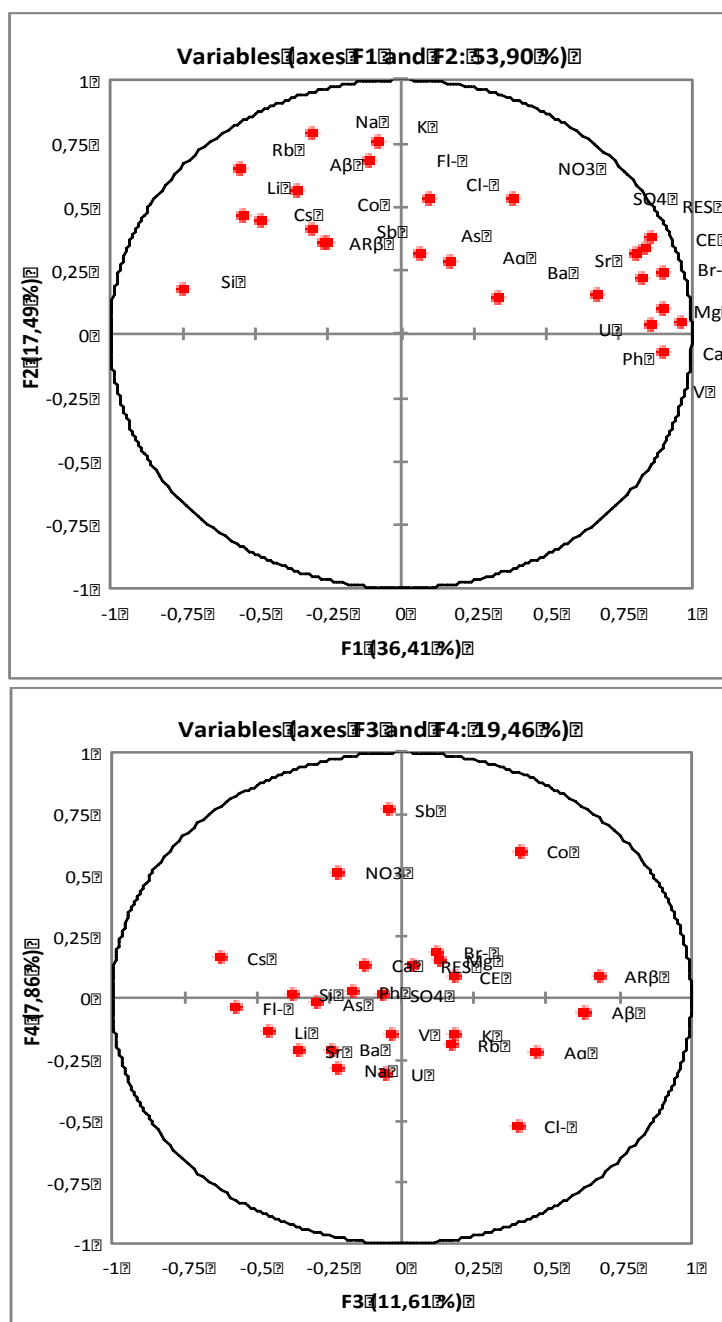


Figura 13. Componentes principales de cada una de las variables analizadas, evaluadas sobre los planos F1-F2, y F3-F4.

Los argumentos vertidos en base a los gráficos anteriores pueden hacerse de forma cuantitativa si analizamos los cosenos cuadrado de cada una de las variables estudiadas (radiactividad alfa y beta, parámetros físico-químicos, aniones, cationes mayoritarios y trazas). En la tabla siguiente se indican en negrita los cosenos cuadrados que son significativos al nivel de confianza del 95%. Puede observarse el elevado peso que F1 tiene en variables tales como la concentración de Ca (0.929, Mg (0.80), o SO₄ (0.66), entre otras. Por otro lado, los elementos alcalinos como K, Na, Rb, o los aniones conjugados como F⁻ y Br⁻. También llama la atención que el índice beta y beta resto esté correlacionado con F3, así como el Cs, hecho no explicable en el momento de escribir esta memoria.

Tabla 29. Valores de cosenos cuadrados para cada variable medida en el muestreo de aguas, estando en negrita aquellos significativos al nivel de confianza del 95%. Para los factores F6 y superiores no se encuentra ningún coseno cuadrado significativo.

Cosenos cuadrados	F1	F2	F3	F4	F5
A α	0.0289	0.0820	0.2187	0.0481	0.2602
A β	0.1289	0.3236	0.3995	0.0032	0.0048
AR β	0.0710	0.1290	0.4626	0.0083	0.0059
Ph	0.7297	0.0013	0.0281	0.0006	0.0317
CE	0.7098	0.1123	0.0325	0.0080	0.0525
RES	0.7300	0.1443	0.0020	0.0171	0.0190
Ca	0.9214	0.0019	0.0149	0.0188	0.0005
Mg	0.8027	0.0106	0.0171	0.0249	0.0003
Si	0.5589	0.0294	0.1397	0.0003	0.0172
Li	0.2920	0.2178	0.2105	0.0190	0.0376
K	0.0057	0.5774	0.0328	0.0228	0.0079
Na	0.0909	0.6209	0.0493	0.0853	0.0741
F ⁻	0.0120	0.4697	0.3232	0.0014	0.0916
SO ₄ ⁼	0.6567	0.1015	0.0035	0.0002	0.0057
Cl ⁻	0.0090	0.2801	0.1624	0.2703	0.0040
NO ₃ ⁻	0.1511	0.2811	0.0460	0.2632	0.0221
Br ⁻	0.8051	0.0555	0.0153	0.0358	0.0230
V	0.8121	0.0055	0.0012	0.0206	0.0292
Co	0.0955	0.1678	0.1696	0.3599	0.0199
As	0.0044	0.1015	0.0847	0.0005	0.5711
Rb	0.3054	0.4169	0.0300	0.0358	0.0024
Sr	0.6924	0.0479	0.1271	0.0458	0.0002
Sb	0.0644	0.1259	0.0017	0.5891	0.0349
Cs	0.2299	0.1981	0.3864	0.0263	0.0011
Ba	0.1098	0.0199	0.0554	0.0427	0.4391
U	0.4482	0.0255	0.0034	0.0947	0.1707

Por último, discutiremos las proyecciones de las muestras sobre los planos F1-F2 y F3-F4. Se observa claramente que hay varios grupos de muestras, según sean sus componentes. Así, por ejemplo, las muestras 3 y 15 están muy influenciadas por los factores F1 (negativo) y F2 (positivo), mientras que otros grupos como el 1, 12, 4 poseen una relación negativa con F2. Y

sólo resaltar en relación a la proyección sobre el plano F3-F4, que la muestra 17, la que mayor índice de concentración beta posee (unos 1200 mBq/L), es también la que mayor relación manifiesta con F3, ratificando este nuevo hecho que F3 es la componente principal directamente relacionada con la disolución de minerales y rocas que mayor aportan al contenido radiactivo de las aguas. También indicar que la muestra 10 es la que posee una mayor relación con el factor F4, implicado en el aporte de antimonio a las aguas, y ratificado por ser dicha muestra la que presenta una mayor concentración de Sb.

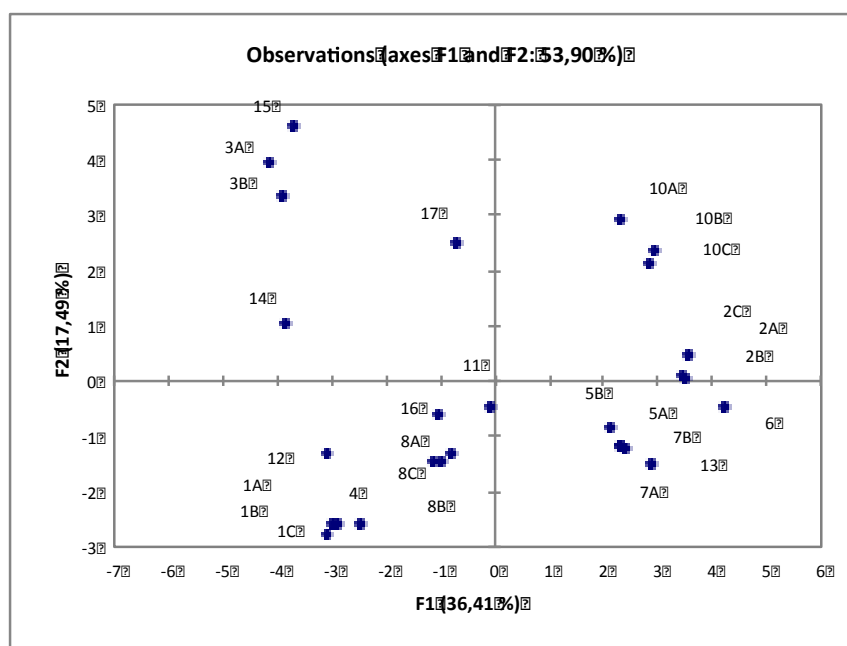


Figura 14. Componentes principales de cada muestra, vistas sobre el plano F1-F2.

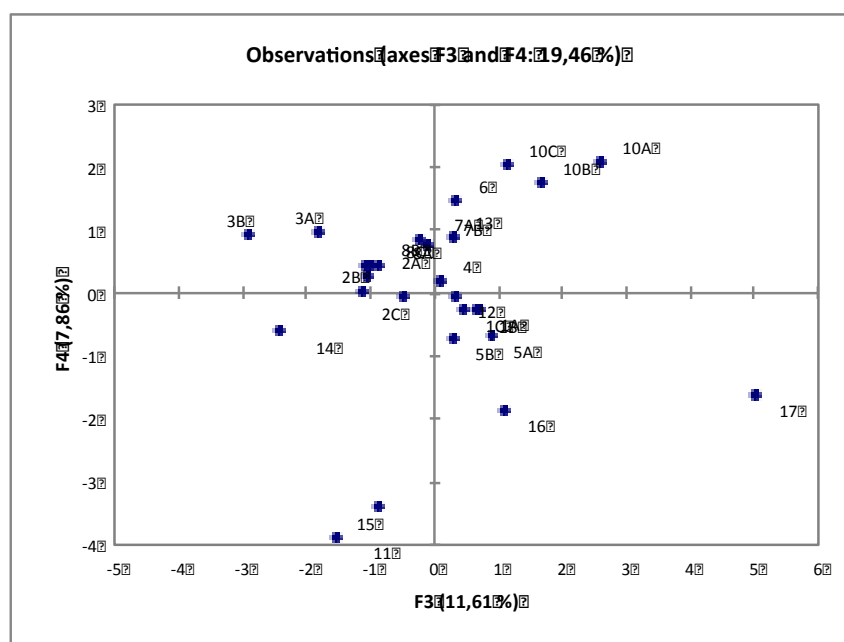


Figura 15. Componentes principales de cada muestra, vista sobre el plano F3-F4.

4. CONCLUSIONES

El objetivo general del presente trabajo ha sido evaluar la calidad radiológica y química de 17 manantiales de aguas minerales envasadas. En este sentido, y en primer lugar, ha sido necesario realizar una calibración y puesta a punto de un detector proporcional de flujo de gas para la determinación de los índices de actividad alfa total y beta total. En lo referente a esta cuestión, las conclusiones más relevantes han sido las siguientes:

1. Atendiendo a la curva de *plateau* obtenida por el detector proporcional de flujo de gas, se ha obtenido como voltaje óptimo de trabajo 1700 V.
2. En relación con el estudio del fondo, éste presentó valores similares e incluso inferiores a los datos especificados en el manual del equipo.
3. Tras un estudio en la estimación del spillover, los resultados obtenidos revelan que la geometría de las muestras interfiere completamente en su valor, de tal manera que limita la valoración correcta de los resultados. Por ello se hace necesario la determinación del spillover en condiciones similares a las muestras reales.
4. Tras la realización de un análisis estadístico, se ha comprobado que el valor spillover no sigue una distribución normal, son tal las discrepancias entre lo observado y esperado, que cada detector del equipo tiene su propio valor de spillover.
5. Los principales factores que se deben tener en cuenta a la hora de la calibración del detector proporcional de flujo de gas, es llevarla a cabo bajo las mismas condiciones de trabajo de las muestras de estudio, para garantizar la eficiencia de los resultados.
6. Se ha comprobado que el proceso de secado tiene una influencia importante al eliminar la humedad absorbida por el residuo de la muestra, ya que de esta forma se disminuye la interferencia provocada por la autoabsorción y se lograría un ajuste óptimo en la curva de calibración.

Se presentan a continuación, las principales conclusiones relativas a la determinación de los índices de actividad alfa total, beta total y beta resto, a partir de la determinación de la tasa de recuento alfa y beta en el detector proporcional de flujo de gas.

7. Tras los resultados obtenidos en el índice de actividad alfa total; Font Vella, Mondariz y Chumacero superaron el valor paramétrico de 100mBq/L del RD 314/2016.
8. Con respecto a los resultados obtenidos en el índice de actividad beta total, el agua municipal de la localidad de Palos de la Frontera superó el valor paramétrico de 1000mBq/L del RD 314/2016.
9. En investigaciones futuras, podría ser posible el estudio de isótopos específicos de las aguas minerales envasadas que superaron el valor paramétrico del Real Decreto 314/2016, a fin de estimar su dosis indicativa.

Las siguientes conclusiones, son las concernientes a los resultados fisicoquímicos hallados por laboratorios externos, bajo técnicas analíticas de cromatografía iónica y ICP-MS.

10. Se encontró variabilidad en los parámetros fisicoquímicos proporcionados por la etiqueta del producto de agua mineral y en los datos obtenidos experimentalmente. De tal forma que algunas de las empresas que comercializan este tipo de aguas, no presentan su composición química real.
11. Las conclusiones que se derivan de esta parte de la investigación, es permitir inferir que las aguas minerales envasadas incluyendo el agua de abastecimiento de las dos localidades de Huelva, son aceptables bajo un punto de vista fisicoquímico. En relación a los valores paramétricos estipulados en el Real Decreto 1798/2010 y el Real Decreto 140/2003.

Con respecto al estudio estadístico, se llevó a cabo una matriz de correlación y un análisis de componentes principales (ACP), las conclusiones más relevantes de este punto son las siguientes:

12. En cuanto a la matriz de correlación, se encontró una fuerte relación ($r > 0.8$) entre algunos mayoritarios de las aguas subterráneas, tales como: residuo seco, conductividad, calcio, magnesio, sulfato, estroncio.
13. En relación con el análisis de componentes principales, el factor F1 se ha relacionado con la disolución de minerales de elementos alcalinotérreos, el factor F2 se ha vinculado a la disolución de minerales procedentes de sales evaporitas marinas y el factor F3 se ha enlazado a la disolución de minerales de alto contenido radiactivo.
14. Por el crecimiento abrumador en el consumo de agua mineral envasada, los resultados de esta investigación apoyan la idea de que las empresas de agua mineral, deberían realizar un estudio fisicoquímico con mayor grado de periodicidad de su fuente de agua, para garantizar la calidad e integridad de sus productos.

5. REFERENCIAS

- Alonso, P. S., & de Máster, T. F. (2013). *Caracterización de un contador proporcional de flujo gas para la determinación de contenido alfa y beta en muestras ambientales. Comparación de resultados con otras técnicas.* 2013.
- Baeza, E. A. Corbacho. M. J. Guillén, J. Camacho, G. A. Montaña, G. M. Serrano, C. I. Vallés, M. I. Fons, C. J. Llauradó, T. M. Ten, P. J. Zapata, G. D. (2014). *Estudio de la problemática existente en la determinación del índice de actividad alfa total en aguas potables. Consejo de seguridad nuclear (CSN).* Informe técnico 37.2014.
- Bonotto, D. M., Bueno, T. O., Tessari, B. W., & Silva, A. (2009). *The natural radioactivity in water by gross alpha and beta measurements.* Radiation Measurements, 44(1), 92-101.
- Botezatu, E., Iacob, O., Aflorei, A., Elisei, G., & Căpitanu, O. (2001). Natural radioactivity of some mineral waters and population doses. *The journal of preventive medicine*, 9, 3-14.
- Canu, I. G., Laurent, O., Pires, N., Laurier, D., & Dublineau, I. (2011). *Health effects of naturally radioactive water ingestion: the need for enhanced studies.* Environmental health perspectives, 119(12), 1676.
- Ceballos, E. (2012). *Optimización of a gas flow proportional counter for alpha decay measurements.* Institut für Kernphysik Mathematisch-Naturwissenschaftliche Fakultät Westfälische Wilhelms- Universität Münster.
- Ciemat, I. T. (2010). *Diseño del Control de Calidad de las Medidas de Actividad Alfa-Beta Total.*
- Corbacho, M. J. Guillén, G. J. Millares, B. Y, Baeza, E. A. *Procedimiento para la determinación del índice de actividad alfa total en aguas potables mediante la metodología de desecación y medida en detectores de ZnS(Ag) o en contador proporcional.* Consejo de seguridad nuclear. Procedimiento 1.16. Colección informes técnicos 11.2014. Serie de vigilancia radiológica Ambiental.
- Daniel Leal, M. (2009). *Optimización de la fabricación y verificación de cámaras de deriva para experimentos de física de partículas.* Universidad Carlos III de Madrid.
- Delgado González, M. J. (2014). *Diseño y construcción de una cámara proporcional de multialambres (MWPC).* Universidad Nacional de Colombia.

Díaz, S. E. (2014). *Riesgos asociados a la radioactividad natural en los proyectos de extracción de gas no convencional*. Conana. Congreso Nacional del Medio Ambiente. Centro de investigación Energéticas Medioambientales y Tecnológicas (CIEMAT).

Dueñas, C., Fernández, M. C., Liger, E., & Carretero, J. (1997). *Natural radioactivity levels in bottled water in Spain*. Water Research, 31(8), 1919-1924.

Dunai, T. J. (2010). *Cosmogenic nuclides: principles, concepts and applications in the earth surface sciences*. Cambridge University Press. p. 1-2.

González, F. *Medida de radionucleidos naturales en aguas: aplicaciones*. (2005). Trabajo de investigación. Departamento de física. Universidad de Huelva.

Gutiérrez-Villanueva, J. L., Fernández, C. S., Merino, I. F., López, L. Q., Velloso, J. S., García, J. L. A & Vélez, E. E. (2011). *Radiactividad en aguas de consumo*. Revista de Salud Ambiental, 11(1-2), 32-37.

Hunter-Smith, L. (2012). *Levels of Naturally Occurring Radioactive Material in Bottled Natural Mineral Water*. University of Surrey Guildford.

Janković, M. M., Todorović, D. J., Todorović, N. A., & Nikolov, J. (2012). *Natural radionuclides in drinking waters in Serbia*. Applied Radiation and Isotopes, 70(12), 2703-2710.

Kurtio, P., Salonen, L., Ilus, T., Pekkanen, J., Pukkala, E., & Auvinen, A. (2006). *Well water radioactivity and risk of cancers of the urinary organs*. Environmental research, 102(3), 333-338.

Mosqueda Peña, F. (2009). *Desarrollo de procedimientos para la determinación de radioisótopos en muestras ambientales mediante técnicas de bajo recuento por centelleo líquido y radiación Cerenkov*. Universidad de Huelva.

Nucetelli, C., Rusconi, R., & Forte, M. (2012). *Radioactivity in drinking water: regulations, monitoring results and radiation protection issues*. Annali dell'Istituto Superiore di Sanità, 48(4), 362-373.

Otero Pazos, A. (2014). *Estudio de la radiactividad ambiental en suelos de la costa norte de A Coruña y Lugo*. Departamento de Química Analítica. Universidad de Coruña.

Palomo, M., Penalver, A., Borrull, F., & Aguilar, C. (2007). *Measurement of radioactivity in bottled drinking water in Spain*. Applied Radiation and Isotopes, 65(10), 1165-1172.

CSN, 2004. Llauradó, M., Vallés, I., Abelairas, A., Alonso, A., Díaz, M., García, R., Robador, L., Ruiz, P., Suárez, J.A. *Procedimiento de determinación de los índices de actividad beta total y beta resto en aguas mediante contador proporcional*. Informes técnicos 11.2004. Procedimiento 1.5

Protocolo_01 Entec. (2015). Determinación del índice de actividad alfa total y beta total en muestras de agua y de suelo, con contador proporcional de bajo fondo.

Rangel, J. D., del Río, H. L., García, F. M., Torres, L. Q., Villalba, M. L., Sujo, L. C., & Cabrera, M. M. (2002). *Radioactivity in bottled waters sold in Mexico*. Applied Radiation and Isotopes, 56(6), 931-936.

Real Decreto 1798/2010, de 30 de diciembre, por el que se regula la explotación y comercialización de aguas minerales naturales y aguas de manantial envasadas para consumo humano. *Boletín Oficial del estado*. Madrid, 19 de enero de 2011, núm. 16.

Real Decreto 314/2016, de 29 de Julio, por el que se modifican el Real Decreto 140/2003, de 7 de Febrero, por el que se establecen los criterios sanitarios de la calidad del agua de consumo humano, el Real Decreto 1798/2010, de 30 de Diciembre, por el que se regula la explotación y comercialización de aguas minerales naturales y aguas de manantial envasadas para consumo humano, y el Real Decreto 1799/2010, de 30 de Diciembre, por el que se regula el proceso de elaboración y comercialización de aguas preparadas envasadas para el consumo humano. *Boletín Oficial del Estado*. Madrid, 30 de julio de 2016, núm. 183, pp. 53106-53126.

Real Decreto 140/2003, de 7 de febrero, por el que se establecen los criterios sanitarios de la calidad del agua de consumo humano. *Boletín Oficial del estado*. Madrid, 21 de febrero de 2003, núm. 45.

Roglá, R. N. L. (2004). *La radiactividad*. Revista de la Academia de Ciencias Exactas, Físicas, Químicas y Naturales de Zaragoza, (59), 47-60.

Romaní, J. O. (2010). *Desarrollo de nuevos métodos de extracción en fase sólida para la preconcentración de metales traza en el agua de mar: evaluación de un soporte de C-18 y de polímeros de impronta iónica: aplicación al estudio de la Ría de Arousa: tesis doctoral*. Universidad de Santiago de Compostela.

Rouessac, F., & Rouessac, A. (2003). *Análisis químico: métodos y técnicas instrumentales modernas*. McGraw-Hill Interamericana de España. p. 740.

Roglá, R. N. L. (2004). La radiactividad. *Revista de la Academia de Ciencias Exactas, Físicas, Químicas y Naturales de Zaragoza*, (59), 47-60.

- Rubinson, k., & Rubinson, J. (2001). *Análisis instrumental*. Prentice Hall. p. 645.
- Rusconi, R., Forte, M., Abbate, G., Gallini, R., & Sgorbat, G. (2004). *Natural radioactivity in bottled mineral waters: A survey in Northern Italy*. Journal of Radioanalytical and nuclear chemistry, 260(2), 421-427.
- Salonen, L. (1994). *238U series radionuclides as a source of increased radioactivity in groundwater originating from Finnish bedrock*. IAHS Publications-Series of Proceedings and Reports-Intern Assoc Hydrological Sciences, 222, 71-84.
- Sánchez, A. M., García, G. S., & Vargas, M. J. (2009). *Study of self-absorption for the determination of gross alpha and beta activities in water and soil samples*. Applied Radiation and Isotopes, 67(5), 817-820.
- Sánchez, A. M., Montero, M. R., Escobar, V. G., & Vargas, M. J. (1999). *Radioactivity in bottled mineral waters*. Applied Radiation and Isotopes, 50(6), 1049-1055.
- Sánchez, A. B. R. (2015). *Calidad de las aguas de consumo humano según su contenido en radioactividad*. Universidad de Extremadura.
- Sánchez, A. M., Montero MP Rubio., Gómez Escobar V., Jurado Vargas M. (1999). *Radioactivity in bottled mineral waters applied radiation and isotopes*. Volumen 50, p. 1049-1055.
- Sogorb, M., & Vilanova, E. (2015). *Técnicas analíticas de contaminantes químicos. Aplicaciones toxicológicas, medioambientales y alimentarias*. Díaz de Santos. p.272.
- Soto, J, Diaz-Caneja, B, Fernández, P, Gutiérrez I, Quindós, L. (1988) *Niveles de radioactividad en aguas de Cantabria*. Departamento de física aplicada. Universidad de Cantabria.
- Torres Noreña, H. D. J., Montoya Izquierdo, P., & Castaño González, J. G. (2011). *Determinación de NO2 atmosférico mediante captadores pasivos y cromatografía de intercambio iónico*. Revista Científica Ingeniería y Desarrollo, 25(25).
- United Nations Scientific Committee on the effects of atomic radiation. (2008). *Sources and effects of ionizing radiation*. UNSCEAR. Volumen 1.p. 229.
- U.S. EPA, 2006. Data Quality Assessment: a Reviewer's Guide (EPA QA/G-9R). EPA/240/B-06/002.
- Van der Aa, M. (2003). *Classification of mineral water types and comparison with drinking wáter standards*. Environmental geology, 44(5), 554-563.

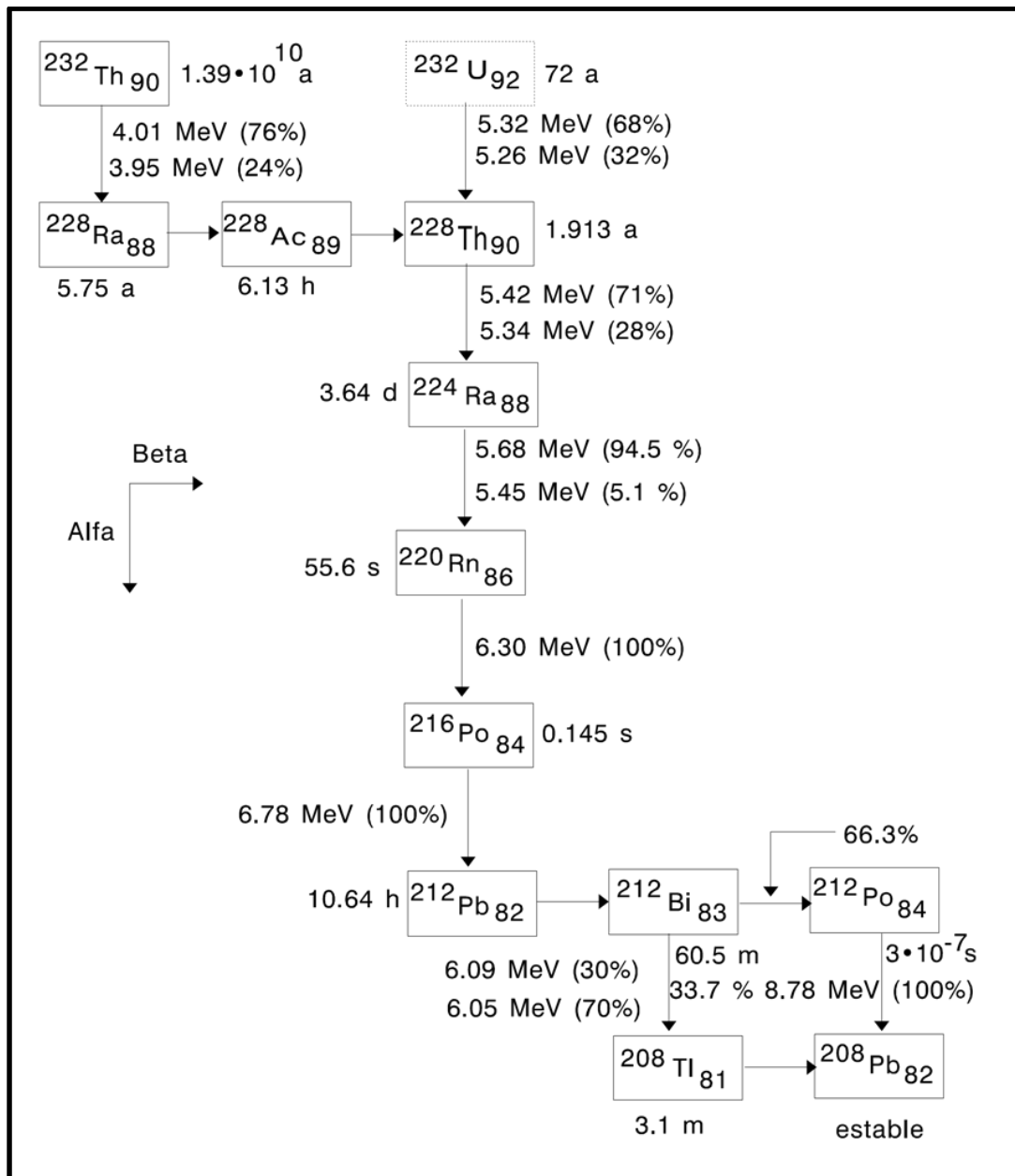
Villate, Z., & Mateo, J. (2014). *Medida de la concentración de actividad Alfa/Beta grueso, en agua potable*. Universidad Nacional de Colombia Sede Medellín.

6. ANEXOS

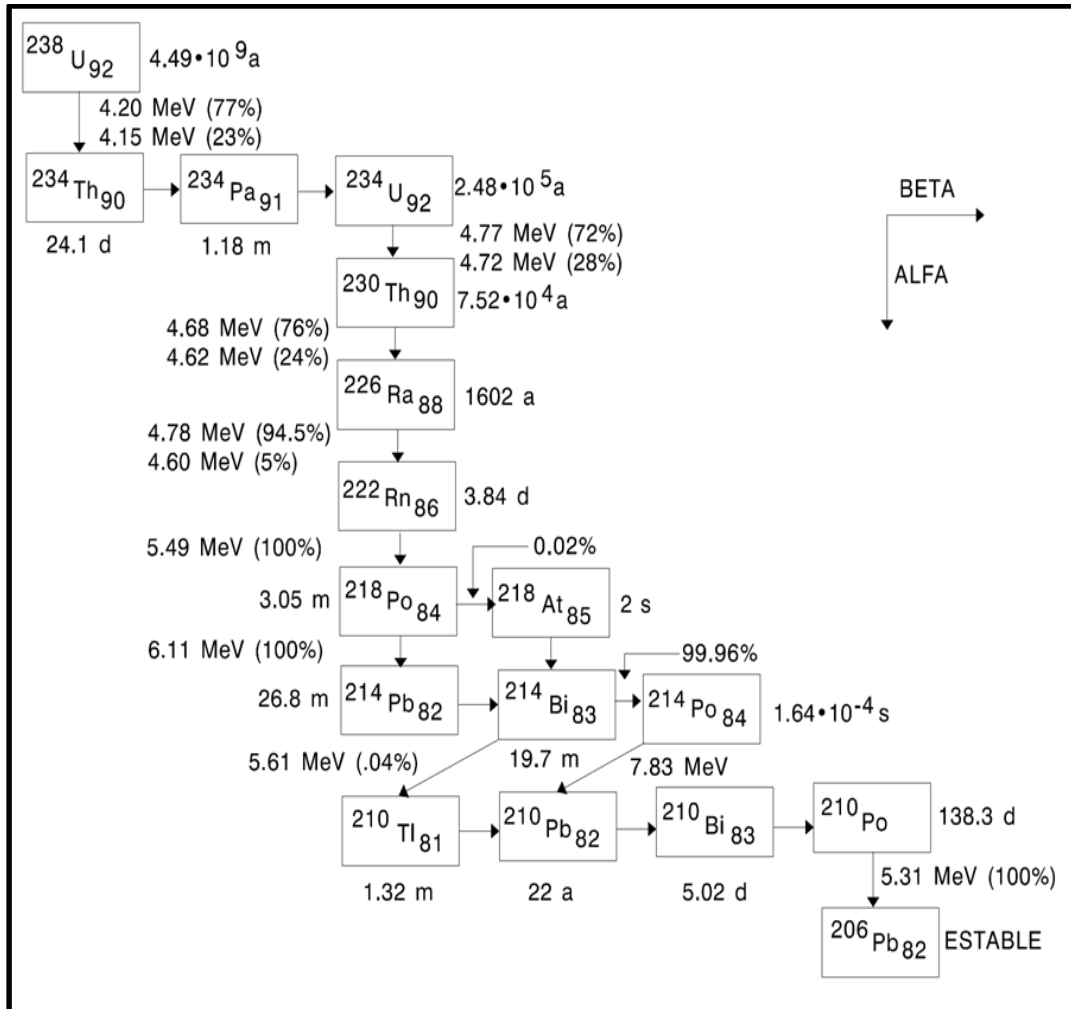
ANEXO I. Series radiactivas naturales

Las siguientes figuras corresponden a los esquemas de las tres series radiactivas naturales. En las mismas se indica: 1) el periodo de semidesintegración ($T_{1/2}$) de cada uno de los radionucleidos que la componen, 2) el tipo de desintegración que sufren los núcleos (alfa (α) o beta (β)), 3) así como sus energías (en MeV) y las probabilidades de emisión asociadas.

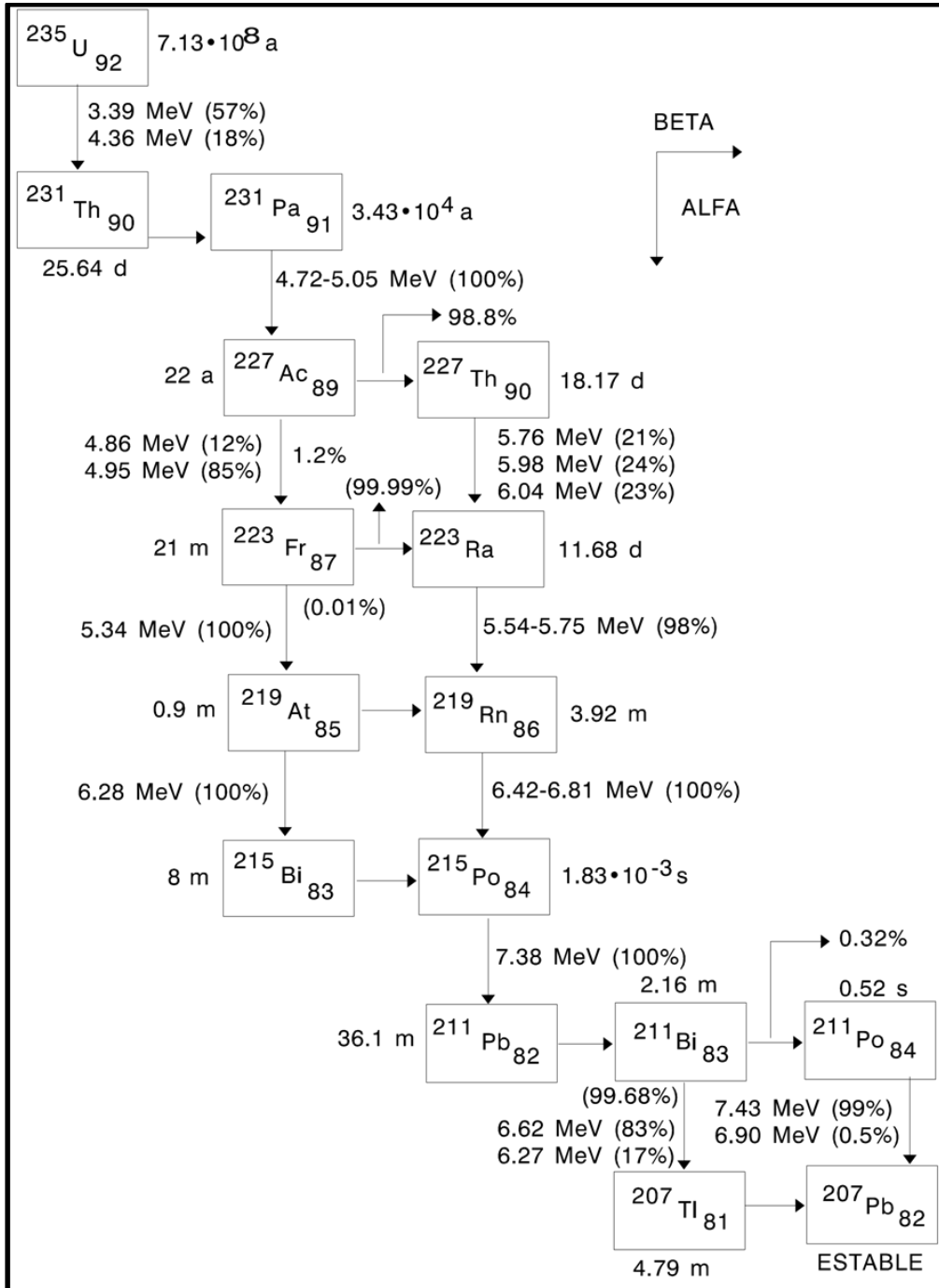
Serie del ^{232}Th



Serie del ^{238}U



Serie del ^{235}U



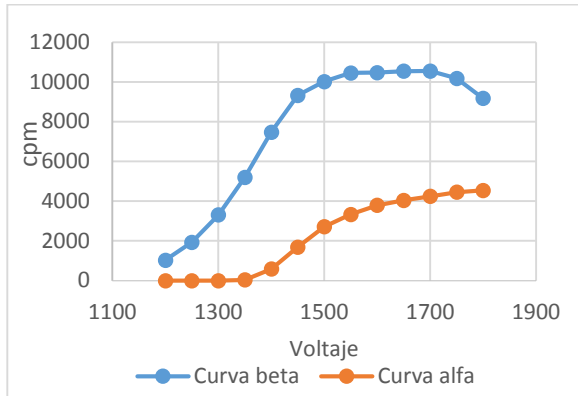
ANEXO II. FICHA TÉCNICA DEL CONTADOR DE FLUJO CONTINUO DE GAS, MODELO LB 770-2/5 DE LA MARCA BERTHOLD

- Configurador del preamplificador
Umbral alfa, 150Mv.
Umbral beta, -50Mv.
Contador guarda, -60Mv.
- Entrada contador digital
Anchura mínima del impulso, 10µsec.
Frecuencia de contaje máximo, aprox. 100000 cps.
Filtro de entrada RC, $\tau = 5 \mu\text{sec}$.
Impedancia de entrada, aprox. 2.6K Ω .
- Salidas de alto voltaje
Contador de medición: 0-2200 V Argón – Metano.
0-3500 V Metano.
Contador guarda: 0-2200V Argón- Metano.
0-3500V Metano.
- Fuente de alimentación:
Entrada, conector de alimentación 110/220V AC.
Fusible 1A, T a 220V.
2A, T a 110V.
- Consumo de energía LB530PC (sin preamplificador)
220 V: 0.28 A.
+ 5 V: 3.2 A.
+ 15 V: 0.21 A.
- 15 V: 0.07 A.
- Dimensiones
LB530, L x W x H =50. 30. 18 cm
LB770, L x W x H= 70. 50. 40 cm
- Peso
LB530, aprox. 11Kg
LB770, aprox. 650Kg
- Tipo de protección
IP 20
- Temperatura ambiente
0°C a +50°C
- Gas
P10-Gas (Argón- Metano: 90:10), puro metano o ArCO₂
Consumo: 6 a 10l. 10⁻¹
- Espesor de la ventana
0,4mg x cm²

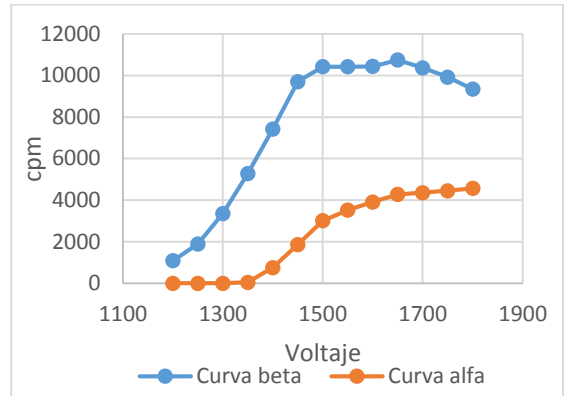
ANEXO III Gráficas de las curvas de *plateau* y spillover en el detector proporcional

a. A continuación se presenta las gráficas “curvas de *plateau*” concernientes a los detectores (det) del contador proporcional.

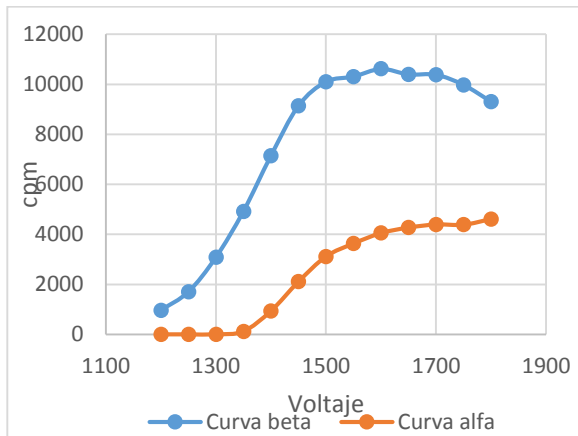
Det2



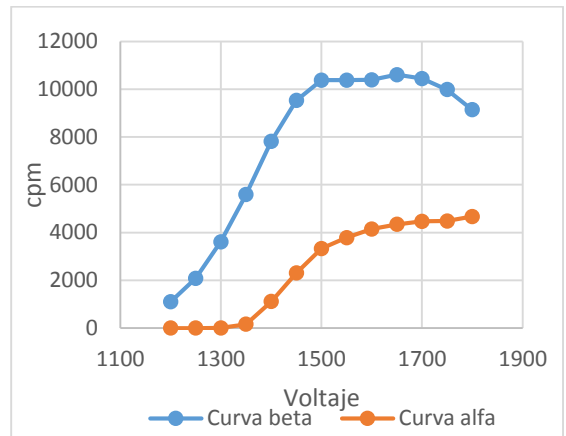
Det3



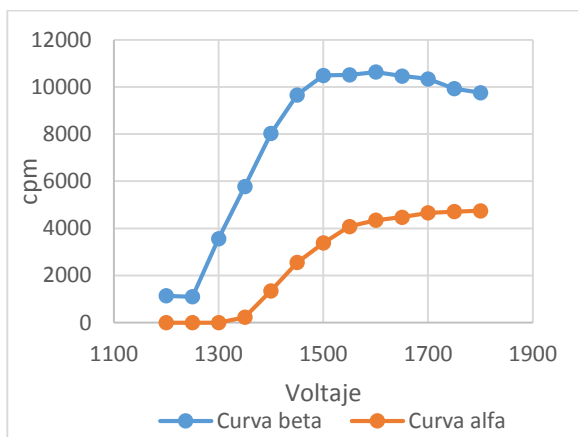
Det4



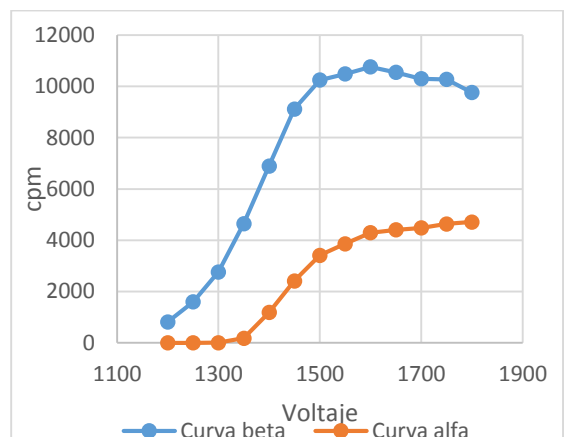
Det5



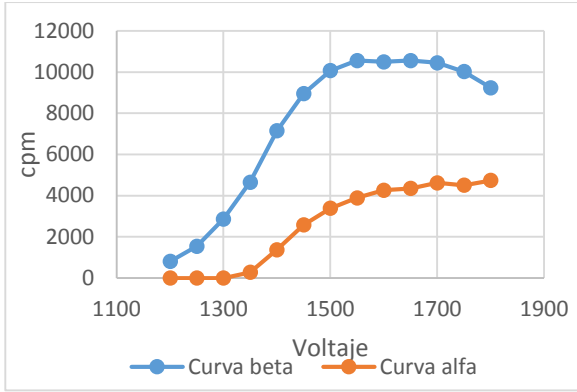
Det6



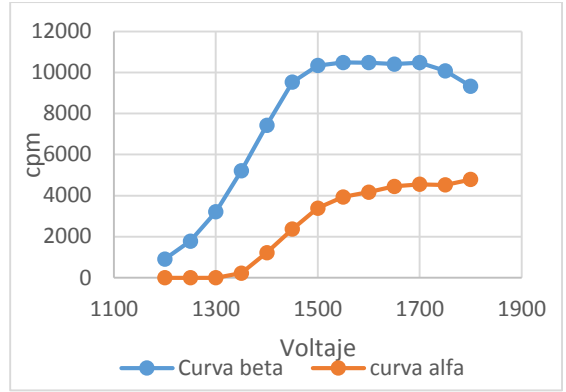
Det7



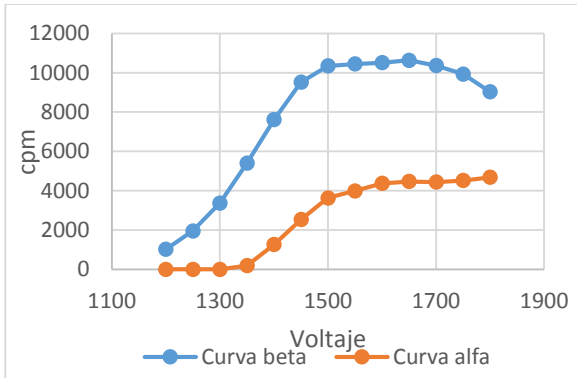
Det8



Det9

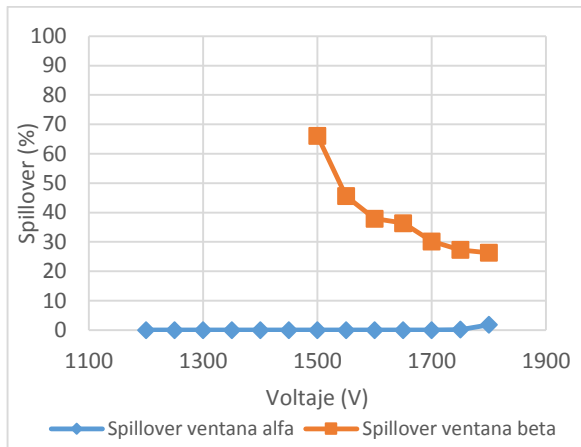


Det10

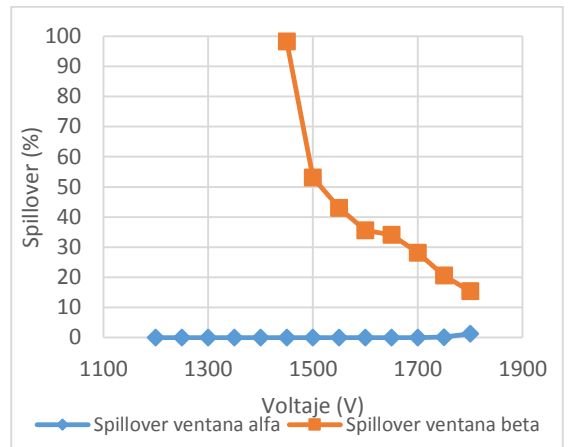


b. Las siguientes gráficas son la representación del spillover, en cada uno de los detectores (det) del equipo contador proporcional.

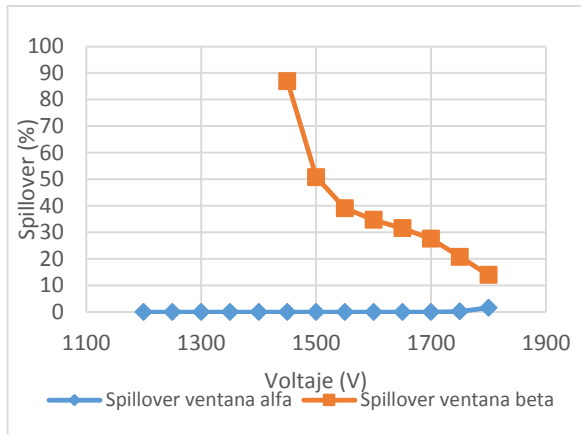
Det2



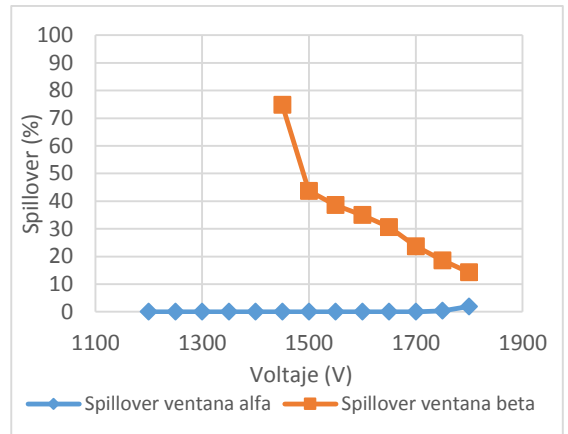
Det3



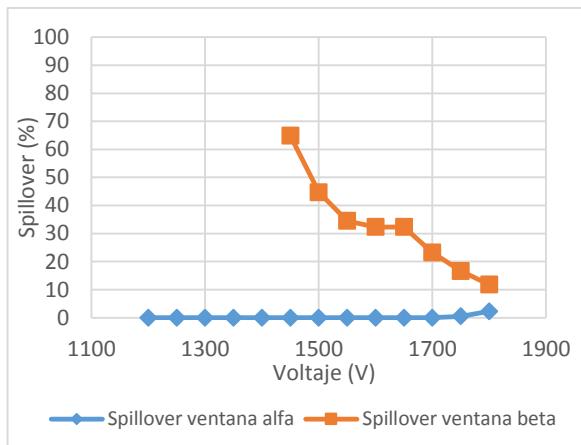
Det4



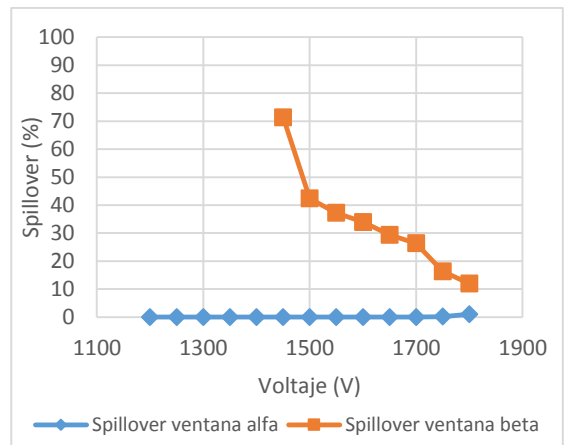
Det5



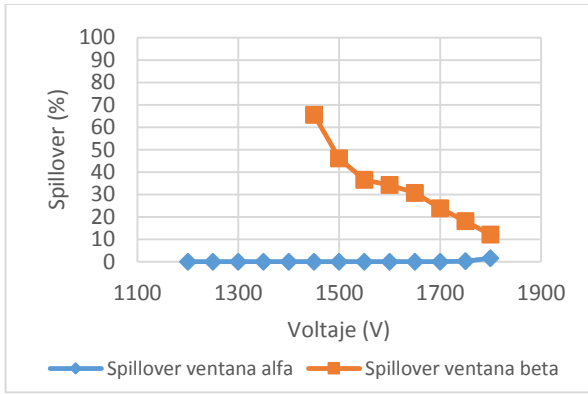
Det6



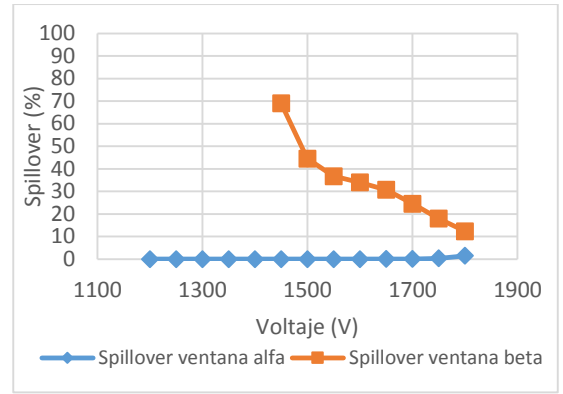
Det7



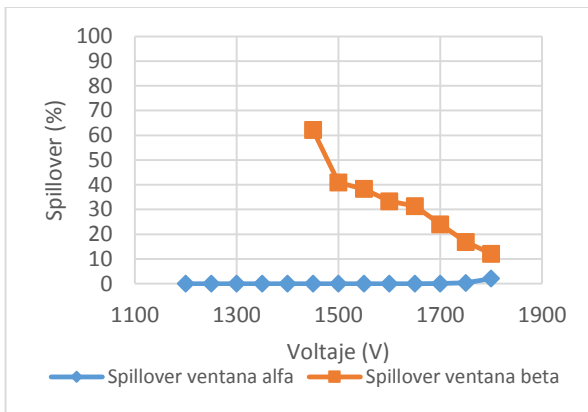
Det8



Det9



Det10



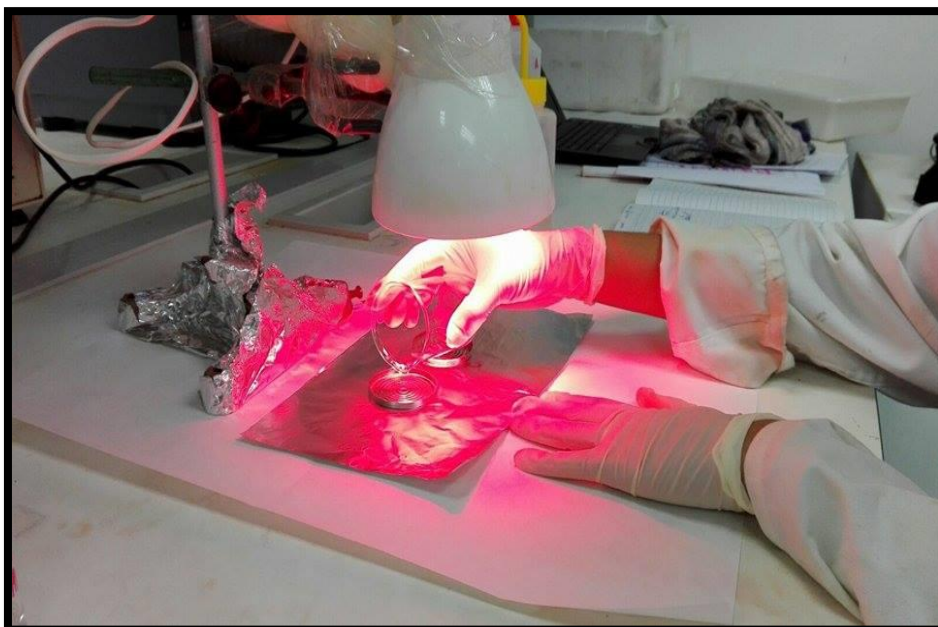
ANEXO IV Fotografías trabajo experimental

Las siguientes figuras corresponden al registro de las muestras objeto de estudio, y al procedimiento radioquímico.

- ✓ Muestras de agua mineral natural con su código de identificación



- ✓ Procedimiento radioquímico (deseccación)



- ✓ Planchetas con el residuo de muestra ubicadas en el desecador



- ✓ Pesaje de muestras



ANEXO V Certificados de calibración de las fuentes radiactivas utilizadas



MINISTERIO DE EDUCACIÓN Y CIENCIA

Ciemat
Centro de Investigaciones Energéticas, Medioambientales y Tecnológicas

REF. P6/264/LMRI06RN078
ANEXO Nº 1
HOJA 1 DE 3

LABORATORIO DE METROLOGÍA DE RADIACIONES IONIZANTES
Laboratorio de Patrones Nacionales para Radiaciones Ionizantes
(Laboratorio Asociado al Centro Español de Metrología, R.D. 533/1996, B.O.E. nº 77)

RESULTADOS DE CALIBRACIONES, ENSAYOS O MEDIDAS



J.P. Coes
J. J. J. J.

DATOS DE REFERENCIA

- 1.1 **Material o equipo sometido a estudio**
Muestra radiactiva líquida de referencia de nitrato de ²⁴¹Am, número de identificación MRC2006-014.
- 1.2 **Solicitante**
Universidad de Huelva. Departamento de Física Aplicada.
- 1.3 **Tipo de estudio realizado**
Calibración en términos de la concentración de actividad correspondiente al ²⁴¹Am de la muestra.
- 1.4 **Norma, procedimiento o guía seguidos**
Procedimiento P-LMRI-C-07 de calibración de muestras radiactivas líquidas de referencia, de emisores alfa, en cámara de ionización con reja de geometría 2π.
- 1.5 **Trazabilidad**
Los resultados de la presente certificación son directamente trazables al Patrón Nacional de Actividad, mantenido por el Laboratorio de Metrología de Radiaciones Ionizantes del CIEMAT según Orden de 11 de Abril de 1996 del Ministerio de Obras Públicas, Transportes y Medio Ambiente (B.O.E. nº 99 de 24 de Abril).

2. DATOS DEL LABORATORIO QUE HA EFECTUADO EL ESTUDIO

- 2.1 **Laboratorio**
Laboratorio de Metrología de Radiaciones Ionizantes – Metrología de Radionucleidos.
CIEMAT. Avda. Complutense, 22. Madrid 28040.
- 2.2 **Personal técnico que ha intervenido y titulación**
M.T. Crespo Vázquez - Dr. Ciencias Químicas.
- 2.3 **Equipos utilizados y fecha de calibración (si procede)**
Cámara de ionización con reja, de geometría 2π y flujo de argón-metano, marca "NUMELEC", modelo NU-14B.

MCLMRI2201.1



MINISTERIO DE EDUCACIÓN Y CIENCIA

Ciemat

Centro de Investigaciones Energéticas, Medioambientales y Tecnológicas

REF. P6/264/LMRI06RN078

ANEXO N° 1

HOJA 2 DE 3

LABORATORIO DE METROLOGÍA DE RADIACIONES IONIZANTES
 Laboratorio de Patrones Nacionales para Radiaciones Ionizantes
 (Laboratorio Asociado al Centro Español de Metrología, R.D. 533/1996, B.O.E. n° 77)

RESULTADOS DE CALIBRACIONES, ENSAYOS O MEDIDAS



[Handwritten signature]

[Handwritten signature]

RESULTADOS OBTENIDOS

- 3.1 Fecha de la calibración:** 07/07/2006
- 3.2 Resultados:**
 Concentración de actividad, referida al 07/07/06, correspondiente al ²⁴¹Am de la muestra:
 247 ± 2 (0,8 %, k = 1) Bq g⁻¹
- 3.3 Datos adicionales**
 Alícuota procedente de la disolución patrón CR0101.
 Volumen: 5 mL
 Forma química: Nitrato de ²⁴¹Am 1 M.

4. INFORMACIÓN COMPLEMENTARIA

4.1 Términos de referencia
 La incertidumbre expresada es la incertidumbre expandida U , que se ha evaluado de acuerdo con la "Guide to the expression of uncertainty in measurement" (ISO, 1995) mediante la expresión:

$$U = k \cdot u_c$$

donde:

- u_c es la incertidumbre típica combinada, obtenida por composición cuadrática de incertidumbres del tipo A y B,
- k es el factor de cobertura.

MCLMRI2201.1



MINISTERIO
DE EDUCACIÓN
Y CIENCIA

Ciemat
Centro de Investigaciones
Energéticas, Medioambientales
y Tecnológicas

REF. P6/264/LMRI06RN078
ANEXO Nº 1
HOJA 3 DE 3

LABORATORIO DE METROLOGÍA DE RADIACIONES IONIZANTES
Laboratorio de Patrones Nacionales para Radiaciones Ionizantes
(Laboratorio Asociado al Centro Español de Metrología, R.D. 533/1996, B.O.E. nº 77)

RESULTADOS DE CALIBRACIONES, ENSAYOS O MEDIDAS

4.2 Reproducibilidad

La presente certificación no podrá ser reproducida parcialmente, salvo acuerdo previo por escrito del laboratorio emisor.

4.3 Responsabilidades

La presente certificación expresa fielmente los resultados obtenidos en el estudio pero el laboratorio emisor no se responsabiliza de los perjuicios que puedan derivarse de un uso inadecuado del material estudiado.

5. OBSERVACIONES

No proceden.

Vº Bº
El Director del Laboratorio de
Metrología de Radiaciones Ionizantes

Madrid, 19 de julio de 2006
El Responsable Técnico
de la Calibración o Ensayo



J.M. Los Arcos

M.T. Crespo

J.M. Los Arcos

M.T. Crespo

MCLMRI2201.1

CIEMAT. dt Metrología de Radiaciones Ionizantes	Especificaciones técnicas de fuente radiactiva	Hoja 1 de 1 Fecha 5/12/1995
--	---	--------------------------------

NÚMERO DE REFERENCIA MC9510

RADIONUCLEIDO: ²⁴¹Am

Actividad: 276 ± 1 (0,4) % Bq, referida al 23/11/95

Tasa de emisión de partículas α en geometría 2 π: 139,5 ± 0,5 s⁻¹

INFORMACIÓN COMPLEMENTARIA:

Depósito electrofítico sobre soporte de acero inoxidable.

Coefficiente de retrodispersión medio para el acero inoxidable:	1,5 %
Diámetro del soporte:	2 cm
Diámetro del depósito:	1,8 cm

EL RESPONSABLE TÉCNICO



Fdo.: M.T. Crespo



MINISTERIO DE CIENCIA Y TECNOLOGÍA
SECRETARÍA DE ESTADO DE POLÍTICA CIENTÍFICA Y TECNOLOGÍA
SECRETARÍA GENERAL DE POLÍTICA CIENTÍFICA

CENTRO DE INVESTIGACIONES ENERGÉTICAS
MEDIOAMBIENTALES Y TECNOLÓGICAS

UNIDAD DE METROLOGÍA DE RADIACIONES IONIZANTES

Laboratorio de Patrones Nacionales para Radiaciones Ionizantes

(Laboratorio Asociado al Centro Español de Metrología, R.D. 533/1996, B.O.E. n° 77)

RESULTADOS DE CALIBRACIONES, ENSAYOS O MEDIDAS

1. DATOS DE REFERENCIA

1.1 Material o equipo sometido a estudio

Muestra radiactiva líquida de referencia de ^{90}Sr en equilibrio con ^{90}Y , en disolución clohídrica, número de identificación MRC2003-003.

1.2 Solicitante

Facultad de Ciencias Experimentales. Dpto. Física Aplicada. Universidad de Huelva.

1.3 Tipo de estudio realizado

Calibración en términos de la concentración de actividad correspondiente al $^{90}\text{Sr} + ^{90}\text{Y}$ de la muestra.

1.4 Norma, procedimiento o guía seguidos

Procedimiento Específico n° IB-MBG-001 de la Unidad de Metrología de Radiaciones Ionizantes, para la calibración de muestras radiactivas líquidas de referencia de emisores β - γ , mediante recuento por centelleo líquido en fase homogénea.

1.5 Trazabilidad

Los resultados de la presente certificación son directamente trazables al Patrón Nacional de Actividad, mantenido por la Unidad de Metrología de Radiaciones Ionizantes del CIEMAT según Orden de 11 de Abril de 1996 del Ministerio de Obras Públicas, Transportes y Medio Ambiente (B.O.E. n° 99 de 24 de Abril).

2. DATOS DEL LABORATORIO QUE HA EFECTUADO EL ESTUDIO

2.1 Laboratorio

Unidad de Metrología de Radiaciones Ionizantes - Metrología de Radionucleidos.

2.2 Personal técnico que ha intervenido y titulación

L. Rodríguez Barquero, Dr. Ciencias Químicas

2.3 Equipos utilizados y fecha de calibración (si procede)

Espectrómetro de centelleo líquido, marca WALLAC 1414.

Disolución patrón CL110 de $^3\text{H}_2\text{O}$ trazada al LPR1.



MINISTERIO DE CIENCIA Y TECNOLOGÍA
SECRETARÍA DE ESTADO DE POLÍTICA CIENTÍFICA Y TECNOLOGÍA
SECRETARÍA GENERAL DE POLÍTICA CIENTÍFICA

CENTRO DE INVESTIGACIONES ENERGÉTICAS
MEDIOAMBIENTALES Y TECNOLÓGICAS

UNIDAD DE METROLOGÍA DE RADIACIONES IONIZANTES

Laboratorio de Patrones Nacionales para Radiaciones Ionizantes

(Laboratorio Asociado al Centro Español de Metrología, R.D. 533/1996, B.O.E. n° 77)

RESULTADOS DE CALIBRACIONES, ENSAYOS O MEDIDAS

3. RESULTADOS OBTENIDOS

3.1 Fecha de la calibración: 17/02/2003

3.2 Resultados:

Concentración de actividad, referida al 17/02/2003, correspondiente al ^{90}Sr + ^{90}Y de la disolución:

$0,1608 \pm 0,0004$ (0,22%) Bq.mg $^{-1}$

3.3 Datos adicionales

Características de la disolución:

Volumen: 100 mL, aproximadamente, en un frasco de 100 mL.

Forma química: 75 $\mu\text{g mL}^{-1}$ de Sr^{2+} + 75 $\mu\text{g mL}^{-1}$ de Y^{3+} en HCl 1 M.

4. INFORMACIÓN COMPLEMENTARIA

4.1 Términos de referencia

La incertidumbre expresada es la incertidumbre global, I , que, según la Recomendación INC-1 (1980) del Bureau International des Poids et Mesures (BIPM) y las Recomendaciones I (CI.1981) y I (CI.1986) del Comité International des Poids et Mesures, se ha evaluado mediante la expresión:

$$I = k \sqrt{V_c}$$

donde:

V_c es la varianza combinada, obtenida por composición estadística de incertidumbres del tipo A y B.

$k = 1$.

4.2 Reproducibilidad

La presente certificación no podrá ser reproducida parcialmente, salvo acuerdo previo por escrito del laboratorio emisor.



MINISTERIO DE CIENCIA Y TECNOLOGÍA
SECRETARÍA DE ESTADO DE POLÍTICA CIENTÍFICA Y TECNOLOGÍA
SECRETARÍA GENERAL DE POLÍTICA CIENTÍFICA
CENTRO DE INVESTIGACIONES ENERGÉTICAS
MEDIOAMBIENTALES Y TECNOLÓGICAS

UNIDAD DE METROLOGÍA DE RADIACIONES IONIZANTES
Laboratorio de Patrones Nacionales para Radiaciones Ionizantes
(Laboratorio Asociado al Centro Español de Metrología, R.D. 533/1996, B.O.E. nº 77)

RESULTADOS DE CALIBRACIONES, ENSAYOS O MEDIDAS

4.3 Responsabilidades

La presente certificación expresa fielmente los resultados obtenidos en el estudio pero el laboratorio emisor no se responsabiliza de los perjuicios que puedan derivarse de un uso inadecuado del material estudiado.

5. OBSERVACIONES

No proceden.

vº Bº
El Director del Laboratorio de
Metrología de Radiaciones Ionizantes

Madrid, 25 de Febrero de 2003
El Responsable Técnico
de la Calibración o Ensayo

J.M. Los Arcos



L. Rodríguez Barquero

