Determinación del índice de actividad alfa total en muestras de agua de mar mediante coprecipitación

J. A. SUÁREZ-NAVARRO (*); L. PUJOL (**); A. DE PABLO (***); M. POZUELO (****)

RESUMEN En el año 1993 el CEDEX puso en marcha la Red de Vigilancia Radiológica Ambiental (RVRA) de las Aguas Costeras Españolas. La Red consiste en un conjunto de once puntos de muestreo escogidos a lo largo del litoral español en los que se analiza trimestralmente el contenido en radioactividad del agua. Entre los parámetros a determinar se encuentra el índice de actividad alfa total. Dicho índice se determina habitualmente en las muestras de los cauces públicos mediante medida en un detector de centelleo sólido de ZnS(Ag) utilizando el método de evaporación directa. Sin embargo, la determinación de dicho índice en aguas de alto contenido salino, tales como las muestras de agua de mar, presenta algunos problemas, ya que el espesor másico de la muestra es muy elevado, por lo que los volúmenes a utilizar son excesivamente pequeños (0.2 ml). La utilización del método de coprecipitación permite aumentar el volumen de muestra a 500 ml, con lo que se disminuye el límite de detección dos órdenes de magnitud respecto al alcanzado mediante el método clásico de la evaporación directa. En este trabajo, se ha utilizado el método de coprecipitación para determinar el índice alfa total de las muestras de agua de mar de la RVRA de las Aguas Costeras Españolas correspondientes a los años 1996 y 1997. Los índices de actividad alfa total en el litoral español son muy homogéneos entre sí, obteniéndose un valor medio de 0.0844 ± 0.0086 $Bq \cdot l^{-1}$ y un rango de variación entre 0.062 – 0.102 $Bq \cdot l^{-1}$. En colaboración con el CIEMAT se realizaron una serie de análisis con algunas de las muestras que dieron como valor medio de 0.0689 ± 0.0074 $Bq \cdot l^{-1}$ y un rango de variación entre 0.056 – 0.082 $Bq \cdot l^{-1}$.

DETERMINATION OF GROSS ALPHA ACTIVITY IN SEA WATER SAMPLES BY COPRECIPITATION

ABSTRACT *An environmental radiological monitoring network in the Spanish sea waters was set up by CEDEX in 1993. Water radioactivity is determined quarterly in eleven sampling points along the Spanish coast. Gross alpha activity is one of the parameters to be determined. The usual method for monitoring the gross alpha activity includes sample evaporation to dryness on a disk and counting using ZnS(Ag) scintillation detector. Nevertheless, gross alpha activity determination in saline waters, such as sea waters, is troublesome, because mass atenuation is high and a very small volume of water is needed (0.2 ml). The coprecipitation method allows to analyze 500 ml water samples, so the detection limit is reduced and sensitivity is improved. In this work, gross alpha activity was determined in sea water from the radiological network of Spanish coast by coprecipitation during, 1996 and 1997. Gross alpha activity was very homogenous. It averaged 0.0844 ± 0.0086 $Bq \cdot l^{-1}$ and ranged from 0.062 to 0.102 $Bq \cdot l^{-1}$. In collaboration with CIEMAT a set of samples was analyzed, they averaged 0.0689 ± 0.0074 $Bq \cdot l^{-1}$ and ranged from 0.056 to 0.082 $Bq \cdot l^{-1}$.*

Palabras clave: Actividad alfa total; Radioquímica; Agua marina; Vigilancia radiológica.

INTRODUCCIÓN

La Red de Vigilancia Radiológica Ambiental (RVRA) de las Aguas Costeras Españolas se puso en marcha en 1993, como consecuencia de la necesidad de conocer de forma sistemática el nivel radiológico de las aguas del litoral español. Además, debe recordarse que desde 1986 está vigente para España el Tratado del Euratom que en los artículos 35 y 36 establece que los estados miembros deben controlar los índices de radiactividad en la atmósfera, aguas y suelo y comunicar la información de los controles a la Comisión Europea. Por todo ello, se definieron a lo largo de todo el litoral español un conjunto de puntos de muestreo en los que se analizarían los índices de actividad alfa total, beta total y beta resto, la concentración de tritio y se realizaría una espectrometría gamma.

El índice de actividad alfa total en aguas continentales es determinado habitualmente mediante medida en un sistema detector de centelleo sólido de ZnS(Ag) utilizando el método de evaporación directa en plancheta de acero inoxidable. La aplicación de este método a aguas de mar presenta varios

(*) Licenciado en Ciencias Químicas. Departamento de Impacto Ambiental de la Energía (CIEMAT). Ministerio de Industria y Energía.

(**) Doctor en Física. Departamento de Impacto Ambiental de la Energía (CIEMAT). Ministerio de Industria y Energía.

(***) Licenciada en Ciencias Químicas. Centro de Estudios de Técnicas Aplicadas (CEDEX). Ministerio de Fomento.

(****) Licenciada en Ciencias Químicas. Departamento de Impacto Ambiental de la Energía (CIEMAT). Ministerio de Industria y Energía.

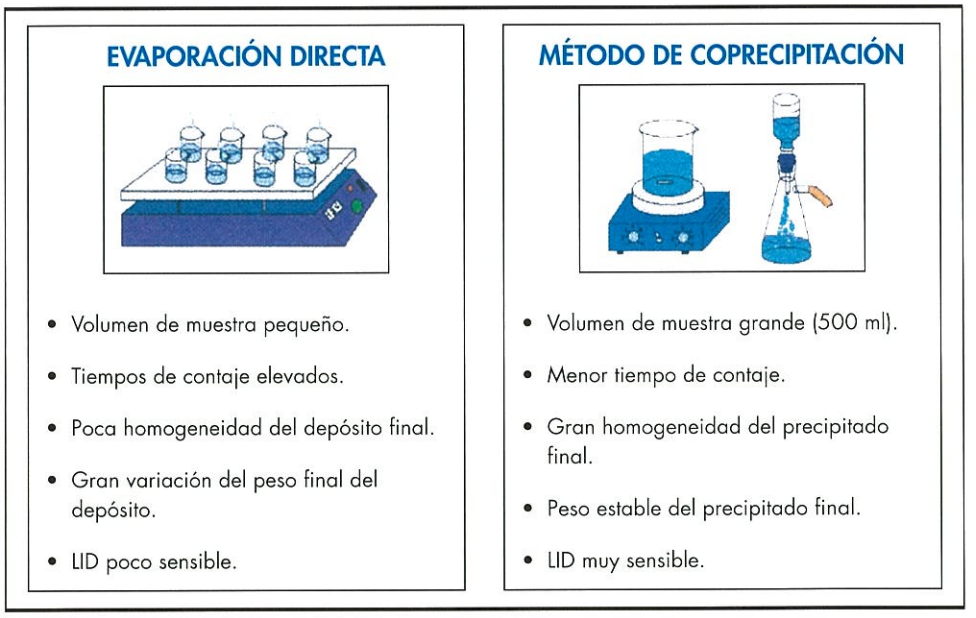

FIGURA 1. Métodos de determinación del índice de actividad alfa total.

inconvenientes: i) el volumen de muestra que se toma tiene que ser muy pequeño debido a que el contenido de sales disueltas es elevado, ii) el tiempo de contaje tiene que ser largo para conseguir límites de detección satisfactorios, iii) es relativamente difícil conseguir una distribución homogénea del depósito y, iv) se produce una gran variación del peso del residuo final. Estos inconvenientes se superan mediante la utilización del método de coprecipitación (Figura 1). El método de coprecipitación consiste en una precipitación selectiva de los isótopos del radio seguida de una coprecipitación de los actínidos. En la primera parte se añade bario inactivo como portador y mediante éste, los isótopos del radio precipitan como sulfatos. A continuación se añade portador de hierro, y se precipita el hidróxido férrico que engloba a los actínidos. Ambos precipitados se separan conjuntamente por filtración y se mide el índice de actividad alfa total en detectores de centelleo sólido de ZnS(Ag) (1, 2). En el trabajo expuesto en el presente artículo, se ha utilizado el

FIGURA 2. Mapa de situación de los puntos de muestreo de la Red de Vigilancia Radiológica Ambiental de las Aguas Costeras Españolas.

método de coprecipitación, para determinar el índice de actividad alfa total en las muestras de agua de mar de la RVRA de las Aguas Costeras Españolas correspondientes a los años 1996 y 1997.

PARTE EXPERIMENTAL

TOMA DE MUESTRAS

Los puntos de muestreo fueron escogidos para que cubrieran de forma representativa todo el litoral español para ello se hizo necesario disponer de la logística adecuada. Las muestras son tomadas por once embarcaciones pertenecientes a localidades próximas a los puntos de muestreo (Figura 2). En los puertos la toma de muestra se realiza en la bocana, en el resto de los puntos, la toma de muestra se realiza a 10 millas de la costa y buscando el veril de 100 m, con objeto de minimizar efectos de borde. La frecuencia de toma en todos los puntos es trimestral. Durante la toma de muestra, se anotan las condiciones meteorológicas, el estado del mar, la fecha y la hora. Las muestras recogidas por las distintas embarcaciones son enviadas a los laboratorios del CEDEX para su análisis radiológico.

PROCEDIMIENTO ANALÍTICO: PREPARACIÓN Y MEDIDA DE LAS MUESTRAS

El procedimiento analítico utilizado para la determinación del índice de actividad alfa total en las muestras de agua de mar se presenta en la Figura 3 y se describe brevemente a continuación. Se filtra 0.5 l de muestra con un filtro de membrana Millipore de 0.45 µm. Se añaden 20 ml de H_2SO_4 1 M a la muestra filtrada, se calienta hasta ebullición y se deja reposar durante 1 hora. Posteriormente, se calienta hasta 50° C, se añade 1 ml de portador de bario (5 $mg \cdot ml^{-1}$) y se agita durante 30 minutos. A continuación se añade 1 ml de portador de hierro (5 $mg \cdot ml^{-1}$) y 1 ml de indicador púrpura de bromocresol. Se añade NH_4OH 6 M gota a gota hasta que el indicador vire de amarillo a violeta y se deja la muestra en agitación durante 30 minutos. A continuación, se filtra la muestra con un filtro de membrana Millipore de 0.45 µm. Finalmente, el filtro de membrana con el precipitado se coloca en la plancheta de acero inoxidable, se seca y se guarda en un desecador durante un mínimo de dos días (3).

La calibración en eficiencia de los sistemas de medida se realizó con americio-241 con una actividad de 1389 $dpm \cdot ml^{-1}$. Los patrones utilizados para realizar la curva de autoabsorción se prepararon a partir del procedimiento analítico descrito en el párrafo anterior añadiendo 1 ml del patrón a 500 ml de agua desionizada y utilizando cantidades crecientes de portador de hierro y bario. En total se prepararon en el CIEMAT 18 patrones para obtener un conjunto de seis puntos experimentales por triplicado. El tiempo de medida de los patrones fue de 1 hora. Los blancos se realizaron siguiendo el procedimiento analítico de preparación de muestras utilizando 0.5 l de agua desionizada. El tiempo de medida de los blancos fue de 72 horas (Figura 4).

Las muestras se prepararon por duplicado y se midieron en un sistema detector de centelleo sólido de ZnS(Ag) durante 4 horas. El valor final para cada muestra se calculó realizando la media de ambas medidas.

RESULTADOS

Los resultados del índice de actividad alfa total obtenidos al analizar ochenta muestras de agua de mar correspondientes

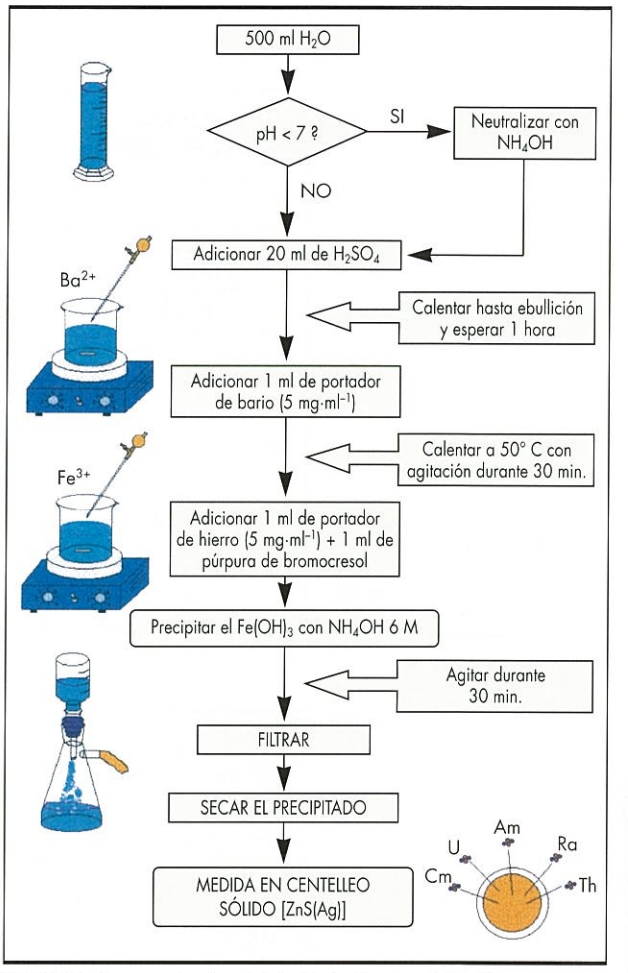

FIGURA 3. Esquema funcional del método de coprecipitación.

a la RVRA de las Aguas Costeras Españolas correspondientes a los años 1996 y 1997 por el método de coprecipitación se presentan en la Tabla 1.

El rango del índice de actividad alfa total durante los años 1996 y 1997 varió entre un valor mínimo de 0.062 ± 0.018 $Bq \cdot l^{-1}$ obtenido en la muestra MAS05/14523 Cabo Silleiro correspondiente al segundo trimestre de 1997 y un valor máximo de 0.102 ± 0.010 $Bq \cdot l^{-1}$ obtenido en la muestra MMB16/14187 Puerto de Barcelona correspondiente al cuarto trimestre de 1996 y en la muestra MMB11/15243 Puerto de Cartagena correspondiente al cuarto trimestre de 1997.

De las ochenta muestras de agua de mar analizadas por el CEDEX se seleccionaron veinte, correspondientes al año 1997, que se analizaron por el método de coprecipitación en los laboratorios del CIEMAT (Tabla 2). El rango del índice de actividad alfa total varió entre un valor mínimo de 0.056 ± 0.008 $Bq \cdot l^{-1}$ y un valor máximo de 0.082 ± 0.011 $Bq \cdot l^{-1}$.

Los resultados del índice de actividad alfa total en el litoral español son muy homogéneos entre sí y no se observa ninguna tendencia estadísticamente significativa, esto es, todos los valores medios obtenidos en cada punto de muestreo, junto a su incertidumbre asociada, entran dentro del mismo intervalo. Es de destacar la homogeneidad existente entre las dos masas de agua de características diferenciadas

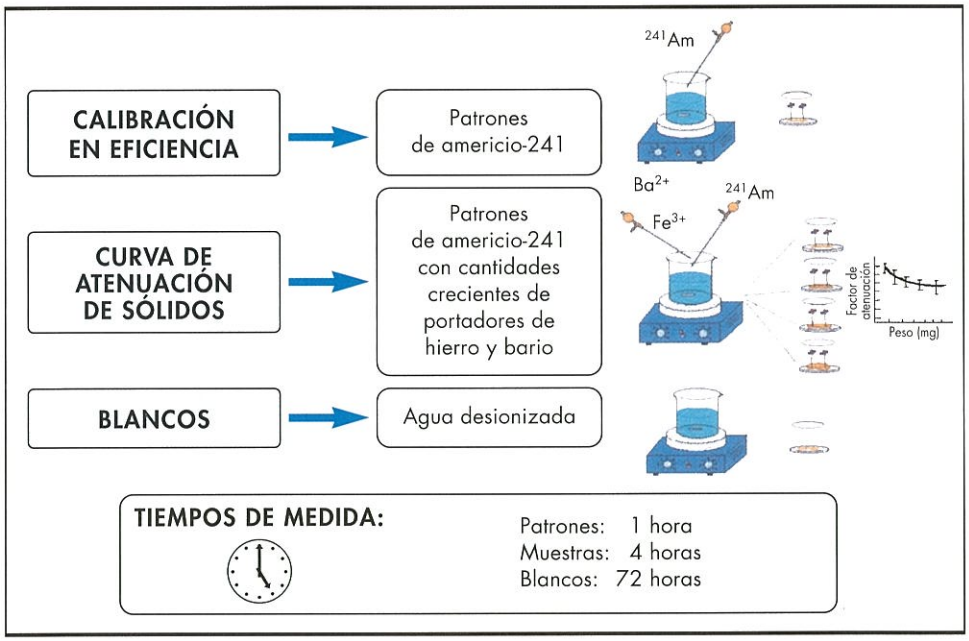

FIGURA 4. Esquema general de la preparación de las muestras para la calibración de los sistemas de medida.

Código	Punto de muestreo	N	Rango	Actividad (Bq·l^{-1})
MMB16	Puerto de Barcelona	8	0.076 – 0.102	0.089 ± 0.011
MAB07	Puerto de Cádiz	8	0.072 – 0.090	0.0851 ± 0.0075
MAS06	Isla Cristina	8	0.071 – 0.099	0.089 ± 0.011
MAS04	Cabo Villano	6	0.065 – 0.092	0.079 ± 0.010
MAS08	Estrecho de Gibraltar	8	0.078 – 0.092	0.0860 ± 0.0055
MAS03	Cabo Ortegal	8	0.071 – 0.093	0.0831 ± 0.0086
MAS05	Cabo Silleiro	7	0.062 – 0.087	0.076 ± 0.010
MMS17	Cabo de Creus	7	0.074 – 0.087	0.0823 ± 0.0059
MMS13	Cabo de San Antonio	8	0.080 – 0.098	0.0876 ± 0.0056
MMB11	Puerto de Cartagena	6	0.077 – 0.102	0.090 ± 0.010
MAS01	Cabo de Ajo	6	0.070 – 0.092	0.0780 ± 0.0087
	TOTAL	80	0.062 – 0.102	0.0844 ± 0.0086

La incertidumbre es ±2σ.

TABLA 1. Valor medio y rango del índice de actividad alfa total en las aguas de mar analizadas por el CEDEX de la Red de Vigilancia Radiológica Ambiental (RVRA) de las Aguas Costeras Españolas correspondientes a los años 1996-1997.

en salinidad, como son el Océano Atlántico y el Mar Mediterráneo. El valor medio obtenido para el conjunto de las ochenta muestras analizadas en el CEDEX fue de 0.0844 ± 0.0086 Bq·l^{-1} y el valor medio obtenido para el conjunto de las veinte muestras analizadas en el CIEMAT fue de 0.0689 ± 0.0074 Bq·l^{-1}.

Los resultados de la Tabla 3 muestran que los valores de los índices de actividad alfa total obtenidos por ambos laboratorios son estadísticamente iguales para una incertidumbre de ±2σ.

Los radionúclidos emisores alfa de origen natural con mayores concentraciones de actividad en agua de mar son el uranio-238, el uranio-234, el radio-226 y el torio-232. Si consideramos que el valor del índice de actividad alfa total presente en agua de mar es debido sólo a la contribución de los emisores citados anteriormente se obtienen unos rangos de actividad comprendidos entre 0.076 – 0.102 Bq·l^{-1} (4) y 0.095 – 0.097 Bq·l^{-1} (5). Estos valores encontrados en la bibliografía son coherentes con los determinados en este trabajo.

CONCLUSIONES

El rango del índice de actividad alfa total en el litoral español correspondiente a los años 1996 y 1997 varía entre 0.062 ± 0.018 Bq·l^{-1} y 0.102 ± 0.010 Bq·l^{-1} para las muestras analizadas por el CEDEX, y entre 0.056 ± 0.008 Bq·l^{-1} y 0.082 ± 0.011 Bq·l^{-1} para las veinte muestras analizadas por el CIEMAT correspondientes al año 1997.

Código	Punto de muestreo	N	Rango	Actividad ($Bq \cdot l^{-1}$)
MAB07	Puerto de Cádiz	4	0.073 – 0.075	0.073 ± 0.005
MAS05	Cabo Silleiro	4	0.056 – 0.075	0.064 ± 0.008
MMS17	Cabo de Creus	4	0.062 – 0.078	0.069 ± 0.008
MMB11	Puerto de Cartagena	4	0.064 – 0.082	0.070 ± 0.009
MAS01	Cabo de Ajo	4	0.058 – 0.077	0.069 ± 0.009
	TOTAL	20	0.056 – 0.082	0.0689 ± 0.0074

La incertidumbre es ±2σ.

TABLA 2. Valor medio y rango del índice de actividad alfa total en las aguas de mar analizadas por el CIEMAT.

Punto de muestreo	N	Actividad ($Bq \cdot l^{-1}$) CEDEX	Actividad ($Bq \cdot l^{-1}$) CIEMAT
Puerto de Cádiz	4	0.082 ± 0.010	0.073 ± 0.005
Cabo Silleiro	4	0.073 ± 0.010	0.064 ± 0.008
Cabo de Creus	4	0.082 ± 0.006	0.069 ± 0.008
Puerto de Cartagena	4	0.089 ± 0.012	0.070 ± 0.009
Cabo de Ajo	4	0.075 ± 0.007	0.069 ± 0.009
Rango	20	0.062 – 0.102	0.056 – 0.082

La incertidumbre es ±2σ.

TABLA 3. Comparación del valor medio del índice de actividad alfa total en las muestras de agua de mar analizadas por el CEDEX y el CIEMAT.

Los resultados del índice de actividad alfa total en el litoral español son muy homogéneos entre sí, obteniéndose un valor medio de 0.0844 ± 0.0086 $Bq \cdot l^{-1}$ para las muestras analizadas por el CEDEX, y un valor medio de 0.0689 ± 0.0074 $Bq \cdot l^{-1}$ para las veinte muestras analizadas por el CIEMAT. Los valores obtenidos son coherentes con los encontrados en la bibliografía.

Aunque no existe todavía, una estadística histórica suficiente para evaluar tendencias, es de destacar la estabilidad temporal de los resultados con independencia de la zona marítima muestreada, más aún teniendo en cuenta las conocidas diferencias de salinidad del océano Atlántico y del mar Mediterráneo.

El método de coprecipitación presenta una mayor precisión, exactitud y sensibilidad que el método clásico de evaporación directa por lo que se ha incorporado a los métodos de rutina del Área de Aplicaciones Isotópicas del CEDEX y se ha aplicado a la medida de muestras de agua de la RVRA de las Aguas Costeras Españolas.

REFERENCIAS

(1) EPA (1984), "Radiochemical determination of gross alpha activity in drinking water by coprecipitation", En Radiochemistry Procedures Manual, Eastern Environmental Radiation Facility, Environmental Protection Agency, EPA 520/5-84-006.

(2) APHA-AWWA-WEF (1992), "Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater", American Public Health Association, 18th ed., Washington.

(3) POZUELO, M.; HERVAS, J. y PALOMARES, J. (1995), "Determinación del índice de actividad alfa total en aguas por coprecipitación", XX Reunión Anual de la SNE, pp. 87-88.

(4) VIDAL-QUADRAS, A. y MITCHELL, P. I. (1985), "Alpha emitters in the North East Atlantic: sources, inventories and effects", Informe Interno para la Dirección General del Medio Ambiente, Ministerio de Obras Públicas y Urbanismo, Madrid, pp. 69.

(5) WOODHEAD, D. S. (1984), "Contamination due to radiactive materials", En Marine Ecology, Vol. 5, Part 3, ed. Otto Kinne, John Willey & Sons, pp. 1111-1200.