

Determinación de ^{226}Ra y ^{228}Ra mediante Radium RAD DiskTM y centelleo líquido en muestras de agua potable

Javier Oliva

Laboratori Radiología Ambiental

Martí i Franquès, 1-11

08028 Barcelona



IX JORNADAS SOBRE
LA CALIDAD EN EL
CONTROL DE LA
RADIATIVIDAD
AMBIENTAL

15-17 de junio de 2016
SITGES (Barcelona)



UNIVERSITAT DE
BARCELONA

Dos Campus d'Excel·lència Internacional:

B:KC Barcelona
Knowledge
Campus

HUB Health Universitat
de Barcelona
Campus

DIRECTIVA 2013/51/EURATOM

22 de octubre de 2013

PARÁMETRO	VALOR PARAMÉTRICO (Bq/L)
RADÓN	100 (Bq/L)
TRITIO	100 (Bq/L)
DOSIS INDICATIVA	0,10 (mSv/año)

Valor de cribado recomendado:

Si la actividad alfa total es superior a 0,1 Bq/L o si la actividad beta total es superior a 1,0 Bq/L, deberá procederse al análisis de radionucleidos específicos.

	Nucleido	Concentración derivada	
		EURATOM (Bq/L)	Límite de detección (Bq/L)
Natural	^{238}U	3,0 ⁽¹⁾	0,02
	^{234}U	2,8 ⁽¹⁾	0,02
	^{226}Ra	0,5	0,04
	^{228}Ra	0,2	0,02
	^{210}Pb	0,2	0,02
	^{210}Po	0,1	0,01
Artificial	^{14}C	240	20
	^{90}Sr	4,9	0,4
	$^{239,240}\text{Pu}$	0,6	0,04
	^{241}Am	0,7	0,06
	^{60}Co	40	0,5
	^{134}Cs	7,2	0,5
	^{137}Cs	11	0,5
^{131}I	6,2	0,6	

MÉTODOS DE SEPARACIÓN DEL RADIO

- Coprecipitación
- Extracción líquido-líquido
- Cromatografía de intercambio iónico
- **Extracción en fase sólida (SPE)**

DETERMINACIÓN DEL RADIO

- Espectrometría gamma de alta resolución
- Espectrometría alfa
- **Centelleo líquido**

LÍMITACIONES

- Medida por espectrometría gamma:
 - Tiempo de espera de 24 días para el ^{226}Ra (equilibrio secular)
 - Eficiencia de detección baja
- Posibles interferentes (^{210}Pb) en la determinación de simultanea de ^{228}Ra y ^{226}Ra

Validación de un nuevo método analítico para la determinación de ^{226}Ra y ^{228}Ra en aguas potables.

- Método de separación basado en la extracción en fase sólida mediante la utilización de filtros selectivos Rad Disk Empore 3M
- Método rápido
- Cumplir con los valores de la DIRECTIVA 2013/51/EURATOM



SEPARACIÓN

Acondicionamiento del RAD
Disk
(20 mL HNO₃)
< 50 mL/min



Filtración de la muestra
previamente acidificada
pH < 2
< 50 mL/min



Lavado
(20 mL HNO₃)
< 50 mL/min

²¹⁰Pb se queda
retenido!

VOLUMEN DE MUESTRA

<i>VOLUMEN (L)</i>	<i>RADIONUCLEIDO</i>	<i>NIVEL DE ACTIVIDAD (Bq/kg)</i>	<i>RETENCIÓN (%)</i>
1	^{226}Ra	1	> 95
5	^{226}Ra	3	> 95

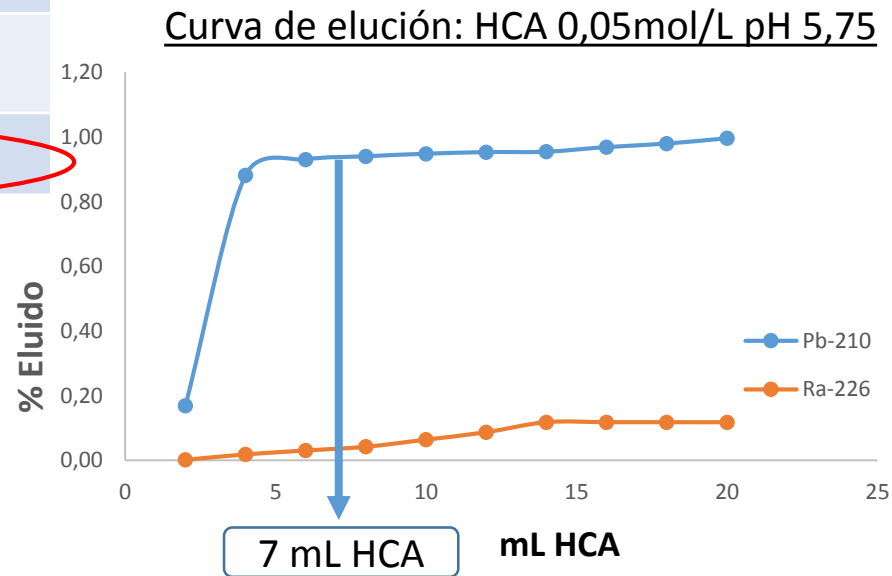
ESTUDIOS PREVIOS

ELIMINACIÓN DE INTERFERENTES

Estudio de elución con diferentes disoluciones de hidrogeno citrato de amonio (HCA):

- A diferentes concentraciones
- Diferentes pH

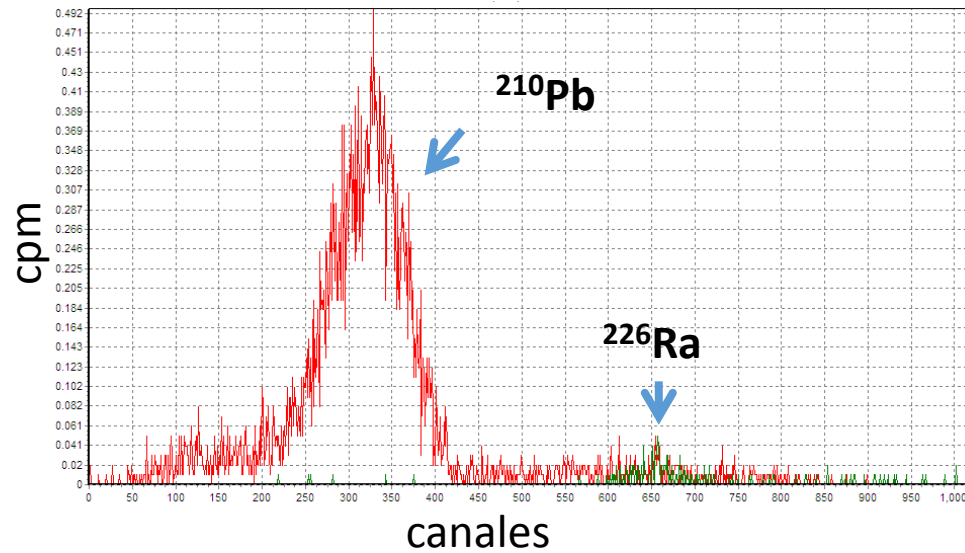
HCA (mol/L)	pH	mL HCA	% Ra eluido	% Pb eluido
0,05	8,5	10	1	66
0,05	6,5	10	1	83
0,01	6,5	10	1	76
0,05	5,75	10	6	96
0,05	5,75	7	3	96



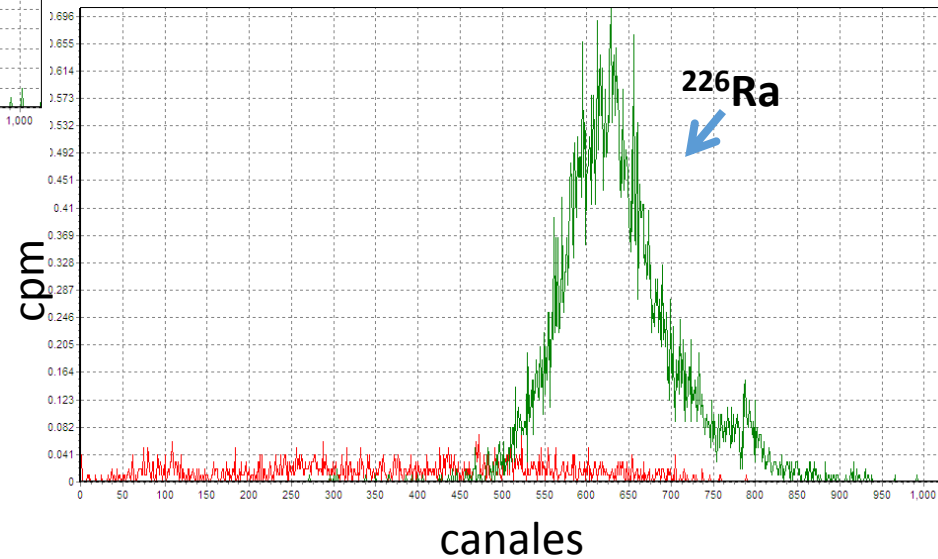
ELIMINACIÓN DE INTERFERENTES

Muestra de agua sintética trazada con:
1 Bq/kg de ^{210}Pb y 1 Bq/kg de ^{226}Ra

- Fracción eluida, HCA



- Fracción retenida, RAD Disk



PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Acondicionamiento

del RAD Disk
(20 mL HNO₃)
< 50 mL/min

Filtración de la muestra

1 L, previamente
acidificada pH < 2
< 50 mL/min

Lavado

(20 mL HNO₃)
< 50 mL/min

Elución con hidrogeno citrato de amonio (HCA)

7 mL HCA 0,05 mol/L
pH 5,75
< 50 mL/min

Fracción retenida

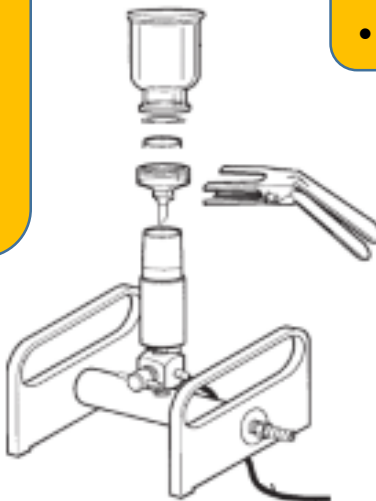
DETERMINACIÓN SIMULTANEA ²²⁶Ra y ²²⁸Ra

- Vial: RAD DISK + 20 mL coctel Hisafe III
- Medida: Quantulus 2200
- Tiempo de espera + **impregnación: 9 horas**
- Tiempo de medida: 100 minutos
- PSA 80
- Tiempo total 10 horas

Fracción eluida

DETERMINACIÓN ²¹⁰Pb

- Vial: 5 mL HCA + 15 mL coctel Hisafe III
- Medida: Quantulus 2200
- Tiempo de espera: mínimo 2 horas
- Tiempo de medida: 100 minutos
- PSA 100
- Tiempo total 5 horas



Fracción eluida
²¹⁰Pb



RAD Disk
²²⁶Ra/²²⁸Ra



VALIDACIÓN DEL MÉTODO: RECUPERACIÓN

1. Estudio con radionucleidos individualmente

1 L de agua sintética , tres radionucleidos, dos niveles de actividad (1 Bq/kg y 0,1 Bq/kg), por triplicado

	^{226}Ra	^{228}Ra	^{210}Pb
Retención inicial RAD Disk (%)	97,5 ± 2,9	97,5 ± 2,9	88,4 ± 2,7
Eluido en HCA (%)	1,4 ± 0,7	1,4 ± 0,7	99,2 ± 1,0
Retenido después de la elución (%)	98,6 ± 0,7	98,6 ± 0,7	0,8 ± 1,0
Eficiencia de medida (%)	98,7 ± 3,7	20,0 ± 1,3	92,6 ± 3,7

VALIDACIÓN DEL MÉTODO: RECUPERACIÓN

2. Estudio con mezclas de radionucleidos

- Estudio de muestras de 1 L de agua sintética a dos niveles de actividad (1Bq/kg y 0,1 Bq/kg)

Muestra	Actividad añadida (Bq/kg)			Actividad Rad Disk (Bq/kg)		Actividad HCA (Bq/kg)	Bias (%)		
	²²⁶ Ra	²¹⁰ Pb	²²⁸ Ra	²²⁶ Ra	²²⁸ Ra	²¹⁰ Pb	²²⁶ Ra	²¹⁰ Pb	²²⁸ Ra
M37	1,00	1,36	0,00	1,06	0,03	1,22	5	-10	-
M38	1,00	0,26	0,00	0,96	0,01	0,25	-4	-5	-
M40	0,10	0,13	0,00	0,11	0,02	0,12	4	-9	-
M50	0,10	0,01	0,11	0,09	0,12	0,02	-13	-	13
M51	0,00	0,12	1,13	0,00	1,17	0,12	-	3	4
M52	0,00	0,12	0,12	0,01	0,13	0,15	-	19	1
M53	0,10	0,14	0,12	0,11	0,12	0,13	8	-3	-6
M58	1,00	0,26	0,12	0,99	0,13	0,18	-3	-28	10

VALIDACIÓN DEL MÉTODO

Exactitud y precisión:

	<i>Exactitud (% Bias)</i>		<i>Precisión (% RSD)</i>	
	<i>1 Bq/kg</i>	<i>0,1 Bq/kg</i>	<i>1 Bq/kg</i>	<i>0,1 Bq/kg</i>
<i>²²⁶Ra</i>	-2	2	8	4
<i>²²⁸Ra</i>	5	-3	6	7
<i>²¹⁰Pb</i>	-1	1	1	3

Limites de detección

	<i>Límite de Detección (Bq/kg)</i>
<i>²²⁶Ra</i>	0,04
<i>²²⁸Ra</i>	0,06
<i>²¹⁰Pb</i>	0,04

	<i>DIRECTIVA 2013/51/EURATOM (Bq/kg)</i>
<i>²²⁶Ra</i>	0,04
<i>²²⁸Ra</i>	0,02
<i>²¹⁰Pb</i>	0,02

Incertidumbre

	<i>Alta actividad (%)</i>	<i>Baja actividad (%)</i>
^{226}Ra	3	4
^{228}Ra	6	7
^{210}Pb	9	5

Material de control de calidad (IAEA)

	^{226}Ra medido (Bq/kg)	^{226}Ra Organizador (Bq/kg)	Bias (Bq/kg)
M67	$19,4 \pm 0,6$	$17,9 \pm 0,1$	6

Muestras Naturales

	^{226}Ra (Bq/kg)	^{228}Ra (Bq/kg)	^{210}Pb (Bq/kg)
M63-A11	< 0,04	< 0,06	< 0,04
M62-A12	< 0,04	< 0,06	< 0,04
M65-A13	0,51	< 0,06	0,04
M64-A84	0,08	< 0,06	< 0,04
M61-A83	0,19	0,05	0,13

CONCLUSIONES

- Se ha llevado a cabo la optimización del método de separación
- Los valores de los parámetros de calidad obtenidos en la validación del método son muy satisfactorios
- Permite la determinación simultánea de 3 radionúclidos de contemplados en la DIRECTIVA 2013/51/EURATOM alcanzando los límites de detección aumentando el volumen de muestra
- Método rápido y sencillo (10 horas)
- Poca manipulación de la muestra



GRACIAS POR SU ATENCIÓN !!



IX JORNADAS SOBRE
LA CALIDAD EN EL
CONTROL DE LA
RADIATIVIDAD
AMBIENTAL

15-17 de junio de 2016
SITGES (Barcelona)



UNIVERSITAT DE
BARCELONA

Dos Campus d'Excel·lència Internacional:

B:KC Barcelona
Knowledge
Campus

HUB Health Universitat
de Barcelona
Campus