

## **DETERMINACIÓN DE TRITIO EN MUESTRAS DE AGUA CONDENSADA DE LA HUMEDAD AMBIENTE**

Grassi Eduardo, Diodati Jorge, Segovia Verónica, Temprano Daniel

Autoridad Regulatoria Nuclear,

### **RESUMEN**

En este trabajo se describe el método empleado por los laboratorios de la Autoridad Regulatoria Nuclear (ARN) para la determinación de tritio en agua obtenida por condensación de humedad ambiente, como así también la aplicación del cálculo termodinámico que combina los datos de humedad relativa ambiente con la temperatura del momento en que el dato es almacenado en la memoria de un dispositivo registrador, de los cuales se extrae la humedad ambiente en estado de saturación (gramos de agua/m<sup>3</sup> de aire) por aplicación de las mediciones tomadas por el dispositivo a un diagrama psicrométrico de Humedad en Saturación vs Temperatura (Hs vs T).

El tratamiento matemático aplicado, permite una medición de la concentración de tritio en el agua condensada por períodos de tiempo inferiores al tiempo empleado en el muestreo semanal, ya que el dispositivo trabaja en forma ininterrumpida almacenando datos y en la planilla de cálculo se hace una ponderación del vapor de agua condensado en cada período muestreado

En lo concerniente a una validación de la medición de tritio en agua, ésta no fue necesaria debido a que el método de medición para tritio en forma directa se encuentra acreditado bajo norma IRAM 301/2005.

### **1. INTRODUCCIÓN**

La ARN lleva adelante un plan anual de monitoreo radiológico ambiental independiente en las inmediaciones de las instalaciones nucleares y radiactivas del país que así lo requieran. Dicho monitoreo se basa en la toma de muestras representativas de los diferentes compartimientos de transferencia de radionucleidos. A fin de evaluar el impacto ambiental de las descargas a la atmósfera, se toman y analizan entre otras matrices ambientales, muestras de condensado de humedad.

La realización de un monitoreo sistemático y frecuente que permita determinar los niveles de concentración de tritio en aire, implica la toma de muestras del agua obtenida por condensación del vapor de agua existente en el aire, en el cual el tritio aparece como resultado de emisiones gaseosas dentro de los límites de descarga permitidos para centrales nucleares y de la evaporación de agua de lagos y/o ríos que reciben descargas líquidas permitidas también provenientes de aquellas instalaciones.

El tritio contenido en el vapor de agua que se muestrea, presenta variaciones en su concentración que dependen fundamentalmente de los cambios producidos en la temperatura y humedad relativa ambiente.

La precisión en los datos finales de concentración de tritio en aire, se alcanza a partir de un muestreo que provea certeza de que la muestra colectada en un determinado período tiene una

estrecha correlación con las variaciones climáticas locales durante ese período, ya que durante el día tanto la temperatura como la humedad relativa ambiente, pueden cambiar y por lo tanto producir cambios en la concentración de vapor de agua existente en el aire.

Además, es importante destacar que el muestreo se lleva a cabo mensualmente, dividido en 4 muestras (generalmente de 1 por semana) y la concentración de tritio se mide sobre una alícuota del muestreo semanal. Por lo tanto, se debe adoptar un método que permita reflejar cuantitativamente la actividad de tritio en el aire durante ese periodo de muestreo.

En este trabajo se describe la metodología de muestreo y el cálculo de la concentración final de tritio en aire, llevados a cabo en los laboratorios de la Autoridad Regulatoria Nuclear a partir de los datos de temperatura y humedad relativa ambiente, colectados en un registrador calibrado, el cual se coloca en la casilla de muestreo en donde se encuentra el equipo condensador.

## 2. Definición de variables de interés

### 2.1 Aire Húmedo

El término aire húmedo se refiere a una mezcla de aire seco y vapor de agua en la cual el aire seco se trata como si fuera un componente puro.

Mediante un análisis de sus propiedades, la mezcla global y cada uno de sus componentes se comportan como un gas ideal.

En las condiciones que se van a considerar, se aplican los conceptos desarrollados para mezclas de gases ideales considerando que la presión total está dada por la ecuación (1)

$$P = P_a + P_v \quad (1)$$

Siendo:

P: la presión total del sistema “aire seco + vapor de agua”

P<sub>a</sub>: la presión parcial del aire seco.

P<sub>v</sub>: la presión parcial del vapor de agua.

En el modelo que se aplica para estimar las variables que siguen, tanto la masa de aire seco ( $m_a$ ) como la masa de vapor de agua ( $m_v$ ) se encuentran en el mismo volumen de aire, quedando expresadas las presiones parciales P<sub>a</sub> del aire seco y P<sub>v</sub> del vapor de agua por:

$$P_a = n_a * \left( \frac{R * T}{V} \right) = \frac{m_a * \left( \frac{R}{M_a} \right) * T}{V} \quad (2)$$

$$P_v = n_v * \left( \frac{R * T}{V} \right) = \frac{m_v * \left( \frac{R}{M_v} \right) * T}{V} \quad (3)$$

Siendo,

$n_a$ : número de moles de aire seco

$n_v$ : número de moles de vapor de agua

$M_a$ : masa molar de aire seco

$M_v$ : masa molar de vapor de agua

$m_a$ : masa de aire seco

$m_v$ : masa de vapor de agua

$R$ : la constante universal de los gases ideale =  $0,082 \frac{\text{litro} \cdot \text{atmosfera}}{^\circ\text{Kelvin} \cdot \text{mol}}$

$V$ : el volumen que ocupa el gas a la presión y temperatura del sistema

$T$ : temperatura expresada en grados Kelvin

## 2.2 Humedad Absoluta

De la combinación de las ecuaciones anteriores se obtiene una relación que vincula las masas molares del vapor de agua y el aire seco:

$$H_S = \frac{m_v}{m_a} = \frac{M_v \cdot P_v}{M_a \cdot P_a} \quad (4)$$

Siendo,

$H_S$ : la humedad absoluta en aire saturado.

Si a  $P_a$  se la pone en función de la presión de vapor  $P_v$ , y se tiene en cuenta que la relación de masas molares  $\frac{M_v}{M_a} \cong 0.622$

$$H_S = 0.622 \cdot \frac{P_v}{P - P_v} \quad (5)$$

Expresión sólo válida en el caso de que la mezcla sea homogénea, o sea que el agua contenida sea **vapor**.

En consecuencia, para una determinada presión total y un volumen determinado de aire, cada estado termodinámico estará definido por una temperatura  $T$ , para la cual todo el aire estará **saturado** de humedad.

Entonces la humedad absoluta en saturación estará dada por:

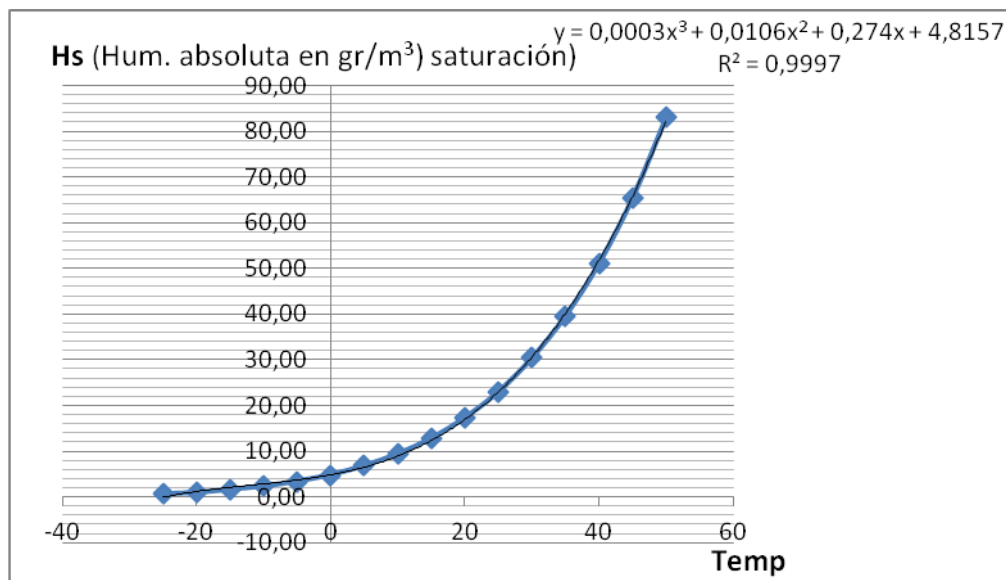
$$H_s = 0.622 * \frac{P_{v_{sat}}}{P - P_{v_{sat}}} \quad (6)$$

Siendo

$P_{v_{sat}}$ : presión de vapor en saturación

De esta forma fijada la presión total  $P$ , a cada temperatura  $T$  le corresponderá un valor de  $P_{v_{sat}}$  y por lo tanto una **humedad absoluta de saturación  $H_s$** , cuyo valor es la máxima cantidad de vapor de agua que puede estar mezclada con la unidad de masa de aire seco.

Fijada la presión total, por ejemplo la presión atmosférica normal 760 mm de Hg, se puede construir el diagrama psicrométrico mostrado en la figura 1.



**Fig. 1. Diagrama psicrométrico. Presión fijada en 760 mm Hg**

### 2.3 Humedad Relativa

Es la relación entre la cantidad de humedad que el aire contiene en un determinado estado ( $H_a$ ) y la máxima cantidad de humedad ( $H_s$ ) que el aire puede contener a la misma temperatura  $T$ .

$$H_R = \frac{H_a}{H_s} \quad (7)$$

### 2.4 Muestreo de aire ambiental

El muestreo se lleva a cabo mediante un equipo colector de aire provisto de un extractor que fuerza la entrada de aire hacia un sistema de refrigeración, que condensa la humedad del mismo.

El equipo muestreador posee un sistema de recolección automático del condensado, programable, que trabaja semanalmente vertiendo el agua colectada en 5 bidones cada uno de los cuales recibe el condensado total de 7 días.

Los datos meteorológicos (Temperatura **T** y Humedad Relativa **H<sub>R</sub>**) son registrados en un dispositivo portátil de registro (Data Logger), el cual es retirado en el momento en que se toma la muestra de agua condensada, reemplazado por otro prefijado para comenzar un nuevo ciclo de muestreo y llevado a los laboratorios de la Autoridad Regulatoria Nuclear (ARN) para volcar sus registros en una planilla de cálculo, de la cual se obtiene el resultado final de la concentración en aire, en Bq/m<sup>3</sup>.

Una descripción gráfica del muestreador puede apreciarse en la figura 2.

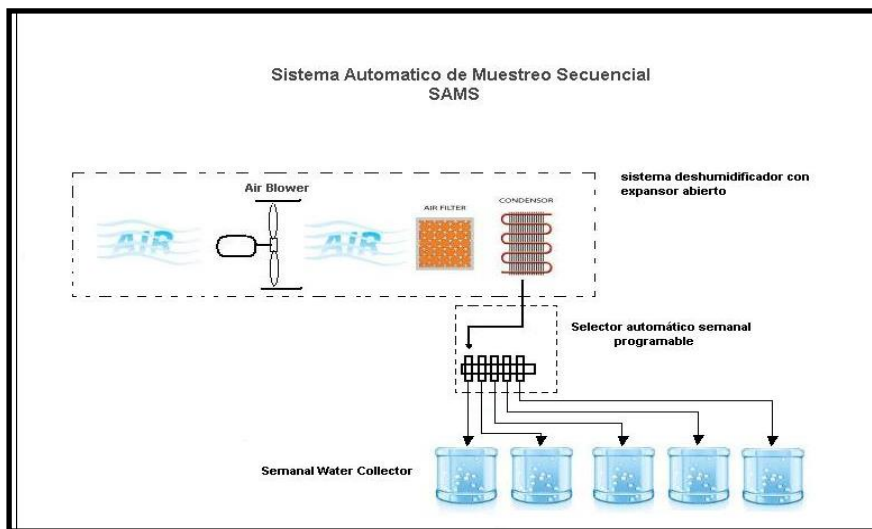


Fig. 2. Equipo muestreador de aire con sistema automático de muestreo secuencial

### 3. CÁLCULOS

Los datos proporcionados por el registrador (**T** y %**H<sub>R</sub>**), son aplicados al cálculo de la humedad absoluta de acuerdo a la siguiente ecuación, que surge del reordenamiento de la ecuación 7:

$$H_R * H_s = H_a \quad (8)$$

De acuerdo al diagrama psicrométrico de **H<sub>s</sub>** vs **T** para una cierta temperatura registrada por el registrador, corresponde una humedad absoluta de saturación del aire con vapor, la cual multiplicada por la correspondiente **H<sub>R</sub>** a la misma **T**, permite saber la humedad absoluta (**en g/m<sup>3</sup>**) a esa temperatura.

Para obtener la concentración final de tritio en aire expresada en Bq/m<sup>3</sup> una alícuota del agua condensada es medida en condiciones de rutina (método acreditado bajo IRAM 301/2005)

por Centelleo Líquido en el modo de Bajo Fondo quedando expresada la concentración final de tritio en aire de acuerdo a la ecuación

$$[A_{H-3}]_{\frac{Bq}{m^3}} = H_a * [\frac{Bq}{l}] = \frac{g}{m^3} * [\frac{Bq}{10^3 g}] = \frac{Bq}{10^3 m^3} \quad (9)$$

En la tabla 1 se muestra a modo de ejemplo, un cálculo parcial (planilla Excel) de la concentración de tritio en aire expresada en Bq/m<sup>3</sup>.

**Tabla 1. Concentración final de tritio en aire para un período breve de muestreo.**

Nro de Muestra meteorologica	Temp °C	HR%	HSi	HAi	% Peso ΣHAi	Bq/litro	Bq/m3	
	°C	HR%	gr/m³	gr/m³	Ponderado	Ponderado	en aire	
1	26	34	18,70	6,36	4,03E-02	4,03E-01	2,56E-03	
2	18	34	12,99	4,42	2,80E-02	2,80E-01	1,24E-03	
3	23	41	16,41	6,73	4,27E-02	4,27E-01	2,87E-03	
4	25	85	17,92	15,23	9,66E-02	9,66E-01	1,47E-02	Concentracion Medida Bq/litro
5	19	46	13,63	6,27	3,98E-02	3,98E-01	2,49E-03	1,00E+01
6	11	28	9,04	2,53	1,60E-02	1,60E-01	4,06E-04	Suma de H <sub>Ai</sub>
7	26	56	18,70	10,47	6,64E-02	6,64E-01	6,95E-03	157,70
8	21	86	14,98	12,88	8,17E-02	8,17E-01	1,05E-02	
9	14	89	10,61	9,44	5,99E-02	5,99E-01	5,66E-03	Promedio de H <sub>Ai</sub>
10	30	91	22,04	20,05	1,27E-01	1,27E+00	2,55E-02	7,88
11	11	73	9,04	6,60	4,18E-02	4,18E-01	2,76E-03	
12	16	26	11,76	3,06	1,94E-02	1,94E-01	5,93E-04	Suma Concentracion en Aire
13	7	40	7,22	2,89	1,83E-02	1,83E-01	5,29E-04	1,07E-01
14	33	25	24,75	6,19	3,92E-02	3,92E-01	2,43E-03	
15	12	67	9,54	6,39	4,05E-02	4,05E-01	2,59E-03	Concentracion en promedio de HR
16	25	74	17,92	13,26	8,41E-02	8,41E-01	1,11E-02	7,27E-02
17	6	34	6,82	2,32	1,47E-02	1,47E-01	3,41E-04	
18	31	45	22,92	10,31	6,54E-02	6,54E-01	6,75E-03	Prom de Concentracion en aire
19	28	52	20,33	10,57	6,70E-02	6,70E-01	7,08E-03	5,37E-03

La planilla de Excel ejecuta el cálculo de la siguiente forma:

Del dato de %H<sub>R</sub> obtenido para una dada T con el data logger y de la curva de %H<sub>Si</sub> en saturación para la misma T, obtiene H<sub>Ai</sub>.

Suma todos los datos de H<sub>Ai</sub>.

Divide cada uno de los H<sub>Ai</sub> por la suma de lo H<sub>Ai</sub>, obteniendo el dato ponderado.

Multiplica cada uno de los datos ponderados por la concentración de tritio en la alícuota de agua medida.

Multiplica el dato obtenido en 4) por el dato correspondiente de H<sub>Ai</sub> y obtiene el resultado en Bq/m<sup>3</sup> para esa medición.

Suma todas las concentraciones obtenidas en Bq/m<sup>3</sup> durante el período de muestreo semanal.

Informa el resultado final de la concentración con su incertidumbre asociada.

### 3.1 Cálculo de la incertidumbre del método

Para el cálculo de incertidumbre combinada en la humedad absoluta, uH<sub>Ai</sub>, los componentes uH<sub>R</sub> y uH<sub>S</sub> son obtenidos de la hoja de datos del data logger (incertidumbre tipo B) y del ajuste de coeficientes en curva de %H<sub>R</sub> vs T respectivamente, de esta forma la expresión queda:

$$u_{H_{Ai}} = [(u_{H_R} \times H_S)^2 + (H_R \times f_T \times u_T)^2]^{\frac{1}{2}} \quad (10)$$

Donde

$u_{H_{Ai}}$  : Incertidumbre combinada en la humedad absoluta en saturación.

$u_{H_R}$  : Incertidumbre en la humedad relativa en saturación (tipo B e igual a 2,5%) obtenida

de los datos del fabricante e igual a:  $\frac{u}{2\sqrt{3}}$  en el rango de 10 a 90°C para el caso de los data loggers usados.

$f_T \times u_T$ : Incertidumbre en el ajuste de la curva de %H<sub>S</sub> vs T.

Para el cálculo de la incertidumbre asociada a la  $\sum H_{Ai}$

$$u \sum H_{Ai} = \sqrt{\sum_{i=1}^n u_{H_{Ai}}^2} \quad (11)$$

La incertidumbre asociada a la humedad absoluta  $H_{Ai}$  ponderada se obtiene a partir de:

$$H_{Aip} = \frac{H_{Ai}}{\sum H_{Ai}} \quad (12)$$

Siendo  $H_{Aip}$  : humedad absoluta “i” ponderada

La incertidumbre correspondiente a  $H_{Aip}$  es:

$$u_{H_{Aip}} = \sqrt{\left(\frac{u_{H_{Ai}}}{\sum H_{Ai}}\right)^2 + \left(\frac{H_{Ai}}{\sum H_{Ai}^2} \times u \sum H_{Ai}\right)^2} \quad (13)$$

Para el cálculo de la conversión de la humedad absoluta “i” ponderada  $[(H)_{Aip}]$  a concentración “i” en Bq/10<sup>3</sup> g de acuerdo al paso 4, se aplica la ecuación:

$$H_{Aip} \times \left[\frac{Bq}{10^3 g}\right] = \frac{Bq_{Aip}}{10^3 g} \quad (14)$$

Y para el cálculo correspondiente a su incertidumbre

$$u \frac{Bq_{Aip}}{10^3 g} = \sqrt{\left(u_{H_{Aip}} \times \left[\frac{Bq}{10^3 \times g}\right]\right)^2 + \left(u \frac{Bq}{10^3 \times g} \times H_{Aip}\right)^2} \quad (15)$$

El cálculo para la concentración en Bq/m<sup>3</sup> correspondiente a la  $H_{Ai}$  se obtiene de multiplicar:

$$C_{Ai} = C_{H3\text{agua}} \left[ \frac{Bq_{Aip}}{10^3 g} \right] \times H_{Ai} \left[ \frac{g}{m^3} \right] = \left[ \frac{Bq_{Aip}}{10^3 \times m^3} \right]_{\text{aire}} \quad (16)$$

Siendo

$C_{Ai}$ : La concentración “i” en Bq de H-3 por metro cúbico de aire para la temperatura ( $T_i$ ) y humedad relativa ( $H_{Ri}$ )

$C_{H3\text{agua}} \left[ \frac{Bq_{Aip}}{10^3 g} \right]$ : La concentración “i” de tritio en agua obtenida según procedimiento P-TRIT-04 considerando una densidad de 1g/ml para todo el rango de temperaturas en que se aplica el método.

$H_{Ai} \left[ \frac{g}{m^3} \right]$ : Humedad absoluta  $H_{Ai}$  en  $g/m^3$ .

La incertidumbre correspondiente se obtiene a partir de:

$$u_{R_{CAi}} = \sqrt{\left( \frac{u_{H-3\text{agua}}}{[H-3\text{agua}]} \right)^2 + \left( \frac{u_{HAi}}{\sum HAi} \right)^2} \quad (17)$$

Dónde

$u_{R_{CAi}}$ : Incertidumbre relativa en la concentración de tritio obtenida en el condensado de humedad

$[H-3]_{\text{agua}}$ : Concentración de tritio en agua obtenida según P-TRIT-04

La incertidumbre total combinada para la concentración de tritio en aire se obtiene como:

$$u_{[H-3]_{\text{aire}}} = u_{R_{CAi}} \cdot CAi$$

$U_{[H-3]_{\text{aire}}}$ : concentración de tritio en aire.

El resultado final se obtiene como la suma de todas las  $C_{Ai}$  del período de muestreo

$$\sum_1^{N_i} C_{Ai} \quad (\text{en Bq/m}^3) \quad \text{y su incertidumbre:} \quad u_{CAi} = \sqrt{\sum_{i=1}^{N_i} u_{CAi}^2}$$

### 3.2 Cálculo del Límite de Decisión y la Mínima Concentración de Actividad Detectable



Para el cálculo de la Mínima Concentración de Actividad Detectable (MCD) se aplica el modelo de T Rucker, basado en la propagación total de la incertidumbre para el cálculo del Límite de Decisión.

De esta forma:

$$L_c = k * ITC \quad (18)$$

Siendo:

**L<sub>c</sub>**: el límite de decisión por sobre el cual cualquier señal es considerada proveniente de la muestra, con un nivel de confianza del 95%.

**k**: es el valor de la abscisa para una distribución normal estandarizada, correspondiente al nivel de probabilidad (5%) de que una señal no sea proveniente del blanco.

**ITC**: incertidumbre total propagada para el cálculo de la concentración de tritio en el condensado expresada en Bq/m<sup>3</sup>.

Luego la estimación de la Mínima Concentración de Actividad Detectable, (MCD) para un nivel de confianza del 95% es:

$$MCD = 2L_c \quad (19)$$

#### 4. CONCLUSIONES

El método permite obtener concentraciones de tritio en aire en cualquier intervalo de tiempo dentro del intervalo de muestreo programado, en forma independiente de los volúmenes colectados y de la eficiencia de condensación de los equipos utilizados, con sólo fijar el período de interés en la planilla de cálculo.

El límite de decisión calculado basándose en la propagación total de la incertidumbre, permite calcular una MCD que sea más dependiente de la muestra, que si se determinara a priori, basándose solamente en el cálculo de la actividad de los blancos.

Debido al tratamiento termodinámico que se usa para el cálculo de la humedad absoluta, la presión total se considera aproximadamente constante tal que pequeñas variaciones en ella, no modifican sustancialmente el contenido de vapor en el volumen de aire analizado. No obstante esta presión puede variar dependiendo de la altura en que se encuentre la zona de muestreo, debiéndose hacer los ajustes correspondientes.

#### 5. REFERENCIAS

1. Vrobley, D. A., "Tritium Concentrations in Environmental Samples and Transpiration Rates from the Vicinity of Mary's Branch Creek and Background Areas, Barnwell, South Carolina", **USGS Scientific Investigations, Report 5245**, 2009.
2. Reid, C., Peralta, E. " *Psicrometría – Acondicionamiento del Aire* " **Universidad Nacional de Quilmes Depto. Ciencia y Tecnología - Ing. Alimentos - Termodinámica - Unidad VII 2008**
3. Rucker, T. L., "Calculation of decision levels and minimum detectable concentrations from method blank and simple uncertainty data-utopian statistics" **Journal of Radionalytical and Nuclear Chemistry. Vol. 248. N°1. 191 - 196 (2001).**

4. Currie, L., "*Limits for Qualitative Detection and Quantitative Determination*", **Analytical Chemistry**. Vol. 40, N° 3, March 1968.