



MEDIDA DE ^{210}Pb Y ^{210}Po EN AEROSOLES
ATMOSFÉRICOS; APLICACIÓN A LA MEDIDA DE
TIEMPOS DE RESIDENCIA

Ilena Torres Grau

Trabajo entregado para la obtención del grado de Máster en
Tecnología Ambiental
Modalidad: Investigación

Septiembre / 2023

Directores:

Dr. Alejandro Barba Lobo

Dr. Isidoro Gutiérrez Álvarez

Supervisor:

Dr. Juan Pedro Bolívar Raya

Dr. Alejandro Barba Lobo, DNI: 53342428T, investigador postdoctoral en la Universidad de Huelva.

Dr. Isidoro Gutiérrez Álvarez, DNI: 49083448E, investigador postdoctoral en la Universidad de Huelva.

INFORMAN:

Que el trabajo titulado “MEDIDA DE ^{210}Pb Y ^{210}Po EN AEROSOLES ATMOSFÉRICOS; APLICACIÓN A LA MEDIDA DE TIEMPOS DE RESIDENCIA” presentado por **Doña Ilena Torres Grau, con NIE Z0256095H** ha sido realizado en **ha sido realizado en el seno de la Unidad de Investigación Valorización de Residuos y Radiactividad Ambiental (Centro de Investigación en Recursos Naturales, Salud y medio Ambiente, RENSMA)**, bajo nuestra dirección, y autorizo su presentación y defensa como **Trabajo Fin de Máster** (Modalidad: Trabajo de Investigación), para el Máster Universitario en Tecnología Ambiental de la Universidad Internacional de Andalucía y la Universidad de Huelva.

En Huelva, a 14 de septiembre de 2023

Firmado por BARBA LOBO
ALEJANDRO - 53342428T
el día 14/09/2023 con
un certificado emitido
por AC FNMT Usuarios

GUTIERREZ
ALVAREZ
ISIDORO -
49083448E

Firmado digitalmente
por GUTIERREZ
ALVAREZ ISIDORO -
49083448E
Fecha: 2023.09.14
20:07:02 +02'00'

Fdo.: Dr. Alejandro Barba Lobo

Fdo.: Dr. Isidoro Gutiérrez Álvarez

RESUMEN

Este trabajo se centró en validar una metodología integral para medir las concentraciones de ^{210}Po y ^{210}Pb en aerosoles atmosféricos. Estos dos radionucleidos son cruciales para comprender los procesos atmosféricos y los tiempos de residencia de partículas en la atmósfera.

Para lograr este objetivo, desarrollamos una metodología de cálculo basada en las ecuaciones de Bateman, considerando el equilibrio secular entre ^{210}Pb y ^{210}Bi . En este trabajo se diseñó una metodología que garantiza la precisión y confiabilidad de los resultados.

En primer lugar, demostramos teóricamente las ecuaciones que utilizaríamos para estimar las concentraciones de ^{210}Po . Posteriormente, realizamos un análisis de sensibilidad exhaustivo para identificar y comprender las variables que pueden influir en nuestras mediciones.

Para validar el método realizamos experimentos en el laboratorio que verificaron su precisión y robustez. Esta validación incluyó la comprobación de la compatibilidad entre la espectrometría gamma y alfa, así como la validación de la metodología para medir ^{210}Po en aerosoles atmosféricos. Los resultados experimentales coincidieron estrechamente con los valores esperados, lo que demostró la fiabilidad del método propuesto.

Una vez que confirmamos la precisión de nuestra metodología, la aplicamos en situaciones reales. Se hicieron muestreos de aerosoles atmosféricos en el Campus El Carmen (provincia de Huelva) durante 5 meses. Luego, calculamos las concentraciones de ^{210}Po y ^{210}Pb . Un hallazgo importante fue la determinación de tiempos de residencia de aerosoles que oscilaron entre 2 y 55 días.

Los resultados de este trabajo permiten concluir que se ha logrado diseñar una metodología robusta y precisa para la medición de concentraciones de actividad de ^{210}Pb y ^{210}Po en el aire. La validación experimental respaldó su aplicabilidad en condiciones reales, y el análisis detallado de las relaciones entre las variables proporcionó información valiosa sobre la precisión del método de cálculo. Este estudio no solo contribuye al entendimiento de la distribución de radionucleidos en el ambiente, sino que también proporciona un marco metodológico valioso para futuras investigaciones en el campo de la radiactividad ambiental.

Palabras claves: aerosoles, radionucleidos, equilibrio secular, espectrometría, tiempo de residencia

ABSTRACT

This work aimed to validate a comprehensive methodology for measuring the concentrations of ^{210}Po and ^{210}Pb in atmospheric aerosols. These two radionuclides are crucial for understanding atmospheric processes and particle residence times in the atmosphere.

To achieve this goal, we developed a calculation methodology based on Bateman's equations, taking into account the secular equilibrium between ^{210}Pb and ^{210}Bi . In this work, a methodology was designed to ensure the precision and reliability of the results.

First, we theoretically demonstrated the equations we would use to estimate the concentrations of ^{210}Po . Subsequently, we conducted a thorough sensitivity analysis to identify and understand the variables that could influence our measurements.

To validate the method, we conducted laboratory experiments that verified its accuracy and robustness. This validation included checking the compatibility between gamma and alpha spectrometry, as well as validating the methodology for measuring ^{210}Po in atmospheric aerosols. The experimental results closely matched the expected values, demonstrating the reliability of the proposed method.

Once we confirmed the accuracy of our methodology, we applied it in real-world situations. Aerosol sampling was carried out on the El Carmen Campus (Huelva province) for 5 months. We then calculated the concentrations of ^{210}Po and ^{210}Pb . An important finding was the determination of aerosol residence times ranging from 2 to 55 days.

The results of this work lead to the conclusion that we have successfully designed a robust and accurate methodology for measuring activity concentrations of ^{210}Pb and ^{210}Po in the air. Experimental validation supported its applicability in real conditions, and the detailed analysis of relationships between variables provided valuable information about the accuracy of the calculation method. This study not only contributes to understanding the distribution of radionuclides in the environment but also provides a valuable methodological framework for future research in the field of environmental radioactivity.

Keywords: aerosols, radionuclides, secular equilibrium, spectrometry, residence time.

ÍNDICE

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN	1
1.1. Objetivos.....	11
CAPÍTULO 2. MATERIALES Y MÉTODOS	13
2.1. Materiales y equipos de muestro	13
2.1.1. Acondicionamiento del filtro antes del muestreo	14
2.2. Técnicas de medida	16
2.2.1. Espectrometría gamma.....	16
2.2.2. Espectrometría alfa	17
2.2.3. Límite de detección y mínima actividad detectable	17
2.2.4. Calibración de equipos y control de calidad.....	19
2.3. Metodología para el desarrollo y validación de la determinación de ²¹⁰ Po en aerosoles atmosféricos.....	20
CAPÍTULO 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	23
3.1. El método: demostración de las ecuaciones de cálculo de la concentración del ²¹⁰ Po.	23
3.1.1. Tiempo de residencia de los aerosoles.....	28
3.2. Análisis de sensibilidad.....	30
3.2.1. Análisis de sensibilidad de la concentración de actividad.....	32
3.2.2. Análisis de sensibilidad para la incertidumbre de la concentración de actividad del ²¹⁰ Po.....	34
3.2.3. Análisis de sensibilidad del tiempo de residencia	37
3.2.4. Análisis de sensibilidad de la incertidumbre del tiempo de residencia.....	39
3.3. Validación del método	40
3.3.1. Experiencia 1: Compatibilidad entre espectrometría gamma y alfa	41
3.3.2. Experiencia 2: Comprobación de la posible autodeposición del ²¹⁰ Pb en las planchetas de plata.....	45
3.3.3. Experiencia 3: Validación de la metodología desarrollada para medir ²¹⁰ Po en aerosoles atmosféricos.....	48
3.4. Aplicación de la medida de concentraciones de ²¹⁰ Po en aerosoles atmosféricos en Huelva	58
3.4.1. Hoja de cálculo.....	59
3.4.2. Resultados de la medida de las concentraciones de ²¹⁰ Po en aerosoles atmosféricos de Huelva.....	69
CAPITULO 4. CONCLUSIONES	77
REFERENCIAS.....	79
ANEXOS.....	85
Anexo I.....	85
Anexo II.....	88

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN

Los aerosoles, también llamados material particulado en el aire (PM, por sus siglas en inglés), constituyen partículas sólidas y/o líquidas en suspensión, presentes siempre en la atmósfera, pero en concentraciones extremadamente variables (Mc. Murry, 2000; Boucher, 2015; Tomasi et al., 2017). Estas concentraciones suelen medirse en microgramos de aerosol por m^3 de aire, y esta variabilidad se debe a la gran heterogeneidad en las fuentes de aerosoles y a su tiempo de residencia relativamente corto en la atmósfera, del orden de días a semanas (Papastefanou, 2008).

Las partículas de aerosol se pueden dividir en dos categorías según su origen. Las partículas primarias son aquellas que se liberan directamente de las fuentes (Wilson et al., 2002; Curtius, 2006; Boucher, 2015; Tomasi et al., 2017). Por otro lado, las partículas secundarias se forman a través de reacciones químicas en la atmósfera, como parte de procesos de conversión de gases a partículas.

Es importante destacar que estos aerosoles tienen múltiples fuentes, tanto naturales como originadas por actividades humanas, como la combustión, la contaminación urbana, la salinidad marina o la re-suspensión de polvo, entre otras (Tomasi et al., 2017; Fernández, 2001; Wilson et al., 2002; Seinfeld & Pandis, 2006). Además, estos aerosoles pueden contener una variedad de componentes, que incluyen iones inorgánicos, compuestos metálicos, carbono elemental, sustancias orgánicas y compuestos provenientes de la corteza terrestre (Custodio et al., 2016; Liu et al., 2008).

Una población de aerosoles se caracteriza principalmente por su distribución de tamaños. En los estudios de calidad del aire, es común utilizar el concepto de "tamaño aerodinámico", que representa el diámetro de una esfera de densidad unitaria que tiene la misma velocidad de sedimentación que la partícula real en estudio (Tomasi et al., 2017; Friedlander et al., 2000; De-Ling, 2010).

La variedad de tamaños de los aerosoles abarca varios órdenes de magnitud, como se ilustra en la Figura 1. Estos tamaños varían desde unos pocos nanómetros, que son característicos de las nuevas partículas generadas por procesos de nucleación, hasta decenas o incluso cientos de micrómetros, típicos de las partículas más grandes

que se forman debido a la fricción del viento en la superficie terrestre y oceánica (Boucher, 2015). Esta diversidad en el tamaño de las partículas permite distinguir diferentes clases de aerosoles, cada una con sus propias propiedades y comportamientos en la atmósfera.

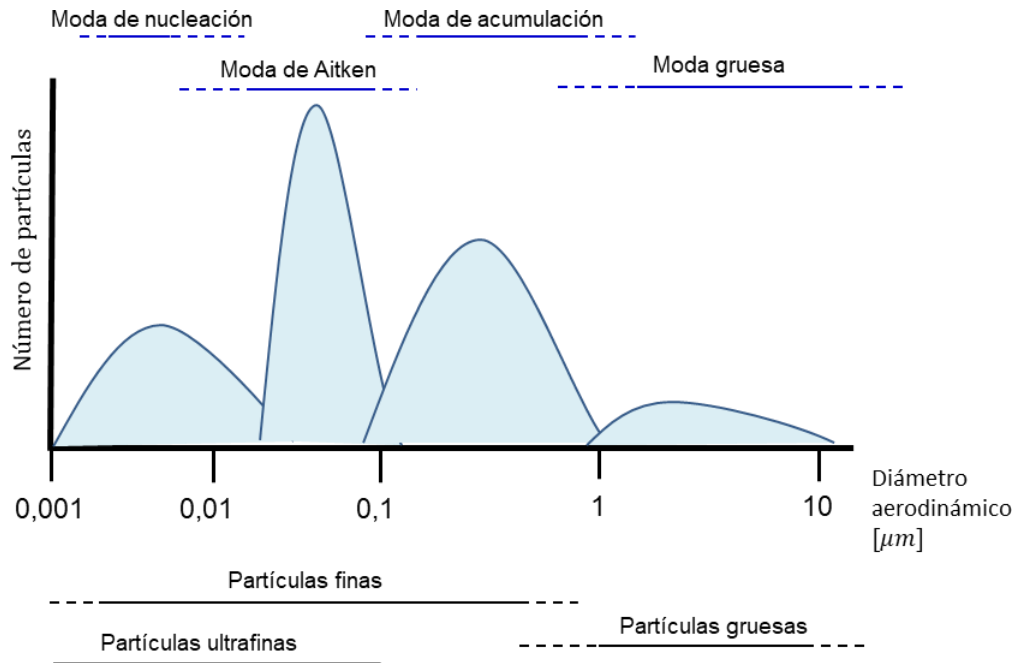


Figura 1: Clasificación de los aerosoles atmosféricos según su diámetro aerodinámico.

Los tamaños más pequeños de aerosoles se encuentran en la moda de nucleación, que está compuesta principalmente por partículas que se forman a través de la condensación de vapores. Estos aerosoles tienen una vida útil corta, de apenas unas pocas horas, ya que tienden a coagularse rápidamente, dando lugar a la formación de la segunda moda conocida como moda Aitken. Esta última puede estar compuesta tanto por aerosoles primarios como secundarios. En el caso de los aerosoles secundarios, su origen se encuentra en el crecimiento de partículas nucleadas, que puede ocurrir debido a procesos como la coagulación o la condensación (Boucher, 2015; Viana, 2003).

El siguiente grupo es la llamada moda de acumulación, donde se acumula la mayor parte de la masa de aerosol. Estos aerosoles tienen una vida útil promedio más prolongada en comparación a las modas anteriores. Por último, la moda gruesa, que se compone principalmente de partículas de mayor tamaño, se forma principalmente

debido a procesos mecánicos como la erosión (Boucher, 2015; Papastefanou, 2008, Rodríguez et al., 2005).

Cada una de estas modas corresponde, en principio, a un máximo relativo en la distribución del tamaño de los aerosoles. La moda de nucleación y la moda Aitken son claramente perceptibles en un rango que va desde unos pocos nanómetros hasta aproximadamente 0.05 micrómetros. La moda de acumulación, por su parte, abarca tamaños que van desde 0.1 hasta 1 micrómetro.

La comprensión de los efectos ambientales y la influencia en la salud humana de los aerosoles atmosféricos requiere necesariamente de la determinación de parámetros clave como la concentración, tamaño, estructura y composición química.

Los aerosoles interactúan con la radiación solar, causando dispersión y absorción de la misma (Charlson et al., 1991). Esto tiene un impacto directo en la cantidad de radiación solar que llega a la superficie de la Tierra y en la cantidad que se refleja de vuelta al espacio. Además, los aerosoles pueden afectar la radiación terrestre, aunque en menor medida (Haywood & Boucher, 2000). Algunos aerosoles absorben la radiación solar, contribuyendo al calentamiento global, mientras que otros reflejan la radiación solar, provocando enfriamiento localizado (Hansen et al., 1997). Estos efectos complejos requieren una estrategia equilibrada para abordar tanto el cambio climático como la calidad del aire (Shindell et al., 2012).

Por otro lado, la contaminación del aire por aerosoles, según la Organización Mundial de la Salud (WHO, por sus siglas en inglés), es responsable de enfermedades graves que van desde enfermedades respiratorias hasta enfermedades cardiovasculares y cáncer (WHO, 2007). Particularmente, las partículas finas (PM_{2.5}) tienen la capacidad de penetrar profundamente en los pulmones, aumentando los riesgos asociados (Fuzzi et al., 2013). Además, las partículas ultrafinas (UFP, por sus siglas en inglés), a pesar de representar una pequeña fracción de la masa total, se han relacionado con problemas respiratorios y cardiovasculares (Sioutas et al., 2005).

La presencia de aerosoles puede empeorar la calidad del aire y desencadenar la formación de smog, afectando negativamente la salud pública (Fuzzi et al., 2015). Este problema es especialmente grave en las megaciudades, donde las concentraciones de aerosoles son particularmente altas (CCAC, 2014). Los aerosoles

pueden transportar contaminantes químicos, como radionucleidos, a largas distancias, lo que puede influir en la calidad del aire en diferentes regiones.

Otro aspecto menos conocido de los aerosoles es su potencial radioactividad. Es crucial destacar la intrincada relación entre los radionucleidos y los aerosoles en la atmósfera, ya que estos isótopos radiactivos tienden a asociarse con partículas extremadamente pequeñas suspendidas en el aire (Marley, 2000; Gaffney et al., 2004; Ioannidou et al., 2005).

En todo el planeta y en todos los organismos vivos que en él se desarrollan, existen materiales radiactivos que emiten radiaciones ionizantes. Además de los radionucleidos naturales, el ser humano ha ido desarrollando paulatinamente tecnologías que generan radionucleidos, ya sean los denominados *artificiales*, nuevos nucleidos que no estaban antes presentes en la Tierra, o radionucleidos naturales cuya distribución en la naturaleza se haya visto alterada (comúnmente denominados NORM, Naturally Occurring Radioactive Materials). Así pues, la radiactividad presenta un doble origen: natural y artificial. Sin embargo, la contribución de la radiación artificial a la dosis recibida por el hombre es muy inferior en comparación a la dosis de origen natural (Długosz & Grabowski, 2010; González, 2011).

Las centrales nucleares generan energía mediante la fisión nuclear del uranio o plutonio, produciendo radionucleidos como el ^{137}Cs y el ^{90}Sr . Estos radionucleidos pueden ser liberados en el medio ambiente en accidentes nucleares, como Chernóbil en 1986 y Fukushima en 2011. La medicina nuclear utiliza isótopos radiactivos, como radiofármacos, para diagnósticos y tratamientos médicos, como la PET (por sus siglas en inglés). Estos isótopos se introducen en el cuerpo y emiten radiaciones gamma detectables. Pruebas nucleares pasadas también liberaron radionucleidos artificiales en la atmósfera.

En la dosis artificial recibida por el hombre se incluye la de origen militar, tales como la producción y ensayo de armas nucleares. También las ocupaciones pueden entrañar exposición de los trabajadores a la radiación, tanto artificial, por ejemplo, médicos radiólogos y enfermeras, operadores de plantas nucleares, etc., así como también natural como es el caso de los mineros y tripulantes de aeronaves.

Los radionucleidos naturales se encuentran en la corteza terrestre y están presentes en minerales, suelos, agua, plantas, animales, etc. Algunos ejemplos de radionucleidos naturales son el ^{238}U , ^{235}U , ^{232}Th , ^{40}K y el ^{14}C . En la Figura 2 se puede observar la dosis promedio recibida en un año por una persona en España.

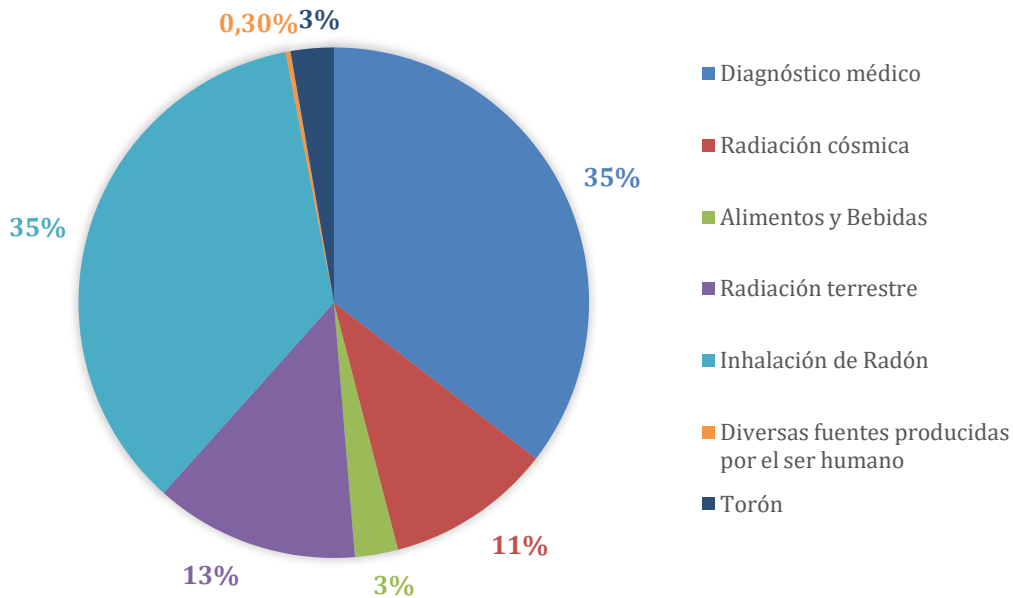


Figura 2: Dosis promedio recibida en un año por una persona cualquiera de la población española. La información para este gráfico se ha obtenido de informes de la UNSCEAR y del CSN (CSN, 2010).

La dosis media anual de radiación para la población española se estima en 3.7 mSv. De esta cifra, aproximadamente 2.4 mSv se deben a la radiación natural, que no está relacionada con actividades humanas y es parte del fondo radiactivo natural en el entorno (CNS, 2010).

Una fracción importante de la dosis media debida a fuentes de radiación natural se debe al gas radón. La exposición al radón en interiores se ha relacionado científicamente con el cáncer de pulmón, y el radón se clasifica como un carcinógeno humano. Dado que muchas edificaciones actuales tienen concentraciones elevadas de radón, se considera un problema de salud pública (Ministerio de Sanidad, 2021). Por lo tanto, la vigilancia de la exposición al radón y a sus descendientes en la atmósfera se ha convertido en una importante tarea.

El radón es un gas inerte y radiactivo de origen natural, siendo el isótopo más común el ^{222}Rn , que se origina a partir de la desintegración del ^{226}Ra , el cual forma parte de la cadena de desintegración del ^{238}U . En entornos al aire libre, el radón se dispersa rápidamente, lo que resulta en concentraciones promedio muy bajas, generalmente entre 5 Bq/m^3 a 15 Bq/m^3 , lo que no suele representar ningún problema (WHO, 2021). Sin embargo, en espacios cerrados, las concentraciones de radón tienden a ser más altas, especialmente en lugares como minas, cuevas y plantas de tratamiento de aguas, donde la falta de ventilación suele dar lugar a los niveles más elevados (WHO, 2021).

Por otro lado, en edificios (como viviendas, escuelas y oficinas), las concentraciones de radón varían de 10 Bq/m^3 hasta más de 10.000 Bq/m^3 (WHO, 2021). Las concentraciones de ^{222}Rn en el interior de las viviendas dependen de las características geológicas del suelo, el tipo de vivienda y, en menor medida, de los materiales de construcción y la ventilación.

El radón y sus productos de desintegración tienen afinidad por las partículas en el aire y, cuando son inhalados, llegan a las regiones más profundas del sistema respiratorio. Algunos descendientes, como es el caso de los isótopos de polonio emiten radiación alfa, que puede causar daño celular y aumentar el riesgo de cáncer de pulmón, convirtiéndose en la principal fuente de radiación natural a la que se expone la población general (Ministerio de Sanidad, 2021).

Estos productos de desintegración del ^{222}Rn se unen a las partículas atmosféricas, formando lo que se conoce como *aerosoles radiactivos* (Figura 3). Los radionucleidos resultantes de la desintegración de ^{222}Rn , que generalmente están cargados positivamente, se combinan rápidamente, en menos de un segundo, con los gases traza y los vapores en el aire (Papastefanou, 2008; Boucher, 2015). Este proceso los transforma en pequeñas partículas conocidas como *cúmulos* o *radionucleidos independientes*, que tienen diámetros que varían entre 0.5 y 500 nanómetros. Posteriormente, estos radionucleidos se adhieren a las partículas de aerosol ya presentes en la atmósfera en un período de tiempo que abarca de 1 a 100 segundos, lo que da lugar a la creación de los aerosoles producto de la descomposición del radón, también denominados *aerosoles radiactivos del radón*. Este proceso ocurre en

dos etapas, con una rápida conversión inicial de radionúclidos a cúmulos y luego su adhesión a partículas de aerosol ya existentes (Papastefanou, 2008).

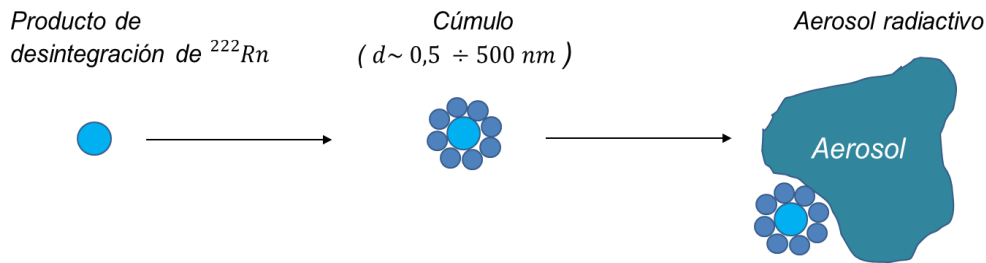


Figura 3: Proceso de formación de aerosoles radiactivos del Radón.

La mayor parte de los descendientes del ^{222}Rn (Figura 4) se adhiere a los aerosoles en los modos de nucleación (aproximadamente el 35%) y acumulación (alrededor del 63%), aunque una pequeña fracción, que varía entre el 0% y el 10% con un promedio de aproximadamente el 2%, se une a partículas más grandes en los aerosoles, en su mayoría generados por la resuspensión de partículas (Porstendorfer et al., 2000; Gaffney et al., 2004).

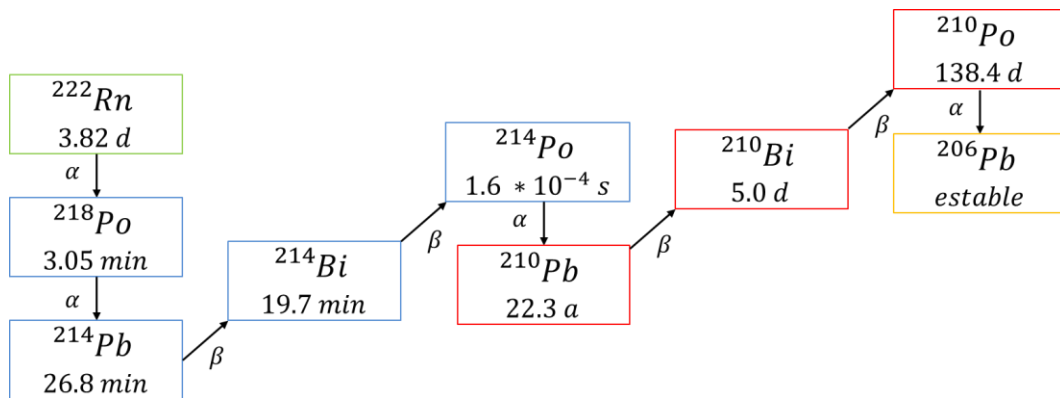


Figura 4: Serie de decaimiento radiactivo del Rn-222.

A través de la vía de ingestión, el ^{210}Pb y ^{210}Po administran aproximadamente el 83% de la dosis efectiva anual a los humanos (UNSCEAR, 2000). Según la investigación realizada por Winkler et al. (1998), se observa que el ^{210}Pb generalmente se encuentra asociado a partículas de aerosoles con un diámetro aerodinámico en el rango de 0.5 a 0.6 μm , y una mediana de diámetro aerodinámico (AMAD, por sus siglas en inglés) que oscila entre 0.28 y 0.74 μm , con un valor promedio de 0.53 μm . En el estudio de Suzuki et al. (1998), se destaca que aproximadamente el 70% de las concentraciones

de actividad del ^{210}Pb y el 77% del ^{210}Po se detectan en partículas de aerosoles con un diámetro aerodinámico inferior a $0.7\ \mu\text{m}$.

El ^{210}Pb y ^{210}Po son radionucleidos naturales con semividas de 22.3 años y 138.4 días, respectivamente. Son considerados de larga semivida en la desintegración del ^{222}Rn . En latitudes medias del hemisferio norte, la concentración de ^{210}Pb en aire de superficie es de aproximadamente $0.5\ \text{mBq}/\text{m}^3$ y la de ^{210}Po de aproximadamente $0.05\ \text{mBq}/\text{m}^3$ (UNSCEAR, 2000).

La concentración de estos radionucleidos en la atmósfera exhibe variaciones estacionales notables, lo que dificulta una medición precisa de los mismos, siendo más elevada durante la estación invernal debido a las condiciones de estabilidad atmosférica y la presencia de inversiones térmicas. Estas condiciones propician la acumulación de radón y sus descendientes a niveles cercanos a la superficie terrestre (Cannizaro et al., 1999; Sheets & Lawrence, 1999). En contraste, las estaciones primaveral y veraniega se caracterizan por temperaturas más cálidas que favorecen la mezcla de las masas de aire, resultando en concentraciones más bajas de estos radionucleidos (Carvalho, 1995b).

La dirección del viento y la presión atmosférica también ejercen una influencia significativa en las concentraciones de ^{210}Po y ^{210}Pb . Las masas de aire continentales y la presencia de sistemas de alta presión se asocian comúnmente con concentraciones más elevadas de estos radionucleidos (Sheets y Lawrence, 1999; Vecchi et al., 2005). Por otro lado, las masas de aire oceánicas y situaciones de baja presión tienden a estar relacionadas con concentraciones más bajas (Cannizaro et al., 1999).

Es fundamental destacar que, además de la emanación natural de ^{222}Rn y la resuspensión de partículas del suelo, existen otras fuentes de estos radionucleidos en la atmósfera. Como la liberación aérea de ^{210}Po en erupciones volcánicas, incendios, quema de combustibles fósiles y migración de sal marina (Poet et al., 1972; Jia et al., 2001; Gauthier et al., 2000). Así como la derivada de fertilizantes fosfatados que provienen de rocas con un alto contenido de ^{226}Ra (Bolivar et al., 1995; Robbins, 1978; Moore et al., 1976) y producción de fosfoyeso (Carvalho, 1995a; Silva et al., 2001). El polvo atmosférico, en particular el proveniente del desierto del Sahara, puede

contribuir significativamente al flujo de ^{210}Pb en regiones con baja precipitación, aunque generalmente se excluye en los cálculos (Moore et al., 1976).

El proceso de eliminación de partículas de aerosoles que contienen ^{210}Pb de la atmósfera involucra una serie de procesos complejos. El flujo deposicional en seco de estas partículas puede experimentar variaciones considerables según la ubicación geográfica (urbana o rural), la proximidad a fuentes de emisión de aerosoles y las condiciones meteorológicas que afectan la precipitación (Todd et al., 1989). Es importante señalar que las velocidades de deposición de ^{210}Pb y ^{210}Po difieren significativamente, siendo la del ^{210}Po notablemente más alta debido a su naturaleza volátil (Turekian et al., 1989; McNeary & Baskaran, 2007).

Antes de depositarse a la superficie terrestre, estos radionucleidos pueden viajar grandes distancias. Como mencionamos anteriormente, tienden a cargarse positivamente al formarse, lo que les confiere una alta movilidad y les permite adherirse con facilidad a partículas de aerosoles finos (Ioannidou et al., 2005; Pham et al., 2011)

Esta movilidad y capacidad de transporte de los radionucleidos resultantes de la desintegración del ^{222}Rn tienen importantes implicaciones para diversas áreas de estudio, entre las que se destacan el control radiológico, la identificación de fuentes de contaminación, el trazado de masas de aire y el tiempo de residencia (Milki et al., 2023).

El monitoreo de la radiación ambiental es fundamental para proteger la salud humana y el medio ambiente, y el estudio de los radionucleidos ^{210}Po y ^{210}Pb en la atmósfera es una contribución esencial para evaluar la exposición a la radiación y garantizar niveles seguros (UNSCEAR, 2000). Estos radionucleidos actúan como marcadores útiles para identificar fuentes de contaminación atmosférica, lo que es de gran interés para comprender y controlar la contaminación del aire y sus efectos en la salud pública (Dueñas et al., 2004).

Además, el ^{210}Po y el ^{210}Pb se utilizan como trazadores para seguir la trayectoria de las masas de aire en la atmósfera, lo que proporciona información valiosa sobre la dispersión de contaminantes y los mecanismos de eliminación de aerosoles (Gaffney et al., 2004).

Por último, el estudio del tiempo de residencia de los aerosoles atmosféricos a través de la relación entre ^{210}Po y ^{210}Pb es crucial para determinar cuánto tiempo permanecen en la atmósfera. Esto desempeña un papel fundamental en la resolución de problemas de calidad del aire y en la toma de medidas adecuadas para abordar y mitigar los impactos negativos en la salud y el medio ambiente (Dueñas et al., 2011; Gaffney et al., 2004; Lozano et al., 2011a; Papastefanou, 2006).

El análisis de ^{210}Po y ^{210}Pb en la atmósfera, junto con el cálculo de los tiempos de residencia de aerosoles que los contienen, es esencial en ciencias ambientales para la gestión del medio ambiente, la protección de la salud pública y la comprensión de los procesos atmosféricos. Sin embargo, la baja actividad de ^{210}Po en comparación con el ^{210}Pb en las muestras de aerosoles representa un reto. Para calcular con precisión las concentraciones de ^{210}Po , es necesario separarlo rápidamente después del muestreo y aplicar correcciones precisas debido a su rápido decaimiento.

El desafío principal reside en que el ^{210}Pb presente en el filtro, tanto durante como después del muestreo, continúa generando ^{210}Po . Este proceso debe considerarse y restarse del total medido para obtener la cantidad neta de ^{210}Po presente en el aire. Para asegurar mediciones precisas de ^{210}Po en el aire, es esencial llevar a cabo estas mediciones lo más rápido posible después del muestreo, minimizando así la contribución significativa de la desintegración del ^{210}Pb a la concentración de ^{210}Po (Murray et al, 2007).

Adicionalmente, se deben tener en cuenta las posibles pérdidas de ^{210}Po debido a su naturaleza volátil, lo que requiere una atención especial en la preparación y el tratamiento de las muestras. A pesar de que se han realizado varios estudios de optimización, persiste una notable diversidad en los métodos de cálculo publicados (Poet et al., 1972; Marley et al., 2000; Gavini et al., 1974; Baskaran & Shaw; 2001; Lehmann & Sittkus, 1959; Peirson et al., 1966; Kirpa Ram & Sarin, 2012; McNeary & Baskaran, 2007). La necesidad de desarrollar una metodología sólida y coherente para calcular las concentraciones de ^{210}Po se alinea directamente con el objetivo general de este trabajo.

1.1. Objetivos

El **objetivo general** de este trabajo será desarrollar, validar e implementar una metodología para la medida de ^{210}Po en aerosoles atmosféricos y su aplicación al cálculo de tiempos de residencia.

Para la consecución de dicho objetivo general se plantean los siguientes **objetivos específicos**:

1. Realizar una revisión exhaustiva del estado actual de la metodología de cálculo de la concentración de actividad de ^{210}Po en la atmósfera.
2. Desarrollar las ecuaciones para el cálculo de las concentraciones de actividad de ^{210}Po , y realizar un análisis de sensibilidad de estas.
3. Validar la técnica de medida de ^{210}Po .
4. Realizar los muestreos de aerosoles con captadores de alto volumen.
5. Poner a punto y aplicar un método radioquímico para la medida concentraciones de actividad de ^{210}Po por espectrometría alfa.
6. Aplicar la metodología para el cálculo de tiempos de residencia.
7. Analizar los resultados obtenidos, obtener las correspondientes conclusiones y escribir la memoria del TFM en formato de artículo científico.

Nota del Autor: Este Trabajo de Fin de Máster (TFM) se enmarca en la categoría de estudios metodológicos. El objetivo principal de este trabajo es el desarrollo y validación de un nuevo método de medición de ^{210}Po en muestras de aerosoles atmosféricos, junto con la estimación de los tiempos de residencia asociados. En consecuencia, los detalles completos de la metodología se presentan en la sección de Resultados, mientras que la sección de Materiales y Métodos contiene un resumen conciso de la metodología aplicada específicamente para la puesta a punto y validación de este nuevo método.

CAPÍTULO 2. MATERIALES Y MÉTODOS

En este capítulo, se detallarán los materiales y métodos utilizados para llevar a cabo las actividades dedicadas a conseguir el objetivo central del trabajo. Se describirán en profundidad los instrumentos y equipos utilizados, así como los procedimientos específicos implementados para garantizar la precisión y confiabilidad de los datos obtenidos.

2.1. Materiales y equipos de muestreo

Los muestreos se realizaron en la estación de medida de radiactividad atmosférica de FRYMA, sita en el Edificio Pérez Quintero del campus universitario El Carmen de la Universidad de Huelva (Figura 5). Esta estación se encuentra potencialmente afectada por el tráfico y las industrias químicas situadas alrededor de la ciudad a aproximadamente una distancia de 3 km.



Figura 5: Imagen satelital del Edificio Pérez Quintero en el Campus El Carmen, Huelva

El período de muestreo de material particulado con un diámetro aerodinámico de partícula inferior a 10 micras (PM10) abarcó desde el 25 de marzo de 2022 hasta el 15 de julio de 2022, durante este tiempo se realizaron 30 muestreos. En dichos muestreos el captador recoge las partículas existentes en una masa de aire mediante una bomba que aspira el aire y la hace pasar por un filtro de características adecuadas sobre el que las partículas quedan retenidas. Los captadores de alto volumen, que se emplean en este tipo de medición, trabajan en el orden de magnitud de $10 - 10^2$ m^3/h .

En nuestro estudio las muestras de PM10 fueron tomadas en filtros atmosféricos rectangulares de microfibra de vidrio (QF20 Schlicher & Schuell, 25.4 cm x 20.3 cm) mediante estos captadores de alto volumen, a un caudal de 68 m³/h (EPA, 1999).

El cabezal de PM10 permite seleccionar partículas, de diámetro aerodinámico iguales o menores a 10 μm, mediante el mecanismo de impactación inercial. El cabezal se compone de varias toberas, como se muestra en la Figura 6, por donde fluyen las partículas.

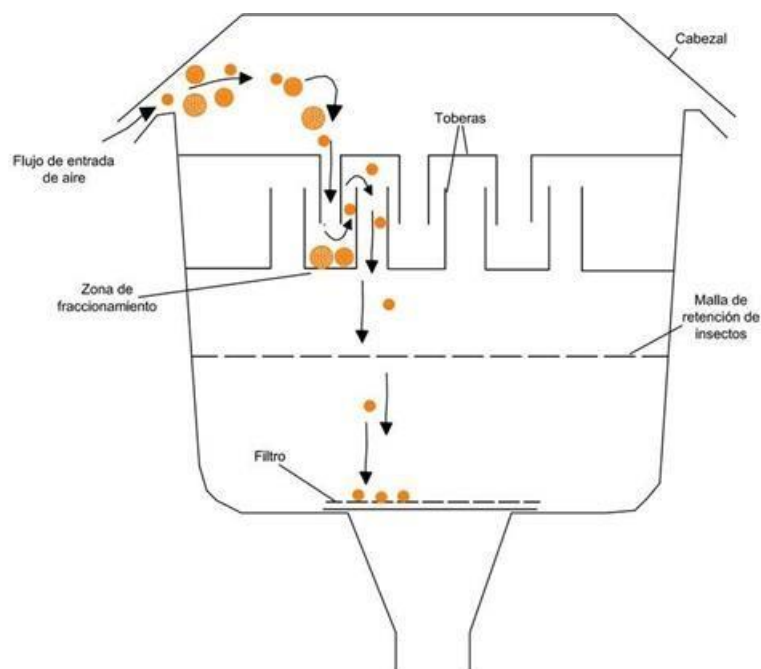


Figura 6: Esquema de un captador de alto volumen de partículas PM10 (Martínez y Díaz de Mera, 2004).

En la placa de retención se quedan aquellas con diámetro mayor a 10 μm, denominada zona de fraccionamiento, en la cual se coloca vaselina para que las partículas se adhieran y no vuelvan a ser arrastradas por el flujo de aire (Martínez & Díaz de Mera, 2004). Las partículas menores a 10 μm continúan el recorrido hasta llegar al filtro.

2.1.1. Acondicionamiento del filtro antes del muestreo

Antes de realizar el muestreo los filtros son codificados para su posterior identificación y colocados en la estufa durante 4 horas a 200 °C para eliminar la mayor cantidad posible de humedad y compuestos volátiles adheridos a la fibra.

Para este estudio se empleó la metodología propuesta por Baba-Lobo et al. (2022), donde se emplea el denominado *filtro de control*. Este consiste en un filtro sin usar, o varios, de composición química y dimensiones similares a los utilizados para los muestreos (mismo lote de fabricación), denominados filtros problema. El filtro de control se mantiene dentro del laboratorio en todo momento y se pesa junto con los filtros problema. En consecuencia, el filtro de control está siempre completamente adaptado a las condiciones ambientales del laboratorio, y sus variaciones de masa debidas a la humedad relativa (HR) son similares a las de los filtros problema. Por lo tanto, con esta metodología no es necesario mantener una humedad relativa constante en el laboratorio (EPA, 1999) ni aplicar correcciones en base a HR (Lozano et al., 2011b). Así, una vez colocado un filtro en el interior del laboratorio, el tiempo estimado para su completa adaptación a las condiciones ambientales del laboratorio es de al menos 48 h.

Luego de este tiempo y pesado ambos filtros, se colocan en los captadores los filtros problema. Una vez finalizado el muestreo, se anota el volumen final y el tiempo de muestreo. Nuevamente se dejan ambos filtros durante al menos 48 horas en el laboratorio adaptándose a las condiciones ambientales y se vuelven a pesar tanto el filtro problema como el filtro de control y se obtienen los cambios de masa debido a las variaciones de la humedad relativa y la masa de material particulado, mediante la siguiente ecuación:

$$m = M - M_B - \delta \quad [1]$$

Donde m es la masa de material particulado; M masa total del filtro después del muestreo; M_B masa del filtro antes de muestreo y δ es el control de cambios de masa debidos a HR.

$$\delta = M_c^f - M_c^i \quad [2]$$

M_c^i, M_c^f son la masa del filtro control antes y después de muestreo, respectivamente.

Posteriormente se corta el filtro a la mitad, donde la mitad definida como “*a*” se empleará para la espectrometría alfa y la parte “*g*” para el análisis mediante espectrometría gamma.

2.2. Técnicas de medida

2.2.1. Espectrometría gamma

Nuestro estudio utiliza la espectrometría gamma con detectores de germanio para la determinación de ^{210}Pb . La espectrometría gamma no necesita aislamiento químico para evitar interferencias en los espectros. Además, la resolución de la espectrometría gamma, dada por anchura del pico a mitad de altura (FWHM, por sus siglas en inglés), es de aproximadamente 2 keV , siendo mayor que la de la espectrometría alfa ($FWHM_{\alpha} \approx 30\text{ keV}$), lo que permite distinguir entre energías muy cercanas entre sí. También es importante destacar que la espectrometría gamma es una técnica no destructiva, lo cual es beneficioso cuando se dispone de una cantidad de muestra muy limitada.

En este trabajo hemos usado un espectrómetro gamma coaxial de germanio de alta pureza, modelo Canberra-GX3519, de rango extendido (XtRa), con ventana de fibra de carbono y resina epoxi (0.5 mm de espesor), en el rango $10\text{ keV} - 3\text{ MeV}$. La resolución del detector (FWHM) es de 1.74 keV a 1.33 MeV y 0.88 keV a 122 keV , con una eficiencia relativa del 38.4% a 1332 keV (^{60}Co), en relación a un detector de NaI(Tl) de “ 3×3 ” (Barba-Lobo et al., 2022).

La configuración electrónica incluye componentes como una fuente de alta tensión (HV), un preamplificador, un amplificador, un convertidor analógico a digital (ADC) y un analizador multicanal (MCA). Además, se utiliza un software específico para la adquisición y análisis de datos, como Genie 2000 de Canberra. Genie 2000 fue desarrollado por Canberra Industries para adquirir y analizar espectros. Permite el control del analizador multicanal, visualización y manipulación de espectros, análisis básico y generación de informes. Es una herramienta poderosa en la espectrometría de radiación y análisis de partículas subatómicas, facilitando mediciones precisas.

2.2.2. Espectrometría alfa

A diferencia de la espectrometría gamma, esta técnica requiere métodos de separación secuencial, ejemplo mediante TBP (tributyl phosphate), debido a la superposición de rangos de energía de las partículas alfa emitidas por varios radionucleidos, siendo una técnica destructiva.

Dado el bajo poder de penetración de las partículas alfa, el proceso de deposición del radionucleido de interés se debe realizar sobre una fina capa para evitar problemas de autoabsorción. En el Anexo I se describe el método de aislamiento del ^{210}Po , basado en el método inicialmente desarrollado por Flynn (1968).

Para conseguir que las partículas alfa alcancen el detector, sin pérdida de energía en su trayecto, es necesario hacer vacío en el interior de la cámara. De esta forma, las partículas alfa emitidas por la fuente no pierden su energía antes de llegar al detector como consecuencia de su interacción con el aire. La resolución del sistema de espectrometría alfa viene dada por la anchura del pico a mitad de altura, (FWHM, por sus siglas en inglés) estando en nuestro caso de 3 keV a 5.5 MeV. Para evaluar la presencia de ^{210}Po depositada en las tres planchetas, se utilizarán detectores de tipo PIPS (Planar Implanted Planar Silicon) pertenecientes al equipo Alpha Analyst.

En comparación con otras técnicas, la espectrometría alfa presenta mayor sensibilidad y eficiencia de detección (aproximadamente, un 25%), así como límites de detección más bajos debido al bajo fondo estando estos en torno 1 – 2 mBq para el caso del ^{210}Po . Esto permite el análisis de muestras más pequeñas (teniendo en cuenta la actividad de las mismas) o con menor actividad.

2.2.3. Límite de detección y mínima actividad detectable

Los límites de detección (L_D) y los límites de decisión (L_C) son parámetros críticos en la detección y medición de radiactividad. El L_D representa la concentración o cantidad mínima de una sustancia que es posible distinguir del fondo o el ruido de fondo del sistema de medición con un nivel aceptable de certeza. Por otro lado, L_C se usa para decidir si se detecta actividad o no. Es decir, es el umbral a partir del cual se considera que se ha detectado el radionucleido en cuestión (Currie, 1984; IAEA,2004).

Si se desea tener una probabilidad bien definida de cometer el error de decidir que hay actividad cuando realmente no la hay (error de primera especie) con una probabilidad α , se tiene en cuenta el denominado límite de decisión (Currie, 1984; IAEA,2004):

$$L_C = K_\alpha \sqrt{2B + F + \sigma_F^2} \quad [3]$$

Donde $K_\alpha = 1.65$ es el cuantil $Z_{0.95}$ de la distribución normal de Gauss, o sea, para un nivel de significación $\alpha = 5\%$. Entonces siendo N el número neto de detecciones, se puede decir que para $L_C \leq N$, se puede indicar que se ha detectado presencia de actividad y para $L_C > N$, no se puede afirmar que se haya detectado presencia de actividad, con un determinado nivel de significación α .

El uso de L_C se aplica única y exclusivamente a posteriori, o sea, para decidir si un recuento concreto obtenido para una muestra es o no distinguible del fondo.

Con valores de la actividad real muy por encima de valores equivalentes de L_C , serán poco probables de obtener resultados medidos $N < L_C$. A partir del valor de L_C y el riesgo de obtener una no-detección con una probabilidad β (error de segunda especie) se procede a calcular el equivalente de actividad real que le corresponde. A este valor se le denomina límite de detección (L_d) y establece el nivel más bajo de concentración de actividad que puede ser detectado por el sistema de detección con una probabilidad β , dada, conocida como de error de tipo II (Fernández et al., 2012). Si $\alpha = \beta$, el límite de detección viene dado por:

$$L_d = K_\alpha^2 + 2L_C \quad [4]$$

A partir de este valor del límite de detección, que se obtiene a priori, se puede calcular la Mínima Actividad Detectable (MAD) para el caso de medición gamma:

$$MAD = \frac{L_d}{\varepsilon P_\gamma T} e^{\frac{T_d}{T_{1/2}} \ln 2} \quad [5]$$

donde ε es la eficiencia de fotopico, P_γ es la probabilidad de emisión, T es el tiempo de recuento y T_d es el tiempo transcurrido entre un instante seleccionado como referencia y el recuento de esta.

En el caso de la espectrometría alfa la ecuación de la mínima actividad detectable vendrá dada por:

$$MAD = \frac{L_d}{\varepsilon RQ T} e^{\frac{T_d}{T_{1/2}} \ln 2} \quad [6]$$

Donde RQ es el rendimiento químico.

2.2.4. Calibración de equipos y control de calidad

2.2.4.1. Estimación de la incertidumbre en la pesada

Durante la pesada de filtros atmosféricos, se observaron variaciones en las masas de los mismos en la cuarta cifra decimal del gramo (0.1 mg). Estas variaciones pueden deberse a diferentes factores que generan incertidumbre en la medición de la masa, superando así la sensibilidad instrumental de la balanza utilizada. Por lo tanto, se planteó la necesidad de tener en cuenta la incertidumbre asociada a la pesada de un filtro, la cual luego se empleó en las mediciones de masa realizadas en este estudio, obteniéndose un valor del coeficiente de variación de $\sigma_m = 0.7 \text{ mg}$. Para ello, fue necesario pesar varias veces (unas veinte veces) un filtro blanco. Luego, se obtuvo una masa promedio, la cual se utilizó para determinar esta desviación estándar. Por otro lado, en el caso de la incertidumbre relacionada con la masa de los filtros después del muestreo, se supuso que era el mismo que el obtenido para los filtros en blanco, es decir, 0.7 mg .

2.2.4.2. Calibración en eficiencia en el detector XtRa

En el proceso de calibrar en eficiencia es recomendable utilizar muestras sólidas en lugar de líquidas, ya que el material particulado en cuestión es una muestra sólida y,

por ende, resulta más simple replicar la misma configuración geométrica que se logra después de la deposición de las partículas materiales, y también es más viable lograr una mayor uniformidad a través de un material sólido en forma de gránulos.

Con el fin de realizar la calibración de eficiencia del detector XtRa, se añadió el material de referencia certificado RGU-1 a los filtros, el cual fue proporcionado por la IAEA (International Atomic Energy Agency). El RGU-1 es un material de referencia de uranio preparado por el Proyecto de Materiales de Referencia Certificados de Canadá (CCRMP, por sus siglas en inglés) en 1984 para la IAEA. Se creó mediante la dilución de la mezcla de uranio BL-5 (con un contenido de U del 7.09%) del CCRMP con arena de sílice (IAEA, 2016).

En el caso particular del filtro rectangular, que es el empleado en nuestro estudio, se cortaron en varias piezas rectangulares que se colocaron una pieza encima de la otra. Luego, se extiende el estándar RGU-1 para cada una de estas piezas, cubriendo las mismas regiones donde se deposita el material particulado en los filtros rectangulares durante los muestreos. Esta metodología propuesta por Barba-Lobo y Bolívar (2023) nos permite lograr una reproducción más fiel de la distribución del material particulado al depositarse en los filtros, así como obtener efectos de autoabsorción similares para los fotones emitidos en los casos tanto de los filtros de calibración como de los filtros problema.

Después de medir los filtros utilizando el detector XtRa, se determinaron las eficiencias experimentales. Para lograr esto, se calculó la eficiencia de pico de absorción total (FEPE, por sus siglas en inglés) correspondiente a la energía de emisión gamma de interés, que es de 46.54 keV para el ^{210}Pb , para la cual se obtuvo una FEPE de 0.156(5) a esta energía.

2.3. Metodología para el desarrollo y validación de la determinación de ^{210}Po en aerosoles atmosféricos

Para lograr la detección precisa de ^{210}Po en aerosoles atmosféricos y proporcionar una sólida validación de la metodología propuesta, se ha diseñado un proceso integral que se divide en varios pasos clave que se muestran en la Figura 7.

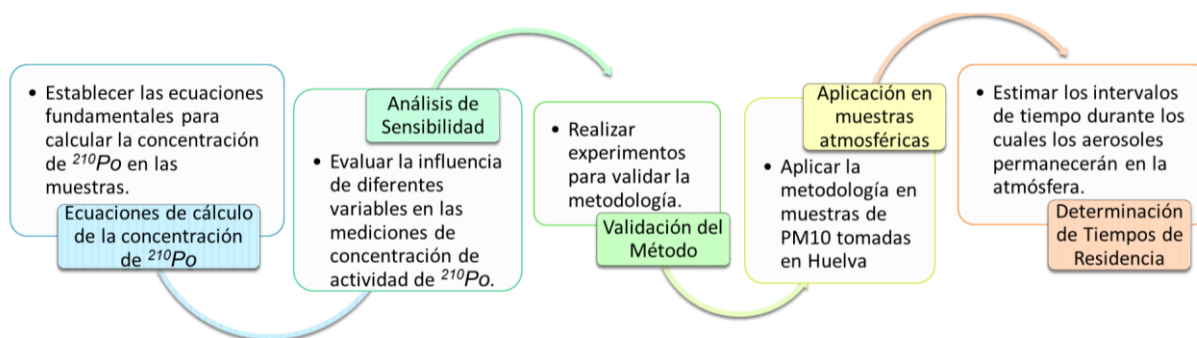


Figura 7: Diagrama de flujo de la metodología empleada para la determinación de la concentración de actividad de ^{210}Po en aerosoles y su aplicación en filtros atmosféricos.

En esta primera etapa, se desarrollarán ecuaciones específicas basadas en las ecuaciones de Bateman y considerando el equilibrio secular entre ^{210}Pb y ^{210}Bi .

En una etapa posterior, se realizará un análisis exhaustivo para comprender cómo diferentes variables pueden influir en las mediciones de concentración de actividad de ^{210}Po . Se investiga la incertidumbre asociada a la concentración de actividad de ^{210}Po , así como las variables que afectan el tiempo de residencia de los aerosoles.

Luego se procederá a validar el método para así garantizar la confiabilidad del mismo. Se llevarán a cabo experimentos en el laboratorio para validar la metodología desarrollada. Esto incluye la validación de las técnicas de medición mediante el empleo de espectrometría gamma y alfa para el estudio del patrón utilizado, investigar la posible autodeposición del ^{210}Po en las planchetas de plata (Ag) y la medición de “filtros hipotéticos” variando el tiempo entre muestro y deposición. La comparación entre los resultados esperados y los valores experimentales medidos en el laboratorio servirá para validar la precisión y confiabilidad de la metodología.

Posteriormente, se procederá con el análisis de muestras de aerosoles tomadas en Huelva. Durante esta fase en campo, se aplicará la metodología desarrollada para determinar las concentraciones de ^{210}Po en estas muestras. Los resultados obtenidos se compararán con mediciones reportadas en la literatura para evaluar la precisión de la metodología. En esta etapa, se utiliza una hoja de cálculo para analizar los datos recopilados durante la aplicación práctica de la metodología.

Finalmente, además de la validación, se utilizará la metodología para estimar los tiempos de residencia de los aerosoles en la atmósfera a partir del ratio de actividades $^{210}\text{Po}/^{210}\text{Pb}$. La metodología permitirá la estimación precisa de los intervalos de tiempo durante los cuales los aerosoles permanecerán en la atmósfera, lo que puede proporcionar información potencial sobre las fuentes de aerosoles, ya sea de origen local o remoto

CAPÍTULO 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En el siguiente capítulo, se presentarán y analizarán en detalle los resultados obtenidos a lo largo de este estudio. Se mostrarán las concentraciones medidas de ^{210}Po y ^{210}Pb en diferentes muestras de aerosoles atmosféricos, junto con las correlaciones y tendencias identificadas entre las variables estudiadas. A través de un análisis exhaustivo, se profundizará en la interpretación de los datos y se contextualizarán en relación con los objetivos planteados. Además, se discutirán los hallazgos a la luz de la literatura existente, buscando establecer conexiones significativas y extraer conclusiones fundamentales.

3.1. El método: demostración de las ecuaciones de cálculo de la concentración del ^{210}Po .

Para la determinación de la concentración de actividad en el aire de ^{210}Pb y ^{210}Po se consideró que el ^{210}Bi se encuentra en equilibrio secular con el ^{210}Pb , basándonos en la larga semivida de este último en comparación con el ^{210}Bi (Marley et al., 1999). Para la metodología de cálculo nos basamos en el estudio realizado por Barba-Lobo et al. (2023), en este estudio se enfoca a la determinación de ^{210}Po . A continuación, definiremos una serie de ecuaciones que nos permiten determinar esas concentraciones, para ello se define con el subíndice 1 todos los parámetros relacionados con el ^{210}Pb , el subíndice 2 para el ^{210}Bi y el 3 para el ^{210}Po .

Un diferencial de actividad del ^{210}Pb depositada sobre el filtro durante un intervalo de tiempo se obtiene a partir de la siguiente ecuación:

$$\frac{dA_{1s}}{dt} = \phi a_1 e^{-\lambda_1(t-t_0)} \quad [7]$$

Considerando que la línea temporal de nuestro análisis parte de 0, entonces el inicio del muestro sería en el instante 0 (Figura 8). Se obtiene entonces integrando la Ecuación 7 desde 0 hasta el tiempo de muestreo, la actividad de ^{210}Pb depositada en el filtro durante el proceso de muestreo,

$$A_{1s} = \phi a_1 \lambda_1^{-1} (1 - e^{-\lambda_1 t_s}) \quad [8]$$

Donde t_s corresponde con el tiempo de muestreo, ϕ es el caudal resultante de cada muestreo, λ_1 es la constante de desintegración del radionucleido padre, en nuestro estudio el ^{210}Pb , y a_1 es la concentración de actividad del ^{210}Pb en el aerosol en el instante 0.

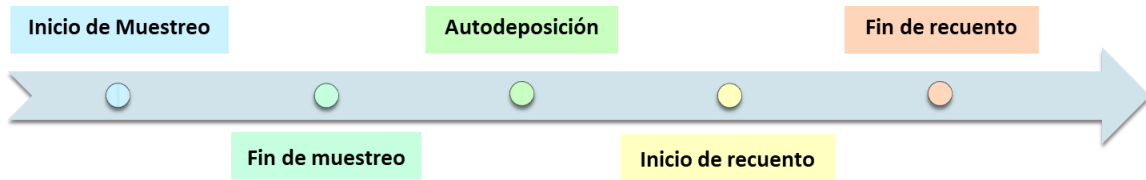


Figura 8: Línea temporal empleada en la medida de la concentración de actividad de ^{210}Po .

Empleando las ecuaciones de Bateman, teniendo en cuenta las dos contribuciones que tiene a lo largo del tiempo la concentración de ^{210}Po , la que le genera el ^{210}Pb debido a su decaimiento y el propio diferencial de ^{210}Po que cae durante el muestreo el cual va decayendo. Integrando hasta el tiempo de fin de muestreo se puede obtener la actividad del ^{210}Po en el filtro durante el muestreo:

$$\frac{dA_{3s}}{dt} = \frac{\phi a_1 \lambda_3}{\lambda_2 - \lambda_1} (e^{-\lambda_1 t} - e^{-\lambda_3 t}) + \phi a_3 e^{-\lambda_3 t}$$

$$A_{3s} = \int_0^{t_s} \left[\frac{\phi a_1 \lambda_3}{\lambda_3 - \lambda_1} (e^{-\lambda_1 t} - e^{-\lambda_3 t}) + \phi a_3 e^{-\lambda_3 t} \right] dt$$

$$A_{3s} = \frac{\phi a_1 \lambda_3}{\lambda_3 - \lambda_1} \left[\frac{(1 - e^{-\lambda_1 t_s})}{\lambda_1} - \frac{(1 - e^{-\lambda_3 t_s})}{\lambda_3} \right] + \phi \frac{a_3}{\lambda_3} (1 - e^{-\lambda_3 t_s}) \quad [9]$$

Donde λ_3 es la constante de desintegración del ^{210}Po y a_3 es la concentración de actividad de este radionucleido en el aerosol en el instante 0.

Entonces, a partir de estas ecuaciones es posible determinar el cociente de actividad del ^{210}Po y el ^{210}Pb en el filtro durante el muestreo (AR_s):

$$AR_s = \frac{A_{3s}}{A_{1s}} = \frac{\lambda_3}{\lambda_3 - \lambda_1} + \frac{\lambda_1(1 - e^{-\lambda_3 t_s})}{\lambda_3(1 - e^{-\lambda_1 t_s})} \left(\frac{a_3}{a_1} - \frac{\lambda_3}{\lambda_3 - \lambda_1} \right) \quad [10]$$

Para conocer la evolución temporal de la actividad ($A_1(t)$ y $A_3(t)$) y el cociente de actividad ($AR(t)$), dado que ya conocemos las cantidades de ^{210}Po y ^{210}Pb durante el muestreo, utilizamos las ecuaciones de Bateman, pero en esta ocasión empleando las cantidades totales en lugar de diferenciales:

$$A_1(t) = A_{1s} e^{-\lambda_1(t-t_s)} \quad [11]$$

$$A_3(t) = \frac{A_{1s} \lambda_3}{\lambda_3 - \lambda_1} [e^{-\lambda_1(t-t_s)} - e^{-\lambda_3(t-t_s)}] + A_{3s} e^{-\lambda_3(t-t_s)} \quad [12]$$

$$AR(t) = \frac{A_3(t)}{A_1(t)} = \frac{\lambda_3}{\lambda_3 - \lambda_1} + \frac{e^{-\lambda_3(t-t_s)}}{e^{-\lambda_1(t-t_s)}} \left(\frac{A_{3s}}{A_{1s}} - \frac{\lambda_3}{\lambda_3 - \lambda_1} \right) \quad [13]$$

En la Ecuación 12, también consideramos ambas contribuciones, mencionadas previamente, a la concentración de ^{210}Po . Ya definidas las ecuaciones para determinar la concentración de actividad de ^{210}Po y ^{210}Pb desde final de muestro hasta cualquier tiempo t , en nuestro estudio nos interesa la actividad en el momento de la autodeposición (t_d) de ^{210}Po , entonces se obtiene:

$$A_3(t_d) = \frac{A_{1s} \lambda_3}{\lambda_3 - \lambda_1} [e^{-\lambda_1(t_d-t_s)} - e^{-\lambda_3(t_d-t_s)}] + A_{3s} e^{-\lambda_3(t_d-t_s)}$$

Sustituyendo la Ecuación 8 y la Ecuación 9, se tiene:

$$A_3(t_d) = \frac{\lambda_3 \phi a_1 \lambda_1^{-1} (1 - e^{-\lambda_1 t_s})}{\lambda_3 - \lambda_1} [e^{-\lambda_1(t_d-t_s)} - e^{-\lambda_3(t_d-t_s)}] + e^{-\lambda_3(t_d-t_s)} \left\{ \frac{\phi a_1 \lambda_3}{\lambda_3 - \lambda_1} \left[\frac{(1 - e^{-\lambda_1 t_s})}{\lambda_1} - \frac{(1 - e^{-\lambda_3 t_s})}{\lambda_3} \right] + \phi \frac{a_3}{\lambda_3} (1 - e^{-\lambda_3 t_s}) \right\}$$

Dado que las constantes de desintegración del ^{210}Pb es mucho mayor en comparación al tiempo de muestro y al tiempo entre muestro y deposición, se pueden hacer las siguientes aproximaciones:

$$e^{-\lambda_1(t_d-t_s)} \approx 1 \quad [14]$$

$$\lambda_1^{-1}(1 - e^{-\lambda_1 t_s}) \approx t_s \quad [15]$$

Teniendo en cuenta las consideraciones planteadas en la Ecuación 14 y Ecuación 15, se tiene la siguiente ecuación que permite determinar la concentración de actividad de ^{210}Po en aire:

$$a_3 = \frac{\lambda_3 t_s}{(1 - e^{-\lambda_3 t_s})} \left\{ a_3(t_d) e^{\lambda_3(t_d-t_s)} - a_1 \left[\frac{\lambda_3 e^{\lambda_3(t_d-t_s)}}{(\lambda_3 - \lambda_1)} + \frac{(1 - e^{-\lambda_3 t_s})}{(\lambda_1 - \lambda_3) t_s} \right] \right\} \quad [16]$$

Definiendo las siguientes variables:

$$C_3 = \frac{\lambda_3 t_s}{(1 - e^{-\lambda_3 t_s})} \quad [17]$$

$$C_2 = e^{\lambda_3(t_d-t_s)} \quad [18]$$

$$C_1 = \frac{\lambda_3 e^{\lambda_3(t_d-t_s)}}{\lambda_3 - \lambda_1} + \frac{1 - e^{-\lambda_3 t_s}}{(\lambda_1 - \lambda_3) t_s} \quad [19]$$

La Ecuación 16 se puede escribir como:

$$a_3 = C_3 [C_2 a_3(t_d) - C_1 a_1] \quad [20]$$

Teniendo en cuenta que el cociente de actividad en el aire es $AR = \frac{a_3}{a_1}$, sustituyendo en la Ecuación 20 se obtiene:

$$a_3 = C_3 \left[C_2 a_3(t_d) - C_1 \frac{a_3}{AR} \right]$$

$$a_3 + C_1 C_3 \frac{a_3}{AR} = C_3 C_2 a_3(t_d)$$

$$a_3 \left(1 + \frac{C_1 C_3}{AR} \right) = C_3 C_2 a_3(t_d)$$

Con el objetivo de analizar cómo cambia la concentración de actividad de ^{210}Po con el tiempo, establecimos una relación entre la concentración en el momento de la deposición y la concentración en el aire. Para ello, definimos X como la proporción entre la concentración de actividad de ^{210}Po en el momento de la deposición ($a_3(t_d)$) y la concentración de actividad de ^{210}Po en el aire (a_3). Esta relación nos permite evaluar la influencia de la contribución debida al decaimiento del ^{210}Pb . Entonces se puede expresar:

$$\frac{1}{C_3 C_2} + \frac{C_1}{C_2 AR} = X \quad [21]$$

La Ecuación 21 permite analizar el comportamiento de la concentración de ^{210}Po con el tiempo en función del desequilibrio ^{210}Po y ^{210}Pb en aire. Realizando propagación de incertidumbres para la Ecuación 20 se obtiene la incertidumbre de la concentración de actividad de ^{210}Po en aire.

$$\sigma_{a_3} = \frac{\lambda_3 t_s}{(1 - e^{-\lambda_3 t_s})} \left[(e^{\lambda_3(t_d - t_s)})^2 \sigma_{a_3(t_d)}^2 + \left(\frac{\lambda_3 e^{\lambda_3(t_d - t_s)}}{\lambda_3 - \lambda_1} + \frac{1 - e^{-\lambda_3 t_s}}{(\lambda_1 - \lambda_3)t_s} \right)^2 \sigma_{a_1}^2 \right]^{\frac{1}{2}} \quad [22]$$

Donde:

$\sigma_{r_{a_3(t_d)}}^2$: incertidumbre relativa de la concentración de actividad de ^{210}Po en el momento de autodeposición.

$\sigma_{r_{a_1}}^2$: incertidumbre de la concentración de actividad de ^{210}Pb en el aerosol en el momento de muestreo

Expresando la Ecuación 22 en función de las variables definidas en las ecuaciones 17, 18 y 19 se obtiene:

$$\sigma_{a_3} = C_3 [C_2^2 \sigma_{a_3(t_d)}^2 + C_1^2 \sigma_{a_1}^2]^{\frac{1}{2}} \quad [23]$$

Se procede a llevar a cabo diversos procedimientos matemáticos con el fin de expresarla en función del cociente de actividades, AR, y de la variable X previamente definida. Expresando la Ecuación 23 en función de las incertidumbres relativa de la concentración de actividad de ambos radionucleidos se obtiene:

$$\sigma_{a_3} = C_3 \left[C_2^2 \sigma_{r_{a_3(t_d)}}^2 a_3^2(t_d) + C_1^2 \sigma_{r_{a_1}}^2 a_1^2 \right]^{\frac{1}{2}}$$

Factorizando,

$$\sigma_{a_3} = a_3 C_3 \left[C_2^2 \sigma_{r_{a_3(t_d)}}^2 \frac{a_3^2(t_d)}{a_3^2} + C_1^2 \sigma_{r_{a_1}}^2 \frac{a_1^2}{a_3^2} \right]^{\frac{1}{2}}$$

Sustituyendo las siguientes expresiones ya definidas previamente $AR = \frac{a_3}{a_1}$ y $X^2 = \frac{a_3^2(t_d)}{a_3^2}$, se obtiene

$$\frac{\sigma_{a_3}}{a_3} = C_3 \left[C_2^2 \sigma_{r_{a_3(t_d)}}^2 X^2 + C_1^2 \frac{\sigma_{r_{a_1}}^2}{AR^2} \right]^{\frac{1}{2}}$$

$$\sigma_{r_{a_3}} = C_3 \left[C_2^2 \sigma_{r_{a_3(t_d)}}^2 X^2 + C_1^2 \frac{\sigma_{r_{a_1}}^2}{AR^2} \right]^{\frac{1}{2}} \quad [24]$$

La Ecuación 24 permite determinar la incertidumbre relativa de la concentración de actividad de ^{210}Po en el aire en función de X y AR.

3.1.1. Tiempo de residencia de los aerosoles

El tiempo medio de residencia atmosférica es la duración promedio en la que ciertas partículas, como aerosoles, permanecen suspendidas en la atmósfera o el agua. Se calcula utilizando relaciones entre las actividades de diferentes radioisótopos, como

^{210}Pb y ^{210}Bi o ^{210}Pb y ^{210}Po . Estas relaciones actúan como "relojes nucleares". La aplicabilidad de estos cálculos depende de la estabilidad de las condiciones en el momento y el lugar de las mediciones, ya sea en el aire superficial o la precipitación (Papastefanou, 2006; Marley et al., 2000).

Para estimar este tiempo se usa el cociente de actividad (AR), el cual se basa en el desequilibrio entre ^{210}Pb y ^{210}Po (Marley et al., 2000; Baskaran y Shaw, 2001; Baskaran, 2011; Lozano et al., 2011a). Sin embargo, AR depende de muchas variables ambientales, como la deposición húmeda y seca, las masas de aire y las propiedades de los aerosoles, como el diámetro aerodinámico (Papastefanou, 2008). En nuestro caso, con la presencia de ^{210}Bi como producto de desintegración intermedio, calculamos el tiempo de residencia según Robbins (1978).

$$T_r = \left(\frac{-A + B}{2} \right)^{-1} \quad [25]$$

Donde

$$A = \lambda_2 + \lambda_3 \quad [26]$$

$$B = \sqrt{(\lambda_2 + \lambda_3)^2 - 4\lambda_2\lambda_3 \left(1 - \frac{a_1}{a_3} \right)} \quad [27]$$

Siendo λ_2 y λ_3 las constantes de desintegración del radionucleido intermedio, ^{210}Bi en nuestro caso y del producto de desintegración, ^{210}Po , respectivamente, expresadas en unidades de días^{-1} .

En nuestro estudio, utilizamos la relación entre el ^{210}Pb y el ^{210}Po para estimar el tiempo de residencia. Esto se debe a que se ha considerado que el ^{210}Bi está en equilibrio secular con el ^{210}Pb , lo que significa que el cociente de actividad entre ellos es cercano a 1. Esta condición genera una discrepancia en el modelo de caja en el que se basa la ecuación.

El modelo de caja en estado estacionario asume que el ^{222}Rn se agrega a una caja bien mezclada a una velocidad igual a su decaimiento, manteniendo una actividad constante. Cada uno de los productos de decaimiento del ^{222}Rn es eliminado tanto por su propio decaimiento como por un coeficiente de eliminación. Dicho modelo asume que existe un desequilibrio prolongado en estas "cajas", por lo que si $AR = 1$ no es aplicable (Vaughan, 1999).

Realizando propagación de incertidumbre en la Ecuación 25 se obtiene la incertidumbre asociada al tiempo de residencia, que puede escribirse de la siguiente manera:

$$\sigma(T_r) = \frac{4 \lambda_2 \lambda_3 \left(\frac{1}{AR}\right)^2}{B(-A + B)^2} \sigma(AR) \quad [28]$$

Conociendo que $\sigma(AR) = AR \sqrt{\sigma_{r_{a_1}}^2 + \sigma_{r_{a_3}}^2}$.

Sustituyendo la Ecuación 25, se obtiene la incertidumbre del tiempo de residencia en función del tiempo de residencia y de la incertidumbre relativa de AR:

$$\sigma(T_r) = \frac{T_r^2 \lambda_2 \lambda_3}{B} \sigma_r(AR) \quad [29]$$

Una vez obtenidas las ecuaciones de cálculo, se procederá a realizar un análisis de sensibilidad para evaluar cómo cada uno de los parámetros influye en los resultados.

3.2. Análisis de sensibilidad

El análisis de sensibilidad de una ecuación o modelo matemático es una técnica que se utiliza para evaluar cómo cambian los resultados o soluciones del modelo cuando se modifican los valores de ciertos parámetros o variables de entrada. Esta herramienta es especialmente útil en situaciones donde se toman decisiones basadas en los resultados del modelo, ya que permite comprender cómo esos resultados podrían variar ante diferentes escenarios o datos inciertos. Además, el análisis de sensibilidad ayuda a identificar los parámetros más influyentes en las salidas del modelo, lo que permite enfocar recursos y mejorar la precisión de las estimaciones.

En el análisis de sensibilidad para la medición de actividad de aerosoles radiactivos, las variables que se modifican son aquellas que pueden afectar los resultados de las mediciones. En este caso específico, se mencionan tres variables importantes:

- Tiempo de muestreo (t_s): El tiempo de muestreo se refiere al período durante el cual se colectan las muestras de aerosoles radiactivos en el aire. Al variar este tiempo, es posible examinar cómo cambian las concentraciones de ^{210}Po en la plancheta de plata, que es el dato experimental a partir del cual se calcula la concentración en el aire durante el muestreo. En nuestro estudio se definieron dos valores realistas y extremos: tres días y siete días, los cuales son períodos lo suficientemente largos para obtener una muestra significativa de partículas radiactivas presentes en el aire en la región de estudio.
- Tiempo desde el inicio del muestreo hasta la deposición de ^{210}Po (t_d): Este hace referencia al tiempo que transcurre desde que comienza el muestreo hasta que se realiza la autodeposición en las planchetas de plata. Al variar este tiempo, se puede analizar cómo se comporta la concentración de ^{210}Po en el momento de la deposición. Este parámetro reviste una importancia fundamental, ya que la medición de ^{210}Po debe llevarse a cabo lo más pronto posible después de concluir el muestreo. Esto evita cualquier contribución significativa a la concentración de ^{210}Po debido a la desintegración del ^{210}Pb , reduciendo así la necesidad de realizar correcciones sustanciales en el cálculo de la concentración de ^{210}Po en el aire.
- Cociente de actividad en el aire (AR): Esta variable representa la relación entre la concentración de actividad del isótopo radiactivo hijo (en nuestro caso ^{210}Po) y la concentración de actividad del isótopo padre (en nuestro caso el ^{210}Pb) presente en el aire. Al variar este cociente de actividad, se puede evaluar cómo varía la concentración de ^{210}Po en el momento de la deposición, así como el modo en que afecta al tiempo de residencia de los aerosoles. En este estudio se varió este parámetro teniendo en cuenta límites extremos de concentraciones típicas en la atmósfera para estos radionucleidos considerando un rango desde 0.03 a 0.9.

Al realizar el análisis de sensibilidad con estas variables, se puede entender cómo cada una de ellas influye tanto en la concentración de actividad de ^{210}Po en el momento de la deposición como en el tiempo de residencia de los aerosoles en la atmósfera y en las precisiones de ambas magnitudes. Además, se pretende demostrar

la consistencia de las ecuaciones de cálculo, verificando que el tiempo de residencia no depende del tiempo de muestro.

3.2.1. Análisis de sensibilidad de la concentración de actividad

Para analizar la sensibilidad de la variación temporal de la concentración de actividad de ^{210}Po se estudió el cociente entre la concentración de actividad de ^{210}Po en el momento de la deposición y su concentración de actividad en el aire (X) (Ecuación 21). Este parámetro se examina porque, si la concentración de actividad en el momento de la deposición ($a_3(t_d)$) es considerablemente mayor que su concentración en el instante inicial (a_3), esto indica que el ^{210}Po , que se forma a partir de la desintegración del ^{210}Pb , tiene un efecto significativo.

Se variaron los parámetros mencionados en el Epígrafe 3.2, entre ellos el tiempo de muestro para el cual se consideraron los dos casos ya mencionados: $t_s = 3$ días y $t_s = 7$ días. Para cada uno de ellos se varió el tiempo entre inicio del muestro y la deposición con incrementos de 4 días, para $t_s = 3$ días se comenzó por 6 días y en el caso de $t_s = 7$ días se comienza a los 10 días hasta alcanzar los 30 días entre muestro y deposición, en ambos casos. Otro parámetro que se varió fue el cociente de actividades del ^{210}Po y ^{210}Pb en aire para el cual se consideraron los valores que se muestran en la Tabla 1.

Tabla 1: Parámetros empleados en el análisis de sensibilidad de la concentración de actividad de ^{210}Po en el momento de autodeposición.

t_s [d]	t_d [d]	<i>AR</i>										
3	[6, 30]	0.03	0.06	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9
7	[10, 30]	0.03	0.06	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9

Empleando las ecuaciones definidas anteriormente y en particular la Ecuación 21, se obtuvo el comportamiento de X en función del tiempo entre inicio de muestro y la deposición para cada uno de los AR, lo cual fue representado en la Figura 9.

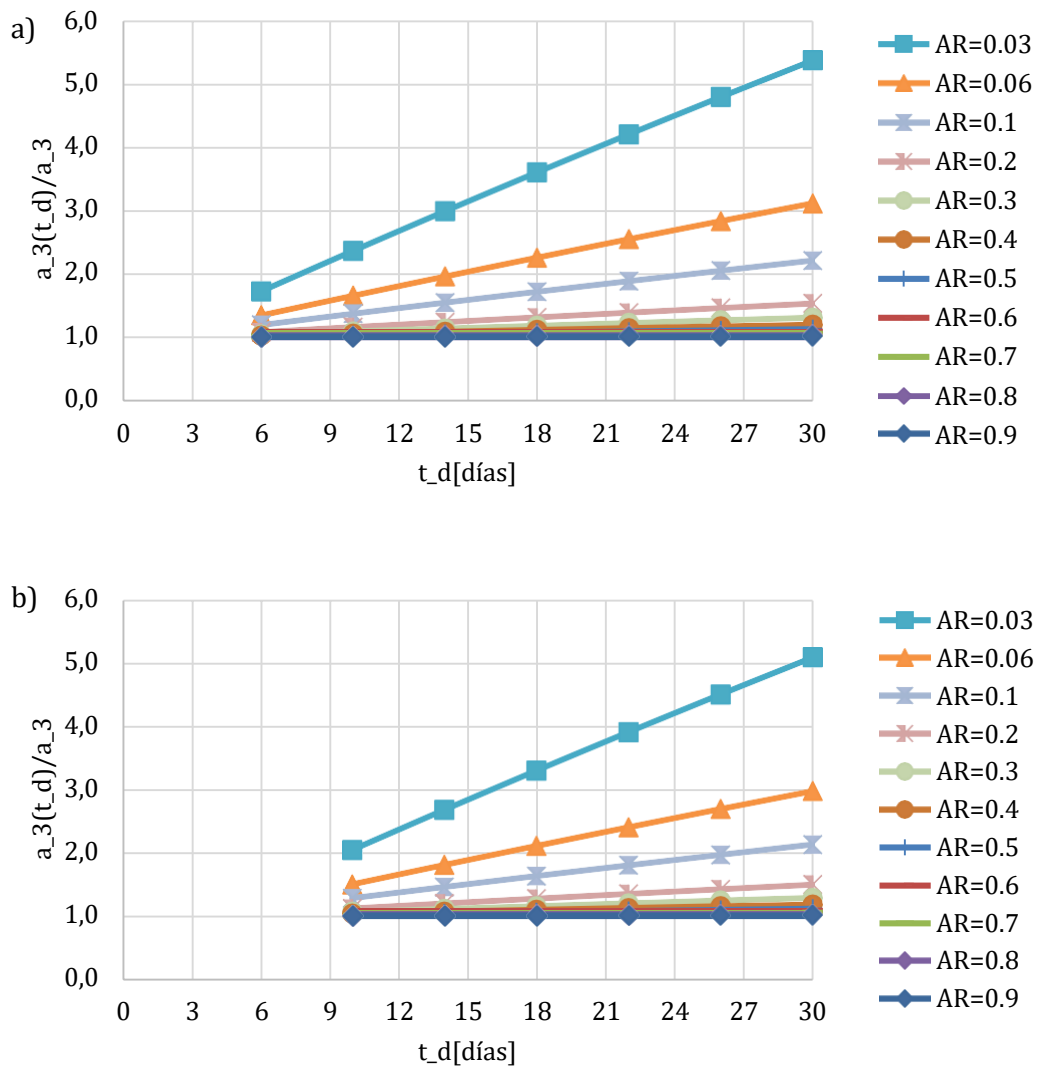


Figura 9: Comportamiento del cociente de concentración de actividad del ^{210}Po en función del tiempo entre inicio de muestra y la deposición para diferentes cocientes de actividad ^{210}Po y ^{210}Pb en aire con a) $t_s = 3$ días b) $t_s = 7$ días.

Se observa que, para ambos tiempos de muestreo, existe un marcado aumento en el valor de $X = a_3(t_d)/a_3$ a medida que se incrementa el tiempo hasta la deposición. Además, se percibe una mayor influencia del tiempo entre inicio de muestra y la deposición (t_d) sobre la variable X cuando el cociente de actividad en el aire (AR) disminuye. En contraste, cuando AR se acerca a 1, la dependencia entre t_d y X parece mantenerse casi constante.

Como se observa en los gráficos cuando t_d es el mínimo el cociente entre la concentración de ^{210}Po en el momento de autodeposición y la concentración en aire

de este radionucleido es próximo o igual a 1 para todos los valores de AR. Esto se debe al hecho de que lo medido y lo que hay en el aire es muy similar. Cuando el tiempo transcurrido entre inicio de muestreo y autodeposición es relativamente pequeño, no se aprecia una contribución significativa del ^{210}Pb .

La mayor influencia se registra para valores pequeños de AR, en el caso de $AR = 0.03$ para un tiempo entre inicio de muestro y deposición de 6 días se obtiene un valor de X próximo a 2, lo cual es lógico puesto que la concentración de ^{210}Po en el aire es mucho menor que la de ^{210}Pb . En los casos donde $AR \approx 1$, el valor de X , para $t_d = 6$ días en la Figura 9a y para $t_d = 7$ días en la Figura 9b, son más próximos a 1. Como habíamos mencionado anteriormente, disminuye la contribución del ^{210}Pb , ejemplo de ello es el caso de $t_s = 3$ días y $AR = 0.9$ donde, para $t_d = 6$ días se obtiene $X = 1.00$ y para $t_d = 30$ días tenemos $X = 1.02$, donde solo se tuvo un incremento de 0.02. Mientras que para $t_s = 3$ días y $AR = 0.03$ en este mismo lapso de tiempo se tuvo un incremento de X de 3.64. Si analizamos $t_s = 3$ días y para $AR = 0.1$, una proporción que se corresponde con valores reportados en la literatura, se tiene un incremento de X de 1.02 en 30 días desde el comienzo del muestreo. Ratificándose así la importancia del tiempo que transcurre hasta la deposición en la determinación de las concentraciones de actividad de ^{210}Po en aerosoles. Comportamiento casi idéntico se obtiene si se analiza para $t_s = 7$ días.

3.2.2. Análisis de sensibilidad para la incertidumbre de la concentración de actividad del ^{210}Po

Para evaluar la sensibilidad en la incertidumbre de la concentración de actividad de ^{210}Po , se modifican varios parámetros, incluyendo la incertidumbre relativa del ^{210}Pb en el aire. Se exploran tres casos diferentes: 5%, 15%, y 25%. El valor de 25% se toma como un umbral aceptable de incertidumbre para asegurar resultados precisos.

Se mantendrá constante la incertidumbre relativa del ^{210}Po en la deposición la cual se consideró igual a un 5%. Esta elección se basa en la capacidad de obtener experimentalmente este valor sin necesidad de correcciones, lo que garantiza una alta precisión en situaciones reales. Además, se ha llevado a cabo este análisis considerando un período de muestreo de 7 días. En la Figura 10 se muestra el comportamiento de la incertidumbre relativa de la concentración de actividad de ^{210}Po

en el aire en función del tiempo desde inicio de muestreo hasta la deposición, t_d , para cada uno de los casos planteados.

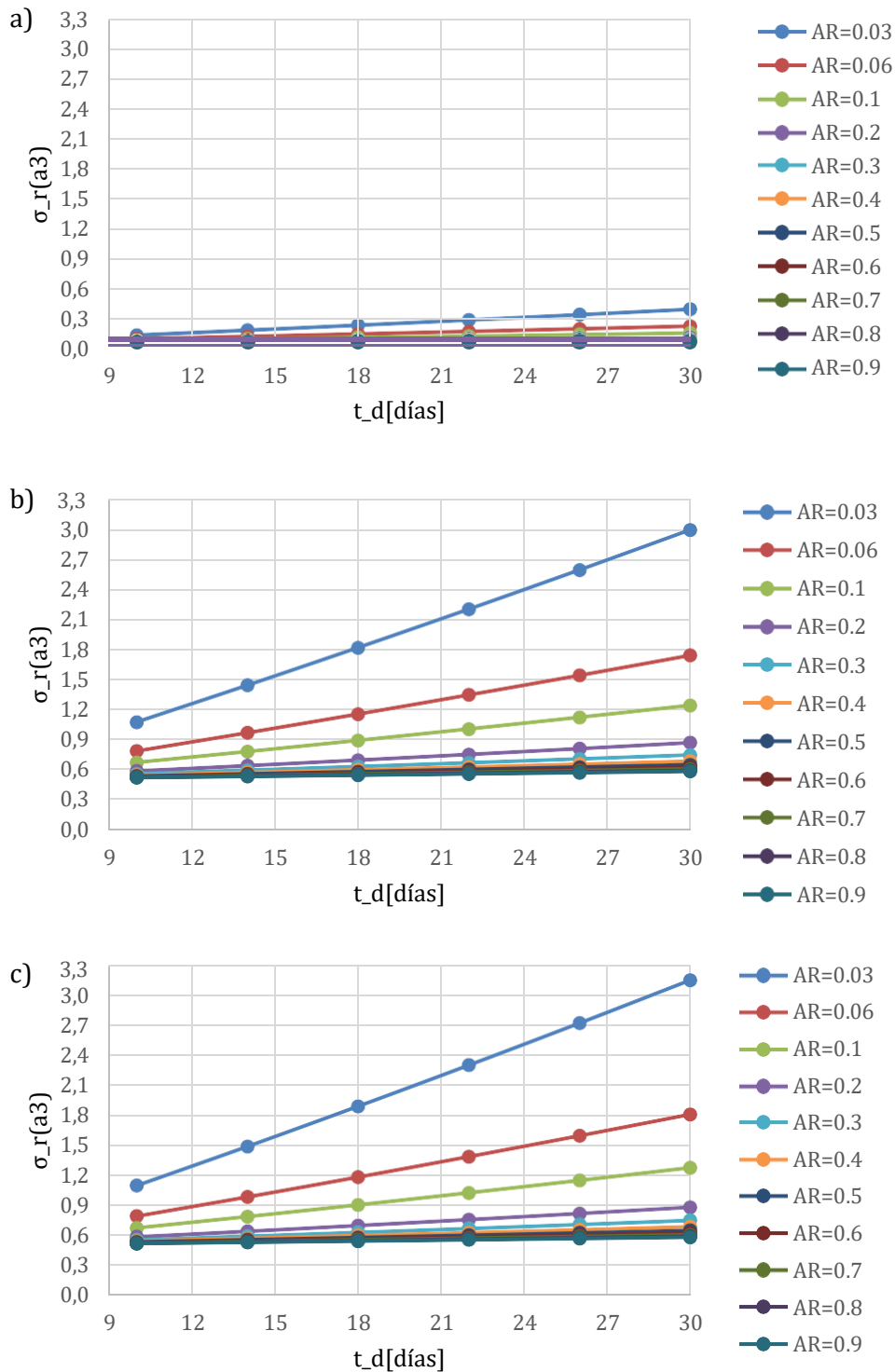


Figura 10: Comportamiento de la incertidumbre relativa de la concentración de actividad de ^{210}Po en el aire en función del tiempo desde inicio del muestreo hasta la deposición variando el cociente de actividad ^{210}Po y ^{210}Pb para un $t_s = 7$ días, $\sigma_{ra_3(t_d)} = 5\%$ y a) $\sigma_{ra_1} = 5\%$; b) $\sigma_{ra_1} = 15\%$; c) $\sigma_{ra_1} = 25\%$.

La Figura 10 muestra para los tres casos analizados un aumento de la incertidumbre relativa de la concentración de ^{210}Po en aire ($\sigma_r(a_3)$) a medida que aumenta el tiempo entre inicio de muestreo y el tiempo en que se realiza la autodeposición de ^{210}Po . Notablemente, cuando la incertidumbre relativa de la concentración de ^{210}Pb en el aire ($\sigma_{r_{a_1}}$) es del 5% (Figura 10a), se alcanzan valores de $\sigma_r(a_3)$ significativamente inferiores en comparación con los casos en los que $\sigma_{r_{a_1}} = 15\%$ y $\sigma_{r_{a_1}} = 25\%$.

Se aprecia, por tanto, que existe una dependencia del valor de la incertidumbre relativa de la concentración de ^{210}Po en aire con la incertidumbre relativa de ^{210}Pb en aire, esta influencia se ve más marcada para el menor valor analizado, $\sigma_{r_{a_1}} = 5\%$, donde el valor máximo obtenido es de $\sigma_{r_{a_3}} = 38\%$, el cual se alcanza para $AR = 0.03$ y $t_d = 30$ días. En cambio, para el otro extremo analizado, $\sigma_{r_{a_1}} = 25\%$, se alcanza bajo estas mismas condiciones un valor máximo muy superior de $\sigma_{r_{a_3}} = 315\%$, el cual difiere en 277% al caso extremo inferior. En cambio, cuando se analiza el valor de $\sigma_{r_{a_1}} = 15\%$ solo difiere en 15% respecto al extremo superior analizado. Por lo tanto, mantener una baja incertidumbre en el ^{210}Pb es esencial para obtener mediciones precisas de ^{210}Po .

Lograr un 5% de incertidumbre relativa tanto para ^{210}Po en la deposición ($\sigma_{r_{a_3}}(t_d)$) como para ^{210}Pb en el aire (Figura 10a) es un objetivo ambicioso. Esto requiere una rigurosa atención al diseño experimental, métodos de medición y control de calidad.

Sin embargo, si se busca lograr incertidumbres relativas de menos del 25% en la medición de ^{210}Po en el aire, se debe mantener este nivel de rigor. Esto se debe a que los valores mínimos alcanzables, bajo estas condiciones de estudio, en los casos en que $\sigma_{r_{a_1}} = 15\%$ y $\sigma_{r_{a_1}} = 25\%$ es de $\sigma_{r_{a_3}} = 52\%$. Esto se logra en el escenario con el menor tiempo entre muestreo y deposición y la tasa máxima de concentración de actividad en el aire, que no es un caso típico.

Basándonos en los resultados de la Figura 10a, para alcanzar incertidumbres relativas de $\sigma_{r_{a_3}} < 25\%$ (umbral considerado aceptable en términos de precisión), se concluye que, en las condiciones de nuestro estudio, la autodeposición debe realizarse

recomendablemente en un plazo máximo de 18 días desde el inicio del muestreo, para cualquier valor de AR analizado.

Teniendo en cuenta un rango típico de $AR = 0.1$ hasta $AR = 0.2$, el cual ha sido reportado en estudios previos (Długosz & Grabowski, 2010; Lozano et al., 2013; Papastefanou, 2008), se pueden lograr, bajo las condiciones de la Figura 10a, incertidumbres relativas para la concentración de ^{210}Po en el aire en el rango de 7 a 10%. Estos valores representan niveles aceptables de precisión.

3.2.3. Análisis de sensibilidad del tiempo de residencia

Utilizando la Ecuación 25 como punto de partida para calcular el tiempo de residencia, generamos la Figura 11. El gráfico ilustra el comportamiento del tiempo de residencia en relación con el cociente de actividad en el aire.

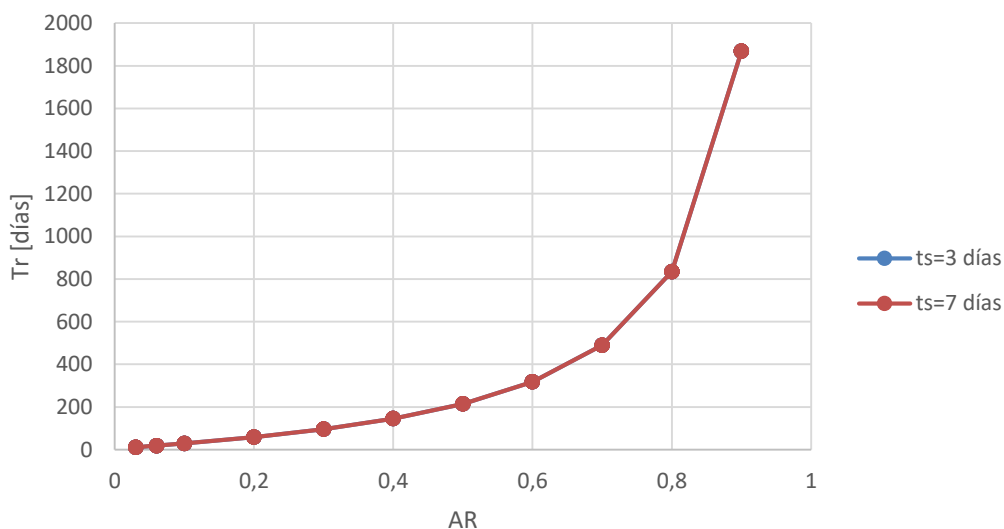


Figura 11: Tiempo de residencia para variando el cociente de concentración de actividad en el aire del ^{210}Pb y ^{210}Po para un tiempo de muestreo de 3 días y 7 días.

Se observa que las curvas para ambos tiempos de muestreo se superponen. Además, se destaca un aumento significativo en el tiempo de residencia a medida que el cociente de actividad en el aire (AR) aumenta.

En la Figura 11, se puede apreciar que las curvas para diferentes tiempos de muestreo se solapan significativamente. Esto se debe a que el tiempo de residencia (T_r) no está influenciado por el tiempo de muestreo. La razón detrás de esto es que T_r depende

exclusivamente de la relación de actividad entre ^{210}Pb y ^{210}Po en el aire (AR) como se aprecia en la Ecuación 25. Este desequilibrio entre ^{210}Pb y ^{210}Po se mantiene constante, independientemente de cuánto tiempo dure el proceso de muestreo. Por lo tanto, T_r no varía en función de t_s . Verificándose con la Figura 11 la consistencia interna de las ecuaciones.

La razón por la cual la curva de T_r en función de AR asciende rápidamente se debe a las características de las ecuaciones involucradas (Ecuación 25, Ecuación 26 y Ecuación 27). La Ecuación 27 (término B) involucra las constantes de desintegración y la relación AR . El término dentro de la raíz cuadrada en la ecuación de B, $((\lambda_2 + \lambda_3)^2 - 4\lambda_2\lambda_3(1 - 1/AR))$, es una expresión que involucra AR . Cuando AR es pequeño (lo que significa que la actividad de ^{210}Po es mucho menor que la de ^{210}Pb), este término se vuelve grande y positivo. A medida que AR aumenta, este término se hace más pequeño. Cuando AR se acerca a 1 (lo que indica un equilibrio entre ^{210}Pb y ^{210}Po), este término se vuelve muy pequeño.

Ahora, si se observa la Ecuación 25, la expresión B se encuentra en el denominador. Cuando el término B es grande (cuando AR es pequeño), el denominador se vuelve grande y, como resultado, T_r disminuye significativamente. A medida que AR aumenta el término B disminuye, el denominador se hace más pequeño, lo que hace que T_r aumente rápidamente. Esto explica por qué la curva T_r vs. AR asciende rápidamente a medida que AR se acerca a 1.

Las investigaciones sobre aerosoles atmosféricos han proporcionado valiosa información sobre las actividades de ^{210}Po , las relaciones de actividad $^{210}\text{Po}/^{210}\text{Pb}$ y los tiempos de residencia de estos aerosoles (McNeary & Baskaran, 2007). En un estudio realizado por Marley et al. (2000), se obtuvieron tiempos de permanencia para partículas de tamaño aproximado de $1 \mu\text{m}$ utilizando la relación $^{210}\text{Po}/^{210}\text{Pb}$ en un rango de 16 a 69 días.

Por otro lado, en su estudio realizado en 2007, McNeary y Baskaran obtuvieron que la relación de actividad $^{210}\text{Po}/^{210}\text{Pb}$ en los aerosoles varió entre 0.005 y 0.284, con un valor promedio de 0.072, proporcionando información sobre las fuentes y la "edad" de los aerosoles en la atmósfera. Los cálculos del tiempo de residencia de los aerosoles, basados en esta relación, arrojaron valores que oscilaron entre 6 y 61 días, con un

promedio de 22 días (McNeary & Baskaran, 2007). En concordancia con estos resultados, nuestro estudio reveló tiempos de permanencia en el rango de 10 a 58 días para una relación de actividad similar de estos radionucleidos, situada entre 0.03 y 0.2.

3.2.4. Análisis de sensibilidad de la incertidumbre del tiempo de residencia

Usando la Ecuación 29 y manteniendo una incertidumbre relativa del 5% en la concentración de actividad de ^{210}Pb en el aire ($\sigma_{r_{a1}}$), así como una incertidumbre relativa del 5% de la concentración en la deposición de ^{210}Po ($\sigma_{r_{a3}}(t_d)$) para un período de muestreo de $t_s = 7$ días, generamos el gráfico presentado en la Figura 12. Este gráfico ilustra cómo varía la incertidumbre del tiempo de residencia, el cual para su mejor interpretación y visualización se expresó en escala logarítmica.

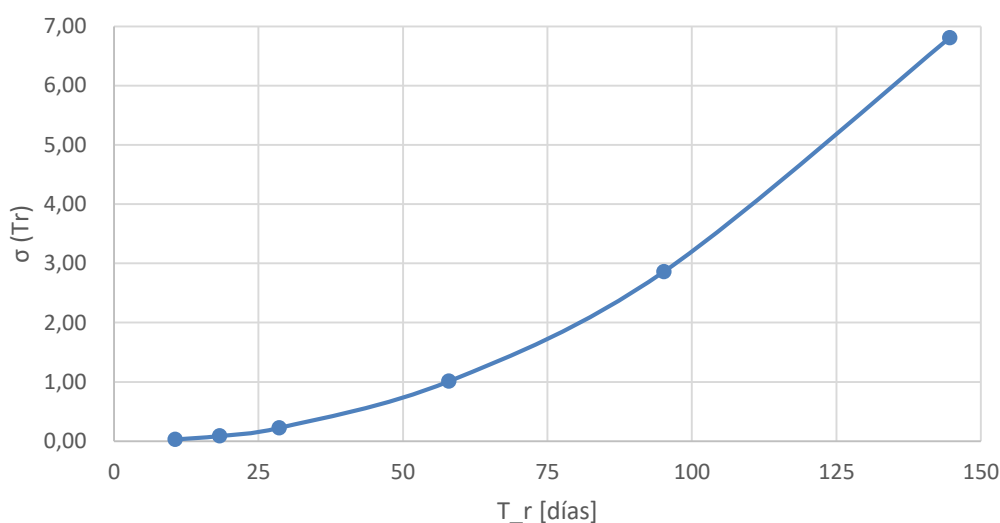


Figura 12: Variación de la incertidumbre del tiempo de residencia en función del tiempo de residencia para $\sigma_{r_{a1}} = 5\%$ y $\sigma_{r_{a3}}(t_d) = 5\%$ con $t_s = 7$ días.

Se observa que a medida que los tiempos de residencia de los aerosoles aumentan, los valores de incertidumbre también se incrementan. Es importante destacar que el modelo utilizado para determinar el tiempo de residencia, conocido como modelo de caja o *box model*, requiere que haya un desequilibrio prolongado entre los radionucleidos padre e hijo. Por esta razón, cuando la relación AR se acerca significativamente a 1, el valor de T_r diverge, ya que este último es inversamente proporcional a la raíz cuadrada de $(1/AR - 1)$. Esto implica que el modelo de caja no proporciona resultados precisos cuando la relación AR se aproxima a 1.

Al analizar el intervalo de tiempo de residencia, que va desde 10 días hasta 58 días, que corresponde al rango de cociente de actividades de 0.03 a 0.2, el cual es común en estudios anteriores sobre esta temática, se obtiene un rango de incertidumbres en el tiempo de residencia de 0.03 a 1.4 días. Esto representa una incertidumbre relativa que varía entre el 0.9% y el 2.4%.

3.3. Validación del método

La validación de un método en nuestro estudio se refiere al proceso riguroso de confirmar que el método analítico empleado es adecuado y confiable para nuestro propósito de determinar los tiempos de residencia de aerosoles atmosféricos. Siguiendo las directrices de la ISO-9001 (Organización Internacional de Normalización) del 2015, la validación implica una serie de pruebas y experimentos diseñados para evaluar aspectos cruciales del método, como su precisión, exactitud, linealidad y repetitividad. Establecemos criterios de aceptación previamente definidos y comparamos nuestros resultados con estos estándares para asegurar que nuestro método sea robusto y que los datos que generamos sean confiables (ISO-9001, 2015).

En nuestro contexto específico, la validación del método nos permite garantizar la calidad de los cálculos de tiempo de residencia de aerosoles, lo que es fundamental para comprender su comportamiento en la atmósfera. Para poder llevar a cabo la validación de la metodología desarrollada para la medida de ^{210}Po en aerosoles atmosféricos, se realizarán, como se muestra en la Figura 13, tres experiencias en el laboratorio de Radioquímica de la Facultad de Ciencias Experimentales del Campus de El Carmen y las cuales serán abordadas en este epígrafe.

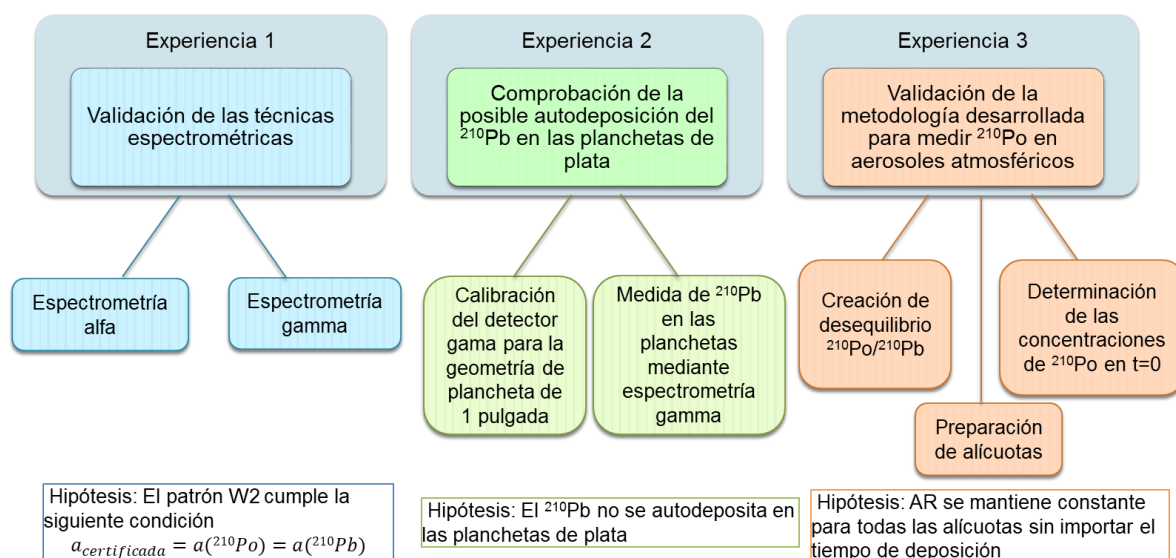


Figura 13: Esquema simplificado de las experiencias de laboratorio para la validación de la metodología de cálculo de ^{210}Po .

3.3.1. Experiencia 1: Compatibilidad entre espectrometría gamma y alfa

La espectrometría gamma y la espectrometría alfa son técnicas de medición de radiactividad, y es importante que los resultados obtenidos con ambas técnicas sean comparables y estén libres de sesgos sistemáticos. Por lo tanto, esta experiencia se centra en garantizar que los datos recopilados mediante estos dos métodos sean compatibles y que cualquier diferencia en las mediciones se deba a las diferencias reales en las muestras radiactivas y no a errores sistemáticos debidos a las calibraciones.

Validación del patrón mediante espectrometría alfa

En la primera experiencia, se empleó una disolución patrón de ^{210}Pb junto con ^{209}Po como trazador. La disolución patrón de ^{210}Pb , denominada W2, se encuentra en un medio de HNO_3 2M y contiene ^{210}Pb en equilibrio secular con el ^{210}Po . Su concentración de actividad de referencia es de 3712 ± 67 mBq/g a fecha del 15 de julio de 2014.

Por otro lado, se utilizó la disolución Y1, que contiene ^{209}Po , como trazador y está en un medio de HCl 2M. La concentración de actividad de referencia para el trazador ^{209}Po es de 266.0 ± 1.0 mBq/g a la fecha del 21 de febrero de 2023. Al agregar una

cantidad conocida de trazador, esto nos permite trazar su comportamiento a lo largo del proceso experimental, desde la mezcla hasta la autodeposición.

El proceso experimental consiste en mezclar 3 Bq de la disolución patrón W2 (~ 1 g de W2) y 266 mBq de la disolución trazador Y1 (~ 1 g de Y1) en un vaso de precipitado. Para cambiar el medio de la mezcla a HCl 2M, dado que como mencionamos en el texto anterior, el patrón W2 se encuentra en medio de HNO₃ 2M y Y1 en medio HCl 2M, se añaden 10 mL de HCl (37%) y luego se evapora casi hasta sequedad. Este proceso se repite una vez más con otros 10 mL de HCl (37%). Posteriormente, se realiza el lavado del vaso de precipitado mediante 20 mL de HCl 2M, el lavado se realiza primero con 10 mL y se transvasa a una botella de autodeposición y luego con los otros 10 mL y se añade a la botella. Para culminar este proceso, se realiza la autodeposición de los isótopos de polonio durante un lapso de 5 horas. Esta decisión se basa en la experiencia previa del equipo de investigación FRYMA, quienes han demostrado en investigaciones anteriores que un período de autodeposición de aproximadamente 4 horas logra alcanzar un rendimiento del 100% en la autodeposición de los isótopos de polonio.

Este procedimiento se repetirá en tres ocasiones para obtener un total de tres planchetas, con el propósito de evaluar la consistencia y reproducibilidad de los resultados obtenidos, que serán denotadas como $1 - \alpha - A$, $1 - \alpha - B$ y $1 - \alpha - C$, respectivamente.

En la Tabla 2 se registran los valores obtenidos tras la medida de las tres planchetas en los detectores. Para analizar los espectros obtenidos se empleó el software Genie 2000.

Tabla 2: Concentración de actividad de ^{210}Po en el momento de la deposición obtenida mediante espectrometría alfa en la Experiencia 1.

Identificación		1 - α - A	1 - α - B	1 - α - C
Fecha	Deposición	13/06/2023	13/06/2023	13/06/2023
	Medida	19/06/2023	28/06/2023	26/06/2023
Medida	t [s]	156316	18797	32805
	Código detector	6B	5A	5B
	ε [%]	23.99	22.96	23.76
Masa de la muestra m_m [g]		1.0340	1.049	1.035
Datos del Trazador	Código	Y1(^{209}Po)		
	a (Certificada) [mBq/g]	266.0		
	σ_a (Certificada) [mBq/g]	1.0		
	Fecha Certificada	21/02/2023		
	m_{tra} [g]	1.011	1.115	1.028
	a_{Total} [mBq]	268.34	295.97	272.90
	N_{tra}	9956	1248	1647
Rendimiento químico	RQ [%]	99	98	77
	σ_{RQ} [%]	5	6	4
^{210}Po a fecha de deposición	N_3	108116	11830	18476
	$a_3(t_d)$ [mBq/g]	2904	2883	3157
	$\sigma_{a_3}(t_d)$ [mBq/g]	33	87	82

El rendimiento químico (RQ) es una medida importante para evaluar posibles pérdidas de actividad del radionucleido durante el proceso de análisis. Al analizar los resultados recogidos en la Tabla 2, en general, los valores de RQ obtenidos son relativamente altos, lo que sugiere que el proceso de análisis ha sido efectivo en la mayoría de las muestras.

Sin embargo, se identifica un caso con un valor más bajo de RQ, que alcanza el 77%. Esta discrepancia podría deberse a que no se logró transferir completamente la muestra contenida en el vaso de precipitado al realizar el trasvase a la botella de autodeposición. Esta situación señala la importancia de asegurar una transferencia completa de la muestra en futuros análisis.

Por otro lado, en el caso de las planchetas 1 - α - A y 1 - α - B, los valores de RQ son compatibles con el 100%, lo que indica que en estos dos casos las pérdidas de actividad son despreciables.

En términos generales, la presencia de errores en los valores de RQ es relativamente baja, lo que respalda la precisión y consistencia de las mediciones realizadas en este estudio. Además, las concentraciones de actividad de ^{210}Po son bastante similares, entonces esto respalda aún más la reproducibilidad y consistencia del proceso analítico.

Se debe tener en cuenta que a fecha de medida (julio de 2023), el patrón W2 tenía una concentración de actividad de referencia de $2806 \pm 51 \text{ mBq/g}$, calculada a partir de la ecuación de decaimiento radiactivo. La ecuación general es:

$$A(t) = A_0 e^{-\lambda t} \quad [35]$$

Donde:

t es el tiempo transcurrido desde el momento inicial hasta la fecha de medida.

$A(t)$ es la actividad en el tiempo t .

A_0 es la actividad inicial en el tiempo $t = 0$.

λ es la constante de desintegración radiactiva del radionucleido en cuestión, en nuestro caso el ^{210}Pb .

A partir de los tres valores obtenidos de concentración de actividad de ^{210}Po , se obtuvo un valor promedio de $2981 \pm 88 \text{ mBq/g}$, donde la incertidumbre está expresada a 1 sigma, el cual es estadísticamente compatible, a un 95% de confianza, con el valor de referencia del patrón W2 a fecha de medida.

Las mediciones efectuadas indican que la concentración de actividad del patrón W2, determinada mediante espectrometría alfa, se encuentra dentro de un rango que estadísticamente concuerda con su valor de referencia en la fecha de medición. Este hallazgo sugiere que las mediciones son precisas y confiables, lo que respalda la validez del método de medición empleado y la integridad de los datos recopilados en el estudio.

Validación del patrón mediante espectrometría gamma

En la parte dos de la experiencia 1, se llevó a cabo la medida de ^{210}Pb en la disolución patrón W2 utilizando espectrometría gamma. Para ello se añadió 1 Bq de W2, lo que representa aproximadamente 0.4 g, en el interior de tres botes de geometría cilíndrica y se identificaron como $1 - \gamma - A$, $1 - \gamma - B$ y $1 - \gamma - C$. Estos botes se midieron mediante el detector HPGe de tipo XtRa para verificar si la concentración de ^{210}Pb en W2 coincide con la concentración de ^{210}Po determinada previamente.

Esta experiencia permitiría ajustar posibles errores sistemáticos entre las mediciones de espectrometría alfa y gamma y asegurar la consistencia y precisión de los resultados en el estudio. En la Tabla 3 se muestra los resultados obtenidos para la concentración de ^{210}Pb , determinado mediante espectrometría gamma. Las incertidumbres de la concentración de ^{210}Pb están dadas a 1 sigma (68% de intervalo de confianza).

Tabla 3: Concentración de actividad de ^{210}Pb determinada por espectrometría gamma en la Experiencia 1.

Código	m [g]	h [mm]	a [mBq/g]	σ [mBq/g]
1- γ -A	0.4114	0	2652	169
1- γ -B	0.3916	0	2705	120
1- γ -C	0.4021	0	2841	192

El valor promedio de concentración de actividad de ^{210}Pb obtenido fue 2732 ± 56 mBq/g, donde la incertidumbre está dada a 1 sigma, por lo que se puede decir que los resultados obtenidos para el ^{210}Pb mediante espectrometría gamma son compatibles con la concentración de referencia del ^{210}Po a fecha de medida: 2806 ± 51 mBq/g.

3.3.2. Experiencia 2: Comprobación de la posible autodeposición del ^{210}Pb en las planchetas de plata

En la experiencia 2 se llevó a cabo una comprobación de la posible autodeposición del ^{210}Pb en las planchetas de plata. Luego de realizar la autodeposición del ^{210}Po , se considera que la actividad del ^{210}Pb no contribuye a la actividad del ^{210}Po . Sin embargo, es fundamental verificar que el ^{210}Pb no se deposita en la plancheta de plata

junto con el ^{210}Po , lo que permitirá confirmar la validez de esta suposición, puesto que la existencia de una presencia significativa de ^{210}Pb depositado en las planchetas podría tener un impacto en los cálculos de la concentración de actividad del ^{210}Po . Esto podría llevar a sobreestimar o subestimar las concentraciones reales y afectar la interpretación de los resultados.

Calibrar en eficiencia para 46 keV (^{210}Pb) el detector de tipo XtRa en la geometría de plancheta de 1 pulgada

En la primera parte de la experiencia 2, se llevó a cabo una calibración en eficiencia para la emisión gamma de 46 keV del ^{210}Pb utilizando un detector de tipo XtRa en una geometría de plancheta de 1 pulgada. Este proceso de calibración fue necesario para ajustar el equipo a la geometría específica que se utilizaría en la autodeposición del ^{210}Po (planchetas de plata). La siguiente fase de la experiencia se centraría en la comprobación de la posible deposición del ^{210}Pb en estas planchetas.

El procedimiento de preparación de la muestra se dividió en los siguientes pasos. Primero, se adhirió un disco de papel de filtro a la plancheta de plata de 1 pulgada, creando así una región circular que simula la autodeposición del ^{210}Po . Luego, se aplicó uniformemente 1 Bq de la disolución patrón W2 sobre el filtro utilizando una pipeta de 1 mL. Para lograr esto con precisión, se utilizó una balanza y se añadieron gotas de W2 al filtro, seguido de un proceso de secado en una estufa. Este proceso se repitió varias veces hasta alcanzar una masa de disolución patrón de aproximadamente 0.4 g. Este meticuloso proceso de preparación de la muestra permitió llevar a cabo una calibración efectiva para la geometría específica de la autodeposición del ^{210}Po .

Estos pasos se realizaron en un total de tres planchetas. Las planchetas se identificarán con los códigos: $2 - \gamma - A$, $2 - \gamma - B$ y $2 - \gamma - C$. Posteriormente, las tres planchetas se midieron mediante el detector XtRa para realizar la calibración en eficiencia con esta geometría.

Para realizar las mediciones, es importante destacar que la plancheta se coloca en una disposición específica. La plancheta se posiciona sobre una base en forma de geometría petri, con la cara inferior de la plancheta orientada hacia abajo. Luego, se coloca la petri encima de la ventana del detector. La plancheta se coloca de manera

concéntrica con la geometría de la petri y la ventana del detector. Esta disposición garantiza la correcta medición.

La calibración en eficiencia permitirá obtener resultados precisos para el análisis de los datos. Con esta información, se podrá determinar si la autodeposición del ^{210}Pb es un factor relevante a considerar en el estudio y asegurar la confiabilidad de los resultados obtenidos.

Se llevó a cabo una calibración completa de la eficiencia para las tres planchetas ($2 - \gamma - A$, $2 - \gamma - B$ y $2 - \gamma - C$). Los resultados de la eficiencia de pico de absorción total (FEPE, por sus siglas en inglés) para cada plancheta se presentan en la Tabla 4. Se proporcionan las incertidumbres de las FEPEs, representadas como $\sigma(\text{FEPE})$, junto con la incertidumbre de la media, todas evaluadas a un nivel de confianza de 1 sigma.

Tabla 4: Eficiencias de fotopico de absorción total obtenidas a 46.5 keV (^{210}Pb) en la calibración en eficiencia del detector XtRa usando la geometría de plancheta de 1 pulgada de diámetro.

Código	W2 [g]	FEPE	$\sigma(\text{FEPE})$
$2 - \gamma - A$	0.4059	0.342	0.009
$2 - \gamma - B$	0.3990	0.325	0.009
$2 - \gamma - C$	0.4043	0.350	0.008
Media		0.342	0.007

A partir de los resultados obtenidos en las mediciones se tiene una eficiencia de pico de absorción total promedio de $(3.39 \pm 0.07) 10^{-1}$ para 46.5 keV (^{210}Pb).

Comprobación de la posible autodeposición de ^{210}Pb en la plancheta de plata

Tras calibrar el detector empleando una geometría similar a la que deja la autodeposición del ^{210}Po en la plancheta de plata, se procedió a medir las planchetas $1 - \alpha - A$, $1 - \alpha - B$ y $1 - \alpha - C$, correspondientes a la Experiencia 1, mediante el detector XtRa. Al medir estas planchetas por espectrometría gamma, se analizaron los espectros obtenidos y se pudo concluir que en ninguna de las planchetas hay una concentración significativa de ^{210}Pb .

En la Tabla 5 se muestra la mínima actividad detectada (MAD) y la concentración de la mínima actividad detectada (mad) para el ^{210}Pb en cada una de las planchetas.

Tabla 5: Mínima actividad detectada de ^{210}Pb mediante espectrometría gamma en las planchetas 1 - α - A, 1 - α - B y 1 - α - C

Código	mad [Bq/kg]	MAD[mBq]
2- α -A	166	171
2- α -B	222	233
2- α -C	180	186

Se verificó que las concentraciones de ^{210}Pb en las planchetas de plata se encontraban por debajo del límite de actividad detectable. Por lo tanto, la concentración de este radioisótopo en la plancheta puede considerarse insignificante. Este resultado valida la metodología utilizada en el análisis y confirma la efectividad de las mediciones y ecuaciones empleadas hasta el momento.

3.3.3. Experiencia 3: Validación de la metodología desarrollada para medir ^{210}Po en aerosoles atmosféricos.

El objetivo principal de esta experiencia es evaluar la autoconsistencia de nuestras ecuaciones y confirmar si los resultados obtenidos coinciden con nuestras expectativas. En esencia, buscamos verificar que la relación de actividad (AR) se mantenga constante para todas las alícuotas, sin importar las variaciones en el tiempo entre el “muestreo” y la deposición.

Para alcanzar este objetivo, inicialmente llevamos a cabo una deposición incompleta de ^{210}Po , lo que genera un desequilibrio entre ^{210}Po y ^{210}Pb en la disolución. Posteriormente, tomamos un total de 18 alícuotas, seis de cada muestra, que equivalen a varios “filtros” con el mismo AR y las mediremos a diferentes intervalos de tiempo después del muestreo. Luego las concentraciones de actividad de ^{210}Po a fecha de deposición serán corregidas a $t = 0$ y se analizará los resultados obtenidos. En la Figura 14 se ilustran los pasos seguidos para esta validación.

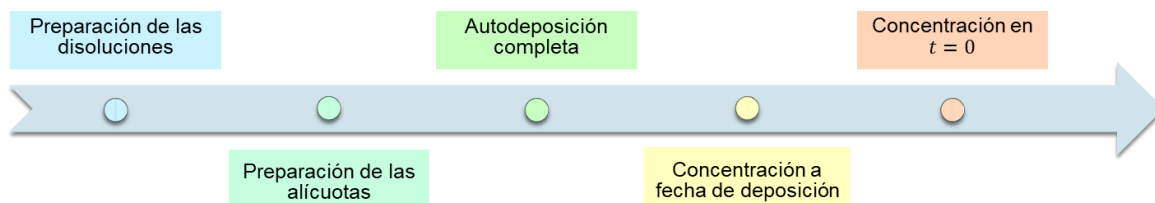


Figura 14: Pasos a seguir para la validación de la metodología de cálculo de ^{210}Po en aerosoles.

Preparación y medición de las muestras con desequilibrio $^{210}\text{Po}/^{210}\text{Pb}$

En la primera parte de la última experiencia, se procedió a preparar tres muestras, cada una con aproximadamente 24 mL de volumen. Continuamos utilizando la disolución patrón W2 y la disolución Y1 como trazador, siguiendo el mismo enfoque que en las experiencias anteriores. En este caso, se mezclaron 18 Bq de W2 con 1.6 Bq de Y1. Estas cantidades son mayores que las utilizadas en la Experiencia 1 debido a que, una vez preparadas estas muestras, se fraccionarán en diversas alícuotas. Para garantizar una medición precisa de los radionucleidos de interés, es necesario que la actividad sea al menos 10 veces superior a la mínima actividad detectable.

Para preparar estas muestras, combinamos las cantidades especificadas de disolución patrón y trazador en un vaso de precipitados. Luego, llevamos esta mezcla a un medio de HCl 2M de manera similar a como se describió en la Experiencia 1. Una vez que el medio estaba correctamente preparado en nuestra mezcla, procedimos al lavado del vaso de precipitados utilizando 24 mL de HCl 2M. El lavado se realizó en dos etapas: primero con 12 mL, que se transfirieron a una botella de autodeposición, y luego con los siguientes 12 mL, que se agregaron de la misma manera a la botella. Posteriormente, continuamos con el proceso de autodeposición.

En estudios previos, el grupo de investigación FRYMA demostró que aproximadamente después de 4 horas de autodeposición, se alcanza un rendimiento del 100% en la autodeposición de los isótopos de Po. Sin embargo, en esta etapa de la experiencia, nuestro objetivo era lograr una autodeposición incompleta. Para evitar que la autodeposición de los isótopos de Po se completara y, por lo tanto, crear un desequilibrio entre el ^{210}Pb y el ^{210}Po , el tiempo de autodeposición se redujo a menos de 4 horas. Al crear este desequilibrio entre el ^{210}Pb y el ^{210}Po , pudimos obtener situaciones similares a las que se encuentran en los aerosoles atmosféricos. Esto nos

permitió validar la metodología cuando se aplica a la determinación de ^{210}Pb y ^{210}Po en muestras de aerosoles atmosféricos.

Con el fin de lograr el desequilibrio deseado, solo se dejó la autodeposición de ^{210}Po por 1 hora y media. Repetimos el procedimiento descrito anteriormente para lograr un total de 3 planchetas para tiempos de autodeposición de 1.5 horas, 2 horas y 2.5 horas y con la identificación $3 - \alpha - 1.5$, $3 - \alpha - 2$ y $3 - \alpha - 2.5$, respectivamente. Luego de realizar las autodeposiciones incompletas para las 3 muestras, las planchetas fueron analizadas mediante espectrometría alfa y en la Tabla 6 se recogen los resultados obtenidos.

Tabla 6: Concentración de actividad de ^{210}Po en las disoluciones con desequilibrio de $^{210}\text{Po}/^{210}\text{Pb}$, como parte de la Experiencia 3.

Identificación		3 - α - 1.5	3 - α - 2	1 - α - 2.5
Fecha	Deposición	15/06/2023	15/06/2023	15/06/2023
	Medida	19/06/2023	19/06/2023	19/06/2023
Medida	t [s]	156920	156157	155997
	Detector	5A	6A	5B
	ε [%]	22.96	25.74	23.76
Masa de la muestra m_m [g]		5.907	5.970	6.000
Datos del Trazador	Clave	Y1(Po209)		
	a (Certificada) [mBq/g]	266		
	σ_a (Certificada) [mBq/g]	1		
	Fecha Certificada	21/02/2023		
	m_{tra} [g]	5.980	6.010	5.990
	a_{Total} [mBq]	1587	1595	1590
	N_{tra}	34974	36620	40208
Rendimiento químico	RQ [%]	62	57	68
	σ_{RQ} [%]	3	3	3
^{210}Po a fecha de deposición	N_3	376316	411064	403299
	$a_3(t_d)$ [mBq/g]	2950	3060	2712
	$\sigma_{a_3}(t_d)$ [mBq/g]	20	20	18

Los valores de rendimiento químico (RQ) más bajos en comparación con la Experiencia 1, que en este caso son del 62%, 57% y 68%, indican que durante el proceso de medición de ^{210}Po , utilizando ^{209}Po como trazador, no se está recuperando una parte significativa del ^{210}Po presente en las muestras. Esto se debe a que se realizó una deposición incompleta de ^{210}Po con un tiempo máximo de 2.5 horas, lo que se corresponde precisamente con el mayor RQ obtenido (68%). En este escenario, se permite menos tiempo para que el ^{210}Po se deposite en la plancheta, lo

que significa que una menor cantidad de ^{210}Po se adhiere a la plancheta y una mayor cantidad permanece en la disolución. Lo que confirma que se logra el desequilibrio deseado en la disolución.

Teniendo en cuenta la concentración de actividad certificada de W2 a la fecha de medición: $2806 \pm 51 \text{ mBq/g}$, al determinar el intervalo de confianza para los valores de concentración de actividad obtenidos, $2907 \pm 103 \text{ mBq/g}$, podemos concluir que el valor certificado y los valores obtenidos en el laboratorio como parte de la experiencia 3 son compatibles.

Luego de realizada la autodeposición, la muestra se vertió en la geometría de tipo cilíndrica para realizar la medición de las mismas mediante espectrometría gamma. Los botes se denotaron con los nombres: $3 - \gamma - 1.5$, $3 - \gamma - 2$ y $3 - \gamma - 2.5$ para los tiempos de autodeposición de 1.5 h , 2 h y 2.5 h , respectivamente, y se anotó la fecha y hora de final de la autodeposición. En la Tabla 7 se muestra la concentración de actividad de ^{210}Pb obtenidas para las muestras con desequilibrio $^{210}\text{Po}/^{210}\text{Pb}$ mediante espectrometría gamma. Se define como M_m la masa de la disolución en gramos, y h es la altura de la disolución en los botes, medida en milímetros.

Tabla 7: Concentración de actividad de ^{210}Pb detectadas en las muestras con diferente nivel de desequilibrio $^{210}\text{Po}/^{210}\text{Pb}$ mediante espectrometría gamma en la Experiencia 3. Se ha asignado un código de color para identificar las distintas muestras.

Código	M_m [g]	h [mm]	a [mBq/g]	σ_a [mBq/g]
3- γ -1.5	22.7753	23.4	2718	118
3- γ -2	22.9797	23.8	2949	115
3- γ -2.5	23.0957	23.8	2761	80

Al determinar el intervalo de confianza de la concentración de actividad del ^{210}Pb , se obtuvo un valor de $2809 \pm 71 \text{ mBq/g}$ (expresado a 1 sigma). Estos resultados, al igual que en la Experiencia 1, son consistentes con la concentración de referencia del patrón W2 en la fecha de la medición, que es de $2806 \pm 51 \text{ mBq/g}$. Por lo tanto, es válido utilizar $2806 \pm 51 \text{ mBq/g}$ como la concentración de ^{210}Pb para los tres tiempos de autodeposición. Además, se verifica que no se observa una deposición significativa

de ^{210}Pb , ya que la concentración de la disolución después de la autodeposición se mantiene similar a la inicial.

Preparación y medida de las alícuotas de $3 - \gamma - 1.5$, $3 - \gamma - 2$ y $3 - \gamma - 2.5$

Una vez logrado el desequilibrio de $^{210}\text{Po}/^{210}\text{Pb}$ en cada muestra mediante autodeposiciones incompletas de 1.5 horas, 2 horas y 2.5 horas, se tomaron seis alícuotas de cada una de las muestras $3 - \gamma - 1.5$, $3 - \gamma - 2$ y $3 - \gamma - 2.5$. Se aseguró una distribución equitativa de la masa en cada alícuota, garantizando una representación adecuada de las condiciones de desequilibrio. Esto se logró mediante un proceso de pesado, con cada alícuota aproximadamente de 4 mL.

Cada una de estas alícuotas de 4 mL se diluyó a 20 mL mediante la adición de 16 mL de $\text{HCl } 2\text{M}$. Posteriormente, se procedió a la autodeposición completa de los isótopos de Po presentes en cada una de estas alícuotas, simulando así muestras independientes de las cuales conocemos la actividad de ^{210}Pb . Esta autodeposición se llevó a cabo durante 5 horas y se siguió un orden de medida específico para cada una de las alícuotas.

La primera autodeposición se realizó para la primera alícuota, la cual se denotó como $3 - \alpha - 1.5 - 0$, $3 - \alpha - 2 - 0$ y $3 - \alpha - 2.5 - 0$ para las disoluciones $3 - \gamma - 1.5$, $3 - \gamma - 2$ y $3 - \gamma - 2.5$, respectivamente, ya que el cuarto dígito se refiere el tiempo transcurrido desde la primera deposición, que va a representar el momento del “muestreo” del “filtro hipotético” que representa cada alícuota. Así, por ejemplo, la alícuota $3 - \alpha - 1.5 - 9$ representará un mismo filtro que la $3 - \alpha - 1.5 - 0$, pero medido 9 días después de finalizar el muestreo.

En el caso de la autodeposición de los isótopos de Po contenidos en la segunda, tercera, cuarta, quinta y sexta alícuotas de $3 - \gamma - 1.5$, $3 - \gamma - 2$ y $3 - \gamma - 2.5$, estas se realizarán tras haber transcurrido 6 días, 9 días, 13 días, 16 días y 20 días, respectivamente, desde la autodeposición efectuada para las primeras alícuotas.

Las planchetas utilizadas para la autodeposición de los isótopos de Po contenidos en las seis alícuotas de $3 - \gamma - 1.5$ se denotaron con los nombres: $3 - \alpha - 1.5 - 0$, $3 - \alpha - 1.5 - 6$, $3 - \alpha - 1.5 - 9$, $3 - \alpha - 1.5 - 13$, $3 - \alpha - 1.5 - 16$ y $3 - \alpha - 1.5 - 20$.

Análogamente, se procedió con la nomenclatura de las planchetas para las alícuotas de las disoluciones $3 - \gamma - 2$ y $3 - \gamma - 2.5$ (Figura 15).

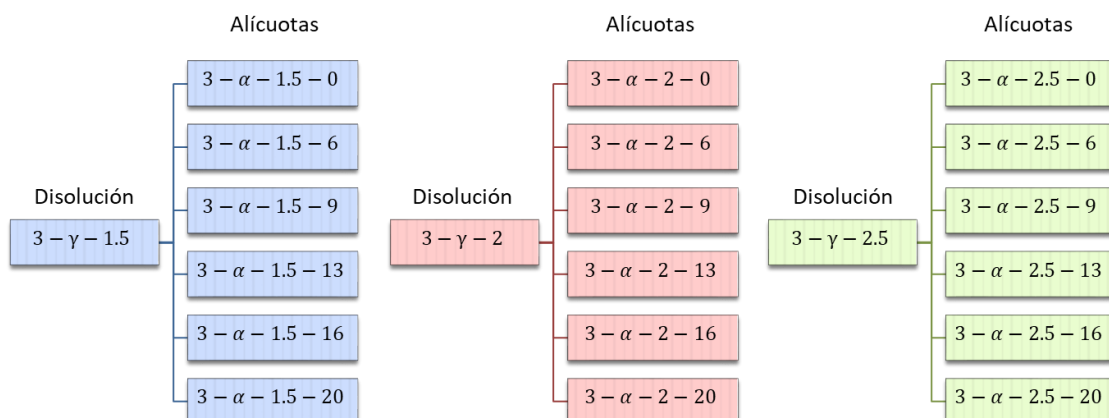


Figura 15: Identificación de las 18 alícuotas obtenidas de las disoluciones: $3 - \gamma - 1.5$, $3 - \gamma - 2$ y $3 - \gamma - 2.5$.

En la Tabla 8 se muestran la masa de muestra ($m_{\Delta t}$) y de trazador ($m_{tra\Delta t}$) presente en cada una de las alícuotas, así como la fecha en la que se realizó la autodeposición completa de ^{210}Po en cada una.

Tabla 8: Masa de la muestra y de trazador de cada alícuota con su correspondiente fecha de autodeposición de ^{210}Po

Código	$m_{\Delta t}$ (g)	$m_{tra\Delta t}$ (g)	Fecha Autodeposición
$3-\alpha-1.5-0$	3.7250	0.3819	20/06/2023
$3-\alpha-1.5-6$	3.8341	0.3931	26/06/2023
$3-\alpha-1.5-9$	3.8351	0.3932	29/06/2023
$3-\alpha-1.5-13$	3.8221	0.3919	3/07/2023
$3-\alpha-1.5-16$	3.7183	0.3812	6/07/2023
$3-\alpha-1.5-20$	3.7154	0.3809	10/07/2023
$3-\alpha-2-0$	3.8040	0.4293	20/06/2023
$3-\alpha-2-6$	3.8161	0.4307	26/06/2023
$3-\alpha-2-9$	3.8367	0.4330	29/06/2023
$3-\alpha-2-13$	3.7917	0.4279	3/07/2023
$3-\alpha-2-16$	3.8392	0.4333	6/07/2023
$3-\alpha-2-20$	3.7782	0.4264	10/07/2023
$3-\alpha-2.5-0$	3.8436	0.3251	20/06/2023
$3-\alpha-2.5-6$	3.8156	0.3228	26/06/2023
$3-\alpha-2.5-9$	3.8231	0.3234	29/06/2023
$3-\alpha-2.5-13$	3.8205	0.3232	3/07/2023
$3-\alpha-2.5-16$	3.8101	0.3223	6/07/2023
$3-\alpha-2.5-20$	3.8234	0.3234	10/07/2023

Las masas de la disolución Y1 de la Tabla 8 se han calculado considerando los rendimientos químicos (RQ) registrados en la Tabla 6, donde RQ nos permite conocer qué porcentaje de ^{209}Po se ha depositado en la plancheta tras cada autodeposición realizada para cada una de las duraciones de autodeposición escogidas (t_d). Por lo tanto, la masa de Y1 presente en la disolución resultante tras cada una de las autodeposiciones realizadas para las muestras $3 - \alpha - 1.5$, $3 - \alpha - 2$ y $3 - \alpha - 2.5$, (m_{tra}) vendrá dada por la siguiente expresión:

$$m_{tra} = m_{tra_i} \left(1 - \frac{RQ}{100} \right) \quad [30]$$

donde m_{tra_i} es la masa inicial de Y1, la cual también se encuentra especificada en la Tabla 6. Así pues, considerando cada valor de m_{tra} correspondiente a cada una de las tres tandas de alícuotas, la masa de Y1 presente en cada una de las seis alícuotas de cada tanda ($m_{tra_{\Delta t}}$), vendrá dada de la siguiente manera:

$$m_{tra_{\Delta t}} = m_{tra} \frac{m_{\Delta t}}{M_m} \quad [31]$$

donde $m_{\Delta t}$ es la masa de cada alícuota mostrada en la Tabla 8 y M_m es la masa empleada para medir por espectrometría gamma cada disolución preparada inicialmente (Tabla 7), siendo M_m la masa a partir de la cual se tomaron las seis alícuotas correspondientes a cada tanda de alícuotas.

Tras la completa autodeposición de los isótopos de Po en cada una de las planchetas mencionadas anteriormente, fecha que fue anotada para cada una de las alícuotas, se procedió a la medida de estas por espectrometría alfa. En la Tabla 9 se muestra la concentración de actividad de ^{210}Po a la fecha de deposición ($a_3(t_d)[\text{mBq/g}]$) y la concentración de actividad total de trazador añadida a fecha de medida ($a_{total}[\text{mBq}]$). Este constituye un paso intermedio necesario para la posterior determinación, a partir de las correcciones temporales pertinentes, de la concentración de ^{210}Po en el momento inicial, definido a partir de la fecha de deposición de las planchetas $3 - \alpha - 1.5 - 0$, $3 - \alpha - 2 - 0$ y $3 - \alpha - 2.5 - 0$.

Tabla 9: Concentración de actividad de ^{210}Po mediante espectrometría alfa a fecha de deposición para las 18 alícuotas.

Código	α_{Total} [mBq] Trazador	RQ [%]	σ_{RQ} [%]	$a_3(t_d)$ [mBq/g] A fecha deposi.	$\sigma_{a_3}(t_d)$ [mBq/g]
3- α -1.5-0	101	109	6	327	11
3- α -1.5-6	104	114	8	321	15
3- α -1.5-9	104	113	7	344	15
3- α -1.5-13	104	125	8	338	14
3- α -1.5-16	101	138	9	347	15
3- α -1.5-20	101	137	9	328	16
3- α -2-0	114	114	6	343	4
3- α -2-6	114	123	8	325	13
3- α -2-9	115	117	7	353	14
3- α -2-13	113	126	8	345	16
3- α -2-16	115	138	9	327	14
3- α -2-20	113	127	8	375	17
3- α -2.5-0	86	123	6	232	3
3- α -2.5-6	85	132	9	240	11
3- α -2.5-9	86	125	8	218	9
3- α -2.5-13	86	140	10	260	13
3- α -2.5-16	86	140	10	247	13
3- α -2.5-20	86	145	10	245	12

Las alícuotas de la muestra autodepositada durante 2.5 horas mostraron concentraciones más bajas de ^{210}Po en comparación con las muestras autodepositadas durante 1.5 y 2 horas, incluso después de la autodeposición completa. Esto se debe a que la autodeposición inicial de 2.5 horas resultó en una retención significativamente mayor de ^{210}Po en la plancheta de plata. En consecuencia, las alícuotas posteriores extraídas de esta disolución tenían menos ^{210}Po , lo que explicaría las concentraciones más bajas observadas.

Según lo que se muestra en la Tabla 9, los rendimientos químicos son generalmente elevados, aunque en ocasiones no compatibles con el 100%. Esto último podría relacionarse con la manipulación de las planchetas, ya que incluso una ligera curvatura en ellas podría generar condiciones geométricas distintas a la empleada para la calibración en eficiencia del detector, lo que a su vez podría afectar los resultados obtenidos. Es importante destacar que, a pesar de esta variabilidad en los rendimientos químicos, no se observó ninguna interferencia significativa en el logro del objetivo principal de la experiencia.

Con el propósito de cumplir con el objetivo del experimento, se procedió a la determinación de la concentración de actividad de ^{210}Po en el momento inicial, realizando las correcciones pertinentes. Esto nos permitió determinar la relación de actividad (AR) correspondiente a cada uno de los filtros hipotéticos.

Cálculo de la concentración de ^{210}Po en $t = 0$ para cada alícuota

Ya calculada la concentración de actividad de las 18 alícuotas a la fecha de deposición completa (Tabla 9), es decir, a los 6,9,13,16 y 20 días posteriores a la autodeposición completa de las alícuotas $3 - \alpha - 1.5 - 0$, $3 - \alpha - 2 - 0$ y $3 - \alpha - 2.5 - 0$, se procedió a partir de la Ecuación 21 a calcular la concentración de actividad de ^{210}Po a fecha de deposición de las alícuotas $3 - \alpha - 1.5 - 0$, $3 - \alpha - 2 - 0$ y $3 - \alpha - 2.5 - 0$, el cual se consideró el $t = 0$. Las concentraciones de ^{210}Po corregidas a esta fecha, que es el 20 de junio de 2023, se presentan en la Tabla 10.

Tabla 10: Concentración de actividad de ^{210}Po en $t = 0$ de las 18 alícuotas obtenida mediante la metodología de cálculo de ^{210}Po .

Código	Fecha de $t=0$	Fecha de Deposición	a_{eq1} [mBq/g]	$a_3(t_0)$ [mBq/g]	$\sigma_{a_3}(t_0)$ [mBq/g]	AR
3- α -1.5-0	20/06/2023	20/06/2023	523	327	11	0.62
3- α -1.5-6	20/06/2023	26/06/2023	538	315	15	0.58
3- α -1.5-9	20/06/2023	29/06/2023	538	335	16	0.62
3- α -1.5-13	20/06/2023	03/07/2023	536	324	15	0.60
3- α -1.5-16	20/06/2023	06/07/2023	522	332	16	0.64
3- α -1.5-20	20/06/2023	10/07/2023	521	307	16	0.59
3- α -2-0	20/06/2023	20/06/2023	534	343	4	0.64
3- α -2-6	20/06/2023	26/06/2023	535	319	14	0.60
3- α -2-9	20/06/2023	29/06/2023	538	344	15	0.64
3- α -2-13	20/06/2023	03/07/2023	532	333	17	0.63
3- α -2-16	20/06/2023	06/07/2023	539	309	15	0.57
3- α -2-20	20/06/2023	10/07/2023	530	359	18	0.68
3- α -2.5-0	20/06/2023	20/06/2023	539	232	3	0.43
3- α -2.5-6	20/06/2023	26/06/2023	535	231	12	0.43
3- α -2.5-9	20/06/2023	29/06/2023	536	203	10	0.38
3- α -2.5-13	20/06/2023	03/07/2023	536	241	13	0.45
3- α -2.5-16	20/06/2023	06/07/2023	535	223	13	0.42
3- α -2.5-20	20/06/2023	10/07/2023	536	215	12	0.40

Esta corrección a la fecha $t = 0$ es importante para establecer una línea de base común en el tiempo, lo que nos permite comparar y analizar adecuadamente la concentración de ^{210}Po en las alícuotas establecidas como referencia ($3 - \alpha - 1.5 - 0$, $3 - \alpha - 2 - 0$ y $3 - \alpha - 2.5 - 0$).

La concentración de actividad de ^{210}Pb en $t = 0$ se determinó mediante la concentración equivalente (Ecuación 32), dado que en el proceso de preparación de las muestras estas fueron diluidas y llevadas a 20 mL.

$$a_{eq_3} = \frac{a_3 m_{\Delta t}}{M_{total}} \quad [32]$$

Donde $M_{total}[g]$ es la masa total de las alícuotas, en este caso serían aproximadamente 20 g.

En la Tabla 10 es importante destacar que a medida que se aumenta el tiempo de autodeposición incompleta (1.5, 2 y 2.5 horas) en las disoluciones iniciales, la cantidad de actividad de ^{210}Po en las alícuotas disminuye, lo que a su vez reduce el valor de AR. Para los menores tiempos de autodeposición (1.5 h y 2 h), los valores de AR son similares, ya que, para estos períodos de tiempo, la diferencia en la cantidad de ^{210}Po depositado es prácticamente insignificante. Sin embargo, para un tiempo de autodeposición de 2.5 h, el mayor tiempo para la deposición analizado, comienza a observarse una diferencia significativa en los valores de AR. Esto respalda la coherencia de los resultados obtenidos.

Al determinar el intervalo de confianza de la concentraciones de actividad de las alícuotas $3 - \alpha - 1.5 - 6$, $3 - \alpha - 1.5 - 9$, $3 - \alpha - 1.5 - 13$, $3 - \alpha - 1.5 - 16$ y $3 - \alpha - 1.5 - 20$ se obtuvo $323 \pm 6 \text{ mBq/g}$ (a 1 sigma), por lo que se puede decir que los resultados obtenidos para la concentración de actividad de ^{210}Po en $t = 0$ mediante la metodología de cálculo propuesta en nuestro estudio son compatibles estadísticamente con la concentración de actividad ^{210}Po de la alícuota $3 - \alpha - 1.5 - 0$ obtenida en el momento del muestro ($t = 0$) mediante espectrometría alfa: $327 \pm 11 \text{ mBq/g}$.

De igual forma se calcularon los intervalos de confianza para las mismas alícuotas con tiempo de autodeposición incompleta de 2h y 2.5 horas y se obtuvo $332 \pm 8 \text{ mBq/g}$ y $217 \pm 9 \text{ mBq/g}$, respectivamente. Todas las incertidumbres están expresadas a 1 sigma. Dado que los intervalos de concentración de actividad de ^{210}Po de las alícuotas de referencia ($a_{3-\alpha-2-0}(t_d)$ y $a_{3-\alpha-2.5-0}(t_d)$) están comprendidos, respectivamente, en el intervalo de confianza de las concentraciones obtenidas mediante nuestra metodología de cálculo se puede considerar que no hay error sistemático.

Además, se puede verificar que el cociente de actividad en $t = 0$ se mantiene prácticamente constante en todas las alícuotas, lo cual coincide con nuestras expectativas. El grado de desequilibrio en cada muestra no se ve afectado por el tiempo que transcurre entre el inicio del muestreo y la deposición de cada alícuota.

Nuestros resultados respaldan la autoconsistencia de nuestras ecuaciones y demuestran que los resultados obtenidos por espectrometría alfa son compatibles con los obtenidos a través de la metodología de cálculo propuesta en nuestro estudio. Por lo tanto, podemos concluir que hemos cumplido con el objetivo establecido.

3.4. Aplicación de la medida de concentraciones de ^{210}Po en aerosoles atmosféricos en Huelva

Con el fin de fortalecer la validación de la metodología que hemos propuesto en nuestro estudio para el cálculo de las concentraciones de actividad de ^{210}Po y ^{210}Pb en aerosoles atmosféricos, se ha aplicado esta metodología a 30 muestras reales de filtros recopilados en un estudio previo llevado a cabo en FRYMA durante el año 2022. El proceso de recogida y medida de concentración de ^{210}Po a fecha de deposición fue realizado por otros miembros del grupo FRYMA. Estos muestreos se extendieron a lo largo de 5 meses, utilizando captadores de alto volumen de PM10 situados en la terraza del Edificio Pérez Quintero (Campus de El Carmen) de la Universidad de Huelva.

Para asegurar la precisa determinación de los parámetros relacionados con la determinación del ^{210}Pb y ^{210}Po en el aire para cada muestreo realizado, desarrollamos una hoja de cálculo en Excel que sirvió como herramienta fundamental en este proceso. Esta extensión de la metodología a muestras reales y su

concordancia con los resultados del estudio previo refuerzan la confiabilidad y aplicabilidad de la metodología propuesta en diversas condiciones y entornos atmosféricos.

3.4.1. Hoja de cálculo

Para desarrollar esta hoja de cálculo en Excel, nombrada "Filtros", implementamos un sistema de identificación para cada filtro utilizando el formato "CÓDIGO-NÚMERO". En la identificación, la primera parte representa el tipo de filtro utilizado, siendo "VB" para filtros rectangulares, "CGF" para filtros circulares y "R" para filtros ranurados. En nuestro estudio, empleamos filtros rectangulares de fibra de vidrio con dimensiones de 25.4 cm x 20.3 cm, por lo que asignamos el código "VB". La segunda parte de la identificación es un número que distingue de manera única cada filtro. Además de esto, incorporamos información esencial, como el lugar de muestreo identificado por las siglas "PQ" correspondientes a Pérez Quintero, y los captadores utilizados que fueron diferenciados como "PM10-1" y "PM10-2".

Se registraron los datos del muestreo, incluyendo las fechas de inicio y finalización del mismo, así como una columna dedicada al tiempo de muestreo, expresado en segundos. La Figura 16 presenta la sección de la hoja de cálculo "Filtros" donde se almacenan estos registros.

Código	Lugar Muestreo	Datos de Muestreo		
		Fecha de muestreo		t_s [s]
		Inicio	Final	
VB-180	PM10-1 PQ	24-3-22 19:12	25-3-22 13:54	67320
VB-170	PM10-1 PQ	25-3-22 14:02	28-3-22 12:27	253500
VB-170-2	PM10-1 PQ	25-3-22 14:02	28-3-22 12:27	253500
VB-171	PM10-1 PQ	28-3-22 12:36	1-4-22 15:42	356760
VB-171-2	PM10-1 PQ	28-3-22 12:36	1-4-22 15:42	356760
VB-182	PM10-2 PQ	1-4-22 15:46	4-4-22 11:30	243840
VB-183	PM10-1 PQ	1-4-22 15:54	4-4-22 11:35	243660
VB-185	PM10-1 PQ	4-4-22 11:43	8-4-22 14:38	356100
VB-186	PM10-1 PQ	8-4-22 14:36	11-4-22 11:45	248940
VB-187	PM10-2 PQ	8-4-22 14:42	11-4-22 11:48	248760
VB-188	PM10-1 PQ	18-4-22 11:31	22-4-22 13:06	351300

Figura 16: Sección de la hoja de cálculo "Filtros" para el registro de los datos del muestreo.

La determinación de la masa de materia particulada presente en cada filtro se realizó siguiendo la metodología propuesta por Barba-Lobo et al. (2022), y resumida en el Capítulo 2 de Materiales y Métodos. Se empleó el filtro de control como parte de este procedimiento. Se llevaron a cabo los pasos descritos en la metodología (Epígrafe 2.1.1), registrando las masas del filtro problema y del filtro de control antes del muestreo, designadas como M_B y M_{ci} , respectivamente, así como las masas después del muestreo, M y M_{cf} , respectivamente. A través de la Ecuación 1 se determinó la masa total de material particulado (PM). Dado que la medición de ^{210}Po se llevaría a cabo mediante espectrometría alfa y la de ^{210}Pb mediante espectrometría gamma, y considerando que el método alfa es destructivo, se dividió el filtro por la mitad. La mitad denominada como "a" se utilizó para el estudio mediante espectrometría alfa, y la mitad "g" para el estudio mediante espectrometría gamma. Las masas de ambas partes (M_a y M_g respectivamente) se registraron y, a través de una proporción utilizando la masa total de material particulado, se determinaron las masas de material particulado de cada mitad, designadas como m_a y m_g respectivamente.

Antes de iniciar el proceso de muestreo, se registró el valor del volumen inicial del captador (V_0). Al finalizar el tiempo de muestreo, se registró el valor del volumen final (V_f). Esto permitió calcular el volumen total muestreado por cada filtro ($V_t = V_f - V_0$). Los valores de volumen fueron registrados en unidades de metros cúbicos.

La concentración de material particulado ($PMC [g/m^3]$, por sus siglas en inglés) se determinó calculando el cociente entre la cantidad total de material particulado y el volumen de muestreo. Siguiendo un proceso similar al realizado para la masa, se utilizó una proporción para determinar el volumen muestreado de cada mitad del filtro, designados como V_a y V_g . Se empleó PMC y la masa de materia particulada de cada mitad del filtro para poder obtener el volumen muestreado para cada mitad del filtro. En la Figura 17 se muestra la sección de la hoja de cálculo "Filtros" dedicada al registro de la masa de los filtros y el volumen de aire muestreado.

Código	MASAS DE FILTRO [g]										VOLUMENES AIRE [m³]				
	Masa del filtro muestreado [g]			Filtro de control [g]		Masa	Mitad 1 del Filtro(Alfa)		Mitad 2 del Filtro(Gamma)		Volumen Muestreado [m³]		PMC	V_1 [m³]	V_2 [m³]
	M_B	M	M_c	M_cf	Total PM	M1 [g]	m_1 [g]	M2 [g]	m_2 [g]	V_0 [m³]	V_f [m³]	V_t [m³]	[g/m³]		
VB-170	2,844	3,3646	2,9042	2,8936	0,5312	1,6941	0,2675	1,6705	0,2637	1,78E+05	1,83E+05	4713	1,13E-04	2,37E+03	2,34E+03
VB-170-2	2,844	3,3646	2,9042	2,8936	0,5312	1,6718	0,2639	1,6928	0,2673	1,78E+05	1,83E+05	4713	1,13E-04	2,34E+03	2,37E+03
VB-171	2,8762	3,1259	2,9042	2,8936	0,2603	1,5852	0,1320	1,5407	0,1283	8,64E+04	9,31E+04	6731	3,87E-05	3,41E+03	3,32E+03
VB-171-2	2,8762	3,1259	2,9042	2,8936	0,2603	1,5465	0,1288	1,5794	0,1315	8,64E+04	9,31E+04	6731	3,87E-05	3,33E+03	3,40E+03
VB-180	2,8871	2,9942	2,9051	2,8959	0,1163	1,4862	0,0577	1,508	0,0586	8,52E+04	8,64E+04	1263	9,21E-05	6,27E+02	6,36E+02
VB-182	2,8933	2,9476	2,8974	2,896	0,0557	1,4407	0,0272	1,5069	0,0285	9,31E+04	9,77E+04	4599	1,21E-05	2,25E+03	2,35E+03
VB-183	2,8971	2,9502	2,897	2,8959	0,0542	1,4531	0,0267	1,4971	0,0275	1,89E+05	1,94E+05	4597	1,18E-05	2,26E+03	2,33E+03
VB-185	2,9	2,9613	2,896	2,8956	0,0617	1,4703	0,0306	1,491	0,0311	1,94E+05	2,01E+05	6715	9,19E-06	3,33E+03	3,38E+03
VB-186	2,8764	2,9585	2,897	2,8944	0,0847	1,4606	0,0418	1,4979	0,0429	1,04E+05	1,09E+05	4697	1,80E-05	2,32E+03	2,38E+03
VB-187	2,9128	2,9906	2,8968	2,8944	0,0802	1,481	0,0397	1,5096	0,0405	2,01E+05	2,05E+05	4694	1,71E-05	2,32E+03	2,37E+03
VB-188	2,8772	2,97205	2,8951	2,89385	0,0961	1,4793	0,0478	1,49275	0,0483	1,09E+05	1,16E+05	6629	1,45E-05	3,30E+03	3,33E+03
VB-189	2,8625	2,96015	2,8951	2,89385	0,0989	1,4681	0,0490	1,49205	0,0499	2,05E+05	2,12E+05	6629	1,49E-05	3,29E+03	3,34E+03
VB-190	2,87165	2,94045	2,8948	2,89385	0,06975	1,4642	0,0347	1,47625	0,0350	1,16E+05	1,21E+05	4852	1,44E-05	2,42E+03	2,44E+03
VB-193	2,8637	2,9095	2,8944	2,8936	0,0466	1,4411	0,0231	1,4684	0,0235	2,17E+05	2,20E+05	3404	1,37E-05	1,69E+03	1,72E+03
VB-194	2,8966	2,9905	2,8944	2,8936	0,0947	1,5054	0,0477	1,4851	0,0470	1,24E+05	1,30E+05	6131	1,54E-05	3,09E+03	3,04E+03
VB-195	2,9052	2,9988	2,8944	2,8936	0,0944	1,5102	0,0475	1,4886	0,0469	2,20E+05	2,26E+05	6130	1,54E-05	3,09E+03	3,04E+03
VB-203	2,8626	3,0675	2,8926	2,891	0,2065	1,5126	0,1018	1,5549	0,1047	2,43E+05	2,54E+05	11410	1,81E-05	5,63E+03	5,78E+03
VB-204	2,8581	2,9641	2,894	2,891	0,109	1,5042	0,0553	1,4599	0,0537	2,54E+05	2,64E+05	9421	1,16E-05	4,78E+03	4,64E+03
VB-205	2,8557	2,9637	2,894	2,891	0,111	1,4759	0,0553	1,4878	0,0557	1,55E+05	1,65E+05	9419	1,18E-05	4,69E+03	4,73E+03
VB-206	2,8305	3,1322	2,8913	2,8904	0,3026	1,5777	0,1524	1,5545	0,1502	1,70E+05	1,81E+05	11408	2,65E-05	5,75E+03	5,66E+03
VB-207	2,8253	3,1338	2,8913	2,8904	0,3094	1,5858	0,1566	1,548	0,1528	2,68E+05	2,80E+05	11408	2,71E-05	5,77E+03	5,64E+03
VB-210	2,8822	3,0086	2,8906	2,8905	0,1265	1,495	0,0629	1,5136	0,0636	1,92E+05	2,02E+05	9748	1,30E-05	4,84E+03	4,90E+03
VB-210-2	2,8822	3,0086	2,8906	2,8905	0,1265	1,4944	0,0628	1,5142	0,0637	1,92E+05	2,02E+05	9748	1,30E-05	4,84E+03	4,91E+03
VB-211	2,9026	3,002	2,8906	2,8905	0,0995	1,4983	0,0497	1,5037	0,0498	2,91E+05	3,01E+05	9750	1,02E-05	4,87E+03	4,88E+03
VB-212	2,901	3,0503	2,8899	2,8911	0,1481	1,5005	0,0729	1,5498	0,0752	2,02E+05	2,08E+05	6578	2,25E-05	3,24E+03	3,34E+03
VB-213	2,8045	2,9551	2,8899	2,8911	0,1494	1,4607	0,0738	1,4944	0,0756	3,01E+05	3,07E+05	6576	2,27E-05	3,25E+03	3,33E+03
VB-214	2,8946	3,0594	2,8905	2,8898	0,1655	1,5821	0,0856	1,4773	0,0799	2,08E+05	2,15E+05	6307	2,62E-05	3,26E+03	3,05E+03
VB-216	2,8762	3,2131	2,8911	2,8897	0,3383	1,6211	0,1707	1,592	0,1676	2,15E+05	2,26E+05	11364	2,98E-05	5,73E+03	5,63E+03
VB-217	2,8738	3,2134	2,8911	2,8897	0,341	1,5909	0,1688	1,6225	0,1722	3,14E+05	3,25E+05	11360	3,00E-05	5,62E+03	5,74E+03
VB-218	2,8738	3,038	2,8893	2,8886	0,1649	1,5066	0,0818	1,5314	0,0831	2,26E+05	2,34E+05	8533	1,93E-05	4,23E+03	4,30E+03

Figura 17: Sección de la hoja de cálculo “Filtros” para el registro de las masas de los filtros y el volumen de aire muestreado.

Inicialmente, se procedió al cálculo de la concentración de actividad de ^{210}Pb en los filtros. Para ello, se llevaron a cabo mediciones de cada filtro utilizando espectrometría gamma. En el archivo Excel se registraron tanto la fecha de inicio de la medición en el detector como la duración de esta medición. Estos valores permitieron determinar el intervalo de tiempo transcurrido entre el inicio del recuento y la finalización del muestreo (t_{fr}), utilizando la fecha previamente registrada. Este intervalo de tiempo se expresó en años porque la semivida del ^{210}Pb es de 22.3 años, por lo que es más eficiente expresar dicho intervalo de tiempo en años.

Después de finalizar el recuento, se registraron varios parámetros relevantes para poder determinar las concentraciones de ^{210}Pb en el aire. Estos incluyen el número de cuentas detectadas de ^{210}Pb (N_1), la incertidumbre asociada a estas cuentas ($\sigma(N_1)$), así como las cuentas del continuo de Compton relacionadas con ^{210}Pb (B_1). Cabe mencionar que antes de llevar a cabo el recuento, se procedió a calibrar el detector específicamente para la energía de 46 keV correspondiente a ^{210}Pb (Barba-Lobo & Bolívar, 2023).

Como resultado de esta calibración, se obtuvo una eficiencia de detección $\varepsilon_g = 1,56 \cdot 10^{-1}$, junto con una incertidumbre de esta eficiencia $\sigma_{\varepsilon_g} = 7 \cdot 10^{-3}$. Estos parámetros,

junto con otros valores constantes, fueron meticulosamente registrados en una hoja de cálculo adicional denominada "Datos Auxiliares" (Figura 18), la cual se integró en el mismo archivo Excel que alberga la hoja de cálculo principal. Este enfoque de registro garantiza un acceso centralizado y organizado a la información necesaria para llevar a cabo los cálculos precisos y exhaustivos requeridos en el estudio.

210Pb GAMMA										LEYENDA					
ϵ_g (Eficiencia)	α_{ϵ_g} (Error Eficiencia)	P_γ (Prob. Emisión)	α_{P_γ} (Error Prob. Emisión)	F_g [cps] (Fondo neto)	α_{F_g} [cps] (Error)	λ_1 (a^{-1})	Lugar de muestreo	Pérez-Quintero	PQ						
0,155917864	0,0068244	0,0425	0,0004	1,25E-03	1,17E-04	3,11E-02									
Eficiencias de los detectores		Constantes del Polonio 210				Constantes del Plomo 210				Constantes del Bismuto 210					
Nº detector	Eficiencias	Fecha	T % (días)	T % (s)	138,378 λ d-1	5,009E-03	T % (días)	8139,5 λ d-1	8,5E-05	T % (días)	5,012 λ d-1	1,4E-01	T % (s)	433037 λ s-1	1,6E-06
3	23,21%	10/01/2022			11955859,2	5,798E-08		703252800	9,9E-10						
4	23,82%	10/01/2022													
6	23,23%	10/01/2022													
7	23,50%	10/01/2022													
8	24,33%	10/01/2022													
12	24,12%	27/05/2022													
13	23,17%	27/05/2022													
14	23,94%	27/05/2022													
15	23,97%	27/05/2022													
17	23,95%	27/05/2022													
18	23,40%	27/05/2022													
1A	22,02%	27/05/2022													
1B	22,14%	27/05/2022													
2A	21,43%	27/05/2022													
2B	22,74%	27/05/2022													
3A	22,39%	27/05/2022													
3B	22,66%	27/05/2022													
4A	21,86%	27/05/2022													
4B	21,85%	27/05/2022			12	2,60301E-05				12	7,9717E-05				
5A	22,96%	27/05/2022			13	1,62684E-05				13	9,9237E-05				
5B	23,76%	27/05/2022			1A	1,95931E-05				1A	5,3881E-05				
6A	25,74%	27/05/2022			1B	1,46937E-05				1B	4,4081E-05				
6B	23,99%	27/05/2022			2A	1,65653E-05				2A	4,307E-05				

Figura 18: Sección de la hoja de cálculo "Datos Auxiliares" para el registro de constantes.

La concentración de actividad de ^{210}Pb se determinó aplicando la Ecuación 33, que tiene en cuenta todos estos parámetros y medidas registradas.

$$a_1 = \frac{(N_1 - F_g t_r) e^{\lambda_1 t_{fr}}}{\epsilon_g P_\gamma m_g t_r} 1000 \text{ [Bq/kg]} \quad [33]$$

Donde:

F_g : es el fondo neto del detector gamma, $F_g = 1.25 \cdot 10^{-3} \text{ cps}$

λ_1 : constante de desintegración del ^{210}Pb , $\lambda_1 = 3.11 \cdot 10^{-2} \text{ a}^{-1}$

P_γ : probabilidad de emisión ^{210}Pb , $P_\gamma = 0.0425$

Para determinar la incertidumbre de la concentración de actividad del ^{210}Pb ($\sigma(a_1)$) se empleó la Ecuación 34.

$$\sigma(a_1) = a_1 \sqrt{\frac{\sigma^2(N_1) + \sigma_{F_g}^2 t_r^2}{(N_1 + F_g t_r)^2} + \left(\frac{\sigma_{\epsilon_g}}{\epsilon_g}\right)^2 + \left(\frac{\sigma_{P_\gamma}}{P_\gamma}\right)^2} \quad [34]$$

Donde:

σ_{F_g} : incertidumbre del fondo neto del detector, $\sigma_{F_g} = 1.14 \cdot 10^{-4} \text{ cps}$

σ_{P_γ} : incertidumbre de la probabilidad de emisión ^{210}Pb , $\sigma_{P_\gamma} = 0.0004$

Para establecer la mínima actividad detectable (MAD), que es la cantidad mínima de radiación o actividad que el sistema de detección puede identificar y medir con confiabilidad, se utilizó la Ecuación 35. Asimismo, se calculó la variable intensiva "mad" en unidades de bequerelios por kilogramo [Bq/kg]. La MAD es crucial para evaluar la sensibilidad del sistema de detección y para establecer límites de detección en la radiometría y la espectrometría de radiación.

$$MAD = \frac{1.65^2 + 2 \cdot 1.65 \sqrt{2B_1 + F_g t_r + \sigma_{F_g}^2 t_r^2}}{\varepsilon t_r P_\gamma} \text{ [Bq]} \quad [35]$$

En la Ecuación 35 el límite de detección se ha obtenido para un nivel de significación del 5%.

Adicionalmente, se incorporaron tres columnas destinadas a estos parámetros, pero expresados en términos de volumen: concentración de actividad de ^{210}Pb en el filtro en unidades de volumen ($a_1[\text{Bq}/\text{m}^3]$), incertidumbre de la concentración de actividad de ^{210}Pb en el filtro en unidades de volumen ($\sigma(a_1) [\text{Bq}/\text{m}^3]$) y la mínima actividad detectable en unidad de volumen ($mad[\text{Bq}/\text{m}^3]$). En la Figura 19 se muestra la sección de la hoja de cálculo "Filtros" destinada a la determinación de todos los parámetros relacionados con el ^{210}Pb .

210Pb GAMMA													
Código	Fecha_r	t_r [s]	t_fr [a]	N_1	σ(N)_1	B_1	a_1 [Bq/kg]	σ(a)_1 [Bq/kg]	MAD [Bq]	mad [Bq/kg]	a_1 [Bq/m^3]	σ(a)_1 [Bq/m^3]	mad [Bq/m^3]
VB-180	12/05/2022	266393	0,1324	640	64,25	4390	2,97E+03	2,55E+02	0,1892	3,2E+03	2,73E-04	2,35E-05	2,97E-04
VB-170	18/05/2022	147189	0,1407	1080	52,83	2460	3,50E+03	2,19E+02	0,2514	9,5E+02	3,94E-04	2,47E-05	1,07E-04
VB-170-2	18/05/2022	147189	0,1407	1080	52,83	2460	3,45E+03	2,16E+02	0,2514	9,4E+02	3,89E-04	2,44E-05	1,06E-04
VB-171	05/05/2022	73016	0,0934	882	41,63	1130	1,28E+04	7,98E+02	0,3414	2,7E+03	4,94E-04	3,09E-05	1,03E-04
VB-171-2	05/05/2022	73016	0,0934	882	41,63	1130	1,25E+04	7,79E+02	0,3414	2,6E+03	4,82E-04	3,01E-05	1,00E-04
VB-182	25/05/2022	235230	0,1384	1240	61,83	3990	2,14E+04	1,34E+03	0,2029	7,1E+03	2,59E-04	1,63E-05	8,63E-05
VB-183	27/05/2022	225819	0,1439	1200	63,12	3740	2,24E+04	1,44E+03	0,2046	7,4E+03	2,64E-04	1,70E-05	8,77E-05
VB-185	09/05/2022	127044	0,0846	573	46,41	2300	1,59E+04	1,27E+03	0,2798	9,0E+03	1,46E-04	1,17E-05	8,28E-05
VB-186	09/05/2022	127044	0,0767	573	46,41	2300	1,15E+04	9,21E+02	0,2798	6,5E+03	2,07E-04	1,66E-05	1,18E-04
VB-187	10/05/2022	166979	0,0807	717	52,47	2900	1,14E+04	8,54E+02	0,2408	5,9E+03	1,94E-04	1,46E-05	1,02E-04
VB-188	13/06/2022	218201	0,1410	922	58,02	3650	9,33E+03	6,47E+02	0,2088	4,3E+03	1,35E-04	9,38E-06	6,27E-05
VB-189	20/06/2022	174686	0,1601	747	54,51	3060	9,19E+03	6,90E+02	0,2366	4,7E+03	1,37E-04	1,03E-05	7,08E-05
VB-190	24/06/2022	255532	0,1629	1040	64,07	4280	1,22E+04	8,36E+02	0,1942	5,5E+03	1,75E-04	1,20E-05	7,97E-05
VB-193	24/06/2022	255570	0,1515	1040	64,07	4280	1,81E+04	1,24E+03	0,1942	8,3E+03	2,48E-04	1,70E-05	1,13E-04
VB-194	15/06/2022	171266	0,1166	2060	64,93	3130	3,47E+04	1,87E+03	0,2435	5,2E+03	5,36E-04	2,88E-05	8,00E-05
VB-195	15/06/2022	171266	0,1166	2060	64,93	3130	3,48E+04	1,87E+03	0,2435	5,2E+03	5,36E-04	2,89E-05	8,00E-05
VB-203	19/08/2022	253968	0,2247	4220	86,73	4660	2,23E+04	1,10E+03	0,2027	1,9E+03	4,04E-04	1,98E-05	3,50E-05
VB-204	22/08/2022	172044	0,2082	938	54,14	2980	1,19E+04	7,97E+02	0,2372	4,4E+03	1,37E-04	9,23E-06	5,11E-05
VB-205	15/08/2022	172088	0,1875	1130	56,58	2860	1,45E+04	9,14E+02	0,2328	4,2E+03	1,71E-04	1,08E-05	4,92E-05
VB-206	26/08/2022	244734	0,1918	4400	86,43	4470	1,69E+04	8,24E+02	0,2058	1,4E+03	4,48E-04	2,19E-05	3,63E-05
VB-207	29/08/2022	172099	0,1985	2960	72,11	3100	1,58E+04	8,01E+02	0,2413	1,6E+03	4,30E-04	2,17E-05	4,28E-05
VB-210	08/07/2022	101254	0,0205	725	43,38	1860	1,40E+04	9,70E+02	0,3146	4,9E+03	1,82E-04	1,26E-05	6,41E-05
VB-210-2	11/07/2022	103802	0,0287	775	46,02	2050	1,47E+04	1,02E+03	0,3214	5,0E+03	1,91E-04	1,32E-05	6,55E-05
VB-211	31/08/2022	190358	0,1684	1340	59,04	3310	1,76E+04	1,06E+03	0,2265	4,5E+03	1,80E-04	1,08E-05	4,64E-05
VB-212	19/09/2022	174711	0,2094	1720	61,67	3120	1,73E+04	9,70E+02	0,2387	3,2E+03	3,90E-04	2,18E-05	7,14E-05
VB-213	21/09/2022	185554	0,2149	1650	61,19	3170	1,54E+04	8,68E+02	0,2274	3,0E+03	3,49E-04	1,97E-05	6,84E-05
VB-214	23/09/2022	244374	0,2098	3950	83,16	4230	2,83E+04	1,40E+03	0,2011	2,5E+03	7,44E-04	3,67E-05	6,60E-05
VB-216	07/10/2022	238513	0,2290	6067	82,92	963,6	2,19E+04	1,03E+03	0,1161	6,9E+02	6,53E-04	3,06E-05	2,06E-05
VB-217	10/10/2022	259175	0,2372	7057	110,4	8234	2,29E+04	1,09E+03	0,2573	1,5E+03	6,88E-04	3,26E-05	4,49E-05
VB-218	13/10/2022	104534	0,2274	2595	54,53	446,3	4,31E+04	2,12E+03	0,1671	2,0E+03	8,33E-04	4,10E-05	3,88E-05

Figura 19: Sección de la hoja de cálculo "Filtros" correspondiente a la medición de ²¹⁰Pb mediante espectrometría gamma.

Posteriormente, se procedió a la determinación de la concentración de actividad del ²¹⁰Po, llevando a cabo el análisis de los filtros en detectores alfa. Inicialmente, como parte del método radioquímico, se realizó la autodeposición del ²¹⁰Po y se registró la fecha correspondiente en la hoja de cálculo Excel. Seguidamente, se incorporó la fecha de inicio del recuento en el detector alfa y una serie de parámetros vinculados al trazador utilizado: el código del trazador, su identificación, su período de semi desintegración en años ($T_{1/2}[a]$), la concentración de actividad certificada del trazador ($a_{tr}[mBq/g]$), la incertidumbre asociada a dicha concentración certificada ($\sigma(a_{tr}) [mBq/g]$), la fecha de certificación de esa concentración de actividad y la cantidad de trazador añadida a la muestra ($m_{tr}[g]$). La concentración de actividad certificada fue corregida y se determinó mediante la Ecuación 36 la actividad total del trazador a fecha de autodeposición ($A_t[mBq]$).

$$A_t = m_{tr} a_{tr} e^{-\frac{\ln 2}{T_{1/2}} \frac{(Fecha_d - Fecha_c)}{365}} \quad [mBq] \quad [36]$$

Donde:

Fecha_d: es la fecha en la que se realiza la deposición

Fecha_c: es la fecha de actividad certificada del trazador

Para determinar la incertidumbre de la concentración de actividad de ²¹⁰Pb a fecha de deposición (σ_{A_t} [mBq]) se empleó la Ecuación 37.

$$\sigma_{A_t} = A_t \sqrt{\left(\frac{\sigma(a_{tr})}{a_{tr}}\right)^2 + \left(\frac{\sigma(m_{tr})}{m_{tr}}\right)^2} \quad [mBq] \quad [37]$$

Donde $\sigma(m_{tr})$ es la incertidumbre correspondiente a la masa del trazador, 0.0001 g.

De manera análoga al proceso realizado para el análisis gamma, en la sección de espectrometría alfa se recopilaron diversos parámetros relevantes para la medición en el detector alfa. Se registró el tiempo de recuento (t_{ra} [s]), se indicó el detector alfa empleado para la medición junto con su eficiencia (ε_a) correspondiente. Además, se documentaron las cuentas medidas del trazador en el detector (N_{tr}). Estos datos se emplearon para llevar a cabo el cálculo del rendimiento químico y la incertidumbre asociada a este rendimiento mediante el uso de la Ecuación 38 y la Ecuación 39, respectivamente.

$$RQ = \frac{N_{tr}}{t_{ra} \frac{\varepsilon_a}{100} \frac{A_t}{1000}} 100 \quad [\%] \quad [38]$$

$$\sigma_{RQ} = RQ \sqrt{\frac{1}{N_{tr}} + \left(\frac{\sigma_{A_t}}{A_t}\right)^2 + \sigma_r^2(\varepsilon_a)} \quad [\%] \quad [39]$$

Donde $\sigma_r(\varepsilon_a)$ es la incertidumbre relativa de la eficiencia del detector, la cual se consideró en nuestro estudio del 5%.

Para alcanzar el propósito de establecer la concentración de actividad de ^{210}Po en el instante de la deposición ($a_3(t_d)[\text{Bq/kg}]$), se procedió a documentar las cuentas obtenidas correspondientes a este isótopo (N_3). Estas cuentas se utilizaron como base para realizar los cálculos de a_3 y su incertidumbre ($\sigma_{a_3}(t_d)[\text{Bq/kg}]$) mediante la aplicación de la Ecuación 40 y la Ecuación 41, respectivamente.

$$a_3(t_d) = \left[\frac{(N_3 - t_{ra} F_{210Po}) A_t e^{\lambda_3(Fecha_{ra}-Fecha_d)}}{(N_{tr} - t_{ra} F_{209Po})} - A_{bk} \right] \frac{1}{m_a} \quad [40]$$

$$\sigma_{a_3}(t_d) = \sqrt{\left[\frac{N_3 + t_{ra} F_{210Po}}{(N_3 - t_{ra} F_{210Po})^2} + \frac{N_{tr} + t_{ra} F_{209Po}}{(N_{tr} - t_{ra} F_{209Po})^2} + \left(\frac{\sigma(A_t)}{A_t}\right)^2 + \left(\frac{0,0001}{m_a}\right)^2 + \left(\frac{0,0001}{m_{tr}}\right)^2 \right]} \cdot \sqrt{\left[\frac{(N_3 - t_{ra} F_{210Po}) A_t e^{-\lambda_3(Fecha_{ra}-Fecha_d)}}{(N_{tr} - t_{ra} F_{210Po}) m_a} \right]^2 + \left(\frac{\sigma(A_{bk})}{m_a}\right)^2} \quad [41]$$

Donde:

F_{210Po} : fondo del detector alfa empleado para la medición de ^{210}Po del filtro. Estos valores específicos de fondo para cada detector están consignados en la sección de "Datos Auxiliares", tal como se mencionó previamente.

F_{209Po} : fondo del detector alfa empleado para la medición de ^{209}Po del filtro

λ_3 : constante de semidesintegración del ^{210}Po , $\lambda_3 = 5.009 \cdot 10^3 d^{-1}$, valor recogido en "Datos Auxiliares"

$Fecha_{ra}$: es la fecha en la que se comenzó el recuento en el detector alfa

$Fecha_d$: es la fecha en la que se realizó la autodeposición del ^{210}Po

A_{bk} : corresponde a la contribución de actividad del filtro blanco

Un filtro blanco, en el contexto de análisis de muestras en radiometría y otras áreas científicas, es una muestra de referencia que se somete al mismo proceso de preparación y análisis que las muestras reales, pero que se espera que no contenga el radionucleido que se está analizando. En otras palabras, un filtro blanco es un control negativo que se utiliza para evaluar y corregir cualquier tipo de contaminación o interferencia que pueda surgir durante el proceso de análisis.

En el caso que nos compete, un filtro blanco se trata como si fuera una muestra real, siguiendo el mismo proceso de preparación y análisis. Cualquier actividad registrada en el filtro blanco se considera resultado de fondo, interferencias o contaminaciones del proceso. Esta información es importante para eliminar estas contribuciones no deseadas de las mediciones reales y obtener mediciones más precisas y confiables de las muestras de interés. Entonces, para determinar esta contribución se emplearon en nuestro estudio 6 filtros blanco (un filtro blanco por cada 5 filtros muestreados aproximadamente, incluyéndose en cada tanda un Material de Referencia Certificado para el control de calidad), los cuales se encuentran registrados en la hoja de cálculo de Datos Auxiliares (Figura 20), para cada filtro blanco se determinó la actividad (A_{bk_i} [mBq]), siendo i un número entero comprendido en el intervalo [1,6] que corresponde a cada filtro blanco, mediante la Ecuación 41.

$$A_{bk_i} = \frac{N_3 A_t e^{\lambda_3(Fecha_{ra} - Fecha_d)}}{N_{tr}} \quad [41]$$

Datos de Filtros Blanco																		
Trazador 209Po													Procesamiento Radioquímico					
Código	Descripción	Fecha_d	Fecha_ra	Masa Mitad del filtro [g]	Código	Trazador	T1/2 [a]	Actividad Certificada [mBq/g·mL]	σ_Ac	Fecha	m_Tr [g·mL]	A_t [mBq]	σ_At [mBq]	Tiempo [s]	Detector	Efic.	N_tr	R.Q. [%]
BK-2	Filter Blank	26/04/2022	29/04/2022	1,4536	P2	209Po	102	94,26	2,41	15/03/1994	1,0377	80,792	2,06712	167267	13	23,17%	1256	40,1131
BK-3	Filter Blank	18/05/2022	23/05/2022	1,4282	P2	209Po	102	94,26	2,41	15/03/1994	1,1364	88,440	2,26254	247377	13	23,17%	5962	117,6136
BK-4	Filter Blank	25/05/2022	30/05/2022	1,4476	P2	209Po	102	94,26	2,41	15/03/1994	1,012	78,748	2,01491	250000	6A	25,74%	4056	80,0401
BK-5	Filter Blank	07/06/2022	17/06/2022	1,4084	P2	209Po	102	94,26	2,41	15/03/1994	1,0295	80,091	2,04920	157105	5B	23,76%	2099	70,2091
BK-6	Filter Blank	16/06/2022	01/07/2022	1,397	P2	209Po	102	94,26	2,41	15/03/1994	1,0138	78,856	2,01766	148808	5A	22,96%	2626	97,4678
BK-7	Filter Blank	23/06/2022	01/07/2022	1,4076	P2	209Po	102	94,26	2,41	15/03/1994	1,0013	77,874	1,99256	149240	6B	23,99%	2885	103,4760

Figura 10: Sección de la hoja de cálculo “Datos Auxiliares” para la determinación de la contribución de los filtros blanco.

Una vez obtenida la actividad para cada filtro blanco, se calculó la media de estas actividades, lo cual representó la contribución de actividad considerada para el estudio. Además, se evaluó la incertidumbre asociada a la contribución de actividad de los filtros blancos ($\sigma(A_{bk})$ [mBq]). De manera similar al proceso anterior, se

determinó este parámetro para cada uno de los filtros blancos utilizando la Ecuación 42, y luego se calculó la media de estas contribuciones. Este enfoque permitió tener en cuenta la posible actividad presente en los filtros blancos, considerando la variabilidad entre diferentes muestras, y proporcionó una estimación más precisa y fiable de la contribución de actividad que debía ser considerada en el análisis.

$$\sigma(A_{bk_i}) = A_{bk_i} \sqrt{\frac{1}{N_3} + \frac{1}{N_{tr}} + \left(\frac{\sigma_{A_t}}{A_t}\right)^2} \quad [42]$$

En la Figura 21 se muestra la sección de la hoja de cálculo "Filtros" correspondiente a la medida mediante espectrometría alfa de ^{210}Po .

210Po ALPHA																						
Código	Fecha_d	Fecha_ra	Código de	Trazador	T1/2 [a]	Conc. Actividad Certificada del Trazador	m_tr [g]	A_t [mBa]	a_At	Recuento	Contaminación Radioquímica	210Po A fecha de deposición										
						a_tr [mBa/g]	a_tr [mBa/g]	Fecha		t_ra [s]	Detecto	e_s	N_tr	R.Q. [%]	σ_R.Q. [%]	N_3	a3 [t_d] [Bq/kg]	a3 [t_d] [Bq]	a3 [t_d] [Bq]			
VB-180	07/04/2022	12/04/2022	P2	209Po	102	105.58	0.07	15/03/1994	1.0004	87,272	0.0585	250000	5A	22,96%	2019	40,30	2,2060	873	5,39E+02	2,59E+01	4,96E-05	3,44E-06
VB-170	26/04/2022	29/04/2022	P2	209Po	102	105.58	0.07	15/03/1994	1.0195	88,907	0.0596	159273	6A	25,74%	3387	92,92	4,9133	9367	9,05E+02	1,82E+01	1,02E-04	5,50E-06
VB-170-2	16/06/2022	29/06/2022	P2	209Po	102	105.58	0.07	15/03/1994	1.0045	87,516	0.0587	159748	5B	23,76%	3085	87,40	4,6451	11308	1,27E+03	2,31E+01	1,43E-04	7,61E-06
VB-171	26/04/2022	29/04/2022	P2	209Po	102	105.58	0.07	15/03/1994	1.0113	88,192	0.0591	158411	6B	23,99%	957	28,55	1,7002	3608	2,50E+03	9,03E+01	9,67E-05	5,96E-06
VB-171-2	16/06/2022	29/06/2022	P2	209Po	102	105.58	0.07	15/03/1994	1.0193	88,805	0.0595	159829	6A	25,74%	3093	79,67	4,2338	18043	4,24E+03	7,35E+01	1,64E-04	8,67E-06
VB-182	18/05/2022	23/05/2022	P2	209Po	102	105.58	0.07	15/03/1994	1.0759	93,787	0.0628	247084	5A	22,96%	4780	89,84	4,6765	7316	5,13E+03	9,76E+01	6,21E-05	3,32E-06
VB-183	18/05/2022	23/05/2022	P2	209Po	102	105.58	0.07	15/03/1994	1.0007	87,232	0.0585	247130	5B	23,76%	5112	99,80	5,1821	6566	5,33E+03	9,66E+01	6,28E-05	3,34E-06
VB-185	18/05/2022	23/05/2022	P2	209Po	102	105.58	0.07	15/03/1994	1.0211	89,010	0.0597	247187	6B	23,99%	5418	102,65	5,3188	6718	3,44E+03	6,53E+01	3,17E-05	1,69E-06
VB-186	26/04/2022	29/04/2022	P2	209Po	102	105.58	0.07	15/03/1994	1.0432	90,974	0.0609	159181	5A	22,96%	2636	79,28	4,2545	2073	1,56E+03	4,97E+01	2,80E-05	1,66E-06
VB-187	26/04/2022	29/04/2022	P2	209Po	102	105.58	0.07	15/03/1994	1.1206	97,724	0.0654	159258	5B	23,76%	831	22,47	1,3677	646	1,75E+03	9,90E+01	2,99E-05	2,26E-06
VB-188	18/05/2022	23/05/2022	P2	209Po	102	105.58	0.07	15/03/1994	1.0048	87,589	0.0587	247404	12	24,12%	4905	93,84	4,8801	7696	2,78E+03	5,16E+01	4,03E-05	2,15E-06
VB-189	18/05/2022	23/05/2022	P2	209Po	102	105.58	0.07	15/03/1994	1.0837	94,467	0.0632	182220	5A	22,96%	3752	94,93	4,9936	5042	2,53E+03	5,42E+01	3,77E-05	2,05E-06
VB-190	18/05/2022	23/05/2022	P2	209Po	102	105.58	0.07	15/03/1994	1.0781	93,979	0.0629	182255	5B	23,76%	3248	79,81	4,2294	2017	1,52E+03	4,63E+01	2,19E-05	1,28E-06
VB-193	25/05/2022	03/06/2022	P2	209Po	102	105.58	0.07	15/03/1994	1.0143	88,406	0.0593	165714	12	24,12%	3313	93,76	4,9632	2258	2,39E+03	6,91E+01	3,27E-05	1,89E-06
VB-194	25/05/2022	03/06/2022	P2	209Po	102	105.58	0.07	15/03/1994	1.0638	92,720	0.0621	175030	12	24,12%	3538	90,38	4,7682	8119	4,46E+03	8,73E+01	6,89E-05	3,70E-06
VB-195	25/05/2022	03/06/2022	P2	209Po	102	105.58	0.07	15/03/1994	1.0228	89,147	0.0597	175021	13	23,17%	3440	95,16	5,0272	7542	4,09E+03	8,21E+01	6,30E-05	3,39E-06
VB-203	16/06/2022	29/06/2022	P2	209Po	102	105.58	0.07	15/03/1994	1.0047	87,533	0.0587	151933	13	23,17%	2629	85,32	4,5793	6916	2,34E+03	4,86E+01	4,23E-05	2,29E-06
VB-204	16/06/2022	03/07/2022	P2	209Po	102	105.58	0.07	15/03/1994	1.03	89,738	0.0601	149053	6A	25,74%	2939	85,36	4,5498	2233	1,19E+03	3,22E+01	1,38E-05	7,83E-07
VB-205	16/06/2022	03/07/2022	P2	209Po	102	105.58	0.07	15/03/1994	1.0234	89,163	0.0598	148946	5B	23,76%	2696	85,44	4,5783	2191	1,27E+03	3,51E+01	1,50E-05	8,57E-07
VB-206	23/06/2022	27/06/2022	P2	209Po	102	105.58	0.07	15/03/1994	1.0094	87,931	0.0589	250000	13	23,17%	3751	73,64	3,8739	7910	1,19E+03	2,86E+01	3,15E-05	1,70E-06
VB-207	23/06/2022	27/06/2022	P2	209Po	102	105.58	0.07	15/03/1994	1.0157	88,480	0.0593	250000	12	24,12%	4115	77,13	4,0398	8495	1,14E+03	2,17E+01	3,09E-05	1,66E-06
VB-210	15/07/2022	25/07/2022	P2	209Po	102	105.58	0.07	15/03/1994	1.059	92,214	0.0618	250000	6A	25,74%	4346	73,24	3,8271	4882	1,61E+03	3,28E+01	2,09E-05	1,13E-06
VB-210-2	15/07/2022	27/07/2022	P2	209Po	102	105.58	0.07	15/03/1994	1.0661	92,833	0.0622	166056	5A	22,96%	2439	68,91	3,7176	2916	1,76E+03	4,58E+01	2,28E-05	1,28E-06
VB-211	15/07/2022	25/07/2022	P2	209Po	102	105.58	0.07	15/03/1994	1.0587	92,188	0.0617	250000	6B	23,99%	4482	81,06	4,2305	4739	1,91E+03	3,91E+01	1,95E-05	1,05E-06
VB-212	15/07/2022	27/07/2022	P2	209Po	102	105.58	0.07	15/03/1994	1.0579	92,119	0.0617	166115	5B	23,76%	2537	69,78	3,7542	2818	1,39E+03	3,63E+01	3,12E-05	1,76E-06
VB-213	15/07/2022	27/07/2022	P2	209Po	102	105.58	0.07	15/03/1994	1.0638	92,632	0.0620	166162	6A	25,74%	2929	73,93	3,9411	2843	1,19E+03	3,03E+01	2,70E-05	1,52E-06
VB-214	15/07/2022	27/07/2022	P2	209Po	102	105.58	0.07	15/03/1994	1.0507	91,492	0.0613	166286	6B	23,99%	2569	70,39	3,7838	3040	1,25E+03	3,20E+01	3,29E-05	1,85E-06
VB-216	27/07/2022	16/08/2022	P2	209Po	102	105.58	0.07	15/03/1994	1.0591	92,203	0.0617	250000	5A	22,96%	4488	84,80	4,4253	16228	2,12E+03	2,99E+01	6,30E-05	3,27E-06
VB-217	27/07/2022	16/08/2022	P2	209Po	102	105.58	0.07	15/03/1994	1.0485	91,280	0.0611	250000	5B	23,76%	4954	91,37	4,7497	19144	2,26E+03	3,02E+01	6,80E-05	3,52E-06
VB-218	27/07/2022	06/09/2022	P2	209Po	102	105.58	0.07	15/03/1994	1.0822	94,214	0.0631	250000	5A	22,96%	4660	86,17	4,4900	11932	3,53E+03	4,16E+01	6,82E-05	3,50E-06

Figura 21: Sección de la hoja de cálculo "Filtros" para el registro de la medida de ^{210}Po en el momento de deposición a partir de espectrometría alfa.

Una vez calculada la concentración de actividad de ^{210}Po en el momento de la autodeposición en las planchetas de plata, expresada tanto en unidades de masa como en unidades de volumen, y habiendo registrado estos valores en la hoja de Excel, se procedió a determinar la concentración de ^{210}Po en el aire. Para realizar esta estimación, se empleó la Ecuación 16, que forma parte de nuestra metodología de cálculo. Además, se calculó la incertidumbre asociada a esta estimación utilizando la Ecuación 22, también propuesta en nuestro enfoque metodológico.

Con la concentración de este isótopo en el aire ya determinada, y tomando en consideración que la concentración de actividad de ^{210}Pb en el momento del recuento es aproximadamente igual a la concentración de ^{210}Po en el aire debido a su larga semivida, se procedió a calcular el cociente de actividad en aire de $^{210}\text{Po}/^{210}\text{Pb}$ (AR).

Finalmente, se realizó el cálculo del tiempo de residencia del aerosol radiactivo en la atmósfera ($T_r[d]$), junto con su incertidumbre asociada ($\sigma(T_r)[d]$), utilizando la Ecuación 25 y la Ecuación 28, respectivamente. En la Figura 22 se muestra la sección de la hoja de cálculo “Filtros” correspondiente a estos parámetros.

Código	Concentración de Actividad en el aire de ^{210}Po				Cociente en aire		Tiempo de Residencia		
	a [Bq/kg]	σ_a [Bq/kg]	a [mBq/m ³]	σ_a [mBq/m ³]	AR	$\sigma(\text{AR})$	Tr [d]	σ_{Tr} [d]	σ_{Tr} [%]
VB-180	3,74E+02	3,25E+01	3,44E-02	4,00E-03	0,13	0,0154	36	4	12
VB-170	4,76E+02	4,18E+01	5,36E-02	7,57E-03	0,14	0,0147	38	4	11
VB-170-2	1,48E+02	1,15E+02	1,67E-02	1,69E-02	0,04	0,0336	14	9	61
VB-171	1,02E+03	1,54E+02	3,93E-02	8,13E-03	0,08	0,0131	23	3	14
VB-171-2	2,39E+02	3,91E+02	9,26E-03	1,93E-02	0,02	0,0314	8	9	113
VB-182	9,33E+02	3,66E+02	1,13E-02	5,90E-03	0,04	0,0173	14	4	31
VB-183	9,30E+02	3,88E+02	1,10E-02	6,04E-03	0,04	0,0176	14	4	33
VB-185	5,18E+02	3,09E+02	4,76E-03	3,44E-03	0,03	0,0197	11	5	45
VB-186	7,13E+02	9,47E+01	1,29E-02	2,29E-03	0,06	0,0096	19	2	13
VB-187	9,32E+02	1,29E+02	1,59E-02	2,74E-03	0,08	0,0129	24	3	14
VB-188	1,79E+03	1,14E+02	2,60E-02	2,84E-03	0,19	0,0181	55	6	10
VB-189	1,52E+03	1,21E+02	2,27E-02	2,81E-03	0,17	0,0181	47	5	12

Figura 22: Sección de la hoja de cálculo “Filtros” para el registro de los parámetros de los aerosoles atmosféricos.

3.4.2. Resultados de la medida de las concentraciones de ^{210}Po en aerosoles atmosféricos de Huelva

Una vez completada la hoja de cálculo con todos los registros de los filtros muestreados y sus respectivas concentraciones de actividad de ^{210}Po y ^{210}Pb , se procedió a realizar un análisis exhaustivo de los resultados. En el Anexo II se encuentran detallados los valores obtenidos para la concentración de actividad en el aire tanto para el ^{210}Po como para el ^{210}Pb , así como el tiempo de residencia y el cociente de actividad para cada uno de los filtros analizados y las respectivas incertidumbres de cada uno de estos parámetros. Estos datos proporcionan una visión completa y detallada de los resultados obtenidos en nuestro estudio.

Se llevó a cabo a partir de estos valores la representación gráfica de la concentración de ^{210}Po en aire y la concentración de ^{210}Pb en aire en función de la fecha de inicio de muestreo, dando como resultado la Figura 23a y Figura 23b, respectivamente.

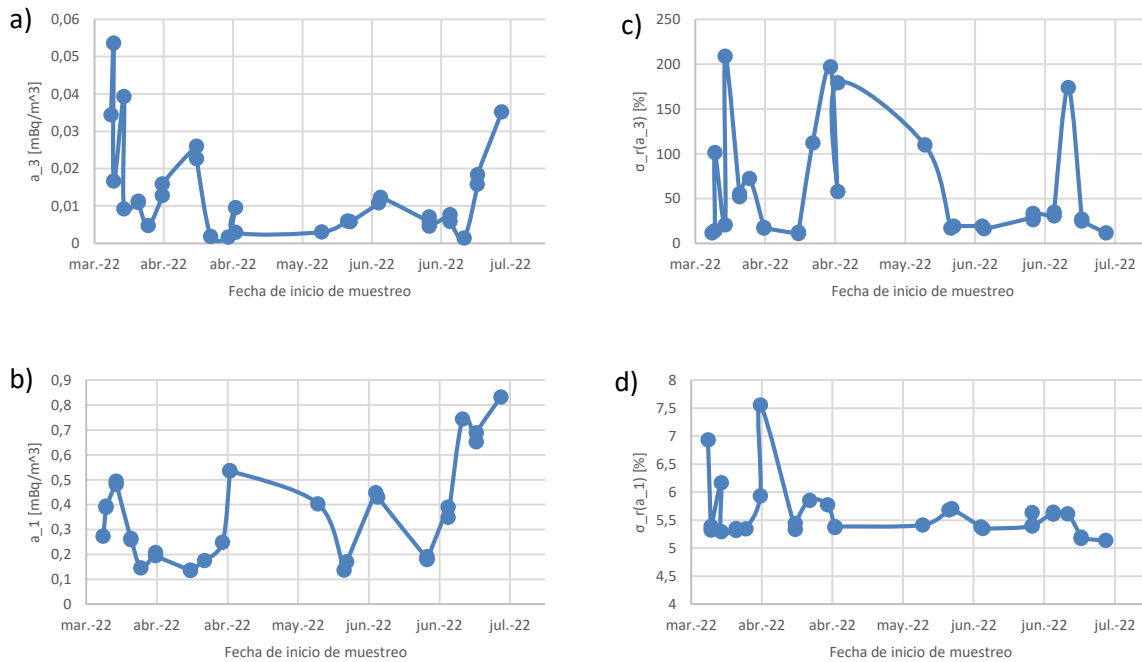


Figura 23: Comportamiento de la concentración de actividad en aire en el Campus del Carmen durante los meses de muestreo del a) ^{210}Po , b) ^{210}Pb y el comportamiento de la incertidumbre relativa de la concentración de actividad del c) ^{210}Po , d) ^{210}Pb .

La concentración de ^{210}Po en el aire durante los meses de muestreo exhibe una variación notable, con diferencias de dos o más veces en el valor medio mensual. Se observaron picos en las concentraciones de ^{210}Po durante los meses de marzo y junio, alcanzando un valor máximo de $(5.4 \pm 0.8) \cdot 10^{-2} \text{ mBq}/\text{m}^3$. En el caso del ^{210}Pb el valor máximo se registra en el mes de julio igual a $(8.3 \pm 0.4) \cdot 10^{-1} \text{ mBq}/\text{m}^3$.

El comportamiento de las incertidumbres relativas de estos radionucleidos demuestra valores aceptables para la medición de ^{210}Pb en el rango del 5 al 8% (Figura 23d). Sin embargo, en el caso de la incertidumbre relativa de la concentración de ^{210}Po en el aire, se observan valores que no garantizan una precisión adecuada de las mediciones realizadas (Figura 23c). Estos valores máximos se alcanzan cuando el tiempo entre muestreo y deposición supera los 20 días. Registrándose una incertidumbre relativa mínima de 11% para un tiempo entre muestreo y deposición de 12 días (Figura 24).

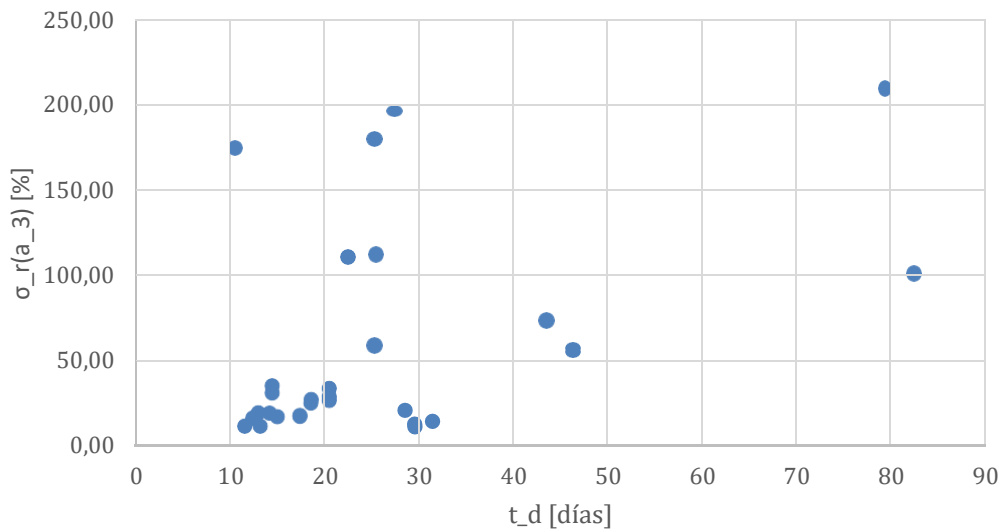


Figura 24: Comportamiento de la incertidumbre relativa de la concentración de actividad de ^{210}Po en aire en función del tiempo entre muestreo y deposición.

Como se puede observar y en correspondencia con los resultados obtenidos en el análisis de sensibilidad que se muestra en Epígrafe 3.2, si se quieren lograr incertidumbres relativas inferiores al 25%, considerando que para nuestro muestreo se obtuvo un AR promedio de 0.05 y una media del 6% en la incertidumbre relativa de la concentración de ^{210}Pb en aire, es recomendable trabajar con un tiempo máximo de deposición de 20 días.

En la Tabla 11 se recogen valores de concentraciones de actividad obtenidos por diferentes autores en estudios sobre aerosoles atmosféricos.

Tabla 11: Concentraciones de actividad promedio de ^{210}Po y ^{210}Pb en aerosoles repostados en la literatura comparados con nuestro estudio.

Referencia	a_1 [mBq/m^3]	a_3 [mBq/m^3]	Ubicación
<i>Dlugosz et al. (2010)</i>	0.516 ± 0.115	0.057 ± 0.011	Lodz, Polonia
<i>Kirpa Ram & Sarin (2012)</i>	0.5 ± 0.02 a 4.8 ± 0.17 (Media 1.8 ± 1.1)	0.002 ± 0.02 a 0.28 ± 0.04	Kampur, India
<i>Yi et al. (2007)</i>		0.03- 0.21 (0.11)	Xiamen, China
<i>McNeary and Baskaran (2007)</i>	1.07	0.072	Michigan, USA
<i>Dueñas et al. (2004)</i>	0.51	0.045-0.070	Málaga, España
<i>Arimoto et al. (2004)</i>	0.2	0.022 ± 0.0011	South Pole
<i>Baskaran and Shaw (2001)</i>	0.22-1.02	0.0-0.152	Alaska
<i>Poet et al. (1972)</i>	0.15-0.78	0.002-0.052	Boulder, Colorado
<i>Lozano et al. (2013)</i>	0.53 ± 0.07		Huelva
<i>Perssom & Holm (2014)</i>	0.26	0.007	El Ecuador
<i>Nuestro estudio</i>	0.36 ± 0.04	0.014 ± 0.002	Huelva, España

Se observa que el promedio de concentración de actividad obtenido en nuestro estudio en Huelva es relativamente inferior a los reportados en la literatura, pero las variaciones registradas son compatibles. En nuestro estudio la concentración de ^{210}Po varió desde 0.0014 hasta $0.054 \text{ mBq}/\text{m}^3$ con un promedio de $(1.4 \pm 0.2) 10^{-2} \text{ mBq}/\text{m}^3$. En el caso del ^{210}Pb se registraron variaciones desde 0.135 hasta $0.833 \text{ mBq}/\text{m}^3$ con una media de $(3.6 \pm 0.4) 10^{-1} \text{ mBq}/\text{m}^3$.

El valor reportado por Lozano et al. (2013) para la concentración de actividad de ^{210}Pb es compatible con nuestro resultado con un nivel de confianza del 95%. La media más elevada reportada por Lozano et al. (2013) en comparación con nuestro estudio podría atribuirse a una posible variación estacional en este parámetro. Lozano et al. (2013) realizaron el muestreo durante los meses de diciembre y enero, que son meses de invierno. Según investigaciones previas, estos meses muestran una tendencia al aumento de la concentración de estos radionucleidos (Peirson et al., 1966; Dlugosz et al., 2010).

La Figura 25 muestra el comportamiento del cociente de actividad del ^{210}Po y el ^{210}Pb en aire en los meses de muestro.

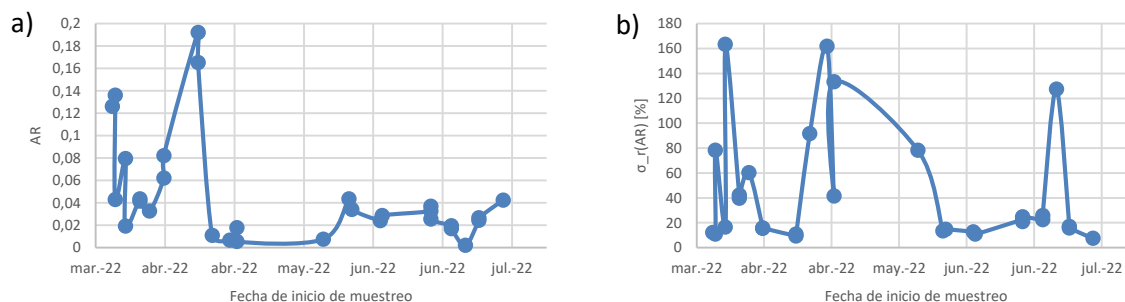


Figura 25: Comportamiento del cociente de actividad del ^{210}Po y ^{210}Pb en aire (a) y su incertidumbre relativa durante los meses de muestro en el Campus de El Carmen (b).

Se observa un descenso del cociente de actividad en los meses de abril a julio, registrándose en el mes de junio un valor mínimo de 0.002. Se obtuvo para las 30 muestras un rango de AR de 0.002 a 0.19 con un valor medio de cociente de actividad en aire de $(5.0 \pm 0.1) 10^{-2}$. Este rango de cociente de actividad tiene correspondencia con los valores reportados en la literatura (McNeary & Baskaran, 2007; Dueñas et al., 2004; Baskaran & Shaw, 2001; Arimoto et al., 2004; Kirpa Ram & Sarin, 2012).

Las variaciones de concentraciones de ^{210}Po y la relación de actividad de $^{210}\text{Po}/^{210}\text{Pb}$ en el aire dependen de varios factores (Baskaran, 1995). El primer factor es la modificación en la velocidad de transporte de aire estratosférico que contiene bajas cantidades de ^{210}Po (con una relación de actividad $^{210}\text{Po}/^{210}\text{Pb}$ relativamente alta, ya que el tiempo de permanencia de estos elementos en la estratosfera es aproximadamente un año), hacia la troposfera durante los meses tardíos de invierno y los primeros de primavera. El segundo factor se refiere a la disminución de la estabilidad de la troposfera durante los meses más cálidos, lo que causa la migración de aerosoles con menores concentraciones de ^{210}Po y ^{210}Pb desde la alta troposfera hacia la troposfera media e inferior. Esto podría resultar en relaciones de actividad $^{210}\text{Po}/^{210}\text{Pb}$ más bajas, debido a la mezcla dinámica de masas de aire que podría llevara la eliminación activa de aerosoles durante períodos con mayor precipitación en los meses finales de la primavera y el verano. El tercer factor involucra las variaciones en la velocidad de eliminación de los aerosoles atmosféricos que transportan ^{210}Pb y ^{210}Po , en respuesta a los cambios estacionales en la cantidad de precipitación en las masas de aire que llegan al sitio de muestreo.

El aumento de la deposición durante el verano podría atribuirse al intercambio de masas de aire entre la estratosfera y la troposfera, con mayores aportes de aerosoles estratosféricos que contienen cantidades más altas de ^{210}Po . Este comportamiento se muestra en la Figura 26 donde se relaciona el tiempo de residencia del aerosol en función de los meses de muestreo. Se observa un descenso en el tiempo de residencia a media que el clima se vuelve más cálido.

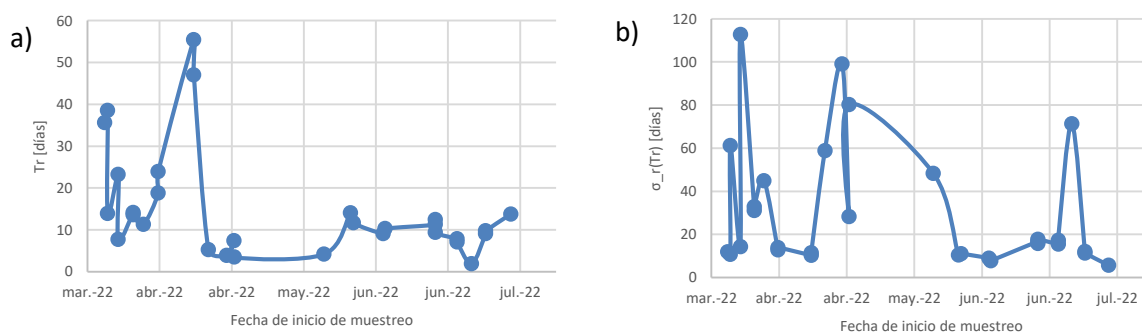


Figura 26: Comportamiento del tiempo de residencia (a) y la incertidumbre relativa del tiempo de residencia (b) de los aerosoles atmosféricos en el Campus de El Carmen durante la temporada primavera-verano de 2022

En la Tabla 12 se recogen los valores obtenidos en varios estudios sobre el tiempo de residencia de aerosoles a partir de la relación $^{210}\text{Po}/^{210}\text{Pb}$.

Tabla 12: Tiempo de residencia de aerosoles atmosféricos reportados en la literatura.

Referencia	Diámetro aerodinámico [μm]	T_r [días]	Ubicación
Poet et al. (1972)		11-77 (media 24)	Boulder, Colorado
Marley et al. (2000)	< 2	33-66	Argonne, Illinois
Gavini et al. (1974)		2-320 (media 40)	Fayetteville, Arkansas
Baskaran y Shaw (2001)	≈ 2	12-32	Poker Flat, Alaska
Baskaran y Shaw (2001)	≈ 2	0-39	Eagle, Alaska
Lehmann y Sittkus (1959)		20	Freiburg, Alemania
Peirson et al. (1966)		40	Milford Haven, Gales
Kirpa Ram & Sarin (2012)	<10	2-68 (Media 29)	Kampur, India
McNeary y Baskaran (2007)	<10	6-61 (Media 21)	Michigan, USA
Nuestro estudio	<10	2-55 (Media 15)	Huelva, España

Poet et al. (1972) estimó el tiempo promedio de residencia de aerosoles atmosféricos siendo este de 24 días basado en el cociente de actividades de ^{210}Po y ^{210}Pb en aire. Marley et al. (2000) realizó un estudio similar con 7 muestras de aerosoles de Argonne, Illinois durante 2 años y obtuvo un tiempo de residencia en el rango de los 33 a los 66 días para aerosoles con diámetro inferior a las 2 micras. Es importante destacar que, dado que su estudio se centró en partículas de tamaño mucho más pequeño en comparación con el nuestro, con un factor de reducción de 5 en el diámetro aerodinámico, es posible que las estimaciones de tiempo de residencia difieran de las obtenidas en nuestro propio análisis. Esto se debe a que el material particulado capturado en nuestros filtros tiene un diámetro aerodinámico de 10 micras, y es bien sabido que el tiempo de residencia varía en función del diámetro aerodinámico del aerosol.

Gavini et al. (1974) obtuvo un rango de 2 a 320 días con una media de 40 días en lluvia de Alasca. Baskaran y Shaw (2001), basándose en las relaciones de actividad $^{210}\text{Po}/^{210}\text{Pb}$, estimaron que los tiempos de residencia de los aerosoles de neblina ártica, desde la atmósfera superior hasta la atmósfera ártica, donde estudios han demostrado que el tamaño de partícula medio es de aproximadamente 2 micras, variaron entre 12 y 32 días a partir de dos mediciones realizadas durante un período de 1 año y medio durante el invierno en Poker Flat y entre 0 y 39 días a partir de ocho mediciones realizadas durante un período de 2 meses (invierno) en Eagle, Alaska. Este rango de tiempos de residencia es inferior al obtenido en nuestro estudio esto podría estar asociado al hecho de que en el Ártico no podría haber fuentes adicionales de ^{210}Po , y la mayor parte del ^{210}Po en la zona de estudio proviene de la descomposición del ^{210}Pb presente en el aire ártico.

Lehmann y Sittkus (1959) estimaron tiempos de residencia de aerosoles de 20 días de en el aire en Freiburg, Alemania, mientras que Peirson et al. (1966) estimó tiempos de residencia de aerosoles de 40 días para una relación de 0.15 a partir de relaciones de actividad de $^{210}\text{Po}/^{210}\text{Pb}$ en aire de muestras de lluvia en Milford Haven, Gales. En nuestro estudio, se estimó un intervalo para el tiempo de residencia del aerosol radiactivo que abarca desde los 2 hasta los 55 días, con una media calculada de alrededor de (15 ± 2) días, lo cual tiene correspondencia con los rangos de valores reportados en la literatura.

CAPITULO 4. CONCLUSIONES

En base a los objetivos establecidos para este trabajo de máster, se han alcanzado resultados significativos que contribuyen a la comprensión y caracterización de los radionucleidos ^{210}Pb y ^{210}Po en aerosoles atmosféricos, así como a la estimación de los tiempos de residencia asociados. Las conclusiones derivadas de este estudio son las siguientes:

1. Se ha desarrollado y demostrado el método de cálculo de ^{210}Pb y ^{210}Po en muestras de aerosoles.
2. El análisis de sensibilidad realizado ha permitido verificar que el tiempo de residencia no depende del tiempo de muestreo.
3. La validación de la técnica de medición de ambos radionucleidos en el laboratorio ha confirmado una correspondencia estrecha entre los valores esperados y los valores experimentales. Esto respalda de manera sólida las hipótesis planteadas en cada experiencia.
4. La implementación exitosa de muestreos de aerosoles mediante captadores de alto volumen ha permitido la recolección de muestras representativas de PM10 en Huelva.
5. Se ha establecido y aplicado una metodología precisa para determinar la concentración de ^{210}Po y calcular el tiempo de residencia en aerosoles atmosféricos. La efectividad y confiabilidad de esta técnica se han demostrado al comparar nuestros resultados con los valores reportados en la literatura.

REFERENCIAS

- Arimoto, R., Hogan, A., Grube, P., Davis, D., & Webb, J. (2004). Major ions and radionuclides in aerosol particles from the South Pole during ISCAT-2000. *Atmos. Environ.*, 38(32), 5473-5484.
- Barba-Lobo, A., Gutiérrez-Álvarez, I., Adame, J. A., & Bolivar, J. P. (2022). A simple and precise methodology to determine particulate matter mass in atmospheric filters; validation and application cases. *Environmental Research*, 113817.
- Barba-Lobo, A., & Bolivar, J. P. (2023). A new efficiency calibration methodology for different atmospheric filter geometries by using coaxial Ge detectors. *Air Quality, Atmosphere & Health*, 1207-1214.
- Barba-Lobo, A., Gutiérrez-Álvarez, I., San Miguel, E., & Bolívar, J.P. (2023). A methodology to determine ^{212}Pb , ^{212}Bi , ^{214}Pb and ^{214}Bi in atmospheric aerosols; Application to precisely obtain aerosol residence times and Rn-daughters' equilibrium factors. *Journal of Hazardous Materials*, 130521.
- Baskaran, M., & Shaw, G. (2001). Residence time of arctic haze aerosols using the concentrations and activity ratios of ^{210}Po , ^{210}Pb and ^7Be . *J. Aerosol Sci.*, 32, 443–452.
- Bolivar, J. P., García, R. T., & García León, M. (1995). Fluxes and distribution of natural radionuclides in the production and use of fertilizers. *Applied Radiation and Isotopes*, 46, 717-718.
- Boucher, O. (2015). *Atmospheric Aerosols. Properties and Climate Impacts*. París: Springer.
- Cannizaro, F., Greco, G., Raneli, M., Spitale, M., & Tomarchino, E. (1997). Study of background characteristic of a low-level HPGe spectrometer with passive shielding in various configurations. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, 390, 167-174.
- Carvalho, F. P. (1995a). ^{210}Pb and ^{210}Po in sediments and suspended matter in the Tagus estuary, Portugal. Local enhancement of natural levels by wastes from phosphate ore processing industry. *Sci. Total Environ.*, 201-214.
- Carvalho, F. (1995b). Origins and concentrations of ^{222}Rn , ^{210}Pb , ^{210}Bi and ^{210}Po in the surface air at Lisbon, Portugal, at the atlantic edge of the european continental landmass. *Atmospheric Environment*, vol 29, no 15, 1809-1819.
- Charlson, R. L. (1991). Perturbation of the northern hemisphere radiative balance by backscattering from anthropogenic sulfate aerosols. *Tellus*, 43 B, 152–163.
- Consejo de Seguridad Nuclear, C. (2010). *Dosis de Radiación*. Madrid: Consejo de Seguridad Nuclear.
- Currie, L. A. (1984). *Lower Limit of Detection: Definition and Elaboration of a Proposed Position for Radiological Effluent and Environmental Measurements*.

Washington, D.C: Division of Systems Integration Office of Nuclear Reactor Regulation U.S. Nuclear Regulatory Commission.

- Curtius, J. (2006). Nucleation of atmospheric aerosol particles. . *Comptes Rendus*.
- Custódio, D., Cerqueira, M. A., Nunes, T., Pio, C., Esteves, V., Frosini, D., . . . Querol, X. (2016). A one-year record of carbonaceous components and major ions in aerosols from an urban kerbside location in Oporto, Portugal. *Science of The Total Environment*, 822-833.
- Długosz , M., Grabowski, P., & Bem, H. (2010). 210Pb and 210Po radionuclides in the urban air of Lodz, Poland. *J Radioanal Nucl Chem* , 283:719–725.
- Dueñas , C., Fernández , M., Cañete , S., & Carretero , J. (2004). Analyses of ozone in urban and rural sites in Málaga (Spain). *Chemosphere*, 631-639.
- EPA. (1999). *Compendium of Methods for the Determination of Inorganic Compounds in Ambient Air. Compendium Method IO-2.1: SAMPLING OF AMBIENT AIR FOR TOTAL SUSPENDED PARTICULATE MATTER (SPM) AND PM10 USING HIGH VOLUME (HV) SAMPLER*. .
- Fernández, A. (2001). Especiación química y física de metales en la materia particulada atmosférica: aplicación al estudio de la contaminación ambiental de la ciudad de Sevilla. *Universidad de Sevilla*.
- Fernández, P. L., Gómez, J., & Ródenas, C. (2012). Evaluation of uncertainty and detection limits in 210Pb and 210Po measurement in water by alpha spectrometry using 210Po spontaneous deposition onto a silver disk. *Applied Radiation and Isotopes*, 758-764.
- Flynn, W. (1968). The determination of low levels of polonium-210 in environmental materials. *Analytica Chimica Acta*, 221-227.
- Friedlander, S. (2000). *Smoke, Dust, and Haze. Fundamentals of Aerosol Dynamics*. Oxford, UK: Oxford University Press.
- Fuzzi, S., Gilardoni, S., Baklanov, A., Brunekreef, B., Kulmala, M., Pandis, S., . . . Vignati, E. a. (2013). *Research Findings in Support of the EU Air Quality Review*. European Commission, Luxembourg, pp. 29–42.: eds M. Maione and S. Fuzzi.
- Fuzzi, S., Baltensperger, U., Carslaw, K., Decesari, S., Denier van der Gon, H., Facchini, M., . . . Koren, I. (2015). Particulate matter, air quality and climate: lessons learned and future needs. *Atmos. Chem. Phys.*, 15 (14), 8217–8299.
- Gaffney, J. S., Marley, N. A., & Cunningham, M. M. (2004). Natural radionuclides in fine aerosols in the Pittsburgh area. *Atmospheric Environment*, 3191-3200.
- Gauthier, P., Le Cloarec, M., & Condomines, M. (2000). Degassing processes at Stromboli volcano inferred from short-lived disequilibria (210Pb, 210Bi,210Po) in volcanic gases. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 1-19.

- Gavini, K., Beck, J., & Kuroda, P. (1974). Mean residence times of the long-lived radon daughters in the atmosphere. *J. Geophys. Res.* , 79, 4447–4452.
- González, A. J. (2011). Una mirada a la radiación natural. *Serie: Hojitas de conocimiento. Ambiente*, 41-42.
- Hansen, J. S. (1997). Radiative forcing and climate response. *J. Geophys. Res.*, 102 (D6), 6831–6864.
- Haywood, J. a. (2000). Estimates of the direct and indirect radiative forcing due to tropospheric aerosols: a review. *Rev. Geophys.*, 38 (4), 513–543.
- IAEA. (2016). *CERTIFIED REFERENCE MATERIAL, IAEA-RGU-1, URANIUM ORE*. Vienna International Centre, P.O. Box 100, 1400 Vienna, Austria.
- International Atomic Energy Agency, I. (2004). *Quantifying uncertainty in nuclear analytical measurements*. Austria: IAEA.
- International Organization for Standardization, I. (2015). ISO 9001:2015 Quality management systems - Requirements. *International Organization for Standardization*.
- Ioannidou , A., Manolopoulo, M., & Papastefanou , C. (2005). Temporal Changes of ⁷Be and ²¹⁰Pb concentrations in surface air at temperate latitudes (40°). *Applied Radiation and Isotopes*, 277-284.
- Jia, G., Belli, M., Blasi, M., Marchetti, A., Rosamilia, S., & Sansone, U. (2001). Determination of ²¹⁰Pb and ²¹⁰Po in mineral and biological environmental samples. *J. Radioanal. Núcleo. Química.*, 491 - 499.
- Lehmann, L., & Sittkus, A. (1959). Bestimmung von Aerosolverweilzeiten aus den RaD und RaF—Gehalt der atmosphärischen Luft und des Niederschlages. . *Naturwissenschaft* , 46, 9–10.
- Liu, D.-L. (2010). Particle Deposition onto Enclosure Surfaces. En D.-L. Liu, *Developments in Surface Contamination and Cleaning*. Los Angeles, CA, USA: Elsevier Inc.
- Liu, S., Hu, M., Slanina, S., He, L.-Y., Niu, Y.-W., Bruegemann, E., . . . Herrmann, H. (2008). Size distribution and source analysis of ionic compositions of aerosols in polluted periods at Xinken in Pearl River Delta (PRD) of China. *Atmospheric Environment*, 6284-6295.
- Lozano, R., San Miguel, E., & Bolíva, J. (2011a). Assessment of the influence of in situ ²¹⁰Bi in the calculation of in situ ²¹⁰Po in air aerosols: Implications on residence time calculations using ²¹⁰Po/²¹⁰Pb activity ratios. *Journal of Geophysical Research*, 116, D08206.
- Lozano, R., San Miguel , E., Bolívar, J., & Baskaran , M. (2011b). An accurate method to measure alpha-emitting natural radionuclides in atmospheric filters: Application in two NORM industries. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, 557-568.

- Lozano, R., Hernández-Ceballos, M., Rodrigo, J., San Miguel, E., Casas-Ruiz, M., García-Tenorio, R., & Bolívar, J. (2013). Mesoscale behavior of ^{7}Be and ^{210}Pb in superficial air along the Gulf of Cadiz (south of Iberian Peninsula). *Atmospheric Environment*, 75-84.
- Marley, N., Gaffney, J., Orlandini, K., Drayton, P., & Cunningham, M. (1999). An Improved Method for the Separation of ^{210}Bi and from ^{210}Pb by Using Solid-Phase Extraction Disk Membranes: Environmental Applications. *Radiochim. Acta*, 85,71-78.
- Marley, N., Gaffney, O., Drayton, P., Cunningham, M., Orlandini, K., & Paode, R. (2000). Measurement of ^{210}Pb , ^{210}Po and ^{210}Bi in size-fractionated atmospheric aerosols: An estimate of fine-aerosol residence times. *Aerosol Sci. Technol.*, 32, 569–583.
- Martínez, E., & Díaz de Mera, Y. (2004). *Contaminación Atmosférica*. Universidad Castilla La Mancha.
- Mc. Murry, P. H. (2000). A review of atmospheric aerosol measurements. *Atmospheric Environment*(34), 1959-1999.
- McNeary, D., & Baskaran, M. (2007). . Residence times and temporal variations of ^{210}Po in aerosols and precipitation from southeastern Michigan, United States. *J. Geophys. Res.*, 112, D04028.
- Milki, D., Jinlong, W., Qianqian, B., Ren, X., Sheikh, A., & Neven, C. (2023). Atmospheric depositional fluxes of ^{210}Pb in bulk precipitation at the Adriatic coast, Croatia. *Marine Pollution Bulletin*, 115353.
- Moore, H., & Poet, E. M. (1976). Sources of polonium-210 in the atmosphere. *Environmental Science and Technology*, 10, 586- 591.
- Murray Matthews, K., Kim, C.-K., & Martín, P. (2007). Determination of ^{210}Po in environmental materials: A review of analytical methodology. *Applied Radiation and Isotopes*, 267-279.
- Organizacion Mundial de la Salud, O. (2021). *El radón y sus efectos en la salud*. Ginebra.
- Papastefanou, C. (2006). Residence time of tropospheric aerosols in association with radioactive nuclides. *App Radiat Isotopes*, 64:93–100.
- Papastefanou, C. (2008). Atmospheric aerosol particles. *Radioactivity in the Environment*, 3-9.
- Papastefanou, C. (2009). Radon decay product aerosols in ambient air. . *Aerosol Air Qual. Res.*, 9, 385e393.
- Peirson, D., Cambray, R., & Spicer, G. (1966). Lead-210 and polonium-210 in the atmosphere. . *Tellus*, 18, 427–433.
- Persson, B., & Holm, E. (2014). ^{7}Be , ^{210}Pb , and ^{210}Po in the surface air from the Arctic to Antarctica. *Journal of Environmental Radioactivity*, 138, 364-374.

- Pham M.K., B. M. (2011). Temporal changes of ^7Be , ^{137}Cs and ^{210}Pb activity concentrations in surface air Monaco and their correlation with meteorological parameters. *Journal of Environmental Radioactivity* , 102: 1045 – 1054.
- Poet, S., Moore, H., & Martell, E. (1972). Lead-210, bismuth-210 and polonium-210 in the atmosphere: Accurate ratio measurement and application to aerosol residence time determination. *J. Geophys. Res.* , 77 (33), 6515–6527.
- Pollutants), C. (-L. (2014). *Time to Act to Reduce Short-Lived Climate Pollutants*. Paris (France): UNEP (United Nations Environmental Programme) CCAC Secretariat.
- Porstendorfer, J., Zock, C., & Reineking, A. (2000). Aerosol size distribution of the radon progeny in outdoor air. *Journal of Environmental Radioactivity*, 37-48.
- Robbins, J. (1978). *Geochemical and geophysical applications of radioactive lead*. . Amsterdam: Biogeochemistry of Lead in the Environment. Elsevier Scientific.
- Rodriguez S., D. R. (2005). Nucleation and growth of new particles in the rural atmosphere of Northern Italy-relationship to air quality monitoring. *Atmospheric Environment* , 39: 6734 – 6746.
- Sanidad, M. d. (2021). *Accion frente al Radón*. Madrid: MINISTERIO DE SANIDAD, Centro de Publicaciones.
- Sarin, K. R. (2012). Atmospheric ^{210}Pb , ^{210}Po and $^{210}\text{Po}/^{210}\text{Pb}$ activity ratio in urban aerosols: temporal variability and impact of biomass burning emission. *Tellus B: Chemical and Physical Meteorology*, 64:1, 17513.
- Seinfeld JH, P. S. (2006). Atmospheric Chemistry and Physics, from Air Pollution to Climate Change. *John Wiley*,, 1203 pp.
- Sheets, R., & Lawrence, A. (1999). Temporal dynamics of airborne lead-210 in Missouri (USA): implications for geochronological methods. *Environmental Geology*, 38, 343-348.
- Shindell, D. K.-M.-I. (2012). Simultaneously mitigating near-term climate change and improving human health and food security. . *Science*, 335, 183–189.
- Silva, N., Fernandes, E., Cipriani, M., & Taddei, M. (2001). The natural radioactivity of Brazilian phosphogypsum. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 251-255.
- Sioutas, C. D. (2005). Exposure assessment for atmospheric ultrafine particles (UFPs) and implications in epidemiologic research. *Environ. Health Perspect.*, 947–955.
- Sources and Effects of Ionizing Radiation, U. N. (1988). *Report to the General Assembly, with scientific annexes*. United Nations sales publication, New York.
- Suzuki, T., Maruyama, Y., Nkayama, N., Yamada, K., & Ohta, K. (1999). Measurements of the $^{210}\text{Po}/^{210}\text{Pb}$ activity ratio in size fractionated aerosol from the coast of the Japan sea. *Atmospheric Environment*, 33, 2285-2288.

- Todd, J., Wong, G., Olsen, C., & Larsen, I. (1989). Atmospheric depositional characteristic of beryllium 7 and lead 210 along the southeastern Virginia Coast. *Journal Geophysics Research*, 94, 11106-11116.
- Tomasi, C., Lupi, A., & Kokhanovsky, A. (2017). *Atmospheric Aerosols, Life Cycles and Effects on Air Quality and Climate*. Germany.
- Turekian, K. G. (1989). *Lead-210 in the SEAREX Program: an aerosol tracer across the Pacific*. In: Duce, R.A. (Ed.), *Chemical Oceanography*, vol. 10. Academic Press, pp. 51-80.
- Vaughan, C. T., William, C. G., & Turekian, K. K. (1999). The ^{214}Bi to ^{214}Pb ratio in lower boundary layer aerosols and aerosol residence times at New Haven, Connecticut. *Journal of Geophysical Research*, 11593-11598.
- Vecchi, R., Marcazan, G., & Valli, G. (2005). Seasonal variations of ^{210}Pb activity concentration in outdoor air of Milan (Italy). *Journal of Environmental Radioactivity*, 82, 251-266.
- Viana, M. (2003). Niveles, composición y origen del material particulado atmosférico en los sectores Norte y Este de la Península Ibérica y Canarias. *Tesis Doctoral, Universidad de Barcelona*. .
- WHO. (March 26–27, 2007). *Health Relevance of Particulate Matter from Various Sources*,. Germany: Report,Bonn.
- Wilson W.E., C. J. (2002). Monitoring of particulate matter outdoors. *Chemosphere*, 49: 1009-1043.
- Winkler, R., Dietl, F., Frank, G., & Tschiersch, J. (1998). Temporal variation of ^{210}Pb and ^7Be size distributions in ambient aerosol. *Atmospheric Enviroment*, 983-991.
- Yi, Y. Z. (2007). Atmospheric deposition fluxes of ^7Be , ^{210}Pb and ^{210}Po at Xiamen, China. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* , 273(1), 157-162.

ANEXOS

Anexo I

En este apartado describimos cada una de las etapas en la que consiste el método radioquímico de aislamiento del polonio. El método, además aísla isótopos de torio y uranio para posteriores estudios, aunque no es objetivo de este trabajo la determinación de estos isótopos. El método radioquímico que se describe forma parte del desarrollado por Holm y Fukai (1977), con ciertas modificaciones (Bolívar et al., 1996).

A continuación, se detalla el método de aislamiento de isótopos de polonio:

Fase Previa

Se vierte la muestra en un vaso de precipitado, se pesa y añadimos una actividad conocida de ^{209}Po como trazador. El ^{209}Po es un isótopo artificial, no presente en la muestra, que servirá para evaluar el rendimiento químico del proceso de separación para el ^{210}Po , porque ambos son isótopos del Po y, por lo tanto, químicamente se comportan de la misma manera. También añadimos trazadores de ^{229}Th y ^{232}U para posteriores determinaciones de isótopos del torio y del uranio no abordadas en este trabajo. Comprobamos mediante pesada las cantidades de trazadores añadidas.

Hemos utilizado una disolución trazadora de ^{209}Po , con código Y1, ($T_{1/2} = 102 a$) en medio HCl(2M), densidad 1.033 g/ml y actividad específica $266 \pm 1 \text{ mBq/g}$ (fecha de referencia 21-02-2023). Comprobamos mediante pesada las cantidades de trazadores añadidas.

A continuación, es necesario llevar la muestra a medio HNO_3 8M. Para ello añadimos a la muestra trazada 9 mL de HNO_3 (65%), 2 mL de HCl (37%), 3 mL de HF(40%) y 2 mL de H_2O_2 (30%) y Se deja que el recipiente reaccione durante aproximadamente un minuto antes de sellarlo.

Los recipientes se colocarán en el rotor y se introducirán en el microondas (los recipientes deben calentarse a un mínimo de $180 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 5.5 minutos y luego

mantenerse a 180 °C durante al menos 9.5 minutos). Cuando termine la digestión, se limpia el vaso de reacción, se añaden 9 mL de HNO_3 y 2 mL de H_2O_2 .

La muestra es transferida al vaso de Teflón, se añade 5 mL de HCl en el vaso de reacción se mueve un poco y se añade al vaso de teflón. La muestra se evapora a sequedad con una temperatura máxima de 80°C. Posteriormente se añaden 6 mL de $HClO_4$ y se evapora a sequedad (máximo 80°C).

Se añade 10 mL de HNO_3 y se transfiere la muestra del vaso de teflón al vaso de precipitado y otros 5 mL para lavar el vaso de teflón. Luego se evapora hasta sequedad y se le añade 5 mL de HNO_3 y evaporar. Añadir unos 5 mL HNO_3 8M al vaso y cuando se vaya a verter en el embudo de decantación lavar el vaso con otros 5 mL de HNO_3 8M.

Fase de autodeposición del polonio

En disoluciones el estado de oxidación estable del polonio es +4. El potencial estándar de reducción $Po^{+4}|Po^0$ es aproximadamente 0.81 V, y se depositará sobre electrodos que tengan potenciales menores de 0.81 V (frente al electrodo estándar de hidrógeno), como la plata o el níquel, con potenciales de estándar de reducción de $Ag^+|Ag^0 = 0.799 V$ y $Ni^{+2}|Ni^0 = -0.25 V$.

Una propiedad analítica del polonio es su deposición espontánea a partir de una solución del mismo sobre la plata. Además, esta deposición es selectiva para este elemento, no depositándose otros radioelementos como U y Th que pudieran estar presentes en la disolución.

El metal (plata en nuestro caso) sobre el que se realiza la autodeposición se introduce en forma de plancheta mientras que la solución de polonio debe acondicionarse a ácido clorhídrico 2M. Bajo estas condiciones el polonio lo encontramos formando complejos como $[PoCl_3]^-$, $[PoCl_4]^{2-}$ y $[PoCl_6]^{2-}$.

Para acondicionar a medio clorhídrico 2M, evaporamos casi a sequedad la fase acuosa (HNO_3 8M) que contiene al polonio. Al residuo resultante le añadimos 10 mL de HCl (37%) y volvemos a evaporar casi a sequedad. Repetimos de nuevo el paso anterior. Acondicionamos ahora el residuo añadiendo 10 mL de HCl 2M.

La disolución suele presentar un tono amarillento característico, debido al hierro presente en disolución (Fe^{3+}), que tiende a precipitar incrementando el grosor de la muestra sobre la plancheta, aumentando los efectos de autoabsorción e inhibiendo significativamente la deposición del polonio. Para mantener en disolución los iones de hierro se reducen estos a Fe^{2+} añadiéndole 50 mg de ácido ascórbico y agitando (efecto que puede apreciarse al volverse transparente la disolución). El Fe^{2+} al tener un potencial estándar de reducción de $Fe^{+2}|Fe^0 = -0.44 V$ no se deposita en la plancheta de plata.

Filtramos la muestra mediante un papel de filtro a la botellita de vidrio de autodeposición que contienen la plancheta de plata (25 mm de diámetro). En el tapón de la botella de vidrio se sitúa la plancheta de plata la cual debe estar rotulada para su posterior identificación. Lavamos el vaso de precipitado para arrastrar la muestra que contenía en HCl 2M, y filtramos para trasvasarlo a la botella de autodeposición.

La botella de autodeposición se coloca en el agitador durante 5 horas para su total autodeposición. Una vez terminada la autodeposición en la plancheta de plata, es lavada con agua destilada, se secan y se guardan en un sobre codificado hasta que sea medida en el sistema de espectrometría alfa.

Anexo II

Tabla I: Resultados obtenidos para filtros reales empleando la metodología propuesta en nuestro estudio.

Código	Concentración de actividad de ^{210}Pb en el momento de recuento		Concentración de actividad de ^{210}Po en el aire		Cociente de actividad $^{210}\text{Po}/^{210}\text{Pb}$ en aire		Tiempo de residencia	
	a_1 [Bq/kg]	$\sigma(a)_1$ [Bq/kg]	a_3 [Bq/kg]	σ_{a_3} [Bq/kg]	AR	$\sigma(\text{AR})$	Tr [d]	σ_{Tr} [d]
VB-170	3.50E+03	2.19E+02	4.76E+02	4.18E+01	0,136	1.47E-02	38	4
VB-170-2	3.45E+03	2.16E+02	1.48E+02	1.15E+02	0,043	3.36E-02	14	9
VB-171	1.28E+04	7.98E+02	1.02E+03	1.54E+02	0,080	1.31E-02	23	3
VB-171-2	1.25E+04	7.79E+02	2.39E+02	3.91E+02	0,019	3.14E-02	8	9
VB-180	2.97E+03	2.55E+02	3.74E+02	3.25E+01	0,126	1.54E-02	36	4
VB-182	2.14E+04	1.34E+03	9.33E+02	3.66E+02	0,044	1.73E-02	14	4
VB-183	2.24E+04	1.44E+03	9.30E+02	3.88E+02	0,042	1.76E-02	14	4
VB-185	1.59E+04	1.27E+03	5.18E+02	3.09E+02	0,033	1.97E-02	11	5
VB-186	1.15E+04	9.21E+02	7.13E+02	9.47E+01	0,062	9.63E-03	19	2
VB-187	1.14E+04	8.54E+02	9.32E+02	1.29E+02	0,082	1.29E-02	24	3
VB-188	9.33E+03	6.47E+02	1.79E+03	1.14E+02	0,192	1.81E-02	55	6
VB-189	9.19E+03	6.90E+02	1.52E+03	1.21E+02	0,165	1.81E-02	47	5
VB-190	1.22E+04	8.36E+02	1.32E+02	1.20E+02	0,011	9.90E-03	5	3
VB-193	1.81E+04	1.24E+03	1.21E+02	1.95E+02	0,007	1.08E-02	4	4
VB-194	3.47E+04	1.87E+03	6.22E+02	2.56E+02	0,018	7.44E-03	7	2
VB-195	3.48E+04	1.87E+03	1.91E+02	2.55E+02	0,005	7.32E-03	3	3
VB-203	2.23E+04	1.10E+03	1.67E+02	1.30E+02	0,007	5.86E-03	4	2
VB-204	1.19E+04	7.97E+02	5.17E+02	6.08E+01	0,043	5.89E-03	14	1
VB-205	1.45E+04	9.14E+02	4.91E+02	6.57E+01	0,034	5.02E-03	12	1
VB-206	1.69E+04	8.24E+02	4.09E+02	4.78E+01	0,024	3.06E-03	9	1
VB-207	1.58E+04	8.01E+02	4.56E+02	4.37E+01	0,029	3.12E-03	10	1
VB-210	1.40E+04	9.70E+02	4.56E+02	9.70E+01	0,033	7.28E-03	11	2
VB-210-2	1.47E+04	1.02E+03	5.45E+02	1.07E+02	0,037	7.70E-03	12	2
VB-211	1.76E+04	1.06E+03	4.47E+02	1.07E+02	0,025	6.27E-03	9	2
VB-212	1.73E+04	9.70E+02	3.40E+02	7.43E+01	0,020	4.42E-03	8	1
VB-213	1.54E+04	8.68E+02	2.61E+02	6.53E+01	0,017	4.36E-03	7	1
VB-214	2.83E+04	1.40E+03	5.52E+01	7.02E+01	0,002	2.48E-03	2	1
VB-216	2.19E+04	1.03E+03	5.33E+02	8.80E+01	0,024	4.17E-03	9	1
VB-217	2.29E+04	1.09E+03	6.14E+02	9.25E+01	0,027	4.23E-03	10	1
VB-218	4.31E+04	2.12E+03	1.82E+03	1.01E+02	0,042	3.14E-03	14	1
				Media	0.05		15	