

Evaluación de la
Intercomparación
CSN/CIEMAT-2008 entre
Laboratorios Nacionales de
Radiactividad Ambiental
(Fosfoyeso)

M. L. Romero
M. Barrera
F. Valiño

Toda correspondencia en relación con este trabajo debe dirigirse al Servicio de Información y Documentación, Centro de Investigaciones Energéticas, Medioambientales y Tecnológicas, Ciudad Universitaria, 28040-MADRID, ESPAÑA.

Las solicitudes de ejemplares deben dirigirse a este mismo Servicio.

Los descriptores se han seleccionado del Thesaurus del DOE para describir las materias que contiene este informe con vistas a su recuperación. La catalogación se ha hecho utilizando el documento DOE/TIC-4602 (Rev. 1) Descriptive Cataloguing On-Line, y la clasificación de acuerdo con el documento DOE/TIC.4584-R7 Subject Categories and Scope publicados por el Office of Scientific and Technical Information del Departamento de Energía de los Estados Unidos.

Se autoriza la reproducción de los resúmenes analíticos que aparecen en esta publicación.

Catálogo general de publicaciones oficiales
<http://www.060.es>

Depósito Legal: M -14226-1995

ISSN: 1135 - 9420

NIPO: 471-10-020-8

Editorial CIEMAT

CLASIFICACIÓN DOE Y DESCRIPTORES

S38

ENVIRONMENTAL EXPOSURE; ENVIRONMENTAL IMPACTS;
RADIOACTIVE MATERIALS; INTERLABORATORY COMPARISONS;
RADIOCHEMICAL ANALYSIS; QUALITY CONTROL; GAMMA DOSIMETRY;
RADIOISOTOPES; ACTIVITY LEVELS

Evaluación de la Intercomparación CSN/CIEMAT-2008 entre Laboratorios Nacionales de Radiactividad Ambiental (Fosfoyeso).

Romero, M. L.; Barrera, M.; Valiño, F.
85 pp. 4 fig. 10 ref. 17 tablas

Resumen:

El documento describe los resultados del ejercicio CSN/CIEMAT-2008 interlaboratorios de radiactividad ambiental, cuya organización se ha realizado de acuerdo a la norma ISO-43 y el protocolo ISO/IUPAC/AOAC. La campaña se ha diseñado para evaluar la capacidad de los laboratorios nacionales en la determinación de radionucleidos de origen natural en una muestra de fosfoyeso (material NORM, Naturally-Occurring Radioactive Materials) que contiene radionucleidos naturales con niveles de concentración de actividad modificados. Los análisis objeto de estudio en esta evaluación han sido U-238, Th-234, U-234, Th-230, Ra-226, Pb-214, Bi-214, Pb-210, Po-210, Th-232 y U-235, así como los índices alfa total y beta total. Los valores de referencia se han establecido usando el criterio de consenso de laboratorios expertos, con cuatro laboratorios internacionales de experiencia acreditada: Laboratorio de Seibersdorf OIEA Viena (Austria), Laboratorio de Orsay IRSN (Francia), Laboratorio Ambiental de Radiactividad Marina del OIEA (Mónaco) y Laboratorio Ambiental Sta. Teresa ENEA (Italia).

La evaluación del ejercicio se ha realizado para 34 laboratorios, mediante el tratamiento z-score; también se ha aplicado la estadística robusta para la obtención de la mediana y la desviación estándar para obtener un estudio más completo y objetivo de la ejecución de los laboratorios y verificar los valores de referencia y la desviación estándar. El ejercicio ha mostrado un comportamiento homogéneo de los laboratorios en la ejecución de los análisis, siendo los parámetros de los laboratorios muy próximos a los establecidos como Valores de Referencia. Los laboratorios participantes han demostrado su capacidad para la determinación de radionucleidos naturales en muestras de fosfoyeso (material NORM) con un nivel de calidad satisfactorio. El ejercicio ha permitido asimismo constatar la capacidad de los laboratorios para determinar las actividades de radionucleidos naturales en equilibrio.

Results of the Interlaboratory Exercise CNS/CIEMAT-2008 among Environmental Radioactivity Laboratories (Phosphogypsum)

Romero, M. L.; Barrera, M.; Valiño, F.
85 pp. 4 fig. 10 ref. 17 tablas

Abstract:

The document describes the outcome of the CSN/CIEMAT-2008 interlaboratory test comparison among environmental radioactivity laboratories. The exercise was organised according to the ISO-43 and the ISO/IUPAC/AOAC. A phosphogypsum material was used as a test sample, in an attempt to evaluate the performance of the laboratories analyzing NORM (Naturally-Occurring Radioactive Materials). The analysis required were: U-238, Th-234, U-234, Th-230, Ra-226, Pb-214, Bi-214, Pb-210, Po-210, Th-232 and U-235, and also gross alpha and gross beta activities.

Reference values have been established according to the method of consensum of expert laboratories, with four international laboratories of credited experience: IAEA Seibersdorf, IAEA MEL, IRSN-Orsay and Sta. Teresa ENEA.

The results of the exercise were computed for 34 answering laboratories and their analytical performance was assessed using the z-score. Robust statistics of the participant's results was applied to obtain the median and standard deviation, to achieve a more complete and objective study of the laboratories' performance. The exercise has shown an homogeneous behaviour of laboratories, being statistical parameters from the results close to the assigned Reference Values. Participant laboratories have demonstrated their ability to determine natural radionuclides in phosphogypsum samples (NORM material) with a satisfactory quality level. The scheme has also allowed examining the capability of laboratories to determine the activities of natural radionuclides at the equilibrium.

ÍNDICE

1. INTRODUCCIÓN.....	1
2. ORGANIZACIÓN	1
2.1 Descripción de la matriz de estudio	3
2.1.1 Establecimiento de los valores de referencia.....	5
2.2 Distribución de muestras y bases técnicas del ejercicio	6
2.3 Recepción de resultados	7
3. TRATAMIENTO DE LOS DATOS.....	8
3.1. Análisis estadístico	9
3.2. z-score individual	10
4. EVALUACIÓN DEL EJERCICIO	11
4.1. U-238	12
4.2. Th-234	13
4.3. U-234	13
4.4. Th-230.....	14
4.5. Ra-226	15
4.6. Pb-214	16
4.7. Bi-214	17
4.8. Pb-210	18
4.9. Po-210	19
4.10. Th-232.....	21
4.11. U-235	21
4.12. Índices alfa y beta total	23
5. CONCLUSIONES.....	24
Agradecimientos.....	26
Bibliografía	26
 SERIES DE TABLAS	
Tabla I. Valores de referencia establecidos en el material de estudio.....	29
Tabla II. Resultados informados por los laboratorios, valores de z , z(ML) y parámetros estadísticos para cada radionucleido.....	33
Tabla III. Resultados de los índices de actividad alfa y beta total informados por los laboratorios y parámetros estadísticos.....	47
 SERIES DE GRÁFICAS	
Gráfica 1	51
Gráfica Superior. Resultados de los laboratorios con sus respectivas incertidumbres, valor de referencia e intervalo establecido de σ_p para cada radionucleido	
Gráfica Inferior. Valores de z o z(ML) de los laboratorios para cada radionucleido	
Gráfica 2	65
Gráfica Superior. Resultados de los laboratorios con sus respectivas incertidumbres, valor de ML y DER para los índices alfa y beta total	
Gráfica Inferior. Valores de z(ML) de los laboratorios, para los índices alfa y beta total	
Gráfica 3. Distribución de la ejecución de los laboratorios.....	69
Gráfica 3.1. Porcentajes de ejecución por tipo de análisis	
Gráfica 3.2. Número de análisis y ejecución efectuada por cada laboratorio	
ANEXO I. Lista de participantes	79

1. INTRODUCCIÓN

El documento describe la campaña de intercomparación analítica entre laboratorios de radiactividad ambiental correspondiente a 2008. Este ejercicio se enmarca dentro del programa periódico de campañas de intercomparación establecido por el Consejo de Seguridad Nuclear (CSN), con la finalidad de garantizar la calidad radiológica de los diferentes Programas de Vigilancia Radiológica Ambiental y, a su vez, tratar de mejorar las capacidades nacionales en este campo. Dentro de este programa, el DMA-CIEMAT (Departamento de Medio Ambiente) actúa como agente técnico del CSN para la preparación y distribución de las muestras objeto del estudio y para la evaluación de los resultados emitidos por los laboratorios.

Los ejercicios inter-laboratorio CSN/CIEMAT van dirigidos a los laboratorios que realizan análisis y medidas de radiactividad en muestras ambientales dentro de los programas de vigilancia, para proporcionar un modo objetivo de evaluar y demostrar la validez de los datos que producen los laboratorios, pudiendo estimar la exactitud de un método analítico determinado o detectar posibles fallos en la ejecución rutinaria del mismo⁽¹⁾. La realización periódica de este tipo de ejercicios contribuye a verificar el correcto funcionamiento rutinario de los laboratorios.

La vigilancia ambiental incluye la de todos los elementos radiactivos presentes en la biosfera. Los radionucleidos naturales de vida larga (potasio, uranio, torio y cualquiera de sus productos de desintegración) exponen al público a una dosis radiológica mucho mayor que la causada por los radioelementos de origen artificial. De ahí la importancia del estudio de los materiales radiactivos de origen natural, que se conocen por el acrónimo NORM (del inglés *Naturally Occurring Radioactive Materials*). Es frecuente que se produzca un incremento de la exposición a materiales NORM, como consecuencia de actividades humanas como la combustión de carbón, la fabricación y uso de fertilizantes o la producción de gas y petróleo. Concretamente, las rocas fosfáticas usadas para la fabricación de fertilizantes, constituyen un material NORM destacable, debido a la presencia de las series radiactivas del uranio y el torio.

La muestra de estudio empleada ha consistido en un fosfoyeso. El objeto del ejercicio consiste en evaluar la capacidad de los laboratorios participantes en la determinación de los radionucleidos ambientales de origen natural existentes en muestras similares a un sedimento (fosfoyesos) NORM y, a su vez, estimar la comparabilidad de los resultados que producen *rutiniariamente* los distintos laboratorios para los programas de vigilancia radiológica ambiental. La organización y evaluación del ejercicio, se ha realizado según la norma ISO-43⁽²⁾ y el protocolo ISO/IUPAC/AOAC para la organización de estudios íter-laboratorios⁽³⁾.

2. ORGANIZACIÓN

El Consejo de Seguridad Nuclear (CSN) ha seleccionado los laboratorios participantes y ha solicitado directamente su participación en la intercomparación. El número de laboratorios participantes en esta campaña ha sido de 38, de los cuales 34 han enviado resultados. En la Figura 1 se presenta una relación de los laboratorios participantes y su distribución.

Para preservar en todo momento la confidencialidad de los datos, el CSN asigna directamente a cada laboratorio una clave secreta que asegura el anonimato frente al resto de participantes y al evaluador (DMA/CIEMAT). Esta clave es la única referencia que se utiliza en los informes, publicaciones o reuniones que se realizan a lo largo de la campaña.

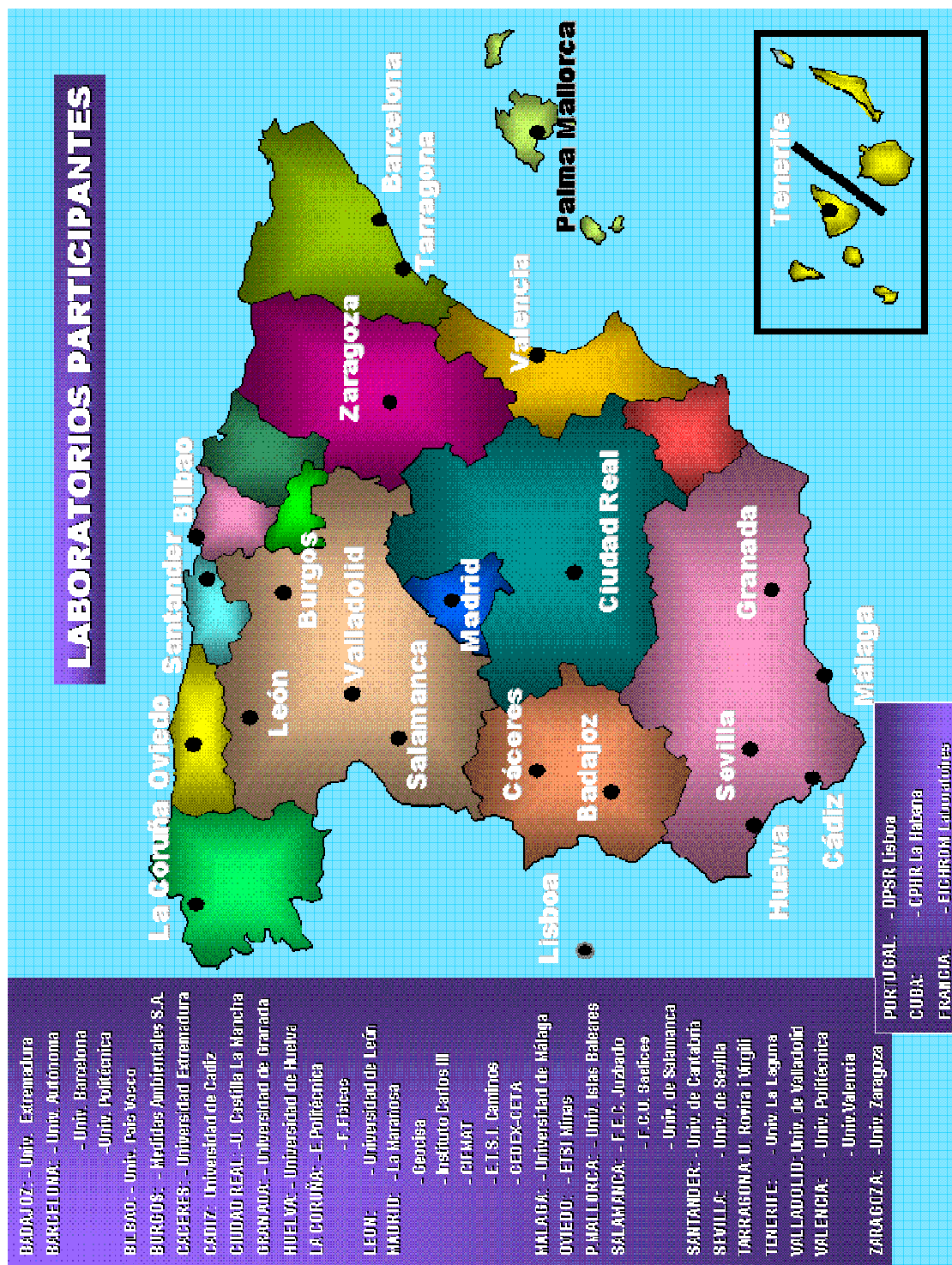


Figura 1. Laboratorios participantes en el ejercicio y su localización

2.1 Descripción de la matriz de estudio

La matriz objeto de estudio es un fosfoyeso obtenido en enero de 2008 en las balsas de emplazamiento de desechos de la empresa Fertiberia S. A. (Huelva). Esta factoría, produce casi dos millones de toneladas anuales de ácido sulfúrico, ácido fosfórico y fosfatos amónicos, que pueden ser comercializados como tales o utilizados como productos intermedios en la fábrica para la obtención de productos finales: fosfato diamónico (DAP), abonos complejos y fosfatos solubles⁽⁴⁾. El material de estudio fue recogido en una zona de las citadas balsas, donde los depósitos estaban acumulados con la antigüedad suficiente para asegurar su estabilidad y el equilibrio radiactivo de las series naturales presentes en él (Figura 2). Contiene radionucleidos de origen natural con niveles de concentración de actividad modificados, debido al proceso industrial de fabricación a que se somete la materia prima (roca fosfática).

El fosfoyeso es un sub-producto dentro del proceso de obtención de ácido fosfórico a partir de la roca fosfática, cuya composición mayoritaria es sulfato cálcico dihidratado. En el proceso de producción, el contenido radiactivo originalmente presente en la roca experimenta un fraccionamiento selectivo; así, más del 90% del ^{226}Ra , ^{210}Pb y ^{210}Po (presentes originalmente en la roca fosfática, en equilibrio secular con su progenitor, ^{238}U) queda asociado al fosfoyeso⁽⁵⁾, mientras que en la fracción del ácido fosfórico quedan disueltos los U-Th.

La gestión para la obtención del material se desarrolló en colaboración con la Universidad de Huelva y la Universidad de Sevilla, contando con la colaboración, como asesor independiente para la selección del lugar de muestreo y para la organización y desarrollo del ejercicio, de un experto internacional en la materia: Prof. Dr. Elis Holm (Lund University, Suecia).



Figura 2. Aspecto de las balsas de residuos de Fertiberia (Huelva), donde se muestreó el material de estudio en Enero 2009.



Figura 3. Etapa de lavado del fosfoyeso

Su preparación se llevó a cabo en el Laboratorio de Preparación de Materiales para el Control de Calidad (Mat Control) en colaboración con el Laboratorio de Radiología Ambiental (LRA), del Departamento de Química Analítica de la Universidad de Barcelona⁽⁶⁾.

Una vez recibido el material “en bruto” (alrededor de 70 kg de fosfoyeso) en el laboratorio *Mat Control*, se procedió a su secado a temperatura relativamente baja (inicialmente 30°C y subiendo hasta los 40°C) durante más de 180 horas. Se efectuó la determinación del pH y la conductividad inicial y se constató la elevada acidez del material de partida (pH = 2.6) como consecuencia de la gran cantidad de ácido sulfúrico residual presente debido al proceso industrial de obtención del fosfoyeso.

Se abordó la eliminación de la presencia de ácido mediante sucesivos lavados del material con agua de la red (Figura 3), hasta alcanzarse un nivel de acidez similar al de la propia agua (pH = 6.7). El material decantado se secó en etapas consecutivas (temperatura ambiente 72 h, a 25°C durante 40 h, a 30°C durante 24h y, finalmente, a 40°C durante 110 h). Tras efectuarse la disgregación de los agregados formados, se tamizó el material, en primer lugar a 2 mm y en una segunda etapa mediante un tamiz de nailon de 125 µm, desechándose la fracción de tamaño superior. La fracción fina obtenida de material, alrededor de 36 kg, se homogeneizó mediante un agitador mecánico rotatorio durante 130 h.

Se procedió al estudio de la homogeneidad global del material y, una vez asegurada su homogeneidad en esta etapa de procesado, se embotelló en unidades de polietileno que contenían 300 g de fosfoyeso. Se seleccionaron cinco unidades para el estudio de homogeneidad final del material y se conservó a temperatura ambiente hasta la distribución a los laboratorios participantes.

Las medidas efectuadas en el Laboratorio de Radiología Ambiental (LRA) para verificar la homogeneidad consistieron en espectrometría gamma de alta resolución y en espectrometría alfa (radioelementos controlados: Pb-214, Bi-214, Pb-210, Th-234, Th-230, U-234, U-238, U-235). Asimismo, se verificó la ausencia de nucleidos de origen antropogénico (Cs-137, Sr-90, Am-241, Pu-(239+240), etc.).

Para la caracterización de la matriz de estudio, se efectuó una cuantificación de los elementos mayoritarios presentes mediante fluorescencia de rayos X; se encontró una presencia mayoritaria de óxido de calcio (CaO), con un porcentaje en peso de alrededor del 30 %, y fracciones menores de otros óxidos (P₂O₅, SiO₂, Al₂O₃).

Finalmente, uno de los botes así preparados se envió a un laboratorio de la Universidad de Sevilla (Física Nuclear Aplicada) para verificar que tras los lavados de la muestra no se había perturbado el equilibrio ²¹⁰Pb/ ²¹⁰Po existente en la matriz original.

Posteriormente, en el CIEMAT (DMA) se verificó la estabilidad y homogeneidad del material de estudio, mediante espectrometría gamma en cinco botes seleccionados al azar. Cuatro de estos botes se enviaron a laboratorios internacionales de acreditada experiencia (IAEA Seibersdorf, IAEA MEL, IRSN-Orsay y ENEA) para verificar los valores obtenidos, verificar la ausencia de nucleidos artificiales, y establecer los valores de referencia de los nucleidos objeto de estudio en el ejercicio.

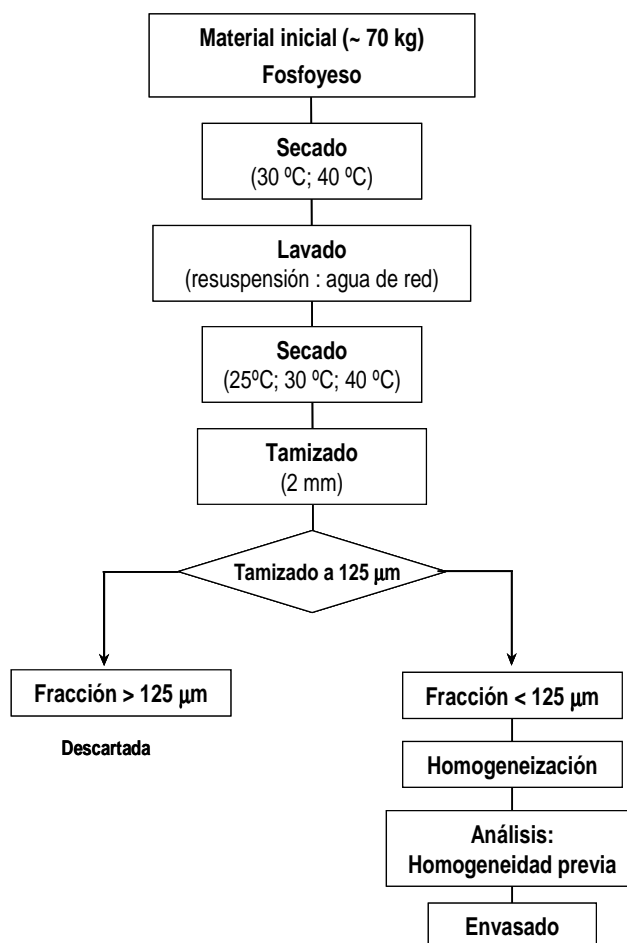


Figura 4. Protocolo de preparación del fosfoyeso en la UB

2.1.1 Establecimiento de los valores de referencia

Como el material de fosfoyeso objeto de estudio no es un material de referencia, se han obtenido unos valores de concentración de actividad de referencia para los radionucleidos a analizar. Para establecer dichos valores se han seguido las recomendaciones de la División IUPAC *Interdivisional working party for harmonization of quality assurance schemes for analytical laboratories*. El método empleado ha sido el *consenso de laboratorios expertos*⁽³⁾; se ha calculado un valor medio de actividad para cada radionucleido a partir de los resultados emitidos por cuatro laboratorios de experiencia probada: Laboratorio de Seibersdorf OIEA Viena (Austria), Laboratorio de Orsay IRSN (Francia), Laboratorio Ambiental de Radiactividad Marina del OIEA (Mónaco) y Laboratorio Ambiental Sta.Teresa ENEA (Italia).

La media de los resultados enviados por cada *laboratorio experto* para cada radionucleido, **X**, se ha obtenido como media ponderada con la incertidumbre del análisis:

$$X = \frac{\sum_i \left(\frac{A_i}{I(A_i)^2} \right)}{\sum_i \left(\frac{1}{I(A_i)^2} \right)} \quad (1)$$

donde:

A_i : valor de la concentración de actividad de cada determinación

$I(A_i)$: incertidumbre en A_i

La incertidumbre $I(X)$ en el valor de X se ha calculado mediante la determinación de la varianza interna $i(X)$ y la externa $s(X)$ para cada determinación, seleccionando la mayor de las dos para el resultado final:

$$i(X) = \sqrt{\frac{1}{\sum_i \left(\frac{1}{I(A_i)^2} \right)}} \quad , \quad s(X) = \sqrt{\frac{\sum_i \left(\frac{(A_i - X_i)^2}{I(A_i)^2} \right)}{(n-1) \sum_i \left(\frac{1}{I(A_i)^2} \right)}} \quad (2)$$

La Tabla I presenta los valores de referencia establecidos; en ella se observa que los cuatro laboratorios expertos no suministraron información de todos los análisis y que algunos valores muestran ligeras diferencias. Adicionalmente, se disponía de los datos iniciales de concentración de actividad estimados por el laboratorio responsable de la preparación de la matriz de estudio de la Universitat de Barcelona y por el laboratorio de la Universidad de Sevilla que verificó la situación de equilibrio Pb-210 / Po-210 (Tabla Ia). Esta información inicial, que permitió establecer los órdenes de magnitud y los intervalos de actividad, también se utilizó para ampliar y contrastar los resultados que enviaron los laboratorios de referencia.

Los valores de referencia se han establecido según el criterio descrito y para la evaluación del ejercicio se ha establecido un intervalo de σ_p lo suficientemente amplio como para que englobe las posibles incertidumbres o tendencias en los mismos. Además, se han tenido en cuenta los valores de la mediana de los laboratorios participantes y la desviación estándar, siempre que el número de participantes fuese representativo estadísticamente.

En el apartado 8.1 se describe el estudio estadístico de los resultados de los laboratorios participantes, aplicando la estadística robusta para considerar en el estudio incluso los valores que se sospechaban extremos⁽⁹⁾. Los parámetros obtenidos para cada análisis se presentan en la parte inferior de la serie de Tablas II.

2.2 Distribución de muestras y bases técnicas del ejercicio

Las muestras de estudio se enviaron directamente desde la Universidad de Barcelona a los laboratorios participantes en la última semana de noviembre de 2008, utilizando correo de mensajería para asegurar la recepción en tiempo y lugar de las mismas.

El CIEMAT preparó la documentación relativa al ejercicio para distribuirla entre los participantes; en las bases técnicas del estudio se recomendaba que cada participante efectuara para cada análisis el número de determinaciones que realice habitualmente, debiendo informar un único resultado final. En caso de realizar varias determinaciones por análisis, se debía informar el valor medio de la concentración de actividad (media ponderada con la incertidumbre) y su

incertidumbre expandida^(7,8) con $k=2$, indicando si se ha calculado como varianza interna = **I** o como varianza externa = **S**:

$$I(x) = \sqrt{\frac{1}{\sum_i \left(\frac{1}{I(a_i)^2} \right)}} \quad , \quad s(x) = \sqrt{\frac{\sum_i \left(\frac{(a_i - x_i)^2}{I(a_i)^2} \right)}{(n-1) \sum_i \left(\frac{1}{I(a_i)^2} \right)}} \quad (3)$$

Para homogeneizar los criterios empleados por los laboratorios para la determinación de los límites de detección de los sistemas de medida y conseguir que los resultados pudieran compararse, se recomendaba utilizar las mismas condiciones de medida para muestra y fondo.

Los análisis a realizar son los siguientes:

U-238, Th-234, U-234, Th-230, Ra-226, Pb-214, Bi-214, Pb-210, Po-210, Th-232 y U-235

Cada laboratorio debía también suministrar información relativa al método analítico, sistema de medida y programa de resolución de espectros empleados. Se adjuntaba un juego de formularios para el envío de los resultados y un fichero de hoja de cálculo con dichos formularios a fin de facilitar el tratamiento estadístico de la información y reducir posibles errores de transcripción a la hora de informatizar los datos.

Debido a las características higroscópicas del fosfoyeso, se recomendaba determinar el contenido de humedad de la muestra antes de efectuar los análisis evaluando la pérdida de peso por secado a una temperatura de 85°C durante 24 h, ya que la concentración de actividad esta referida al peso seco.

La referida documentación se envió desde el CIEMAT al CSN, quien posteriormente la distribuyó a los laboratorios junto con una carta de participación donde asignaba la clave secreta a cada participante, lo que aseguraba la confidencialidad de la información.

Con posterioridad, varios laboratorios manifestaron interés en realizar e informar resultados de las determinaciones de los índices de actividad alfa total y beta total en la muestra; en consecuencia, se envió a los participantes un archivo adicional a tal fin. En el archivo se indicaba un procedimiento común para la realización de los análisis, con la finalidad de armonizar la metodología y reducir la dispersión de resultados intrínseca al hecho de que se determina un índice y no una actividad.

El límite del plazo para envío de resultados por los participantes al CSN se estableció el día 27 de febrero de 2009 y posteriormente se amplió hasta el 16 de marzo de 2009.

2.3 Recepción de resultados

El CSN recopiló la información enviada por los participantes hasta principios de abril de 2009 y la remitió posteriormente al CIEMAT/DMA para su tratamiento estadístico y evaluación, con la clave secreta como única identificación.

Los participantes enviaron los resultados referidos al 01/01/2008, con las actividades de los radionucleidos a analizar expresadas en Bq/kg (seco) con información de la incertidumbre asociada al valor de actividad y del método de análisis empleado. En el caso del Po-210, debido a su corto periodo de semidesintegración, se solicitó que la actividad se refiriese a la fecha de separación.

El conjunto de datos recibido en el DMA/CIEMAT se normalizó y se asignaron códigos para las distintas técnicas de análisis radioquímico empleadas por los laboratorios, tratando de homogeneizar las variaciones empleadas dentro de un mismo método. En la tabla adjunta se especifica el significado de dichos códigos.

Método empleado	Detector empleado
Separación radioquímica = SR Espectrometría Gamma = EG Separación Radioquímica empleada: Precipitación = PP Intercambio iónico = II Extracción = EX Cromatografía = CI <u>Para el Ra-226:</u> Separación radioquímica= SR Deconvolución multiplete Ra-U-Th= EGRaU Equilibrio secular = EGEQ <u>Otros:</u> Referencia bibliográfica o normativa	Centelleo Líquido = CL Centelleo Sólido = CS Contador Proporcional = CP Centelleo Líquido Cerenkov= CLC E.Alfa detector de Si barrera superficie = SiB E.Alfa detector de Si implantación iónica = PIP E.gamma detector de Ge inespecificado= Ge E.gamma detector de Ge tipo <i>reverse</i> = ReGe E.gamma detector de Ge hiperpuro= HpGe E.gamma detector de Ge <i>Broad Energy</i> Ge= BEGe Otros. Indicar tipo de detector

En el caso de espectrometría alfa y gamma se ha añadido al código el tipo de programa empleado para resolución de espectros.

La serie de tablas Tabla II incluye los resultados de los laboratorios con los códigos de análisis asignados.

3. TRATAMIENTO DE LOS DATOS

Para la evaluación del ejercicio se han seguido las últimas recomendaciones emitidas por comités y organismos internacionales para organización y evaluación de ejercicios interlaboratorio, recogidas en el Protocolo ISO/IUPAC/AOAC empleado en ejercicios anteriores.

El Protocolo recomienda establecer una sistemática de evaluación de los ejercicios "adecuada al fin" (del inglés "*fitness for purpose*"), en el que el resultado del participante se debe convertir en una clasificación **z-score** (ver apartado 8.2), donde σ_p se define como la desviación estándar para la evaluación de la ejecución del laboratorio "adecuada al fin" y describe la desviación estándar más apropiada para el área de aplicación de los resultados de análisis; por

tanto, el requisito de valor óptimo de incertidumbre del resultado del laboratorio quedaría implícito en σ_p . En consecuencia se ha aplicado el tratamiento de datos **z-score** para la evaluación de este ejercicio.

La serie de Tablas II incluye los resultados recibidos de los laboratorios y la información relativa al proceso de análisis y evaluación del ejercicio; en el encabezado se presenta:

- Tipo de análisis
- Valor de Referencia **X** y valor de la desviación estándar para la evaluación de la ejecución del laboratorio “adecuada al fin” σ_p
- **Lab**: Código del Laboratorio
- **A**: Valor de la concentración de actividad, en **Bq/ kg (seco)** corregido por desintegración radiactiva al 01/01/08 (excepto en el caso del Po-210)
- **U**: Incertidumbre combinada del resultado que se informa (expandida con $k = 2$) en **Bq/kg**
- **LD**: Límite de detección en **Bq/kg** (con las mismas condiciones de medida para muestra y fondo)
- **n° det**: Número de determinaciones realizadas para obtención del resultado de concentración de actividad (A) que se informa
- **calc U**: En caso de realizar varias determinaciones/análisis, forma en que se ha calculado la incertidumbre del valor medio (como varianza interna = **I** o como varianza externa = **S**)
- **z**: Valor de **z** obtenido por el laboratorio en el análisis
- **z(ML)**: Valor de **z(ML)** obtenido por el laboratorio en el análisis

En la parte inferior de las Tablas II para cada radionucleido, se presenta:

- **Mediana (ML)**: La mediana de los Laboratorios
- **DER**: Desviación estándar robusta
- **DesvEst**: Desviación estándar normal
- **Dif.%**: La diferencia en tanto por ciento entre la **Mediana (ML)** y el valor de referencia **X**

En la serie de gráficas, Gráfica 1, se ha representado para cada radionucleido/análisis:

- Gráfica Superior:
 - el resultado de cada laboratorio con sus respectivas incertidumbres
 - el valor del límite de detección en Bq/kg (seco)
 - el valor de referencia (**X**)
 - el intervalo establecido de σ_p , representado como **Lim Inf** y **Lim Sup**
- Gráfica Inferior:
 - los valores de **z** o **z(ML)** obtenidos por cada laboratorio, indicando los métodos de análisis/medida empleados

3.1. Análisis estadístico

Se ha realizado un estudio estadístico de los resultados emitidos por los laboratorios y, dado que la muestra de estudio no es un material de referencia, al igual que en el ejercicio anterior, se ha aplicado la estadística robusta para realizar un análisis objetivo de los resultados informados

por los participantes. Para ello se ha obtenido el valor de la mediana **Mediana (ML)** y la desviación estándar robusta (**DER**) de acuerdo con las recomendaciones de *The Analytical Methods Committee* de la *Royal Society of Chemistry*⁽⁹⁾.

En la serie de tablas Tabla II se presentan en la parte inferior los resultados obtenidos para cada radionucleido.

3.2. z-score individual

La clasificación **z** se realiza por comparación de la desviación de cada laboratorio (diferencia entre el valor informado por el laboratorio y el valor de referencia) con la desviación estándar para la evaluación de la ejecución del laboratorio “adecuada al fin” (valor establecido como objetivo de calidad para cada análisis/radionucleido). El valor de **z** se obtiene mediante la siguiente expresión:

$$z = \frac{(x - X)}{\sigma_p} \quad (4)$$

donde:

x : Resultado de las determinaciones de los laboratorios

X: Valor de referencia de la actividad del radionucleido en cuestión (la mejor estimación del mensurando)

σ_p : Desviación estándar para evaluación de la ejecución de los laboratorios “adecuada al fin”; representa la precisión analítica aceptable para la concentración de estudio.

Los valores de **σ_p** empleados en la evaluación del ejercicio se han establecido como se ha descrito en el apartado 5.1 y la bondad del valor establecido de **σ_p** se ha verificado con el valor obtenido por estadística robusta para la **DER**.

La evaluación de los valores de **z** obtenidos (puntuación individual por análisis/radionucleido), está basada en el modelo asumido “adecuado al fin” (representado por **σ_p**); es decir, una distribución normal $\mathbf{x} \sim N(\mathbf{X}_v, \sigma_p^2)$, donde **X_v** , es el valor verdadero del mensurando. Asumiendo que **X** es próximo a **X_v** , el Protocolo recomienda la siguiente clasificación de ejecución:

$ z \leq 2$	SATISFACTORIO
$2 < z < 3$	ACEPTABLE
$ z \geq 3$	NO SATISFACTORIO

4. EVALUACIÓN DEL EJERCICIO

Globalmente, se ha apreciado una buena respuesta de los laboratorios. De los 38 participantes, sólo 4 no han enviado resultados. Cuando los laboratorios informaron varias series de resultados para algunos análisis, cada serie se ha considerado como independiente para el recuento total de participantes. Respecto a la adecuación a las bases técnicas, los laboratorios suministraron la información requerida respecto al método de análisis y cálculo de incertidumbre.

Se ha revisado el contenido de humedad de la muestra informado por los participantes, ya que la naturaleza higroscópica del fosfoyeso (sulfato cálcico dihidratado), puede producir diferencias en los resultados, bien durante el proceso de secado (por pérdida del agua estructural de hidratación), o bien por captación de agua en el almacenamiento, dependiendo de condiciones ambientales de humedad.

En la tabla adjunta se presentan los valores determinados por los laboratorios. Se observa un amplio rango de variación, comprendido entre 0.06 y 18.4%. De los 34 laboratorios participantes, 2 no informan el valor y 27 informan un único valor para la humedad de la muestra.

Curiosamente, hay 5 laboratorios que informan valores de humedad específicos para cada análisis. La evaluación correcta de la humedad es un factor que influye en la determinación final de la actividad de la muestra, ya que si la humedad se subestima, el peso real de la muestra estaría sobreestimado y, por tanto, se informaría un valor de actividad inferior (y viceversa).

Si se produce un excesivo secado de la muestra, -temperatura superior a la indicada en las bases del ejercicio (85° C)-, es posible eliminar agua estructural del propio fosfoyeso, lo que reduciría el peso de la muestra a un peso seco inferior al real y supondría la sobreestimación de la actividad final informada. Ello podría provocar una ligera desviación sistemática de las actividades informadas. En la evaluación del ejercicio se ha asumido que los laboratorios han informado los valores de actividad referidos al adecuado peso seco.

LAB	% humedad
1	1,3 - 18,4
3	2,2
4	2,4
5	-
6	13,53
7	-
8	3,93 - 15
9	7,03
10	4
11	1,85
12	18,2
13	2,49
14	6
15	8,26
16	5,06 - 5,82
17	14,62
18	7 - 10
19	4,2
21	2,33
23	10,4
24	16,9
25	14,42
26	0,39
27	0,06 - 3,6
28	7,3
30	3,19
31	10,19
32	15,01
33	0,4
34	0,8
35	1,17
36	9,02 - 9,17
37	15
38	14

Tras la revisión inicial de los resultados informados por los laboratorios frente a los valores de referencia establecidos, se observó que globalmente existía un porcentaje elevado de ejecución satisfactoria, pero en algún caso la distribución de resultados no se aprecia muy simétrica frente al valor de referencia (ver gráficos superiores de la serie Gráficos I).

Dado que la matriz de estudio no es un material de referencia y en algunos análisis los valores informados por los laboratorios expertos presentan una moderada dispersión (o solo se han obtenido a partir de dos valores) se ha realizado una evaluación de forma más objetiva. Así, se ha valorado la capacidad de los laboratorios participantes demostrada a través de sucesivos ejercicios

de intercomparación y se han obtenido dos clasificaciones para evaluar la ejecución de los laboratorios: por una parte, la clasificación **z** con los valores de referencia estimados por los laboratorios expertos y por otra, **z(ML)** con la mediana de los laboratorios participantes y la DER, que se presenta en la serie de tablas Tabla I.

$$z(ML) = \frac{(x - ML)}{DER} \quad (5)$$

El empleo de las dos clasificaciones implica una evaluación más completa y objetiva de la ejecución de los laboratorios; en el caso de tener un elevado número de resultados de los participantes, se podría considerar más representativo estadísticamente el valor de **z(ML)**.

A continuación se describe la evaluación realizada a partir de los parámetros estadísticos descritos, para cada tipo de análisis.

4.1. U-238

21 laboratorios enviaron resultados de U-238. Todos han efectuado separación radioquímica y medida por espectrometría alfa; el laboratorio 8 realizó una segunda determinación por fosforimetría laser y obtuvo mejor ejecución.

El conjunto de valores emitidos por los laboratorios se encuentra simétricamente distribuido, como se puede apreciar en la gráfica superior de la serie de gráficas Gráfica 1. El valor de la mediana de los resultados de los participantes **Mediana (ML)**, coincide con el de referencia; la desviación estándar es 4.9. Respecto a los límites de detección, existe una distribución uniforme de los valores informados.

En la siguiente tabla se resume la distribución de la ejecución. Se observa cómo el 100% realizó una ejecución Satisfactoria.

DISTRIBUCIÓN	PORCENTAJE z
Ejecución Satisfactoria	100 %
Ejecución Aceptable	0 %
Total Ejecución Aceptable	100 %
Ejecución No Satisfactoria	0 %

4.2. Th-234

25 laboratorios remitieron resultados de Th-234; para su determinación todos emplearon espectrometría gamma con detectores de germanio.

Como puede apreciarse en la serie de gráficas Gráfica 1 – superior, los laboratorios muestran una tendencia a informar por encima del valor de referencia. El laboratorio 31 informa un valor muy bajo que podría atribuirse (a la vista de las cifras) a un error de transcripción en los decimales y el laboratorio 17 informa un valor extremadamente elevado, que sugiere un error al aplicar la corrección de actividad a la fecha de referencia solicitada. En los valores informados de límites de detección se aprecia una cierta variabilidad; los laboratorios 17 y 28 dan valores extremos y el laboratorio 37, cuyo límite es elevado (pero coherente con el valor de la incertidumbre), informa un valor de actividad satisfactorio por debajo del límite de detección.

El valor de la mediana de los resultados de los participantes **Mediana (ML)**, está próximo al valor de referencia pero un 13 % por encima, y dado que la DER (que no se ve afectada por los 2 valores extremos) es 11, podría cuestionarse la mencionada tendencia de los 25 laboratorios a informar valores por encima del valor de referencia. Este valor se ha obtenido sólo a partir de dos resultados (aunque muy coincidentes, un poco desviados del valor del supuesto equilibrio con su progenitor), y el número de participantes en el ejercicio es estadísticamente significativo; por tanto se ha considerado la evaluación de este análisis mediante la **Mediana (ML)**.

La distribución de ambos resultados de ejecución se presenta en la siguiente tabla:

DISTRIBUCIÓN	PORCENTAJE z	PORCENTAJE z(ML)
Ejecución Satisfactoria	68 %	80 %
Ejecución Aceptable	12 %	4 %
Total Ejecución Aceptable	80 %	84 %
Ejecución No Satisfactoria	20 %	16 %

4.3. U-234

21 laboratorios enviaron resultados de U-234 para cuantificar; todos emplearon técnicas de separación radioquímica para su determinación por espectrometría alfa. El laboratorio 8 realizó una segunda determinación por fosforimetría laser y, al igual que en el U-238, obtuvo mejor ejecución.

Los valores emitidos por los laboratorios se encuentran simétricamente distribuidos, como se puede apreciar en la gráfica superior de la serie de gráficas Gráfica 1. El valor de la mediana de los resultados de los participantes **Mediana (ML)** coincide con el de referencia. Respecto a los límites de detección, existe una distribución uniforme de los valores informados.

La distribución de los resultados de ejecución se presenta en la siguiente tabla:

DISTRIBUCIÓN	PORCENTAJE Z
Ejecución Satisfactoria	100 %
Ejecución Aceptable	0 %
Total Ejecución Aceptable	100 %
Ejecución No Satisfactoria	0 %

Se observa cómo en estos tres radionucleidos (U-238, Th-234, U-234) los valores de **ML** son más coherentes entre sí respecto a la situación teórica de equilibrio frente a los de referencia, que sólo han sido obtenidos a partir de 2 laboratorios. Estas pequeñas desviaciones pueden ser atribuibles a múltiples factores tratándose de series naturales, como fluctuaciones de recuento, resolución de picos gamma (deconvolución), etc., así como a las características higroscópicas de la muestra.

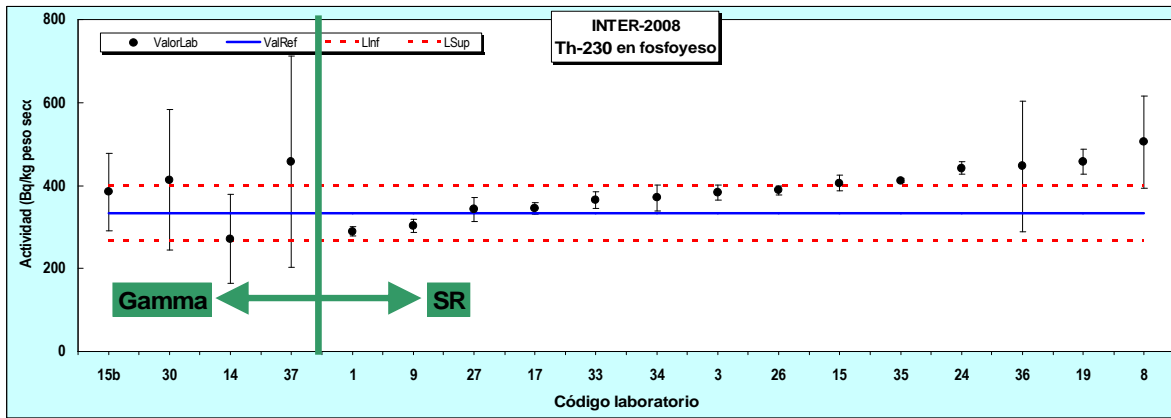
4.4. Th-230

Se han informado 18 determinaciones de este radioelemento; la mayoría, 14, por separación radioquímica/espectrometría alfa; 3 medidas se han efectuado por espectrometría gamma y el laboratorio 14 ha informado sólo el término “espectrometría”, entendiéndose que corresponde a gamma.

Como puede apreciarse en la serie de gráficas Gráfica 1 – superior, los valores emitidos por los laboratorios presentan una escasa dispersión, aunque, al igual que en el caso del Th-234, se estima una tendencia a informar por encima del valor de referencia (en este análisis el valor de referencia se ha obtenido a partir de 3 resultados bastante coincidentes). El valor de la mediana obtenido por los participantes **Mediana (ML)** es de 386, con una desviación estándar de 63, la diferencia respecto al valor de referencia es del 16%.

En la gráfica siguiente se observa que de los 4 laboratorios que realizaron la medida por gamma, 3 informan valores más elevados, pero los de radioquímica también informan valores más elevados, independientemente del ataque realizado a la muestra (el laboratorio 8, que emplea en la mezcla HF, obtiene el mayor valor); por tanto, vista la desviación y la escasa dispersión entre laboratorios, se ha considerado la evaluación de este análisis mediante la **Mediana (ML)**.

La distribución de valores informados de límites de detección es uniforme, salvo para el caso de los laboratorios que efectúan la medida mediante espectrometría gamma, en el que los límites son más elevados y coherentes con los valores informados de la incertidumbre; el laboratorio 37, cuyo límite es más elevado (pero coherente con el valor de la incertidumbre), informa un valor de actividad satisfactorio por debajo del límite de detección.



La distribución de los resultados de ejecución se presenta en la siguiente tabla:

DISTRIBUCIÓN	PORCENTAJE z	PORCENTAJE z(ML)
Ejecución Satisfactoria	94 %	100 %
Ejecución Aceptable	6 %	0 %
Total Ejecución Aceptable	100 %	100 %
Ejecución No Satisfactoria	0 %	0 %

4.5. Ra-226

Se ha informado un total de 33 valores de Ra-226; la mayoría, 27, se ha determinado por espectrometría gamma; las 6 restantes mediante radioquímica. Los laboratorios 15 y 26 enviaron dos series de resultados. En las medidas por espectrometría se han empleado diferentes detectores de germanio y distintos procedimientos para evaluar la actividad del Ra-226. Todos los resultados informados han sido satisfactorios, o aceptables.

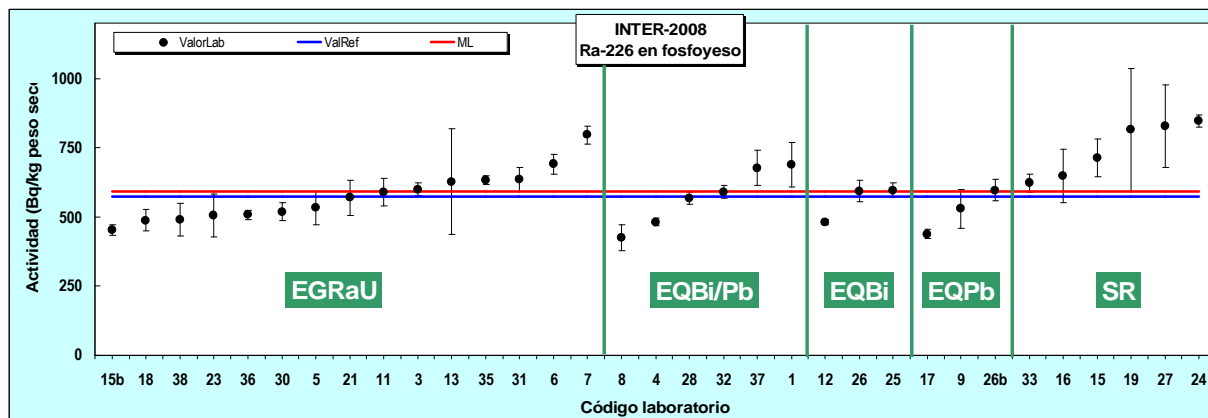
En la serie de gráficas Gráfica 1- superior se ve cómo los resultados se encuentran simétricamente distribuidos; el valor de la mediana de los resultados **Mediana (ML)** es muy próximo al de referencia (3.6%), determinado por 3 laboratorios mediante espectrometría gamma.

En la grafica siguiente, se han agrupado:

- 15 laboratorios que midieron directamente la emisión gamma del Ra-226/deconvolución del multiplete. Presentan una distribución simétrica,

- 12 laboratorios que esperaron al equilibrio secular Ra-226 - Rn-222 y midieron las emisiones de sus descendientes Pb-214 y Bi-214. De ellos, 6 combinaron las actividades de los dos nucleidos, 3 informaron la actividad por la emisión del Bi-214 y otros 3 informaron la actividad a través de la emisión del Pb-214. En este grupo se puede apreciar una ligera tendencia a la baja.

- En las 6 determinaciones por separación radioquímica, se observa una tendencia a informar valores por encima del de referencia y **ML**. Curiosamente, el laboratorio 15 informa dos resultados disímiles: 452 ± 19 por espectrometría gamma y 713 ± 68 por radioquímica; la incertidumbre relativa es mayor en el caso de la separación.



La distribución de resultados presenta un elevado porcentaje de ejecución satisfactoria, como recoge la siguiente tabla:

DISTRIBUCIÓN	PORCENTAJE Z
Ejecución Satisfactoria	91 %
Ejecución Aceptable	9 %
Total Ejecución Aceptable	100 %
Ejecución No Satisfactoria	0 %

4.6. Pb-214

Se han informado 36 resultados de Pb-214; el laboratorio 26 envió 4 series de resultados. Para la determinación, todos los laboratorios emplearon espectrometría gamma con detector de Ge; hay variación en sus características o en el código utilizado para resolución de espectros.

En la serie de gráficas Gráfica 1- superior se observa que el conjunto de resultados de los participantes presenta una ligera asimetría frente al valor de referencia y una tendencia a informar a la alta, en parte inducida por el laboratorio que informó 4 series de resultados muy similares empleando distintas geometrías/fotopicos. El valor de la mediana de los resultados de los participantes **Mediana (ML)**, está próximo al de referencia (la diferencia es del 8.5%). Respecto a los límites de detección, existe una distribución uniforme de los valores informados.

El único laboratorio que ha obtenido ejecución no satisfactoria, curiosamente informa una eficiencia muy elevada del fotopico empleado para su cuantificación.

La distribución de resultados de ejecución, se presenta en la tabla siguiente:

DISTRIBUCIÓN	PORCENTAJE z
Ejecución Satisfactoria	91.5 %
Ejecución Aceptable	5.5 %
Total Ejecución Aceptable	97 %
Ejecución No Satisfactoria	3 %

4.7. Bi-214

34 laboratorios enviaron resultados de Bi-214 (el laboratorio 26 envió dos series de resultados). En todos los casos se empleó espectrometría gamma para la determinación, con distintos tipos de detector de germanio.

En la serie de gráficas Gráfica 1- superior se observa que el conjunto de resultados de los participantes está poco disperso y se puede apreciar una ligera tendencia a informar por encima del valor de referencia. El valor de la mediana de los resultados de los participantes **Mediana (ML)** es próximo al valor de referencia (diferencia del 3.6%). La distribución de valores de los límites de detección informados es muy homogénea.

Al igual que en el análisis de Pb-214, sólo el laboratorio 34 ha obtenido ejecución no satisfactoria.

La distribución de resultados de ejecución, se presenta en la tabla siguiente:

DISTRIBUCIÓN	PORCENTAJE z
Ejecución Satisfactoria	91 %
Ejecución Aceptable	6 %
Total Ejecución Aceptable	97 %
Ejecución No Satisfactoria	3 %

En el conjunto de los tres últimos nucleidos (Ra-226, Pb-214, Bi-214), se ha obtenido un porcentaje muy alto de ejecución satisfactoria, a pesar de la complejidad que implica su adecuada cuantificación, en la que deben considerarse múltiples factores. Se aprecia una tendencia a obtener un valor mayor para el Ra-226 frente a sus descendientes, que casualmente también se ve en los valores de referencia. La dificultad inherente a estas determinaciones se puede ilustrar en el caso de un laboratorio, que ha obtenido valores heterogéneos en los distintos análisis:

Ra-226 (SR)	Ra-226(RaU)	Pb-214	Bi-214
713 ± 68	452 ± 19	274,9 ± 15,4	277,5 ± 18,6

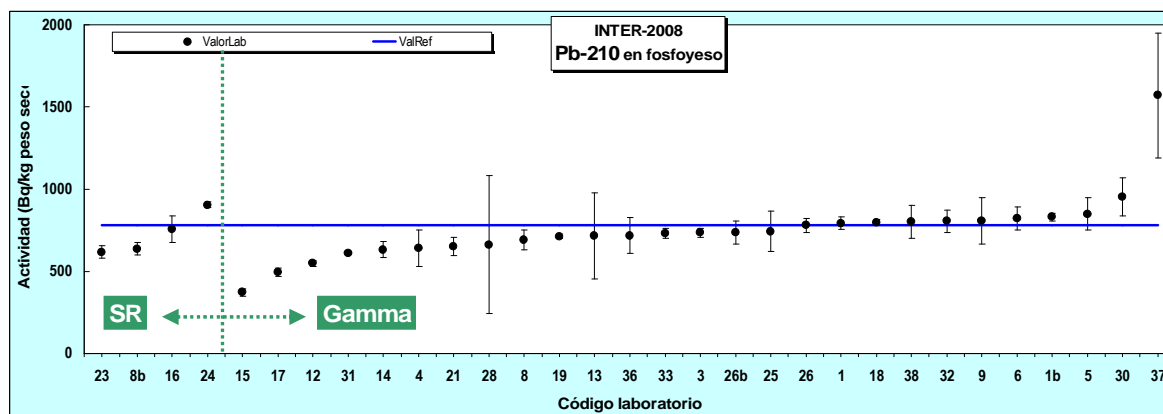
Existen múltiples factores que pueden producir estas diferencias, a parte de las fluctuaciones estadísticas del recuento: el resultado por SR se ha realizado atacando la muestra con mezcla HF lo cual garantizaría total disolución y además el límite de detección de la técnica de medida es muy bajo. Entonces el resultado por EGRaU, muy inferior, podría indicar una incorrecta deconvolución del multiplete o una calibración en eficiencias incorrecta. Los resultados aún más bajos obtenidos en la medida gamma de Pb-214 y Bi-214, también podrían indicar una calibración en eficiencias incorrecta, pero también una realización de la medida antes de alcanzarse el equilibrio secular, o en caso contrario que el recipiente empleado para la medida no era hermético.

4.8. Pb-210

Se ha efectuado un total de 31 determinaciones de Pb-210, la gran mayoría de ellas, 27, por espectrometría gamma y el resto, 4, por separación radioquímica. Las medidas gamma se han efectuado con diferentes tipos de detectores de germanio y en las determinaciones mediante radioquímica, 2 laboratorios emplearon contador proporcional y otros 2 utilizaron detectores de implantación iónica. Los laboratorios 1, 8, y 26 enviaron dos series de resultados.

El conjunto de valores emitidos por los laboratorios presenta una ligera asimetría respecto al valor de referencia; el valor de la mediana obtenido por los participantes **Mediana (ML)** es un 6% inferior al valor de referencia. En la gráfica siguiente se puede apreciar cómo desaparece la asimetría si se consideran sólo las determinaciones mediante espectrometría gamma. En las determinaciones realizadas por radioquímica, el resultado es satisfactorio en todos los casos y se obtienen valores de *z* muy bajos. En las determinaciones por espectrometría gamma, solo 1 laboratorio obtuvo ejecución no satisfactoria (37).

Respecto a los límites de detección, existe una distribución uniforme de los valores informados, salvo para 3 laboratorios (14, 36, 37), que informan un valor relativamente más elevado.



En la siguiente tabla se resume la distribución de los valores de ejecución de los laboratorios.

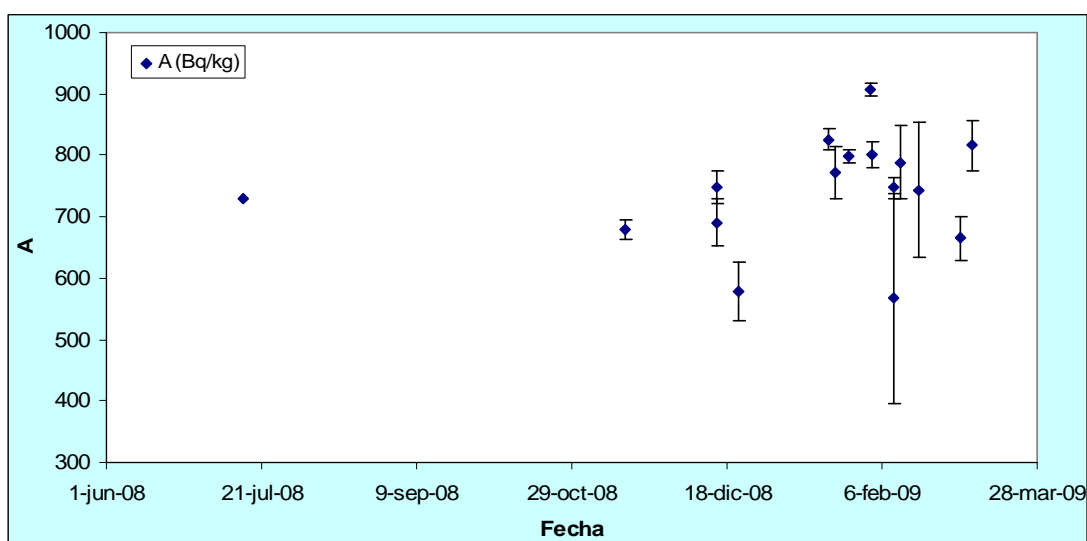
DISTRIBUCIÓN	PORCENTAJE Z
Ejecución Satisfactoria	94 %
Ejecución Aceptable	3 %
Total Ejecución Aceptable	97 %
Ejecución no Satisfactoria	3 %

4.9. Po-210

15 laboratorios enviaron resultados de Po-210; en todos los casos se empleó separación radioquímica y medida por espectrometría alfa. Para ello, los detectores utilizados han sido, en la mayoría de los casos, de implantación iónica (12 laboratorios), en menor proporción (2 laboratorios) detectores de barrera de superficie y en un caso un detector de Si no especificado.

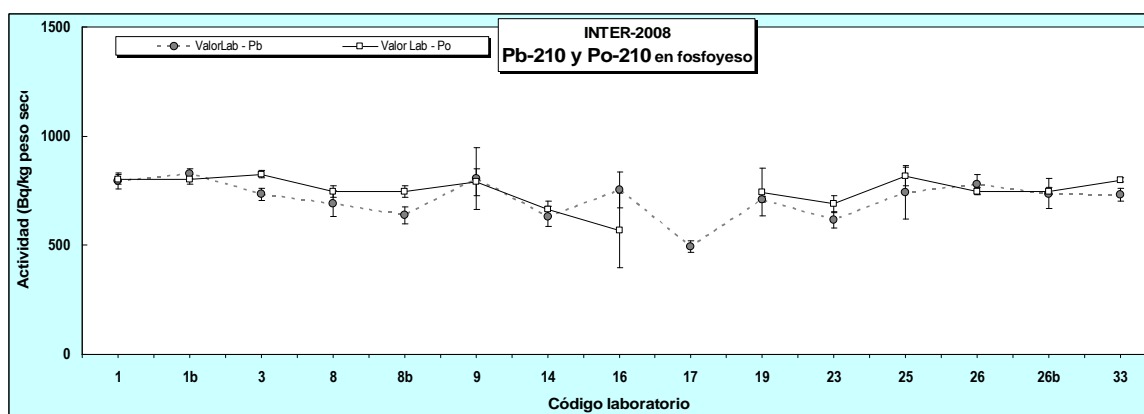
En la serie de gráficas Gráfica 1- superior se observa que los valores emitidos por los laboratorios presentan una escasa dispersión, exceptuando el laboratorio 17 que informa un valor muy bajo atribuible (a la vista de las cifras) a un error de transcripción en los decimales. Como puede apreciarse en la figura, existe una ligera tendencia a informar por encima del valor de referencia (en este análisis el valor de referencia se ha obtenido a partir de dos resultados muy coincidentes) debido probablemente a la incertidumbre asociada a la determinación experimental del propio valor de referencia (separación radioquímica, rendimiento, eficiencia, recuento, etc.) Respecto a los límites de detección, se aprecia una distribución uniforme.

Las determinaciones de los laboratorios se hicieron en el periodo que abarca desde finales de 2008 hasta primeros de marzo de 2009. En la grafica siguiente se representa el resultado obtenido por cada laboratorio en función de la fecha de medida, incluyéndose una medida inicial efectuada por un laboratorio experto inmediatamente después de la preparación del fosfoyeso.



Como puede observarse, la distribución es homogénea frente a los valores de referencia, no existiendo una evolución temporal definida, de lo cual se deduce que en todo momento ha existido equilibrio entre el Po-210 y su progenitor el Pb-210.

Comparando los resultados obtenidos por los laboratorios con los del Pb-210, se observa que las dos medianas **ML** prácticamente coinciden (sólo difieren un 2%), lo cual confirma de nuevo la situación de equilibrio. Sin embargo, en el caso de los valores de referencia, la diferencia es del 13%, debido a la incertidumbre asociada al valor de referencia del Po-210, al haberse determinado a partir de sólo 2 medidas, como ya se ha mencionado. En la gráfica y en la tabla siguientes se aprecia cómo las relaciones Pb-210/Po-210 presentan un valor próximo a la unidad, excepto para el laboratorio 17.



Relación Pb-210/Po-210																	
Lab	1	1b	3	8	8b	9	14	16	17	19	23	25	26	26b	33	VR	ML
A	0,99	1,03	0,89	0,92	0,85	1,02	0,95	1,33	6,5E+05	0,96	0,89	0,91	1,04	0,99	0,91	1,15	0,98
u	0,05	0,04	0,04	0,09	0,06	0,19	0,09	0,4	3,6E+04	0,14	0,07	0,16	0,06	0,10	0,04	0,31	0,38

La distribución de resultados de ejecución se presenta en la tabla siguiente. Sólo un laboratorio obtuvo ejecución no satisfactoria:

DISTRIBUCIÓN	PORCENTAJE Z
Ejecución Satisfactoria	93 %
Ejecución Aceptable	0 %
Total Ejecución Aceptable	93 %
Ejecución no Satisfactoria	7 %

4.10. Th-232

Se ha informado un total de 18 valores de Th-232. La mayoría de las determinaciones, 12, se ha realizado mediante radioquímica, 5 por espectrometría gamma y en un caso no se ha informado la metodología. Las medidas gamma se han efectuado empleando distintos tipos de detector de germanio. En el caso de separación radioquímica, las medidas se han efectuado mediante espectrometría alfa con detectores de Si (implantación iónica y barrera de superficie).

Todas las determinaciones mediante radioquímica tienen ejecución satisfactoria (o aceptable), salvo el laboratorio 19. La determinación por espectrometría gamma es en todos los casos satisfactoria, con un valor de z-score relativamente reducido ($|z| < 1.5$). En el caso del laboratorio que no indica la metodología (laboratorio 37), la ejecución es satisfactoria; cabe destacar que el valor informado de la actividad queda por debajo del límite de detección, que es coherente con la incertidumbre informada y el conjunto de valores informados (actividad, incertidumbre y límite) es correcto (podría inferirse que la determinación se realizó por espectrometría gamma).

En la serie de gráficas Gráfica 1-superior se observa una distribución prácticamente simétrica del conjunto de resultados frente al valor de referencia y poca dispersión; la mediana de los resultados de los participantes **Mediana (ML)** es un 7,7% inferior al valor de referencia. Respecto a los límites de detección, se aprecia una distribución uniforme, salvo para el mencionado laboratorio 37, así como los laboratorios 4, 21, 14 y 13, que presentan valores más elevados, pero en todos los casos coherentes con la incertidumbre informada.

La distribución de resultados de ejecución, se presenta en la tabla siguiente:

DISTRIBUCIÓN	PORCENTAJE Z
Ejecución Satisfactoria	83 %
Ejecución Aceptable	11 %
Total Ejecución Aceptable	94 %
Ejecución no Satisfactoria	6 %

4.11. U-235

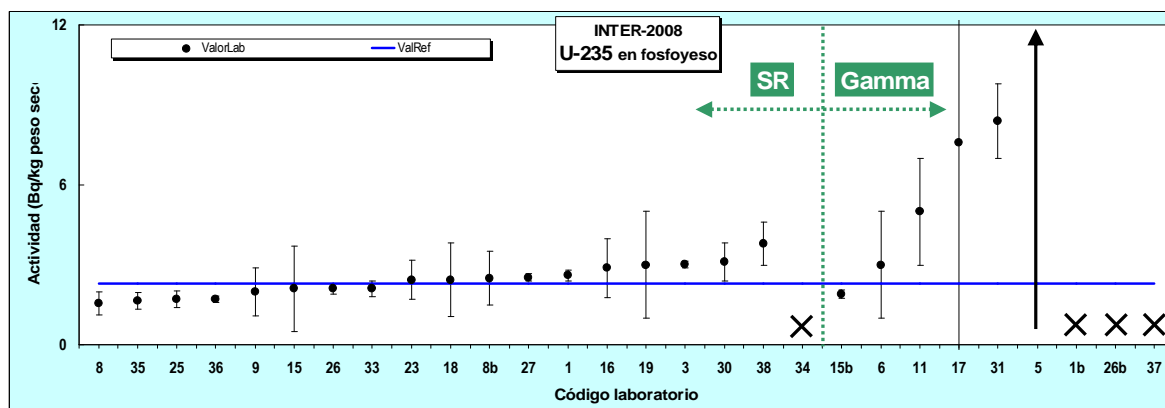
Se ha informado un total de 28 resultados de U-235, de los cuales 19 corresponden a determinaciones efectuadas por separación radioquímica y 9 a medidas por espectrometría gamma. Los laboratorios 1, 8, 15 y 26 enviaron dos series de resultados; el laboratorio 8 realizó la segunda determinación por fosforimetría laser y obtuvo mejor ejecución que por separación radioquímica. Los sistemas de medida empleados han sido diferentes tipos de detector de germanio para las determinaciones gamma y detectores de silicio (implantación iónica y barrera de superficie) para la espectrometría alfa tras la separación radioquímica.

Como se puede apreciar en la gráfica superior de la serie de gráficas Grafica 1, el valor de la mediana de los resultados de los participantes **Mediana (ML)**, es próximo al de referencia (la diferencia es del 9 %). Respecto a los límites de detección, se observa que la distribución de los valores informados es bastante heterogénea; en general, son mayores para las determinaciones efectuadas por espectrometría gamma.

De las 19 determinaciones por radioquímica, sólo hay dos resultados no satisfactorios: los de los laboratorios 38 y 34, informándose en este último caso únicamente el valor del límite de detección (muy próximo al valor de referencia). Respecto a las 9 medidas por gamma, 2 valores son satisfactorios, 4 son no satisfactorios ($z > 3$) y los 3 resultados restantes se han informado como límite de detección (correctamente evaluado e informado), por encima del valor de referencia de la actividad.

La determinación de U-235 por separación radioquímica supone en general una mejor calidad de resultados que la medida por espectrometría gamma, donde existe una elevada incertidumbre asociada (zona conflictiva debido a la combinación de numerosos picos de las series naturales), que produce en la mayoría de los casos un resultado no satisfactorio, o bien la imposibilidad de detección/cuantificación del radionucleido en el rango de actividad considerado en la muestra de estudio. Cabe destacar, no obstante, el hecho de que dos laboratorios (6 y 15b) efectúan una ejecución satisfactoria de U-235 mediante espectrometría gamma.

La siguiente gráfica ilustra cómo los valores informados por los laboratorios se encuentran simétricamente distribuidos, si no se consideran los resultados no satisfactorios.



La distribución de resultados de ejecución, se presenta en la tabla siguiente:

DISTRIBUCIÓN	PORCENTAJE Z
Ejecución Satisfactoria	68 %
Ejecución Aceptable	0 %
Total Ejecución Aceptable	68 %
Ejecución no Satisfactoria	32 %

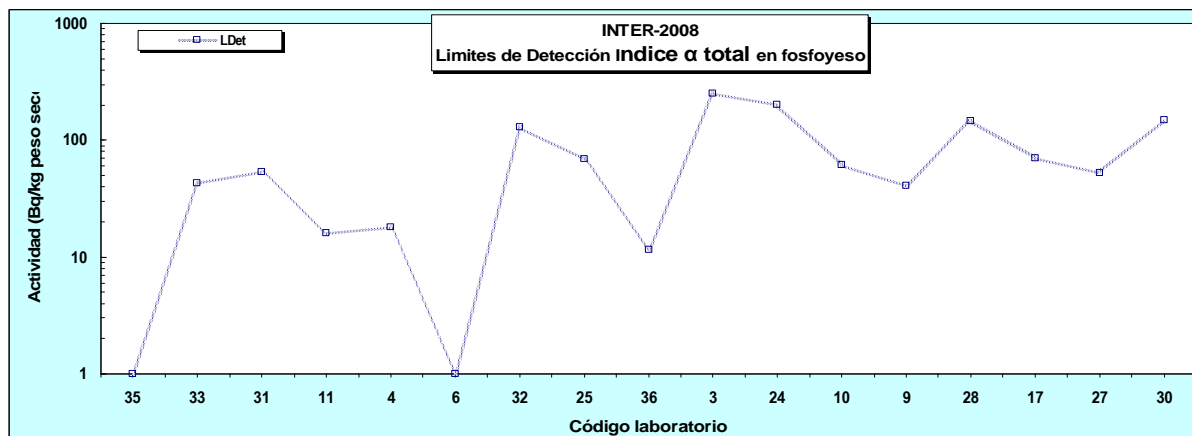
4.12. Índices de actividad alfa y beta total

Con posterioridad a la organización del ejercicio, varios laboratorios mostraron interés en determinar los índices de actividad alfa y beta total en el material de estudio. Los organizadores aceptaron el envío de resultados, pero su evaluación se ha realizado aparte. Dado que no existen valores de referencia para los índices de actividad, se ha efectuado el análisis estadístico considerando, en cada caso, la mediana del valor informado por los laboratorios y determinando por tanto un z-score referido a dicha mediana; es decir: se ha determinado $z(ML)$.

Indice alfa total

17 laboratorios enviaron resultados del índice alfa total. Puede apreciarse en la gráfica superior de la serie de gráficas Grafica 2 que los valores están simétricamente distribuidos. Hay una distribución bastante uniforme de valores del índice, siendo la dispersión de valores, evaluada mediante la DER (desviación estándar robusta), del 20 %. Se aprecia que el laboratorio 35 informa un valor extremadamente bajo que podría atribuirse (a la vista de las cifras) a un error de transcripción en los decimales.

En cuanto a los límites de detección, se aprecia una cierta variabilidad en los resultados informados (ver gráfica semilogarítmica más abajo), con una gran diferencia entre el valor más elevado del laboratorio 3 (254 Bq/kg) y el menor (0,04 Bq/kg), que informa el laboratorio 6. Sin embargo, el primero informa una incertidumbre coherente con el valor de su límite, mientras que el laboratorio 6 presenta una incertidumbre de 220 Bq/kg que sorprende frente al reducido resultado del límite (hecho que ocurre en algún otro laboratorio); tal vez el procedimiento de cálculo o de envío de resultados pudiera ser el origen de esta diferencia.

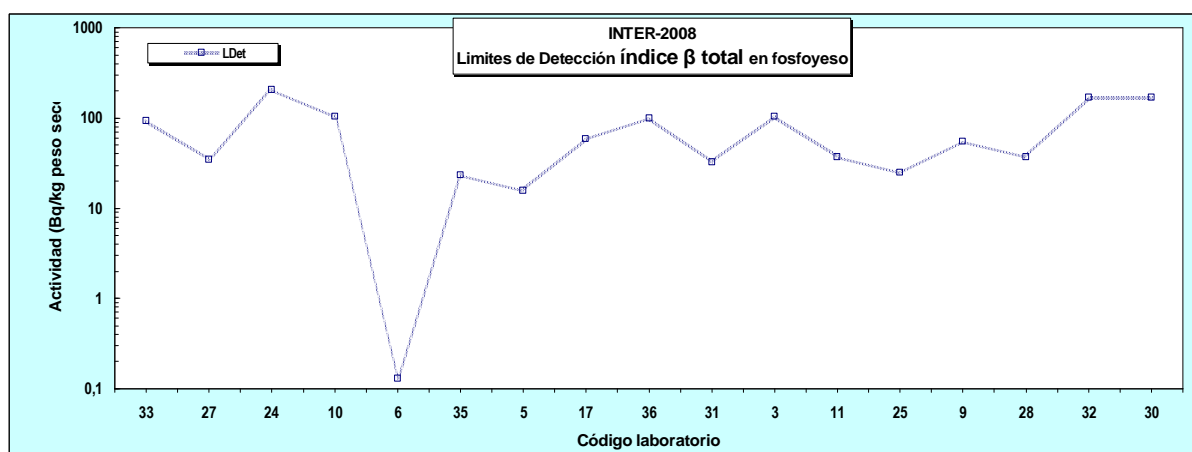


Indice beta total

Respecto al índice de actividad beta total, 18 laboratorios enviaron resultados. Todos los laboratorios que han informado valores de alfa total también han enviado valores de beta total (tan sólo el laboratorio 5 informa únicamente β -total).

Como se aprecia en la gráfica superior de la serie de gráficas Grafica 2, la distribución de valores es simétrica. Aunque la distribución es bastante uniforme (DER relativamente reducida, alrededor del 12% respecto a la mediana), se aprecian algunos valores extremos. En particular, se observa un valor informado demasiado bajo (laboratorio 33, que también apunta a un error de transcripción en los decimales) y dos valores relativamente elevados (laboratorios 30 y 4). Se recomienda, por tanto, la revisión del sistema de medida y/o emisión de resultados en tales casos.

En cuanto a los límites de detección informados para el índice beta total, también existe una cierta variabilidad tanto en los resultados como en los valores de incertidumbre; se observa en la gráfica semilogarítmica de abajo, que el laboratorio 6 debería revisar su procedimiento para



evaluación del límite de detección de su sistema de medida.

En la siguiente tabla se resume la ejecución de los laboratorios conforme a los valores obtenidos de $z(ML)$:

DISTRIBUCIÓN	α -total z(ML)	β -total z(ML)
Ejecución Satisfactoria	88 %	77.8 %
Ejecución Aceptable	6 %	5.5 %
Total Ejecución Aceptable	94 %	83.3 %
Ejecución no Satisfactoria	6 %	16.7%

5. CONCLUSIONES

Ha habido una respuesta mayoritaria de los laboratorios (el 90 % ha informado algún resultado) y una buena adecuación a las bases técnicas del ejercicio; casi todos los laboratorios suministraron la información que se requería respecto al contenido de humedad, método de análisis y cálculo de incertidumbre.

El estudio ha mostrado en su conjunto un comportamiento homogéneo de los laboratorios; la menor respuesta de análisis se ha dado en los que requerían separación radioquímica. En general, el estudio estadístico ha mostrado un alto porcentaje de laboratorios participantes con la adecuada capacidad para la determinación de los análisis solicitados y con resultados comparables.

A pesar de las dificultades que conlleva el análisis de los radioelementos naturales en la muestra considerada, de carácter industrial, el ejercicio ha demostrado la capacidad de los laboratorios para realizar la determinación en una muestra relativamente compleja cuyo análisis requiere la consideración de numerosos factores, en particular, la naturaleza higroscópica del material, la composición de la matriz, la presencia relativamente elevada de radioelementos pertenecientes a la serie del uranio y sus posibles interferencias, la consecuente presencia de radón y sus descendientes, la relativa complejidad en la determinación de estos últimos, etc.

La ejecución obtenida por los laboratorios en todos los análisis del ejercicio se resume en la Gráfica 3.1 (los resultados de los índices alfa total y beta total son de información). Se aprecia el elevado porcentaje de ejecución satisfactoria obtenido, que se encuentra entre el 100% para la determinación de U-238, U-234 y Th-230, y el 68% para la determinación de U-235; en este caso las determinaciones por espectrometría gamma disminuyen el porcentaje satisfactorio (zona conflictiva por mezcla de picos). Sin embargo, en esa misma zona tiene emisión gamma el Ra-226 y la ejecución de los laboratorios que lo han analizado por espectrometría gamma es 100 % satisfactoria; hecho que apunta a la experiencia adquirida por los laboratorios participantes en la determinación de este radionucleido (ya que es un nucleido “habitual” en los ejercicios que viene organizando el CSN).

El ejercicio ha permitido constatar la capacidad de los laboratorios para estudiar la presencia de equilibrios entre los radioelementos pertenecientes a la serie del uranio, en la muestra de estudio de fosfoyeso (U-238/Th-234/U-234 y Pb-210 / Po-210).

Respecto a la determinación de incertidumbres y límites de detección, se han observado algunas incoherencias que indican que determinados laboratorios realizan una evaluación incorrecta; lo cual muestra una vez más la imposibilidad de utilizar las incertidumbres determinadas por los participantes para combinación, estimación de la precisión, análisis estadísticos, observar tendencias, etc..

Por tanto, los participantes en el ejercicio deberían realizar una revisión de la metodología de cálculo de estos dos parámetros (incertidumbre y límite de detección) y así mismo, para mejorar la comparabilidad de los resultados de los programas de vigilancia, aplicar los métodos normalizados que describen las guías ISO^(7, 8, 10). Un estudio de validación de los procedimientos de análisis que incluya una estimación lo más veraz posible de los factores que contribuyen a la incertidumbre total del proceso, contribuiría a mejorar la estimación de dichos parámetros.

En general se ha podido apreciar la existencia de un control de los sistemas de calidad de laboratorios, pero algunos casos parecen indicar algún fallo en el sistema de verificación y envío de resultados, en consecuencia, estos laboratorios deberían revisar la correcta implantación del sistema de calidad del laboratorio.

En la gráfica 3.2 se ha representado, para cada laboratorio, el número de análisis ejecutados de forma satisfactoria, aceptable y no satisfactoria. Se observa que los laboratorios 1, 3, 26 y 33 efectúan todas las determinaciones y además con un elevado nivel satisfactorio de ejecución.

Cabe destacar también de forma positiva que los laboratorios con menores posibilidades de análisis efectúan éstos de forma satisfactoria.

Globalmente, se puede concluir que los laboratorios participantes tienen capacidad para realizar determinaciones de radionucleidos de series naturales en materiales NORM (Naturally Occurring Radioactive Materials) como son las muestras de fosfoyesos, con un elevado nivel de calidad satisfactorio.

Agradecimientos

A la empresa Fertiberia S.A., por proporcionar todo tipo de facilidades para la obtención y transporte del material de estudio.

Al *Laboratori de Radiologia Ambiental y Laboratori de Preparació de Materials pel Control de la Qualitat (Mat Control)* del Departamento de Química Analítica de la Universitat de Barcelona por las horas de trabajo empleadas en la preparación de la muestra de estudio.

A los laboratorios que han suministrado desinteresadamente sus resultados para la obtención de los valores de referencia: Laboratorio de Seibersdorf OIEA Viena (Austria), Marine Environmental Laboratory MEL-OIEA (Mónaco), Laboratorio de Orsay IRSN (Francia) y Laboratorio de Radiactividad Ambiental Sta.Teresa ENEA (Italia).

Bibliografía

- 1.- M.L. Romero, M.Barrera, F.Valiño "Evaluación de la intercomparación CSN/CIEMAT-05 (ceniza vegetal) entre laboratorios nacionales de radiactividad ambiental". Inf. Téc. CIEMAT-1074. CIEMAT Madrid, Junio (2006)
- 2.- International Organization for Standardization (ISO), ISO/IEC GUIDE 43-1, (1997)
- 3.- Thompson, M., Stephen, L.R.Ellison, Wood, R. *The international harmonized protocol for the proficiency testing of analytical chemistry laboratories*. Pure and Applied Chemistry vol.78, nº 1, pp.145-196. IUPAC. UK (2006)
- 4.- En página web: <http://www.fertiberia.es/LaEmpresa/FabricaHuelva.aspx> (2009)
- 5.- J. P. Bolívar, R. García-Tenorio y J. L.Mas."Radioactivity of phosphogypsum in the South-West of Spain". Radiation Protection Dosimetry 76 (1998) 185-189
- 6.- M. Llaurodo, "Preparación de un fosfoyeso como material para el control de calidad en la determinación de radiactividad ambiental (inter-csn/ciemat-08)". InformeUB para el CIEMAT. Septiembre 2008
- 7.- International Organization for Standardization (ISO). *Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement*. ISO, Geneva, Switzerland. (1995)
- 8.- EURACHEM. *EURACHEM/CITAC Guide: Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement*, 2nd ed. EURACHEM. (2000)

9.- The Analytical Methods Committee, "Robust statistics: a method of coping with outliers" AMC Technical Brief 6, Royal Society of Chemistry. London. (2001)

10.- International Organization for Standardization (ISO) "Determination of the detection limit and decision threshold for ionizing radiation measurements-Part 7: Fundamentals and general applications". ISO 11929. (2005)

Series de tablas

Tabla I

Valores de referencia establecidos en la muestra de estudio

Intercomparación CSN-CIEMAT 2008 // FOSFOYESO										
VALORES DE REFERENCIA ESTIMADOS : Actividad ± Incertidumbre (k=1) (Bq/kg)										
Laboratorio	IRSN-Orsay		ENEA-La Spezia		MEL-IAEA		Seibersdorf-IAEA		Media ponderada	
U-238	54,3(*)	3					54.6	2	55	1.7
Th-234	48.6	2.4	49	3					49	1.9
U-234	53(*)	5					56	0.2	56	0.2
Th-230	378	36			330	7	331	12	332	6
Ra-226	634	25			507	26			573	18
Pb-214	580	25	500	14					519	12
Bi-214	533	25	500	18					511	15
Pb-210	781	30	766	16			831	27	783	13
Po-210					684	14	676	9	678	8
Th-232			5.0	2.0	6.1	0.1			6.1	0.1
U-235	2,51(*)	0.15			2	0.2			2.3	0.12

(*)- Determinado por ICPM

Valor de referencia: media ponderada de los resultados de los laboratorios expertos

Incertidumbre del valor de referencia: la desviación estandar ponderada (varianza externa)

VALORES DE REFERENCIA FOSFOYESO INTER CSN/CIEMAT 2008 / TIPO DE ANALISIS

LABORATORIO	U-238		Th-234		U-234		Th-230		Ra-226		Pb-214		Bi-214		Pb-210		Po-210			Th-232		U-235	
	A	u	A	u	A	u	A	u	A	u	A	u	A	u	A	u	fecha	A	u	A	u		
IRSN 09/10/08 3det	54.3	3	48.6	2.4	53	5	378	36	634	25	580	25	533	25	781	30						2.51	0.15
ENEA 20/10/08 3det			49	3							500	14	500	18	766	16				5	2		
MEL	42	1			45	2	330	7	507	26	440	10	402	7	728		684	14	25/10/2008	6.1	0.1	2.00	0.20
Seib 03/12/08 3det	54.6	2			55.6	0.2	331	12							831	27	676	9	03/12/2008				
US 15/07/08	50		55		50		340				550				715		730		15/07/2008	5		2	
UB 01/06/08	51	7	53	15	54	8	376	18			452	20	455	2	704	18						3.3	0.6
Lab control-1 /08/08	40.3	1.7			39.4	1.7	582	63	452	25	472	9	432	16	775	30				10.2	1.3	2.51	0.34
Lab control-2 /07/08			51	4							623	10	524	10	710	30							

- alfa
- icpm
- gamma
- beta; no equilibrio
- MEL dice que es heterogéneo
- No se ha esperado al equilibrio secular
- Valor informativo

Tabla la

**Valores determinados tras la preparación
de la muestra de estudio**

Intercomparación CSN-CIEMAT 2008 // FOSFOYESO**VALORES DE ACTIVIDAD ESTIMADOS INICIALMENTE****Actividad \pm Incertidumbre (k=1) (Bq/kg)**

Laboratorio	U. Barcelona		U. Sevilla	
U-238	51	7	50	-
Th-234	53	15	55	-
U-234	54	8	50	-
Th-230	376	18	340	-
Ra-226				
Pb-214	452	20	550	-
Bi-214	455	2		
Pb-210	704	18	715	-
Po-210			730	-
Th-232			5	-
U-235	3.3	0.6	2	-

Tabla II

Resultados informados por los laboratorios, valores de z, z(ML) y parámetros estadísticos para cada radionucleido

Intercomparación CSN-CIEMAT 2008 // FOSFOYESO										
U-238		Valor de Referencia (Bq/kg seco):							55 ± 10	
Lab	Método	Detect / Progr	Ataque	A (Bq/kg)	U (Bq/kg)	LD (Bq/kg)	n° det	cálc U	z	z (ML)
1	SR	PIP / Maestro	HF / HCl / HNO ₃	60.1	1.2	0.4	6	I	0.52	0.95
3	SR	PIP / Propio	HNO ₃	58.82	2.539	0.1166	3	S	0.39	0.69
5	SR	PIP / Genie2K		57.28	2.05	0.31	1	I	0.23	0.38
8	Fosforim.-Laser		HF / HCl / HNO ₃	55.5	9	--	2	I	0.05	0.02
8b	SR	PIP / Manual	HCl / HNO ₃	38.68	2.33	0.55	2	i	-1.65	-3.40
9	SR	SiB / Propio	HF/HNO ₃ /a.regia	56.6	5.1	0.3	2	I	0.16	0.24
15	SR	PIP / Propio	HF / HCl / HNO ₃	40.8	3.1	0.008	3	S	-1.43	-2.96
16	SR	PIPS / Genie2K	HCl	4.34E+01	1.22E+01	4.71E-01	4	S	-1.17	-2.44
17	SR	PIP / Genie2K	HCl / HNO ₃	58.683	2.905E+00	3.250E-01	1		0.37	0.67
18	SR	PIP / Genie2K	HNO ₃	60.99	29.43	0.97	1		0.61	1.14
19	SR	PIP / Alfaespec	HCl / HNO ₃	56	10	3.6	3	I	0.10	0.12
23	SR	PIP / Genie2K	HF / HCl / HNO ₃	5.71E+01	5.32E+00	2.83E-01	3	S	0.21	0.35
25	SR	SiB / Manual	HCl / HNO ₃	53.8	2.4	0.22	3	I	-0.12	-0.32
26	SR	PIP / Genie2K	HNO ₃ /a.regia/H ₂ O ₂	52	1.7	0.6	3	S	-0.30	-0.69
27	SR	PIP / Propio	HCl / HNO ₃	55.4	2.7	0.14	1		0.04	0.00
30	SR	SiB / ACURA	HNO ₃	5.10E+01	7.60E+00	9.22E-01	1		-0.40	-0.89
33	SR	PIP / Maestro	HF / HNO ₃	54	3	0.8	3	I	-0.10	-0.28
34	SR	PIP / Alpha,Excel	HCl / HNO ₃	65.4	7.8	3.3	3	S	1.05	2.03
35	SR	PIP / Genie2K	HCl / HNO ₃	49.6	1.68	0.55	2	S	-0.55	-1.18
36	ALFA	OCT.P.OR/Mae.	HCl / HNO ₃	54.8	6.8	0.13	2	S	-0.02	-0.12
38	SR	PIP / PCA2	HNO ₃	54	4	0.3	1		-0.10	-0.28
				Mediana (ML)	DER	Desv Est			Dif.%	
				55.4	4.9	6.5			0.7	

Intercomparación CSN-CIEMAT 2008 // FOSFOYESO									
Th-234			Valor de Referencia (Bq/kg seco):					49 ± 10	
Lab	Método	Detect / Progr	A (Bq/kg)	U (Bq/kg)	LD (Bq/kg)	nº det	cálc U	z	z (ML)
1	EG	BEGe / Genie2K	58	18	23	4	S	0.92	0.21
3	EG	HPGe / G-Vision	55.26	11.46	17.32	2	S	0.64	-0.03
4	EG	ReGe / Spectran	77	45	15.8	3	I	2.86	1.88
5	EG	HPGe / Genie2K	61.99	13.99	11.19	1		1.33	0.56
8	EG	HPGe / Spectran	85.3	22.6	14.9	1		3.70	2.61
9	EG	Ge / Genie2K	50.1	30.8	22	5	I	0.11	-0.49
11	EG	HPGe / G-Vision	70	30	23	1		2.14	1.27
14	Espectrometría	Ge	62.4	9.1	23	2	I	1.37	0.60
15	EG	BEGe / Galea	41.9	2.6	2.9	1		-0.72	-1.21
17	EG	HPGe / Genie2K	7.62E+06	2.581E+06	7.176E+06	1		777546.02	671065.11
18	EG	ReGe / Genie2K	45.33	3.65	13.90	1		-0.37	-0.91
19	EG	HPGe / G-Vision	38	12	10.5	2	I	-1.12	-1.55
23	EG	BEGe / Genie2K	5.53E+01	1.64E+01	2.60E+01	1		0.64	-0.03
25	EG	HPGe / G-Vision	97	42	32	1		4.90	3.64
26	EG	Xtra/G2K,Propio	53	11.3	3.9	2	S	0.41	-0.23
26b	EG	Xtra/G2K,Propio	53	13.5	3.4	2	S	0.41	-0.23
27	EG	HPGe / G-Vision	53	13	13.8	1		0.41	-0.23
28	EG	ReGe / Genie2K	<LD	<LD	1.00E+06	3	S	-	-
31	EG	ReGe / Genie2K	5.5	0.5	2	3	I	-4.44	-4.41
32	EG	Ge / Genie2K	37.3	6.8	9.5	2	I	-1.19	-1.61
33	EG	X-tra / Genie2K	64	10	17	2	I	1.53	0.74
35	EG	HPGe / Propio	77.02	19.3	17.28	2	S	2.86	1.88
36	Gamma	HPGe / Genie2K	52.0	8.5	6.16	3	S	0.31	-0.32
37	Gamma	X-tra / Genie2K	60.2	36.3	60.3	1		1.14	0.40
38	EG	BEGe / Propio	56	16	25	1		0.71	0.03
			Mediana (ML)	DER	Desv Est			Dif.%	
			55.6	11.4	1555414.4			13.5	

Intercomparación CSN-CIEMAT 2008 // FOSFOYESO										
U-234		Valor de Referencia (Bq/kg seco):							56 ± 10	
Lab	Método	Detect / Progr	Ataque	A (Bq/kg)	U (Bq/kg)	LD (Bq/kg)	nº det	cálc U	z	z (ML)
1	SR	PIP / Maestro	HF / HCl / HNO ₃	61.5	1.2	0.6	6	I	0.55	0.78
3	SR	PIP / Propio	HNO ₃	60.82	3.343	0.0966	3	S	0.48	0.67
5	SR	PIP / Genie2K		55.84	1.72	0.87	2	I	-0.02	-0.10
8	Fosforim.-Laser		HF / HCl / HNO ₃	55	8.8	--	2	I	-0.10	-0.23
8b	SR	PIP / Manual	HCl / HNO ₃	40.06	2.39	0.55	2	I	-1.58	-2.56
9	SR	SiB / Propio	HF/HNO ₃ /a.regia	56.5	5.1	0.3	2	I	0.05	0.00
15	SR	PIP / Propio	HF / HCl / HNO ₃	40.4	3	0.012	3	S	-1.55	-2.51
16	SR	PIPS / Genie2K	HCl	5.01E+01	1.30E+01	4.71E-01	4	S	-0.59	-1.00
17	SR	PIP / Genie2K	HCl / HNO ₃	60.782	1.714E+00	5.260E-01	1		0.47	0.67
18	SR	PIP / Genie2K	HNO ₃	60.77	29.32	0.97	1		0.47	0.66
19	SR	PIP / Alfaespec	HCl / HNO ₃	62	12	3.9	3	I	0.60	0.86
23	SR	PIP / Genie2K	HF / HCl / HNO ₃	5.69E+01	3.26E+00	2.83E-01	3	S	0.09	0.07
25	SR	SiB / Manual	HCl / HNO ₃	58.2	2.6	0.34	3	I	0.22	0.26
26	SR	PIP / Genie2K	HNO ₃ /a.regia/H ₂ O ₂	52.2	5.7	0.6	3	S	-0.38	-0.67
27	SR	PIP / Propio	HCl / HNO ₃	56.5	2.8	0.33	1		0.05	0.00
30	SR	SiB / ACURA	HNO ₃	5.20E+01	7.60E+00	2.52E+00	1		-0.40	-0.70
33	SR	PIP / Maestro	HF / HNO ₃	56	3	0.8	3	I	0.00	-0.08
34	SR	PIP /Alpha,Excel	HCl / HNO ₃	64.8	2.0	7.2	3	S	0.87	1.29
35	SR	PIP / Genie2K	HCl / HNO ₃	48.3	1.66	0.68	2	S	-0.76	-1.28
36	ALFA	OCT.P.OR/Mae.	HCl / HNO ₃	59.5	4.9	0.19	2	S	0.35	0.47
38	SR	PIP / PCA3	HNO ₃	55	4	0.3	1		-0.10	-0.23
				Mediana (ML)	DER	Desv Est			Dif.%	
				56.5	6.4	6.5			0.9	

Intercomparación CSN-CIEMAT 2008 // FOSFOYESO										
Th-230		Valor de Referencia (Bq/kg seco):							332 ± 66	
Lab	Método	Detect / Progr	Ataque	A (Bq/kg)	U (Bq/kg)	LD (Bq/kg)	n° det	cálc U	z	z (ML)
1	SR	PIP / Maestro	HF / HCl / HNO ₃	289	11	1.6	4	I	-0.65	-1.51
3	SR	PIP / Propio	HNO ₃	382.3	17.81	0.174	3	S	0.76	-0.06
8	SR	PIP / Genie2000	HF/HCl/HNO ₃ /HBO ₃ /H ₂ SO ₄	505	111	1.8	1		2.60	1.84
9	SR	SiB / Propio	HF/HNO ₃ /a.regia	302.7	16.6	0.2	2	I	-0.44	-1.30
14	Espectrometría			271.6	108.1	71	2	I	-0.91	-1.79
15	SR	PIP / Propio	HF / HCl / HNO ₃	406	20	0.011	2	S	1.11	0.31
15b	EG	BEGe / Galea		384	94	27	1		0.78	-0.04
17	SR	PIP / Genie2K	HCl / HNO ₃	344.93	1.422E+01	6.310E-01	1		0.19	-0.64
19	SR	PIP / Alfaespec	HCl / HNO ₃	457	30	1.9	3	I	1.88	1.10
24	SR	CP / Propio	HF/HCl/HNO ₃ /H ₃ BO ₃ /NH ₄ OH	441.9	15.6	8.85	3	I	1.66	0.87
26	SR	PIP / Genie2K	HNO ₃ /a.regia/H ₂ O ₂	388.6	11.3	0.8	3	S	0.85	0.04
27	SR	PIP / Propio	HCl / HNO ₃	342	29	0.66	1		0.15	-0.69
30	EG	ReGe / Spectran		4.14E+02	1.69E+02	2.74E+02	1		1.23	0.43
33	SR	PIP / Maestro	HF / HNO ₃	364	20	0.8	2	I	0.48	-0.35
34	SR	PIP / Alpha,Excel	HCl / HNO ₃	370	32	4.7	2	I	0.57	-0.25
35	SR	PIP / Genie2K	HCl / HNO ₃	411.56	4.57	0.5	2	S	1.20	0.39
36	ALFA	OCT.P.ORTEC	HCl / HNO ₃	446.8	157.5	0.11	2	S	1.73	0.94
37	Gamma	-		457	254	660	1		1.88	1.10
				Mediana (ML)	DER	Desv Est			Dif.%	
				386	64	63			16.4	

Intercomparación CSN-CIEMAT 2008 // FOSFOYESO										
Ra-226			Valor de Referencia (Bq/kg seco): 573 ± 115							
Lab	Método	Detect / Progr	Ataque	A (Bq/kg)	U (Bq/kg)	LD (Bq/kg)	n° det	cálc U	z	z (ML)
1	EGEQ	BEGe / Genie2K		688	80	10	4	S	1.00	0.76
3	EG	HPGe / G-Vision		598.9	22.92		2	S	0.23	0.04
4	EG	ReGe / Spectran		482	13	2.49	3	I	-0.79	-0.89
5	EG EQ	HPGe / Genie2K		531.9	60.5	30.2	1		-0.36	-0.49
6	EGRaU	HPGe / G-Vision		690	37	9	1		1.02	0.77
7	EG	BEGe / Genie2K		796	33				1.95	1.62
8	EG	HPGe / Spectran		425	46	1.9	1		-1.29	-1.35
9	EG	Ge / Genie2K		529.4	69.5	2.4	5	I	-0.38	-0.51
11	EGRaU	HPGe / Propio		590	50	100	1		0.15	-0.03
12	EGEQ	ReGe / Genie2K		480.6	9.7	1.1	1		-0.81	-0.91
13	EG	HPGe / Genie2K		627	191	62	1		0.47	0.27
15	SR	PIP / Propio	HF / HCl / HNO ₃	713	68	0.024	2	S	1.22	0.96
15b	EG	BEGe / Galea		452	19	2.8	1		-1.06	-1.13
16	SR	CP	HNO ₃	6.49E+02	9.56E+01	1.57E+01	4	S	0.66	0.44
17	EGEQ	HPGe / Genie2K		438.7	1.635E+01	6.473E+00	1		-1.17	-1.24
18	EG	ReGe / Genie2K		488	39	30	1		-0.74	-0.85
19	SR	PIP / Alfaespec	HCl / HNO ₃	814	222	29	4	I	2.10	1.77
21	EGEQ	HPGe / Genie2K		569	64	11	1		-0.03	-0.20
23	EGRaU	BEGe / Genie2K		5.05E+02	7.79E+01	3.60E+01	1		-0.60	-0.71
24	SR	CP / Propio		846.6	21.5	9.4	4	I	2.39	2.03
25	EGEQ	HPGe / G-Vision		596	26	32.8	1		0.20	0.02
26	EG	Xtra/G2K,Propio		593.6	38.7	1.31	2	S	0.18	0.00
26b	EG	Xtra/G2K,Propio		596	38.8	1.45	2	S	0.20	0.02
27	SR	PIP / Propio	HCl / HNO ₃	828	150	4.000E-08	1		2.23	1.88
28	EGEQ	ReGe / Genie2K		5.685E+02	2.212E+01	1.010E+01	3	S	-0.04	-0.20
30	EGRaU	ReGe / Spectran		5.19E+02	3.28E+01	4.31E+01	1		-0.47	-0.60
31	EG	ReGe / Genie2K		634.6	43.6	18.7	3	I	0.54	0.33
32	EG	Ge / Genie2K		590	23	1.3	2	I	0.15	-0.03
33	SR	PIP / Maestro	HF / HNO ₃	622	32	2.2	3	S	0.43	0.23
35	EG	HPGe / Propio		631.14	15.62	10.5	2	S	0.51	0.30
36	Gamma	HPGe / Genie2K		507.5	16.3	4.8	3	I	-0.57	-0.69
37	Gamma	X-tra / Genie2K		676.8	63.3	7.8	1		0.91	0.67
38	EG	BEGe / Propio		490	60	30	1		-0.72	-0.83
				Mediana (ML)	DER	Desv Est			Dif. %	
				594	125	112			3.6	

Intercomparación CSN-CIEMAT 2008 // FOSFOYESO									
Pb-214			Valor de Referencia (Bq/kg seco):					519 ± 104	
Lab	Método	Detect / Progr	A (Bq/kg)	U (Bq/kg)	LD (Bq/kg)	nº det	cálc U	z	z (ML)
1	EG	BEGe / Genie2K	689	49	10	4	S	1.63	2.38
3	EG	HPGe / G-Vision	542.1	15.26	1.826	2	S	0.22	-0.40
4	EG	ReGe / Spectran	538	33	2.49	3	I	0.18	-0.48
5	EG	HPGe / Genie2K	534.0	9.8	2.9	1		0.14	-0.56
6	EG	HPGe / G-Vision	574	15	2	1		0.53	0.20
7	EG	BEGe / Genie2K	451	24	1.7	1		-0.65	-2.13
8	EG	HPGe / Spectran	443	35	1.9	1		-0.73	-2.28
9	EG	Ge / Genie2K	529.4	69.5	2.4	5	I	0.10	-0.64
10	EG	HPGe / Propio	5.81E+02	3.72E+01	2.12E+00	1		0.60	0.34
11	EG	HPGe / G-Vision	540	30	1.8	1		0.20	-0.44
12	EG	ReGe / Genie2K	552.6	13.5	2.2	1		0.32	-0.20
13	EG	HPGe / Genie2K	710	36	6.2	1		1.84	2.79
14	Espectrometría	Ge	550	16	2	2	I	0.30	-0.25
15	EG	BEGe / Galea	274.9	15.4	0.3	1		-2.35	-5.48
16	EG	ReGe / Genie2K	7.63E+02	4.66E+01	1.16E+01	3	S	2.35	3.79
17	EG	HPGe / Genie2K	4.387E+02	1.635E+01	6.473E+00	1		-0.77	-2.37
18	EG	ReGe / Genie2K	504	7	4	1		-0.15	-1.13
19	EG	HPGe / G-Vision	659	6	4	3	I	1.35	1.82
21	EG	HPGe / Genie2K	585	43	1	1		0.63	0.41
23	EGEQ	BEGe / Genie2K	5.27E+02	1.64E+01	3.10E+00	1		0.08	-0.69
25	EGEQ	HPGe / G-Vision	615	40	6.6	1		0.92	0.98
26	EG	Xtra/G2K,Propio	593.6	38.7	1.31	2	S	0.72	0.58
26b	EG	Xtra/G2K,Propio	596	38.8	1.45	2	S	0.74	0.62
26c	EG	Xtra/G2K,Propio	580.1	10.9	1.41	2	S	0.59	0.32
26d	EG	Xtra/G2K,Propio	585.6	11.5	2.08	2	S	0.64	0.42
27	EG	HPGe / G-Vision	584	30	2.46	1		0.62	0.39
28	EG	ReGe / Genie2K	4.376E+02	2.620E+01	1.250E+01	3	S	-0.78	-2.39
30	EGRaU	ReGe / Spectran	5.39E+02	1.66E+01	5.90E+00	1		0.19	-0.46
31	EG	Genie2K	601.3	7	2.15	3	I	0.79	0.72
32	EG	Ge / Genie2K	584	28	1.5	2	I	0.62	0.39
33	EG	X-tra / Genie2K	640	60	2.1	4	I	1.16	1.46
34	EG	HPGe / Genie2K	957	19	7	1		4.21	7.48
35	EG	HPGe / Propio	486.4	4.28	1.16	2	S	-0.31	-1.46
36	Gamma	HPGe / Genie2K	515.0	12.3	5.5	3	I	-0.04	-0.92
37	Gamma	X-tra / Genie2K	706.7	31.6	7.8	1		1.80	2.72
38	EG	BEGe / Propio	540	70	3	1		0.20	-0.44
			Mediana (ML)	DER	Desv Est			Dif.%	
			563	53	111			8.5	

Intercomparación CSN-CIEMAT 2008 // FOSFOYESO									
Bi-214			Valor de Referencia (Bq/kg seco):					511.3 ± 102	
Lab	Método	Detect / Progr	A (Bq/kg)	U (Bq/kg)	LD (Bq/kg)	nº det	cálc U	z	z (ML)
1	EG	BEGe / Genie2K	687	96	10	4	S	1.72	1.79
3	EG	HPGe / G-Vision	599.9	8.61	16.16	2	I	0.87	0.80
4	EG	ReGe / Spectran	472	14	2.23	3	I	-0.38	-0.66
5	EG	HPGe / Genie2K	481.7	6.9	2.7	1		-0.29	-0.55
6	EG	HPGe / G-Vision	523	13	0.7	1		0.11	-0.08
7	EG	BEGe / Genie2K	498	17	1.6	1		-0.13	-0.36
8	EG	HPGe / Spectran	406	31	1.7	1		-1.03	-1.41
9	EG	Ge / Genie2K	555.5	80.5	6	3	I	0.43	0.29
10	EG	HPGe / Propio	5.14E+02	3.29E+01	2.07E+00	1		0.03	-0.18
11	EG	HPGe / G-Vision	458	17	2	1		-0.52	-0.82
12	EG	ReGe / Genie2K	480.6	9.7	1.1	1		-0.30	-0.56
13	EG	HPGe / Genie2K	589	18	4.6	1		0.76	0.68
14	Espectrometría		521	14.4	2	2	I	0.10	-0.10
15	EG	BEGe / Galea	277.5	18.6	0.35	1		-2.29	-2.87
16	EG	ReGe / Genie2K	7.56E+02	5.33E+01	1.22E+01	3	S	2.39	2.58
17	EG	HPGe / Genie2K	4.382E+02	1.104E+01	9.034E+00	1		-0.71	-1.04
18	EG	ReGe / Genie2K	468	6	4	1		-0.42	-0.70
19	EG	HPGe / G-Vision	591	6	4	3	I	0.78	0.70
21	EG	HPGe / Genie2K	571	9	0.9	1		0.58	0.47
23	EGEQ	BEGe / Genie2K	5.32E+02	1.20E+01	2.80E+00	1		0.20	0.02
25	EGEQ	HPGe / G-Vision	596	26	5.2	1	S	0.83	0.75
26	EG	Xtra/G2K,Propio	530.2	14.4	4.43	2	S	0.19	0.01
26b	EG	Xtra/G2K,Propio	564.7	39.7	3.2	2	S	0.52	0.40
27	EG	HPGe / G-Vision	570	29	2.04	1		0.57	0.46
28	EG	ReGe / Genie2K	5.202E+02	1.618E+01	7.900E+00	3	S	0.09	-0.11
30	EGRaU	ReGe / Spectran	5.17E+02	1.66E+01	2.85E+00	1		0.06	-0.15
31	EG	ReGe / Genie2K	630.4	6.6	1.87	3	I	1.17	1.15
32	EG	Ge / Genie2K	606	44	1.6	2	I	0.93	0.87
33	EG	X-tra / Genie2K	610	60	7.5	4	I	0.97	0.91
34	EG	HPGe / Genie2K	884	15	6	1		3.65	4.04
35	EG	HPGe / Propio	447.11	4.64	1.03	2	S	-0.63	-0.94
36	Gamma	HPGe / Genie2K	529.3	8.5	4.7	3	I	0.18	-0.01
37	Gamma	X-tra / Genie2K	646.9	31.7	5.2	1		1.33	1.34
38	EG	BEGe / Propio	520	60	3	1		0.09	-0.11
			Mediana (ML)	DER	Desv Est			Dif.%	
			530	88	105			3.6	

Intercomparación CSN-CIEMAT 2008 // FOSFOYESO										
Pb-210			Valor de Referencia (Bq/kg seco):						783 ± 157	
Lab	Método	Detect / Progr	Ataque	A (Bq/kg)	U (Bq/kg)	LD (Bq/kg)	n° det	cálc U	z	z (ML)
1	EG	BEGe / Genie2K		793	37	32	3	I	0.06	0.54
1b	SR	PIP / Maestro	HF / HCl / HNO ₃	829	23	1.0	5	I	0.29	0.87
3	EG	HPGe / G-Vision		733.8	28.52	52.71	2	S	-0.31	0.00
4	EG	ReGe / Spectran		639	111	12.8	3	I	-0.92	-0.87
5	EG	HPGe / Genie2K		848.8	98.5	24.59	1		0.42	1.05
6	EG	HPGe / G-Vision		820	70	15	1		0.24	0.79
8	EG	HPGe / Spectran		691	60.6	15.4	1		-0.59	-0.39
8b	SR	PIP / GenieMacr	HF / HCl / HNO ₃	637	38	0.02	2	I	-0.93	-0.89
9	EG	Ge / Genie2K		804.5	140.7	25.3	5	I	0.14	0.65
12	EG	ReGe / Genie2K		547.1	17.8	15.8	1		-1.51	-1.71
13	EG	HPGe / Genie2K		715	262	41	1		-0.43	-0.17
14	Espectrometría	Ge		632.2	47.3	100	2	I	-0.96	-0.93
15	EG	BEGe / Galea		372	22	2.9	1		-2.62	-3.32
16	SR	CP	HNO ₃	7.54E+02	8.06E+01	3.92E+01	4	S	-0.19	0.19
17	EG	HPGe / Genie2K		4.92E+02	2.621E+01	4.384E+01	1		-1.86	-2.21
18	EG	ReGe / Genie2K		797	17	20	1		0.09	0.58
19	EG	HPGe / G-Vision		711	12	9	2	I	-0.46	-0.21
21	EG	HPGe / Genie2K		650	55	7.6	1		-0.85	-0.77
23	EX	PIP	HF / HCl / HNO ₃	6.16E+02	3.80E+01	1.50	2	S	-1.07	-1.08
24	SR	CP / Propio	HCl/HNO ₃ /H ₂ SO ₄ /CH ₃ COONH ₄ /S(NH ₄) ₂	904.1	16.4	16.1	3	I	0.77	1.56
25	EGEQ	HPGe / G-Vision		742	123	32.8	1		-0.26	0.08
26	EG	Xtra/G2K,Propio		780	43	4.7	2	S	-0.02	0.42
26b	EG	Xtra/G2K,Propio		737	70	3.3	2	S	-0.29	0.03
28	EG	ReGe / Genie2K		6.611E+02	4.205E+02	3.230E+01	3	S	-0.78	-0.67
30	EGRaU	ReGe / Spectran		9.52E+02	1.15E+02	2.24E+01	1		1.08	2.00
31	EG	ReGe / Propio		609.4	7.1	8.3	3	I	-1.11	-1.14
32	EG	Ge / Genie2K		804	70	40	2	I	0.13	0.64
33	EG	X-tra / Genie2K		730	30	13	2	I	-0.34	-0.03
36	Gamma	HPGe / Genie2K		717.4	109.8	190.2	3	I	-0.42	-0.15
37	Gamma	X-tra / Genie2K		1570	382	134	1		5.03	7.67
38	EG	BEGe / Propio		800	100	30	1		0.11	0.61
				Mediana (ML)	DER	Desv Est			Dif.%	
				734	109	194			-6.3	

Intercomparación CSN-CIEMAT 2008 // FOSFOYESO											
Po-210			Valor de Referencia (Bq/kg seco):						678 ± 122		
Lab	Método	Detect / Progr	Ataque	A (Bq/kg)	U (Bq/kg)	LD (Bq/kg)	nº det	cálc U	z	z (ML)	
1	SR	PIP / Maestro	HF / HCl / HNO ₃	801	22	1.0	5	I	1.01	0.61	
3	SR	PIP / Propio	HNO ₃	825.6	17.03	0.6366	3	S	1.21	0.89	
8	SR	PIP / GenieMacr	HF / HCl / HNO ₃	748	26	0.02	2	I	0.57	0.00	
9	SR	SiB / Propio	HF/HNO ₃ /a.regia	789.2	59.7	2.5	2	I	0.91	0.47	
14	Autodeposición	Si		665	35	2	2		-0.11	-0.95	
16	Electrodepos.	PIPS / Genie2K	HNO ₃	5.67E+02	1.71E+02	1.40E+01	4	S	-0.91	-2.08	
17	SR	PIP / Genie2K	HCl / HNO ₃	7.620E-04	1.383E-05	6.102E-05	1		-5.56	-8.60	
19	SR	PIP / Alfaespec	HCl / HNO ₃	744	110	3.8	3	I	0.54	-0.05	
23	EX	PIP	HF / HCl / HNO ₃	6.90E+02	3.86E+01	1.50	2	S	0.10	-0.67	
25	SR	SiB / Manual	HCl / HNO ₃	816	42	0.52	2	I	1.13	0.78	
26	SR	PIP/G2K,Propio	HCl / HNO ₃	747	17	0.3	4	S	0.57	-0.01	
27	SR	PIP / Propio	HCl / HNO ₃	772	42	5.25	1		0.77	0.28	
33	SR	PIP / Maestro	HF / HNO ₃	799	10	0.8	3	I	0.99	0.59	
34	SR	PIP /Alpha,Excel	HCl / HNO ₃	579	48	13	3	S	-0.81	-1.94	
35	SR	PIP / Genie2K	HCl / HNO ₃	907.26	11.79	2.96	2	S	1.88	1.83	
				Mediana (ML)	DER	Desv Est			Dif.%		
				748	87	213			10.3		

Intercomparación CSN-CIEMAT 2008 // FOSFOYESO										
Th-232			Valor de Referencia (Bq/kg seco):						6.1 ± 1.2	
Lab	Método	Detect / Progr	Ataque	A (Bq/kg)	U (Bq/kg)	LD (Bq/kg)	n° det	cálc U	z	z (ML)
1	SR	PIP / Maestro		4.7	0.5	0.9	4	I	-1.15	-0.37
3	SR	PIP / Propio	HNO ₃	4.385	0.4694	0.1219	3	S	-1.41	-0.50
4	EG	ReGe / Spectran		5.24	2.31	3.05	3	I	-0.70	-0.16
8	SR	PIP / Genie2K	HF/HCl/HNO ₃ /HBO ₃ /H ₂ SO ₄	8.6	2.2	1.8	1		2.04	1.18
9	SR	SiB / Propio	HF/HNO ₃ /a.regia	3.3	1.8	0.3	2	I	-2.30	-0.93
13	EG	HpGe / Genie2K		7.9	2	3.7	1		1.48	0.91
14	Espectrometria			7.7	1.5	3	2	I	1.31	0.83
15	SR	PIP / Propio	HF / HCl / HNO ₃	5.4	1.2	0.005	3	S	-0.57	-0.09
17	SR	PIP / Genie2K	HCl / HNO ₃	3.941E+00	1.136E+00	5.600E-01	1		-1.77	-0.67
19	SR	PIP / Alfaespec	HCl / HNO ₃	10	2	2.1	3	I	3.20	1.74
21	EG	HpGe / Genie2K		7.3	1.3	2	1		0.98	0.67
26	SR	PIP / Genie2K	HNO ₃ /a.regia/H ₂ O ₂	5.5	0.7	0.7	3	S	-0.49	-0.05
26b	EG	Xtra/G2K,Propio		7.3	1.6	1.6	2	S	0.98	0.67
27	SR	PIP / Propio	HCl / HNO ₃	3.95	0.6	0.5	1		-1.76	-0.67
33	SR	PIP / Maestro	HF / HNO ₃	5.7	0.7	0.8	3	I	-0.33	0.03
35	SR	PIP / Genie2K	HCl / HNO ₃	8.53	0.66	0.5	2	S	1.99	1.16
36	ALFA	OCT.P.OR/Mae.	HCl / HNO ₃	5.56	0.95	0.1	2	S	-0.44	-0.03
37	-	-	-	6.5	3.8	8.8	1		0.33	0.35
				Mediana (ML)	DER	Desv Est				Dif.%
				5.6	2.5	1.9				-7.7

Intercomparación CSN-CIEMAT 2008 // FOSFOYESO										
U-235		Valor de Referencia (Bq/kg seco):							2.3 ± 0.5	
Lab	Método	Detect / Progr	Ataque	A (Bq/kg)	U (Bq/kg)	LD (Bq/kg)	n° det	cálc U	z	z (ML)
1	SR	PIP / Maestro	HF / HCl / HNO ₃	2.6	0.2	0.4	6	I	0.65	0.11
1b	EG	BEGe / Genie2K		<	<	20			-	-
3	SR	PIP / Propio	HNO ₃	3.013	0.1179	0.1075	3	S	1.55	0.66
5	EG	HpGe / Genie2K		15.38	2.86	1.87	1		28.43	16.93
6	EG	HpGe / G-Vision		3	2	0.8	1		1.52	0.64
8	SR	PIP / Manual	HCl / HNO ₃	1.549	0.43	0.38	2	I	-1.63	-1.27
8b	Fosforim.-Laser		HF / HCl / HNO ₃	2.5	1	--	2	I	0.43	-0.02
9	SR	SiB / Propio	HF/HNO ₃ /a.regia	2	0.9	0	2	I	-0.65	-0.68
11	EG	HpGe / Propio		5	2	2	1		5.87	3.27
15	SR	PIP / Propio	HF / HCl / HNO ₃	2.1	1.6	0.007	2	S	-0.43	-0.55
15b	EG	BEGe / Galea		1.9	0.16	0.22	1		-0.87	-0.81
16	SR	PIPS / Genie2K	HCl	2.88E+00	1.10E+00	1.44E+00	4	S	1.26	0.48
17	EG	HpGe / Genie2K		7.579E+00	7.910E+00	2.594E+01	1		11.48	6.67
18	SR	PIP / Genie2K	HNO ₃	2.44	1.38	0.97	1		0.30	-0.10
19	SR	PIP / Alfaespec	HCl / HNO ₃	3	2	2.2	2	I	1.52	0.64
23	SR	PIP / Genie2K	HF / HCl / HNO ₃	2.43E+00	7.29E-01	2.91E-01	3	S	0.28	-0.11
25	SR	SiB / Manual	HCl / HNO ₃	1.72	0.31	0.17	2	I	-1.26	-1.05
26	SR	PIP / Genie2K	HNO ₃ /a.regia/H ₂ O ₂	2.1	0.2	0.5	3	S	-0.43	-0.55
26b	EG	Xtra/G2K,Propio		AMD		5.3	2	S	-	-
27	SR	PIP / Propio	HCl / HNO ₃	2.53	0.13	0.006	1		0.50	0.02
30	SR	SiB / ACURA	HNO ₃	3.10E+00	7.20E-01	1.13E+00	1		1.74	0.77
31	EG	ReGe / Genie2K		8.4	1.4	3.6	3	I	13.26	7.75
33	SR	PIP / Maestro	HF / HNO ₃	2.1	0.3	0.8	1	I	-0.43	-0.55
34	SR	PIP / Alpha,Excel	HCl / HNO ₃	<LD		2.9	3	S	-	-
35	SR	PIP / Genie2K	HCl / HNO ₃	1.65	0.31	0.55	2	S	-1.41	-1.14
36	ALFA	OCT.P.OR/Mae.	HCl / HNO ₃	1.72	0.12	0.1	2	S	-1.26	-1.05
37	Gamma	X-tra / Genie2K		< LD		5	1		-	-
38	SR	PIP / PCA3	HNO ₃	3.8	0.8	0.2	1		3.26	1.69
				Mediana (ML)	DER	Desv Est				Dif.%
				2.5	0.8	3.1				9.3

Tabla III

**Resultados de los índices de actividad alfa y beta total
informados por los laboratorios y parámetros estadísticos**

Intercomparación CSN-CIEMAT 2008 // FOSFOYESO

Índice a total

Valor de la mediana (Bq/kg seco): 2887 ± 615

Lab	Método	Humedad (%)	A (Bq/kg)	U (Bq/kg)	LD (Bq/kg)	z (ML)
3	Normalizado		2.905E+03	5.305E+02	2.540E+02	0.03
4	Normalizado		2477	66	18	-0.67
6	Normalizado		2528	220	0.04	-0.58
9	Normalizado	7.03	3278	1230	41	0.64
10	Normalizado	4	3.12E+03	5.62E+02	6.18E+01	0.38
11	Normalizado	1.855	2300	500	16	-0.95
17	Normalizado		3.57E+03	2.14E+02	7.02E+01	1.11
24	Normalizado	16.9	3097	104.0	203	0.34
25	Normalizado		2779	98	69	-0.18
27	Normalizado	3.6	3743	120	53	1.39
28	Normalizado	7.3	3.442E+03	1.093E+02	1.464E+02	0.90
30	Normalizado	3.19	3.81E+03	2.77E+02	1.48E+02	1.50
31	Normalizado		2232	153	53.8	-1.06
32	Normalizado	15.01	2540	240	130	-0.56
33	Normalizado		1487	155	43	-2.28
35	Normalizado	1.17	270	9.20	0.37	-4.25
36	Normalizado	9.02	2887.1	189.6	11.5	0.00
			Mediana (ML)	DER	Desv Est	
			2887	615	874	

Intercomparación CSN-CIEMAT 2008 // FOSFOYESO

Índice b total

Valor de la mediana (Bq/kg seco):1635 ± 193

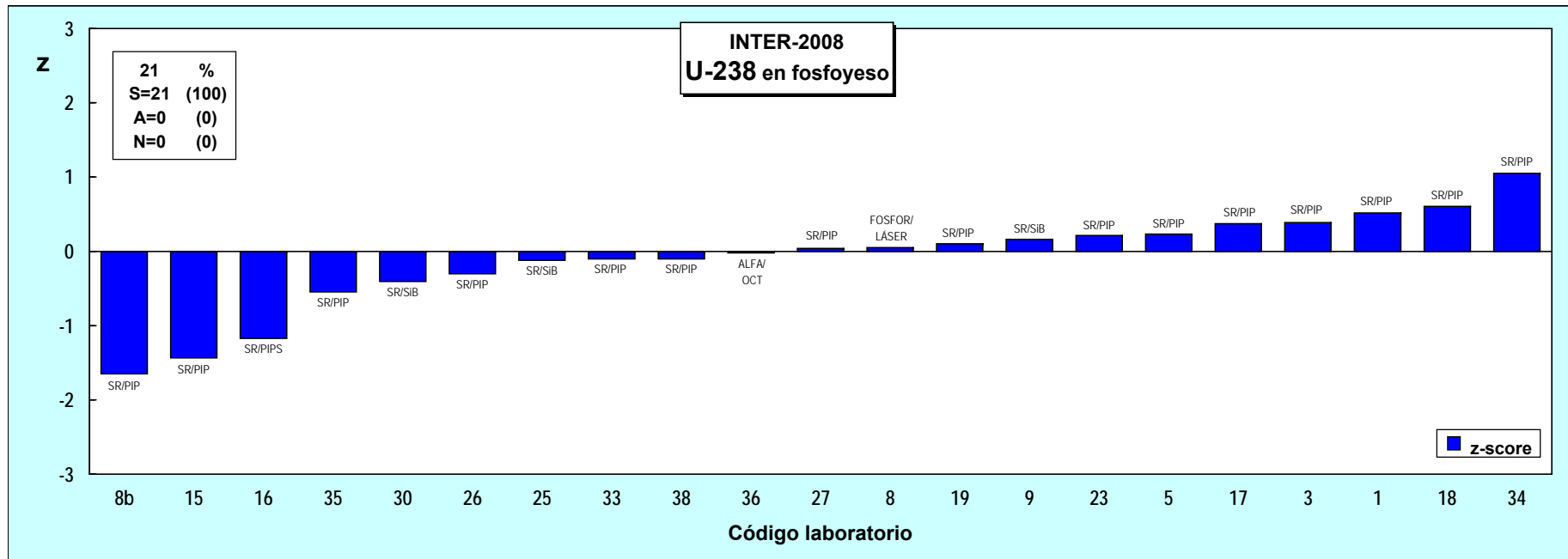
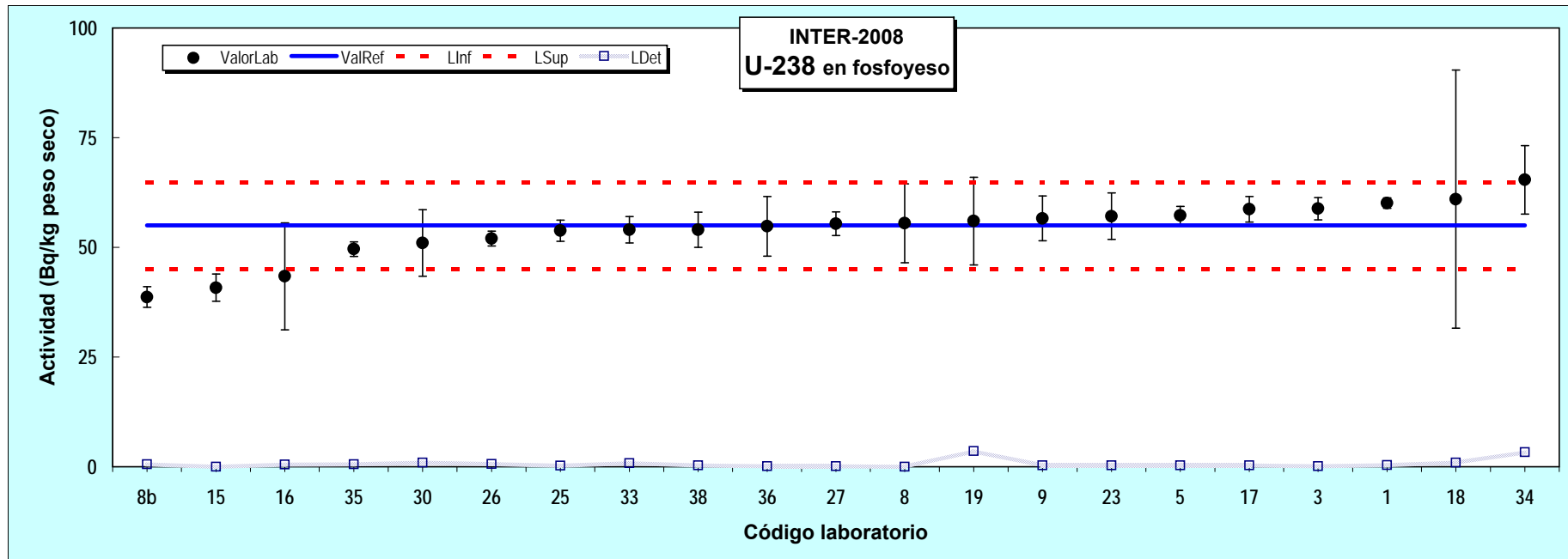
Lab	Método	Humedad (%)	A (Bq/kg)	U (Bq/kg)	LD (Bq/kg)	z (ML)
3	Normalizado		1.669E+03	1.747E+02	1.032E+02	0.18
4	Normalizado		3061	51	60	7.40
5	Normalizado		1598.07	88.50	15.65	-0.19
6	Normalizado		1543	98	0.13	-0.48
9	Normalizado	7.03	1892	430	55	1.34
10	Normalizado	4	1.54E+03	1.23E+02	1.04E+02	-0.49
11	Normalizado	1.855	1770	120	37	0.70
17	Normalizado		1.599E+03	7.530E+01	5.855E+01	-0.18
24	Normalizado	16.9	1513	57.9	206	-0.63
25	Normalizado		1820	40	25	0.96
27	Normalizado	3.6	1378	13	35	-1.33
28	Normalizado	7.3	1.963E+03	6.510E+02	3.719E+01	1.70
30	Normalizado	3.19	2.49E+03	2.01E+02	1.69E+02	4.44
31	Normalizado		1648	116	32,2	0.07
32	Normalizado	15.01	2140	190	170	2.62
33	Normalizado		264	21	93	-7.11
35	Normalizado	1.17	1590	51.73	23.11	-0.23
36	Normalizado	9.02	1621.2	109.3	100	-0.07
			Mediana (ML)	DER	Desv Est	
			1635	193	546	

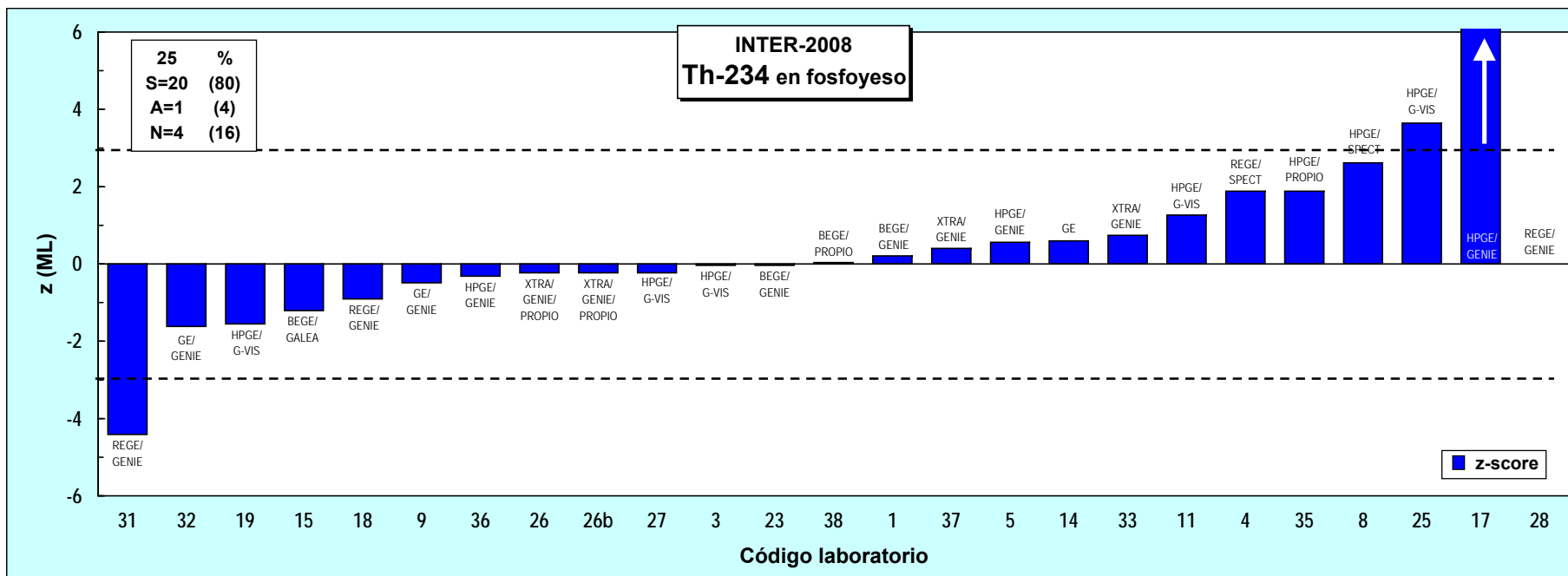
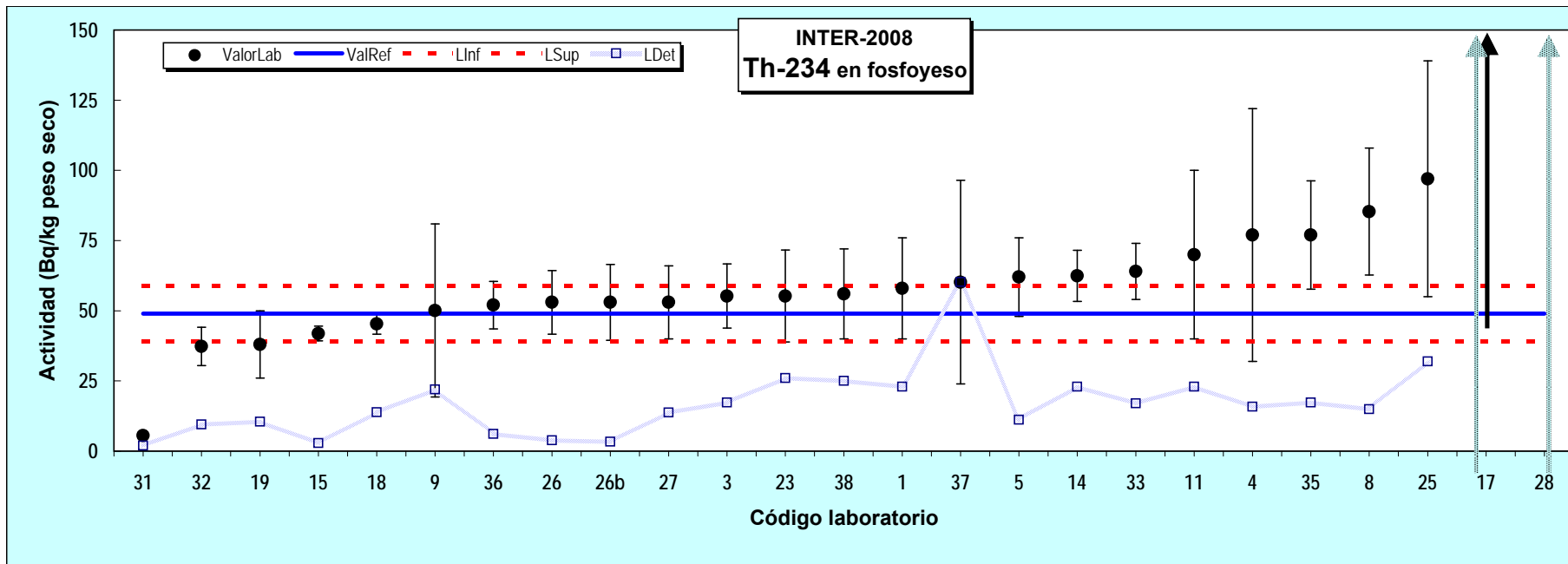
Series de gráficas

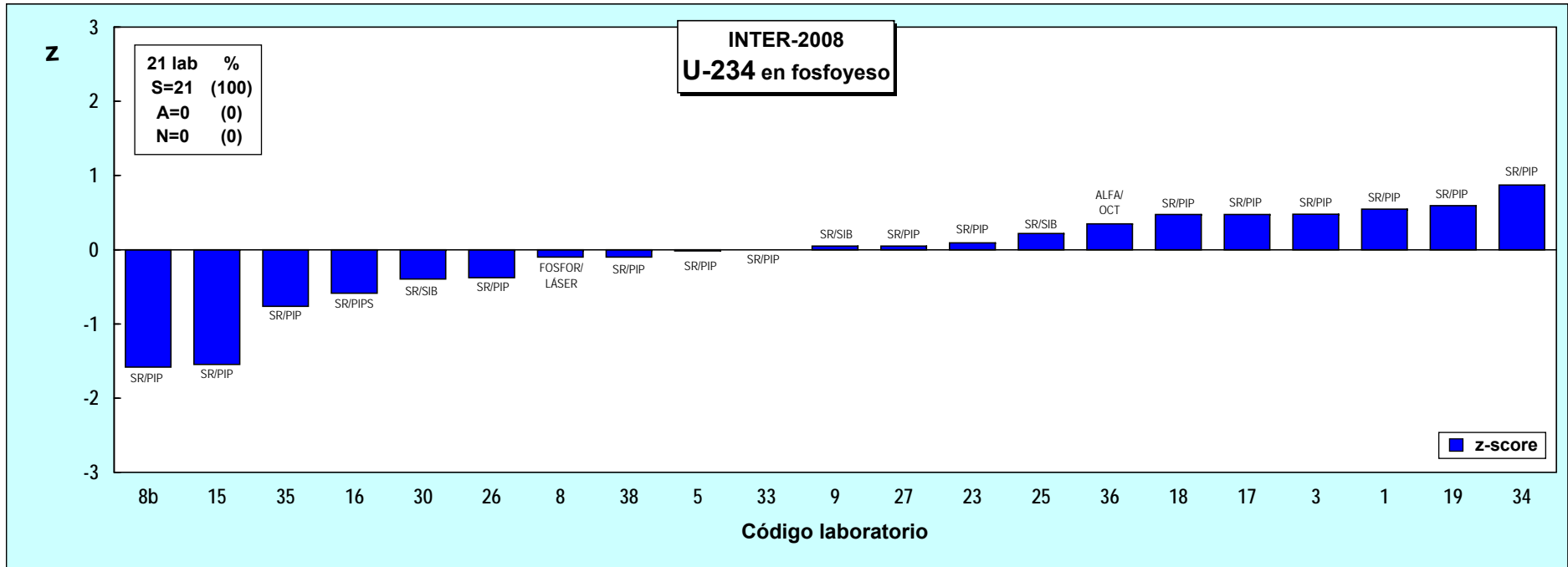
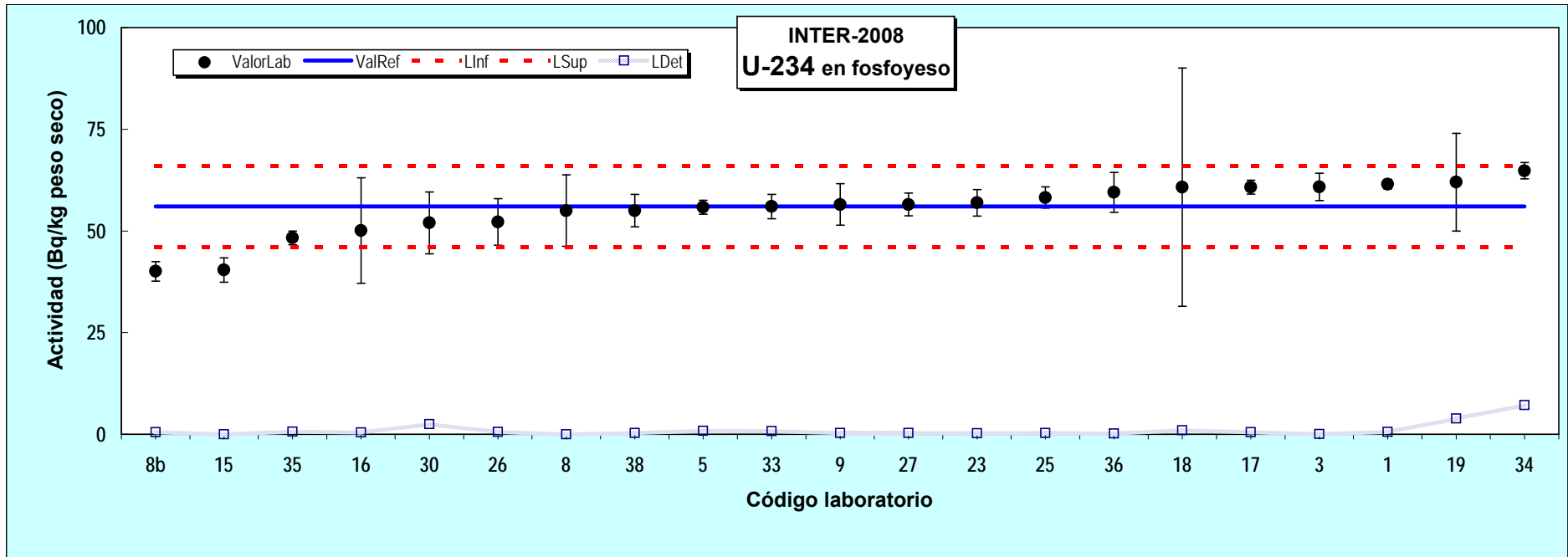
Gráfica 1

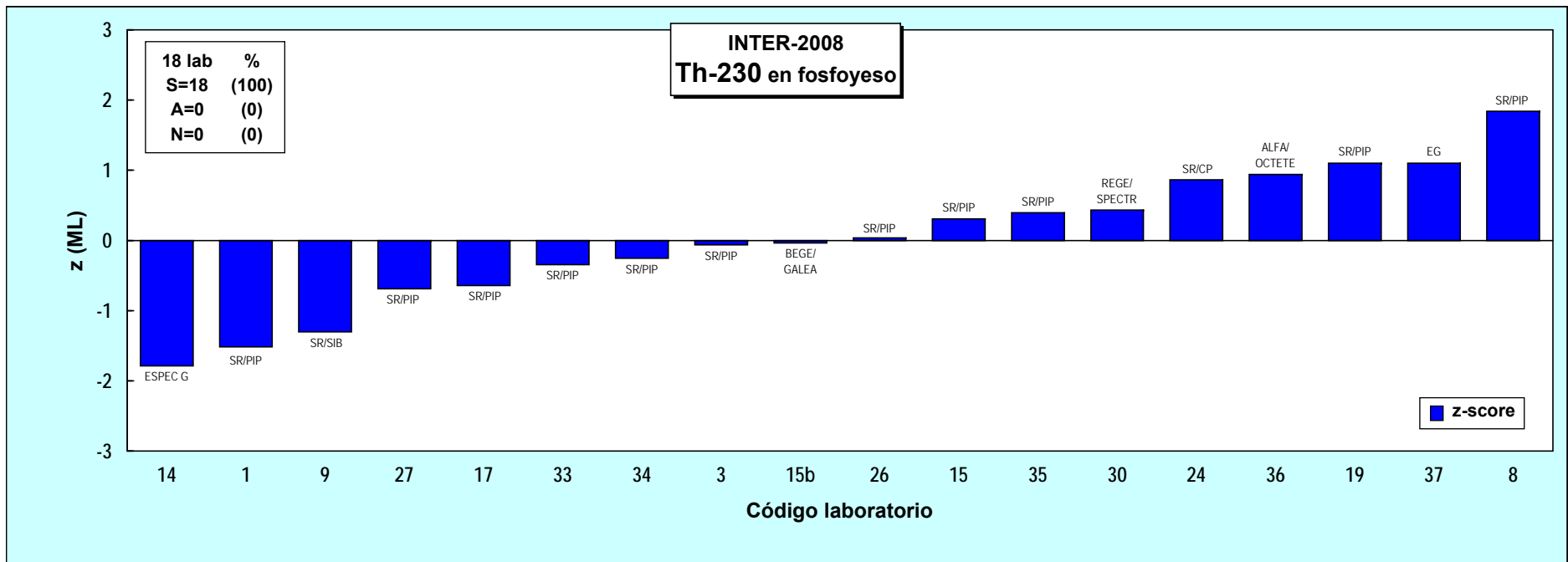
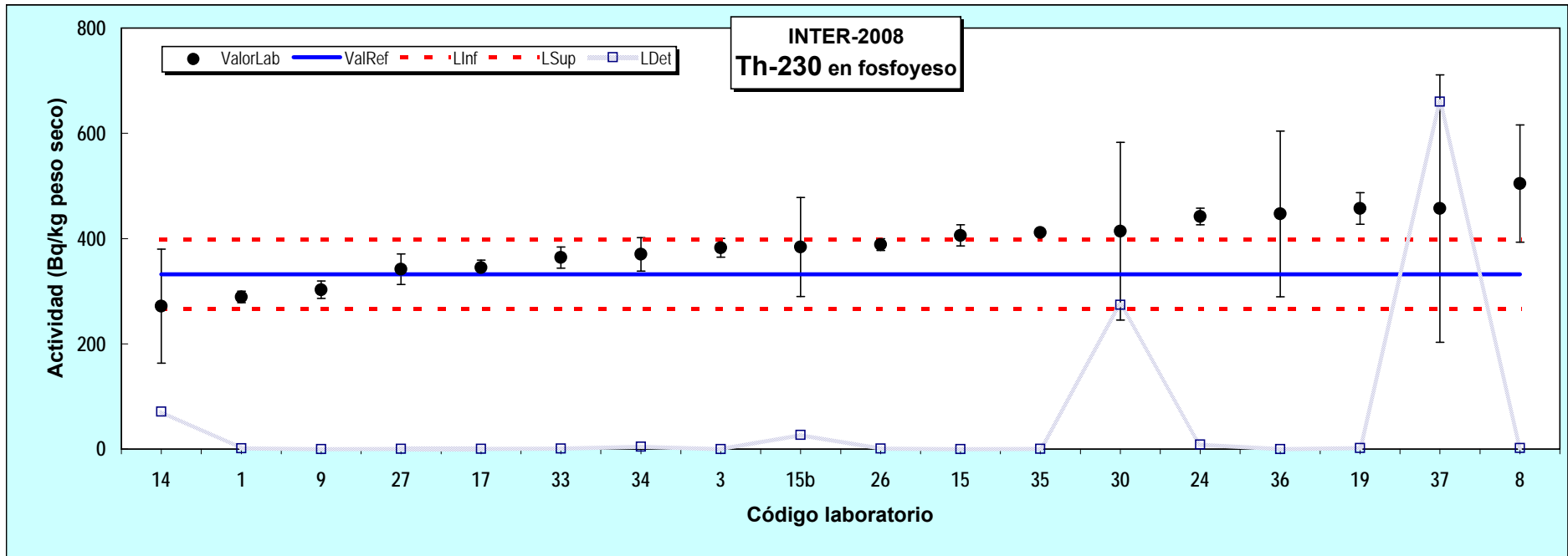
Gráfica Superior. Resultados de los laboratorios con sus respectivas incertidumbres, valor de referencia y el intervalo establecido de s_p , para cada análisis

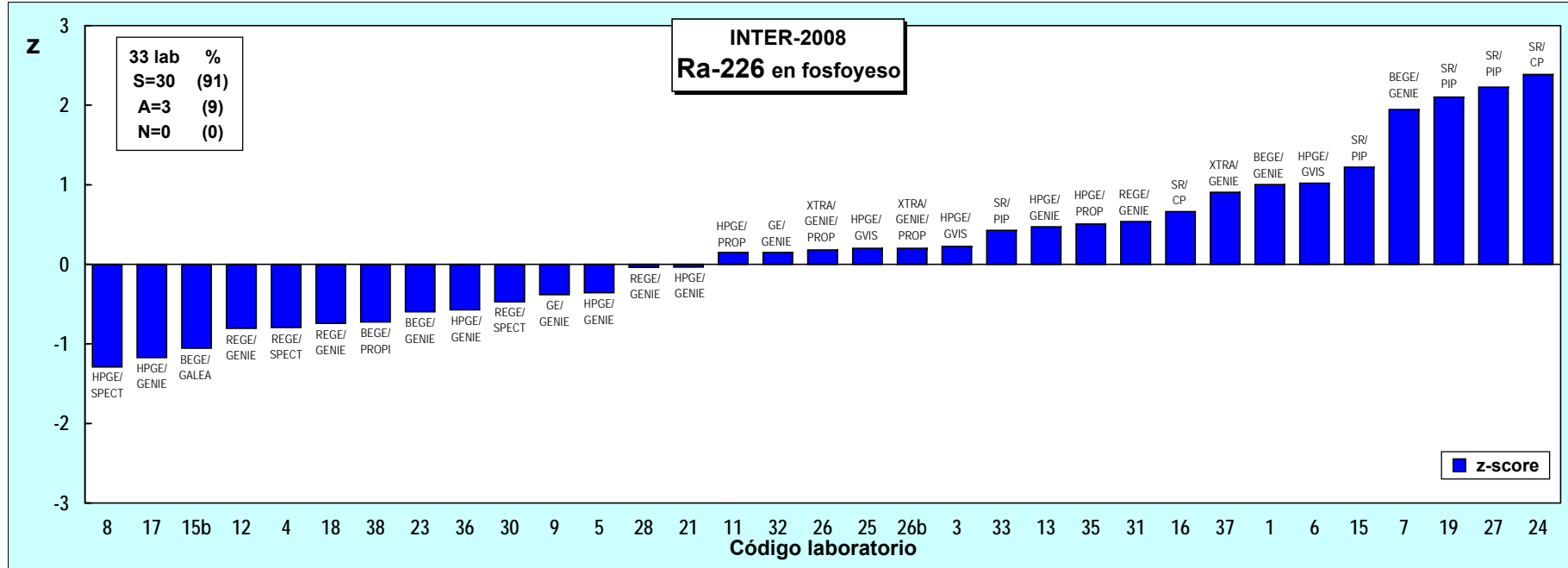
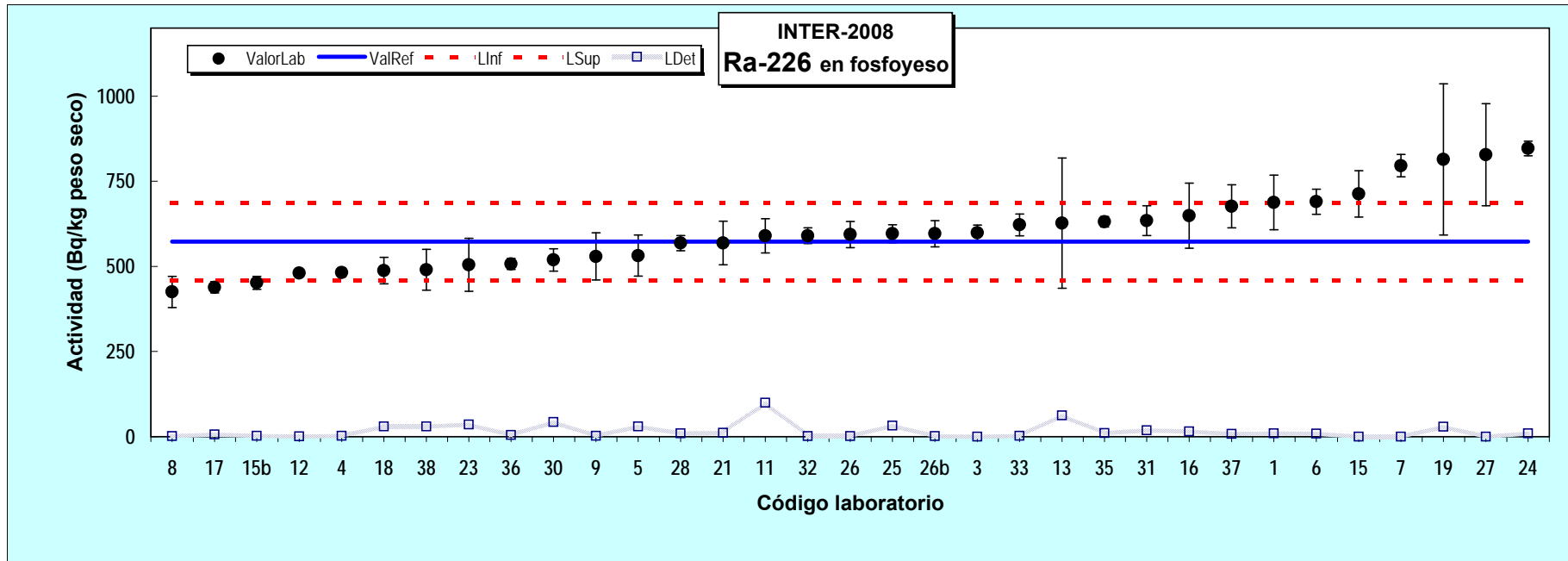
Gráfica Inferior. Valores de z o $z(\text{ML})$ de los laboratorios, para cada análisis

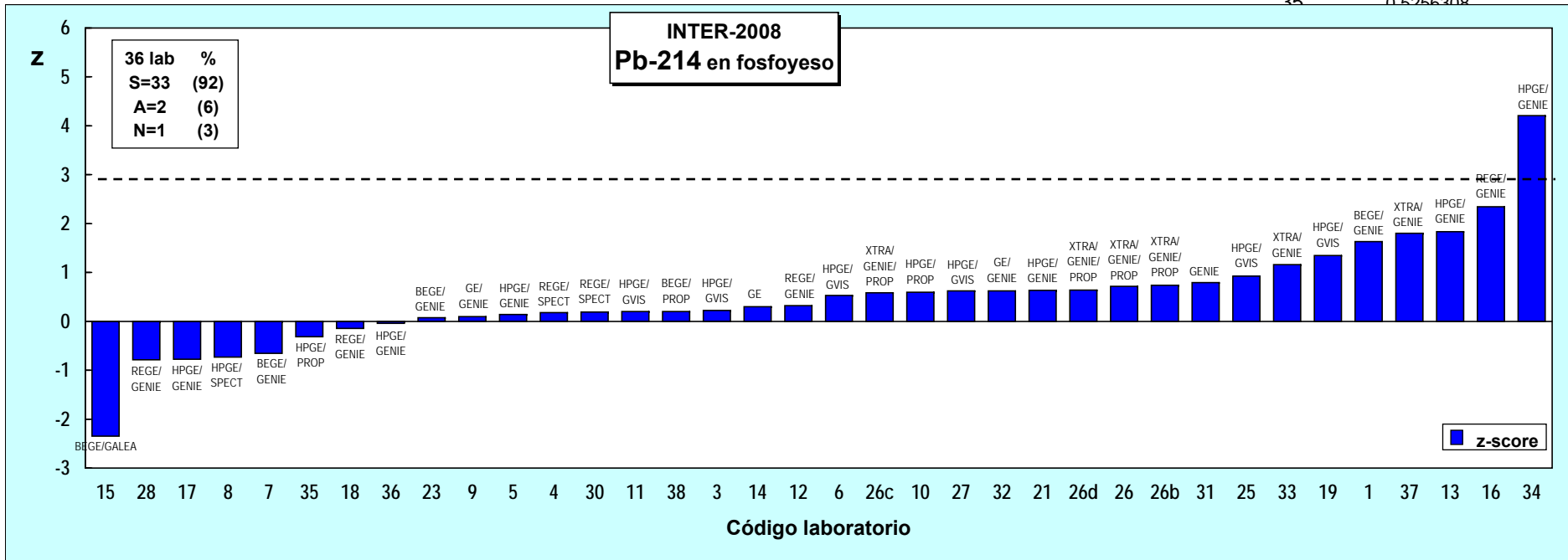
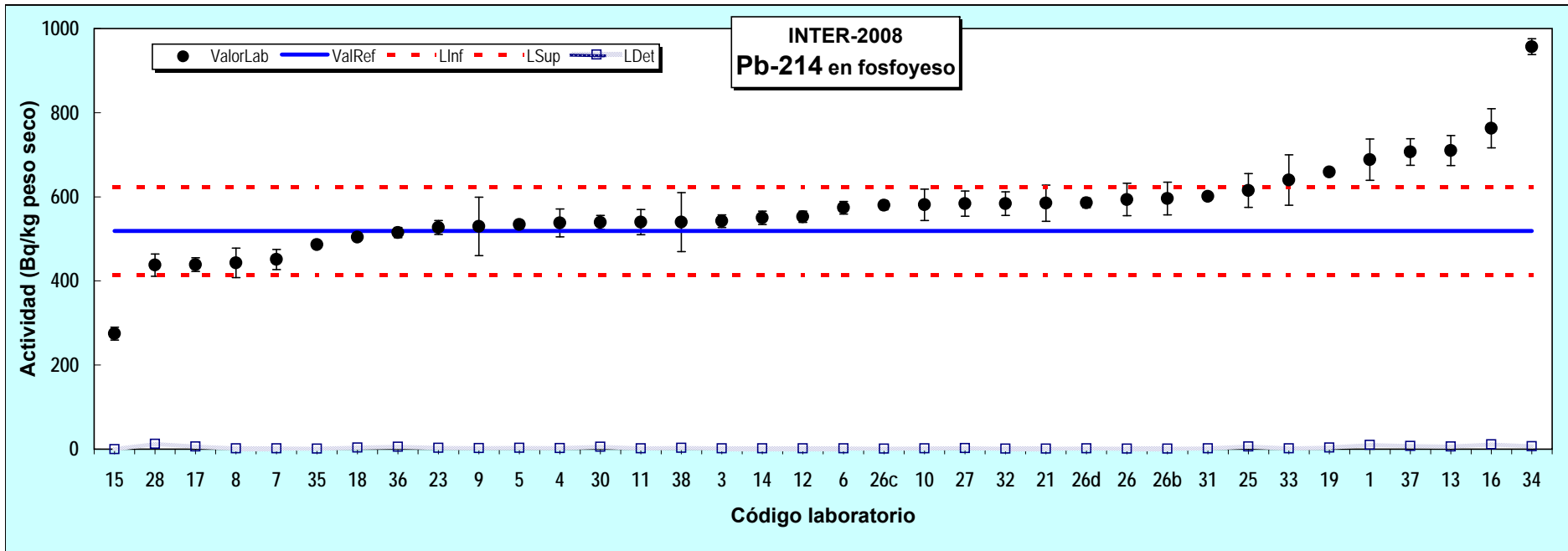


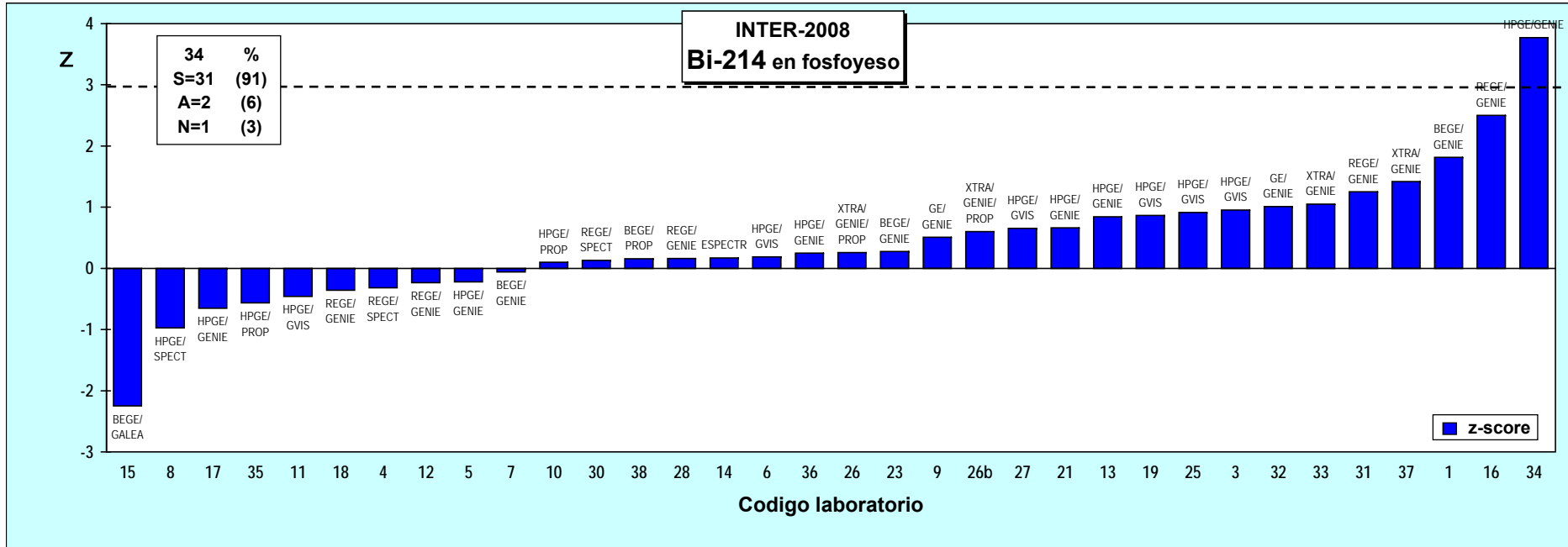
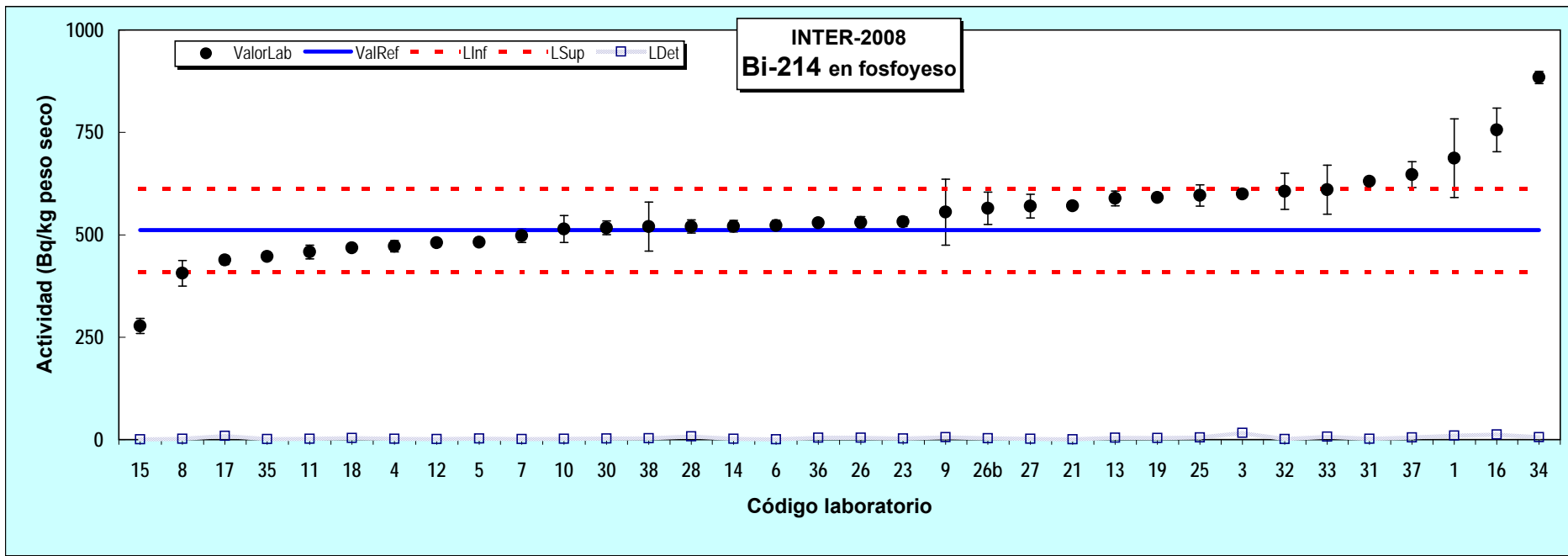


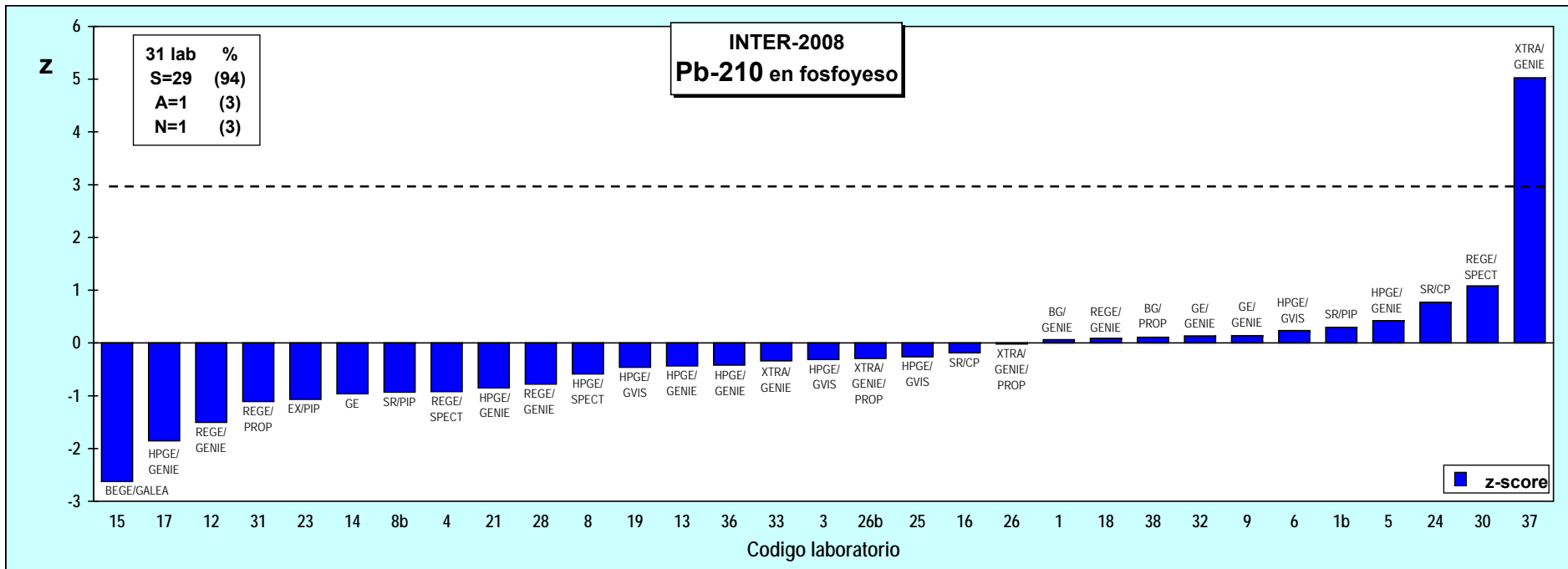
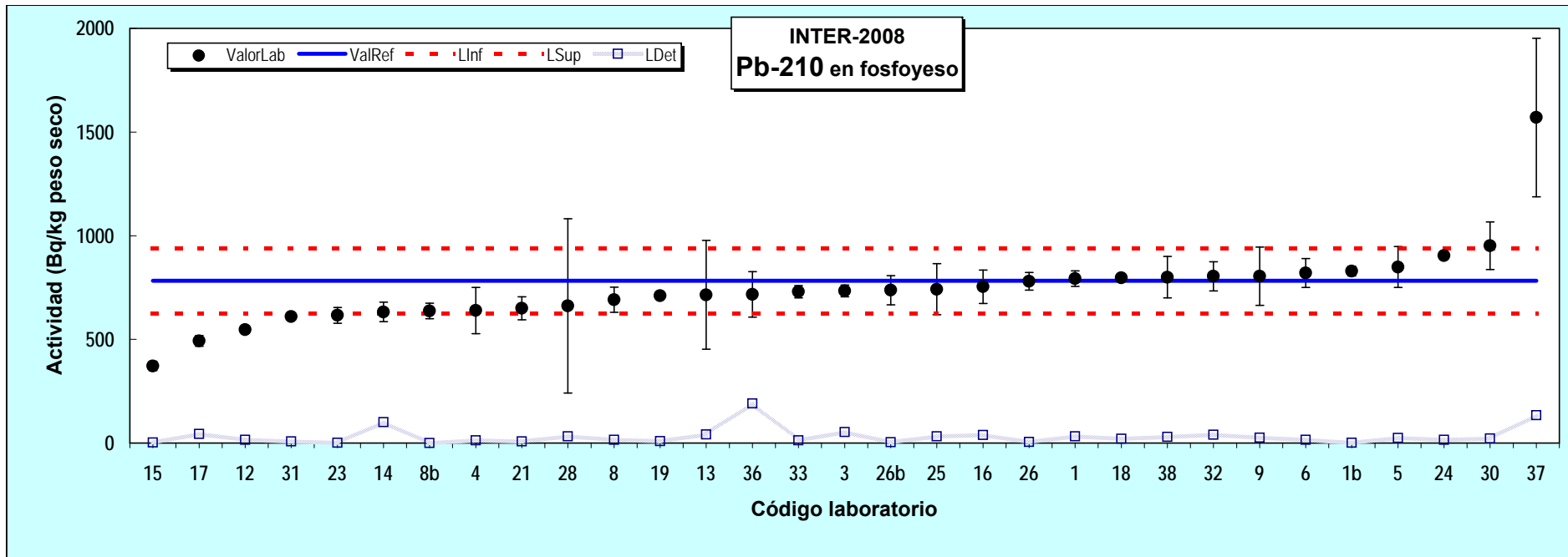


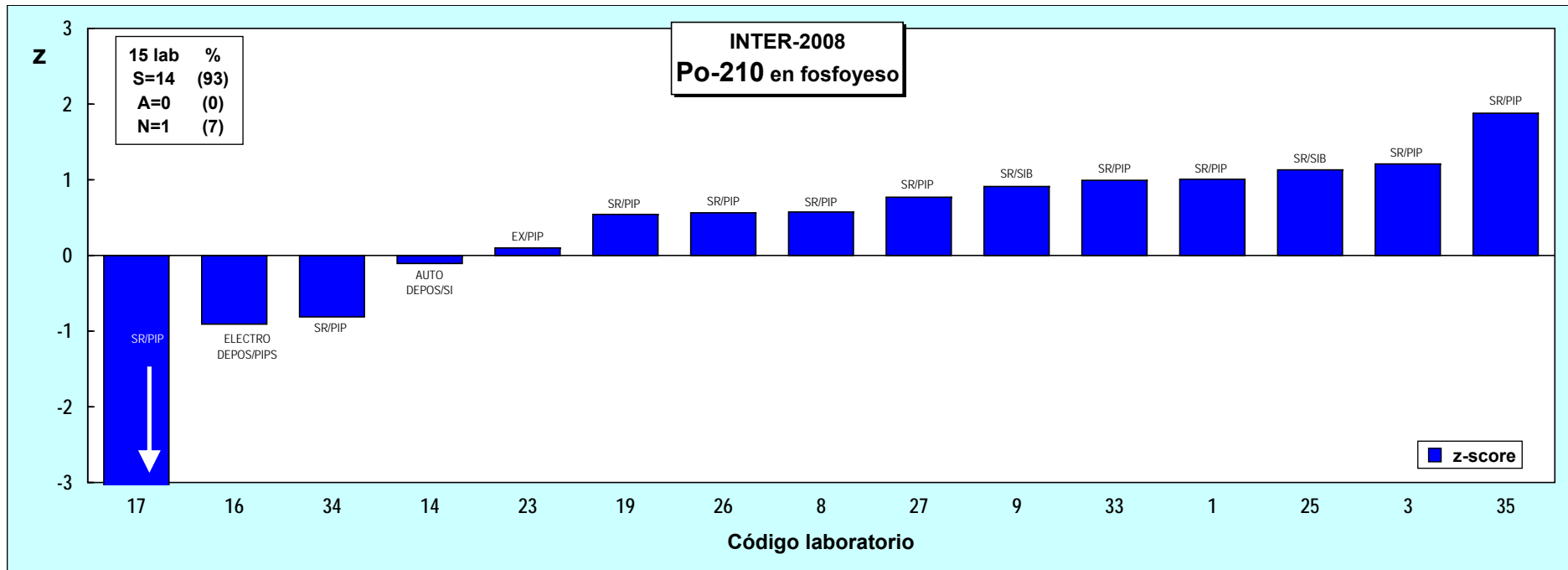
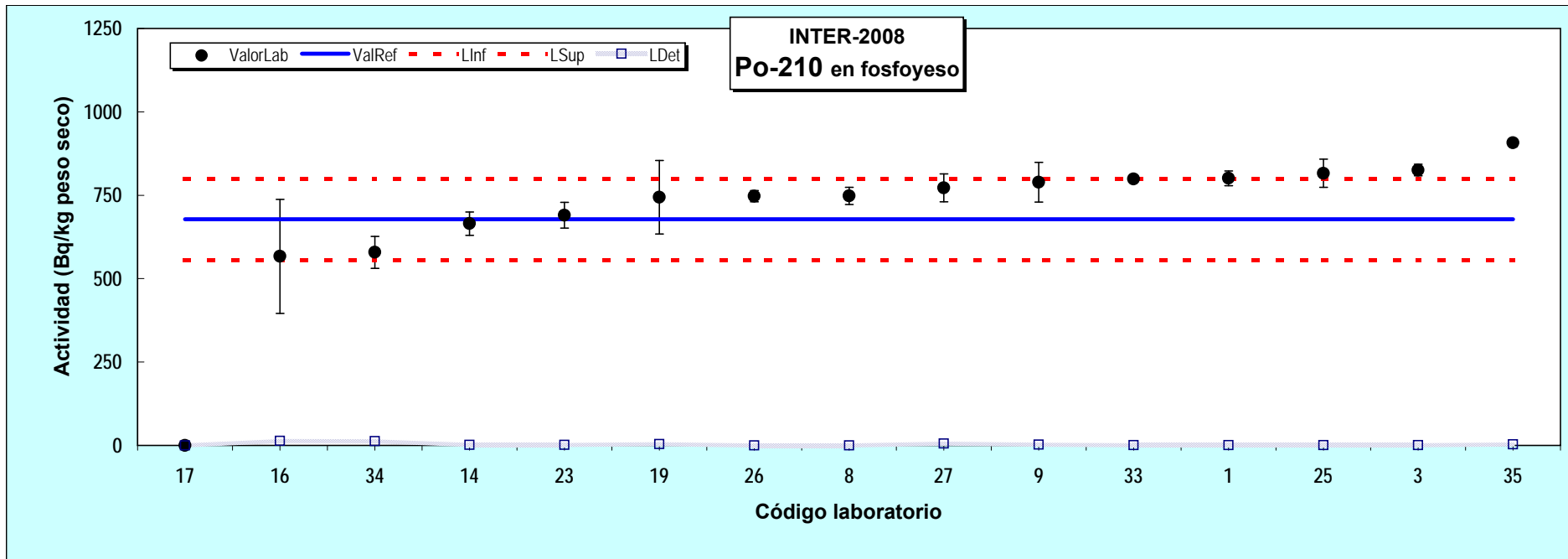


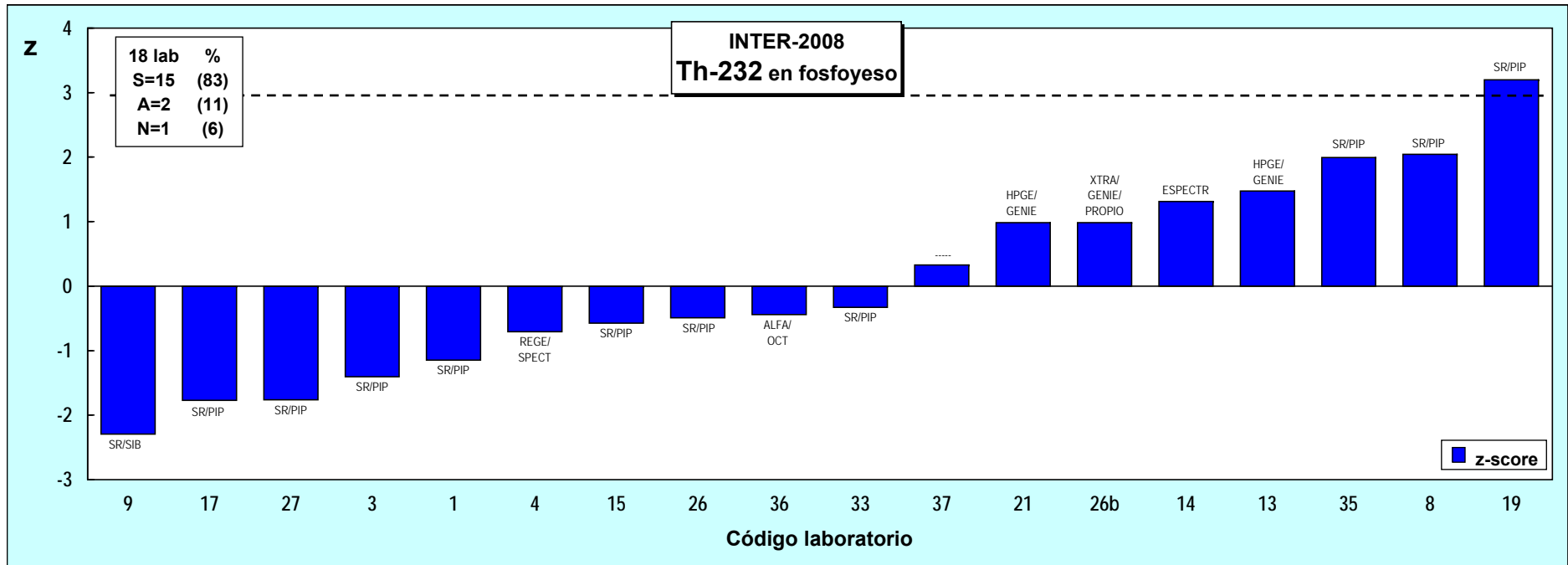
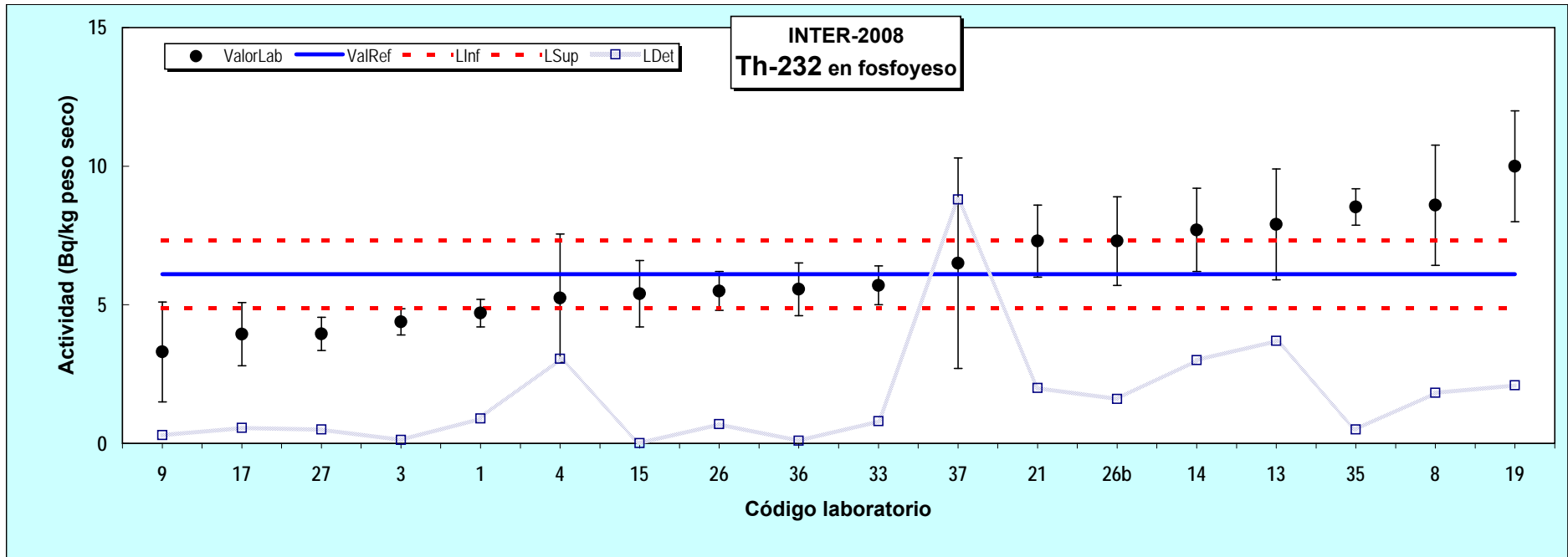


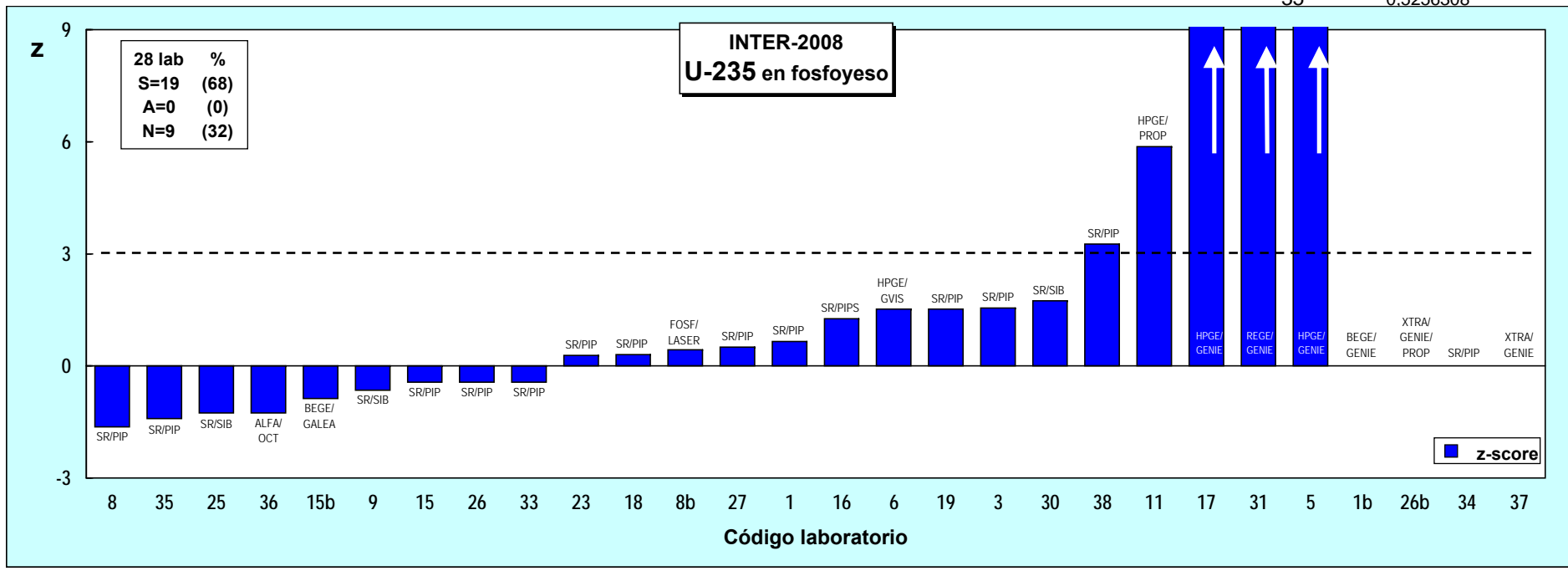
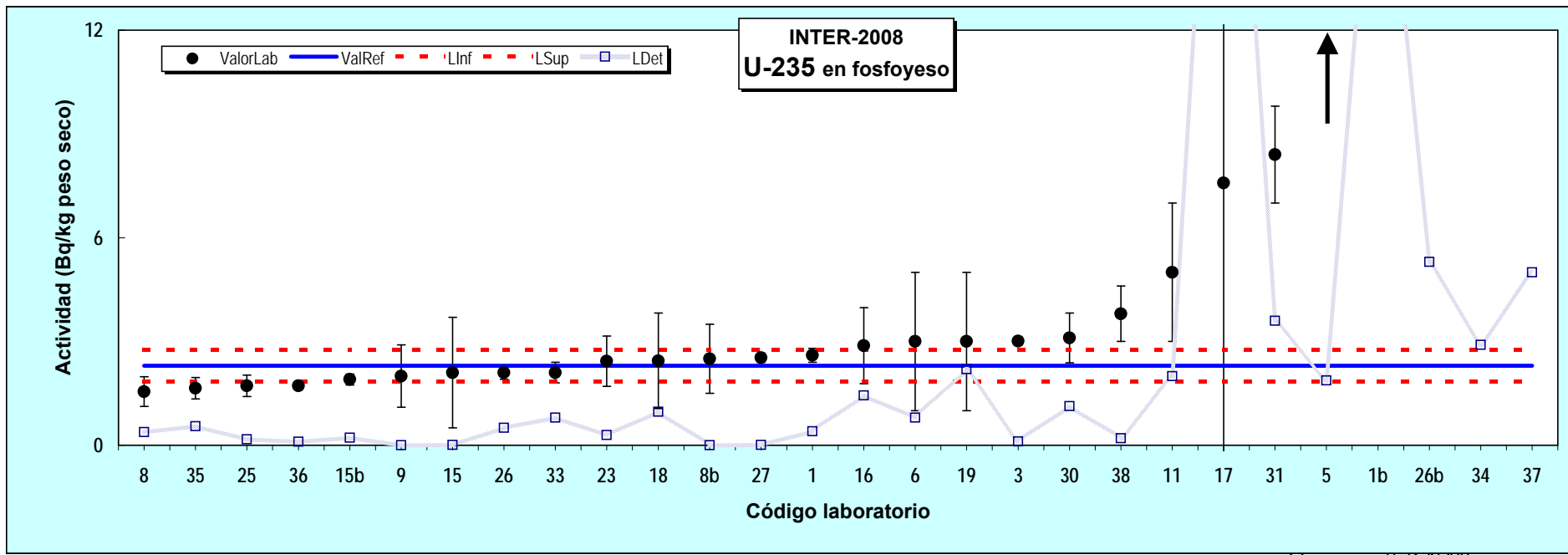








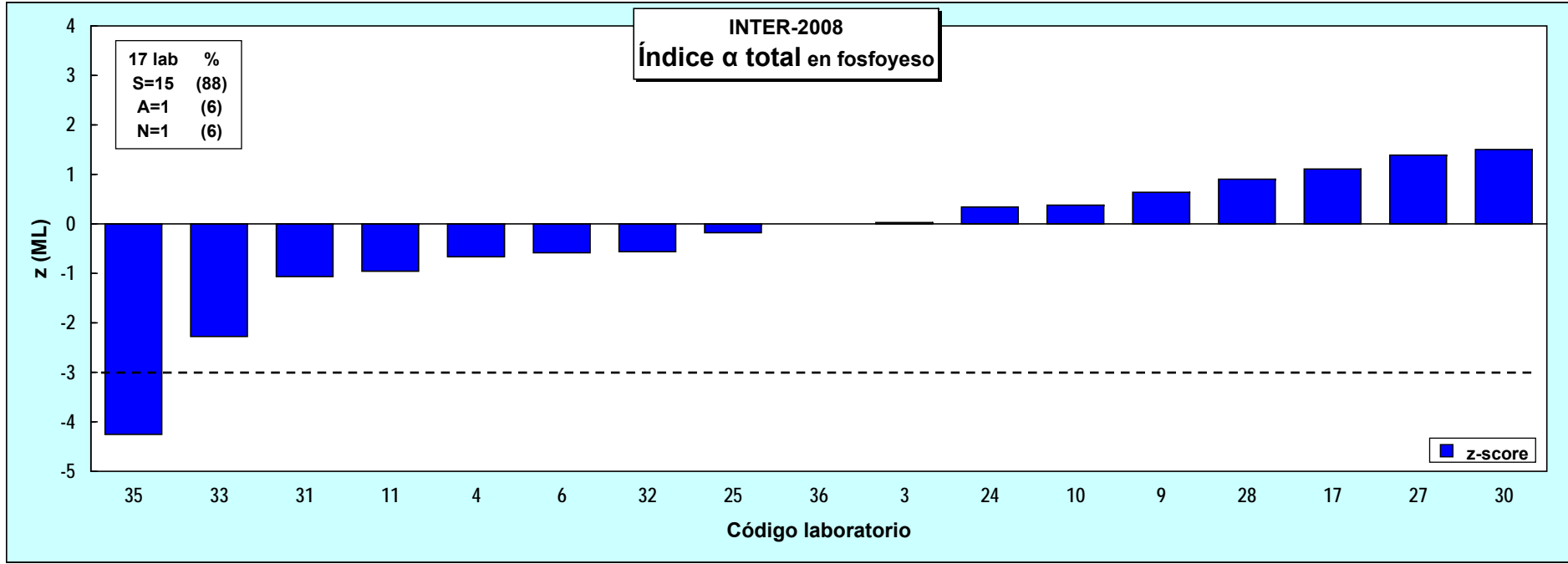
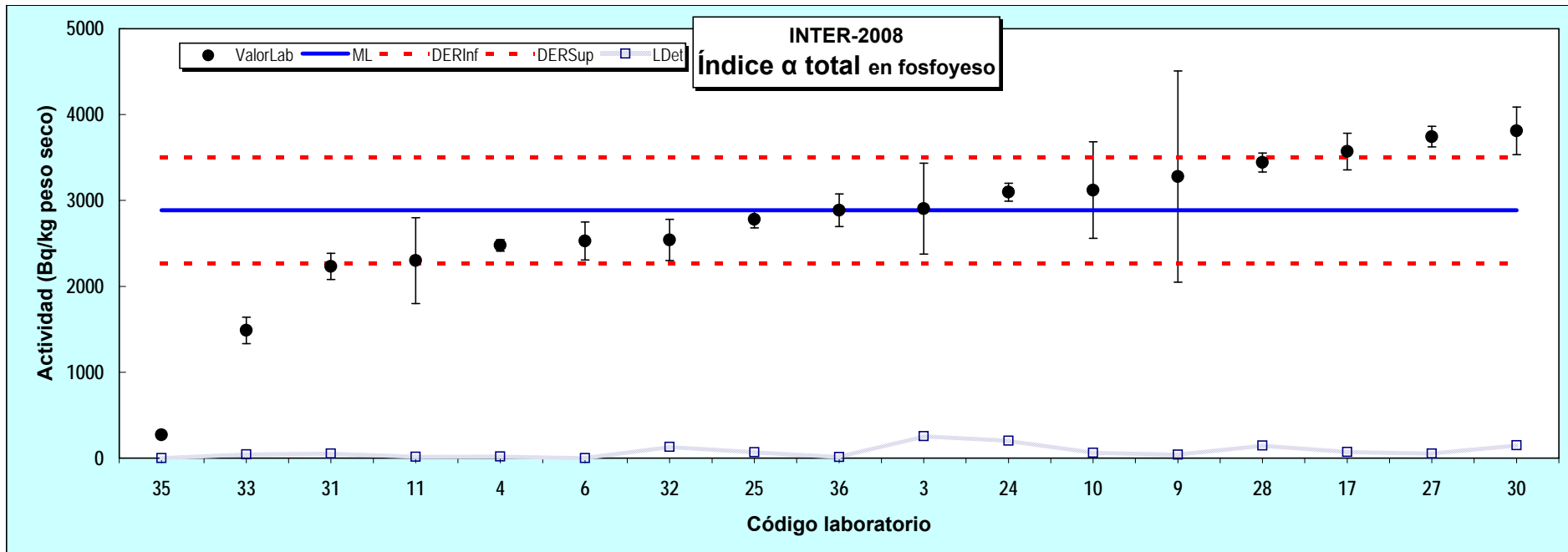


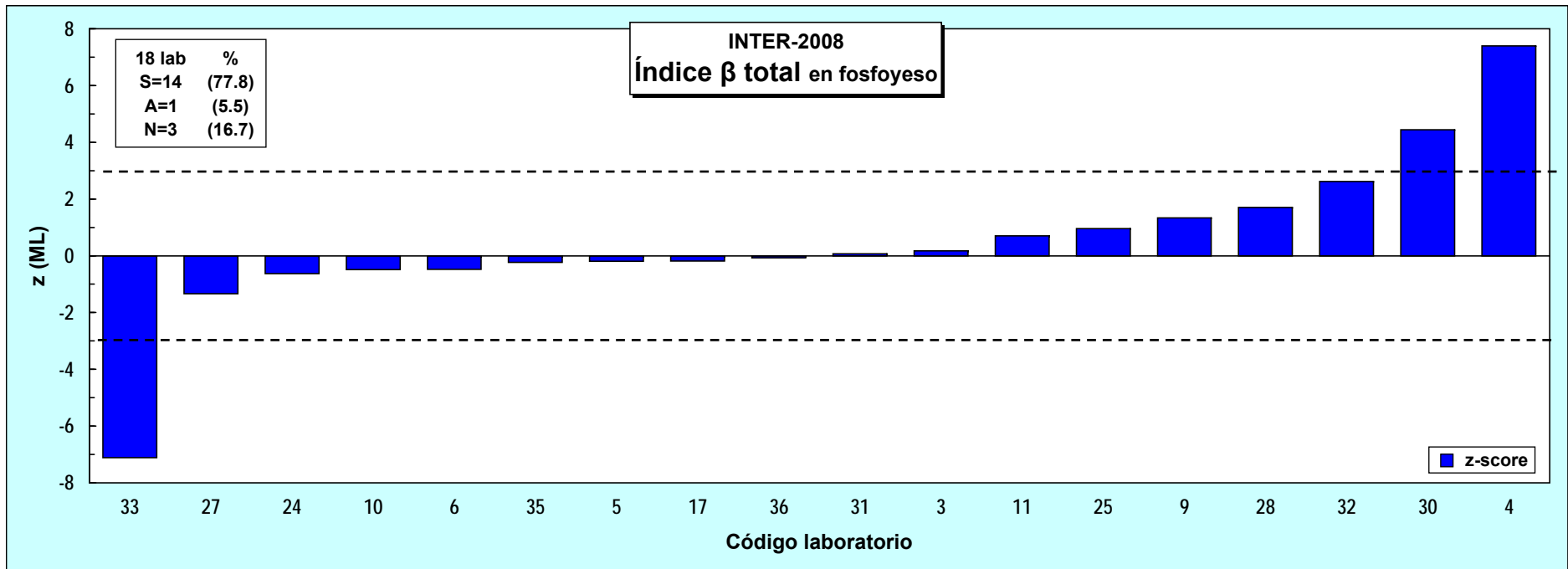
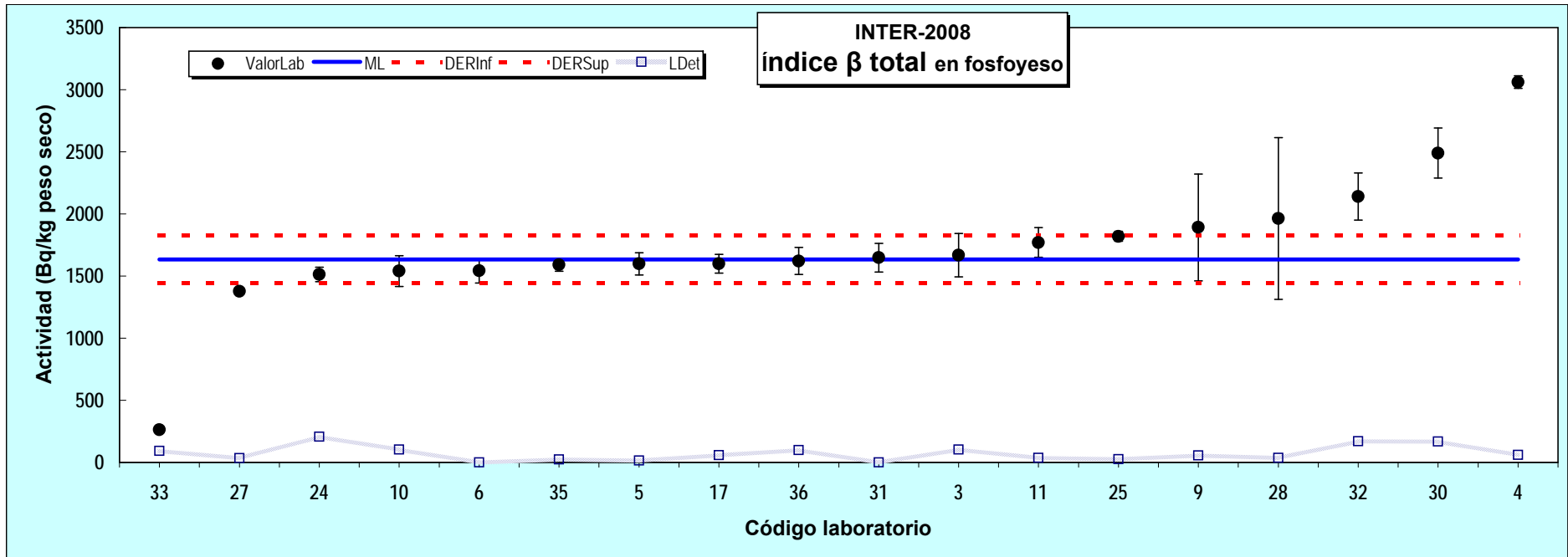


Gráfica 2

Gráfica Superior. Resultados de los laboratorios con sus respectivas incertidumbres, valor de ML y DER para los índices alfa y beta total

Gráfica Inferior. Valores de $z(\text{ML})$ de los laboratorios, para los índices alfa y beta total





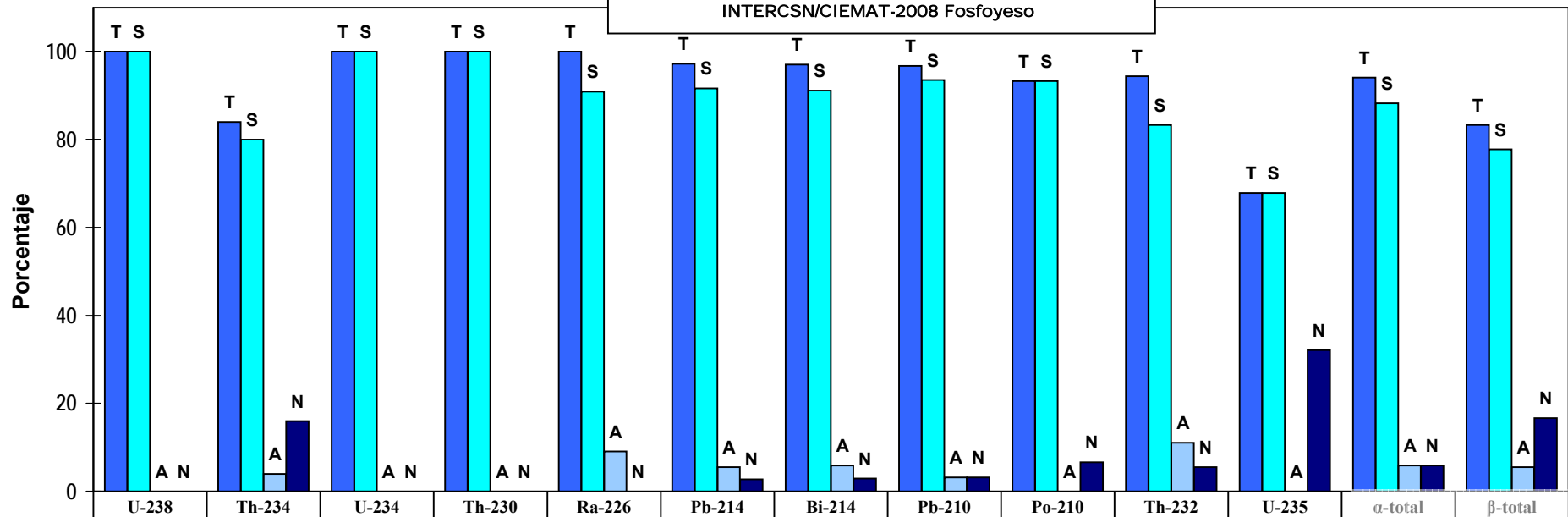
Gráfica 3

Distribución de la ejecución de los laboratorios

Gráfica 3.1

Porcentajes de ejecución por tipo de análisis

DISTRIBUCIÓN DE LA EJECUCIÓN DE LOS LABORATORIOS
INTERCSN/CIEMAT-2008 Fosfoyeso



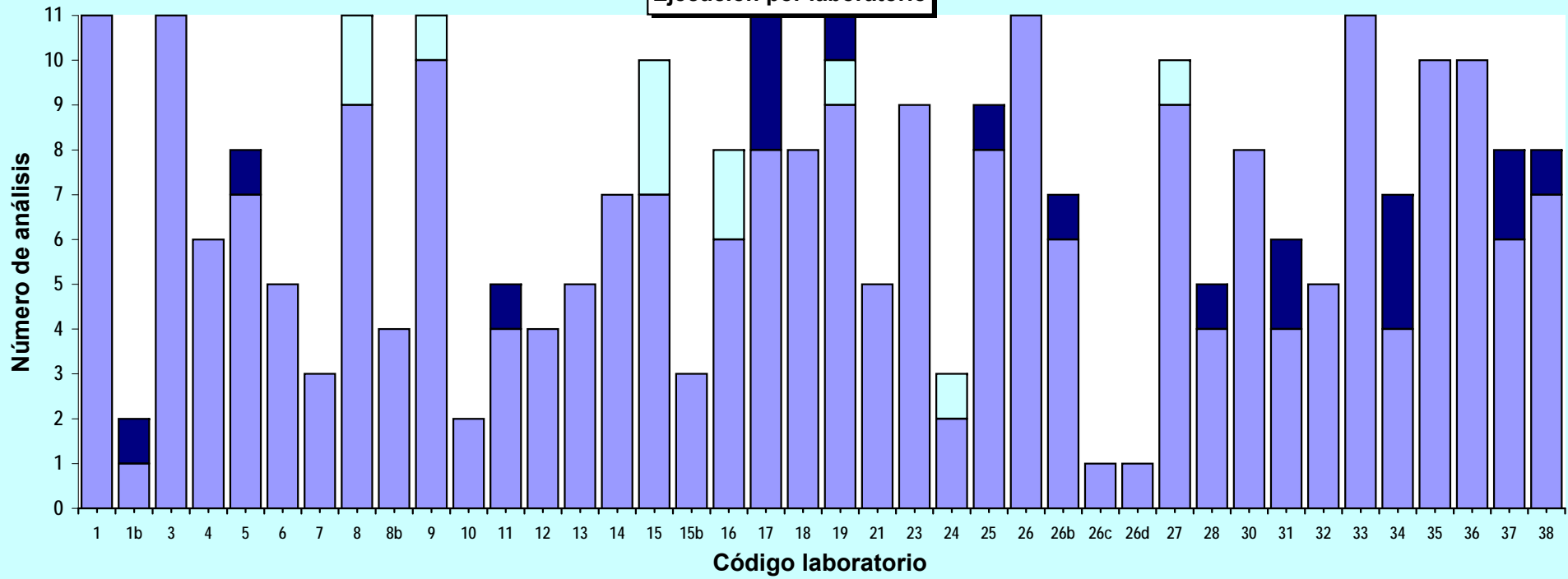
	U-238	Th-234	U-234	Th-230	Ra-226	Pb-214	Bi-214	Pb-210	Po-210	Th-232	U-235	α -total	β -total
Total (S+A)	100	84	100	100	100	97	97	97	93	94	68	94	83
Satisfactorio	100	80	100	100	91	92	91	94	93	83	68	88	78
Aceptable	0	4	0	0	9	6	6	3	0	11	0	6	6
No satisfactorio	0	16	0	0	0	3	3	3	7	6	32	6	17

Gráfica 3.2

**Número de análisis y ejecución efectuada
por cada laboratorio**

INTER-2008
Ejecución por laboratorio

■ Satisfactorio □ Aceptable ■ No satisfactorio



Anexo I

Lista de participantes

Francisco Díez Bernal
Laboratorio de Radiactividad Ambiental
Fábrica Nacional de la Marañosa
San Martín de la Vega
MADRID

Angeles de Pablo Sanmartín
Coordinadora del Programa de Contaminación
Radiológica
Sector de Aplicaciones Isotópicas
CEDEX (Mº FOMENTO) Edificio CETA
C/ Alfonso XII, 3 y 5
28014 **MADRID**

María José Suárez
Laboratorio de Ingeniería Nuclear
Departamento de Hidráulica y Energética
ETSI de Caminos, Canales y Puertos
Universidad Politécnica de Madrid.
28040 **MADRID**

Maria Luisa Bordonaba
Fca. de Concentrados de Uranio
Saelices el Chico
SALAMANCA

Begoña Quintana
Laboratorio Radiactividad Ambiental
Facultad de Ciencias (Sección Físicas)
Cátedra de Física Nuclear
Universidad de Salamanca
Plaza de la Merced s/n
37008 **SALAMANCA**

Mercé Ginjaume
Instituto Técnicas Energéticas
Universidad Politécnica de Cataluña
Avenida Diagonal Nº 647
08028 **BARCELONA**

Carmen Aguilar
Laboratorio URAIS
Servei de Tecnologia Química
Universitat Rovira I Virgili
Avda. Paisos Catalans, 18
43007 **TARRAGONA**

Jesús Castro
Instituto de Salud Carlos III
Centro Nacional de Sanidad Ambiental
Carretera de Majadahonda-Pozuelo km 2
28220 Majadahonda **MADRID**

Margarita Sanz Navas
Laboratorio GEOCISA
C/Los Llanos de Jerez, 10-12
Polígono Industrial de Coslada
28820 Coslada **MADRID**

Antonio Delgado
Laboratorio de Radiactividad Ambiental
Departamento de Medio Ambiente
CIEMAT
Avda. Complutense nº 22
28040 **MADRID**

Alicia Álvarez
Laboratorio de Protección Radiológica
Servicio de Protección Radiológica
Secretaría General Técnica
CIEMAT- Edificio 7
Avda. Complutense, 22
28040 **MADRID**

María José de Lucas de Rose
Laboratorio MEDIDAS AMBIENTALES SL
Barrio Villacomparada s/n
09500 Medina de Pomar
BURGOS

Javier Herrero
Fca. de Elementos Combustibles de Juzbado
Ctra. de Salamanca a Ledesma, Km 26
37080- Juzbado
SALAMANCA

Carmen Baixeras
Institut de Ciència i Tecnologia Ambientals
Universidad Autónoma de Barcelona
Bellaterra
08193 **BARCELONA**

Vicente Serradell
Laboratorio de Radioactividad Ambiental
Universidad Politécnica de Valencia
Camino de Vera s/n
46071 **VALENCIA**

José Ferrero
Laboratorio de Radiactividad Ambiental
SCSIE Universidad de Valencia
C/ Dr. Moliner, Nº 50
Campus de Burjassot
46100 Burjassot **VALENCIA**

Antonio Baeza Espasa
Departamento de Física
Facultad de Veterinaria
Universidad de Extremadura
Ctra. de Trujillo s/n- Apdo 217
10071 **CÁCERES**

Guillermo Manjón
Departamento de Física Aplicada II
Escuela Técnica Superior de Arquitectura
Avenida Reina Mercedes, 2
41012 **SEVILLA**

M^a Ángeles Ferro
Laboratorio de Radioquímica
Departamento de Química Inorgánica
Facultad de Ciencias
Universidad de Granada
18071 **GRANADA**

Fernando Legarda
Departamento de Ingeniería Nuclear
ETSI de Telecomunicación
Universidad del País Vasco
Alameda de Urquijo s/n
48013 **BILBAO**

José Hernández Armas
Cátedra de Física Médica
Departamento de Medicina Física y Farmacología
Universidad de La Laguna
38320 La Laguna
TENERIFE

Rafael Núñez-Lagos Roglá
Cátedra de Física Atómica, Molecular y Nuclear
Facultad de Ciencias
Ciudad Universitaria
50.009 **ZARAGOZA**

Juan Manuel Martínez
Laboratorio de Radiología Ambiental (CICAT)
Campus Universitario
Avda. Camilo José Cela s/n
13071 **CIUDAD REAL**

Isis Fernández
Laboratorio de Vigilancia Radiológica Ambiental
Centro de Protección e Higiene de las Radiaciones
Apartado de correos 6195
Habana – 6
HABANA - CUBA

Luis Quindós
Cátedra de Física Médica
Facultad de Medicina
Universidad de Cantabria
C/ Cardenal Herrera Oria s/n
39011 **SANTANDER**

Alejandro Martín Sánchez
Departamento de Física
Universidad de Extremadura
Avda. Elvas s/n
06071 **BADAJOS**

Concepción Dueñas Buey
Laboratorio de Radiactividad Ambiental
Departamento de Física Aplicada
Facultad de Ciencias.Colonia Santa Inés
Campus de Teatinos
Universidad de Málaga
29071 **MÁLAGA**

Benito de Celis Carrillo
Departamento de Física
Facultad de Biología
Campus de Vegazana
Universidad de León
24071 **LEÓN**

Montserrat Casas Ametller
Departamento de Física
Facultad de Ciencias
Campus de la U.I.B
Carretera de Valldemossa km 7.5
07071 **PALMA DE MALLORCA**

Jesús Manuel Castro Romero
Escuela Universitaria Politécnica
Avda. 19 de Febrero
Ctra. Aneiros-Serantes s/n
15405 Ferrol
LA CORUÑA

José Manuel Pérez Iglesias
Laboratorio de Energía Nuclear
ETS de Ingenieros de Minas
C/ Independencia, 13
33004 **OVEDO**

Juan Pedro Bolívar Raya
Departamento de Física Aplicada
Facultad de Ciencias Experimentales
Universidad de Huelva
Campus de El Carmen
21071 **HUELVA**

Rufino A. Ligeró Giménez

Grupo de Meteorología Marítima, Radioactividad y Medio Ambiente
Departamento de Física Aplicada. CASEM
Universidad de Cádiz
Polígono del Río San Pedro, s/n
11510 Puerto Real **CÁDIZ**

Maria José Baçao Madruga

Instituto Tecnológico e Nuclear (ITN)
Departamento de Protecção Radiológica e Segurança Nuclear
Estrada Nacional, 10, Apartado 21
2686-953 Sacavém

PORTUGAL**Audrey Meslin**

Eichrom Laboratorios
Campus de Ker Lann
Parc de Lormandière
Rue Maryse Bastié - Bât. C
35170 Bruz

FRANCIA**Dolores Cortina Gil**

Laboratorio de Análisis de Radiaciones (LAR)
Facultad de Físicas
Dpto. de Física de Partículas
Campus Universitario Sur, s/n
15782 **SANTIAGO DE COMPOSTELA**
A CORUÑA

Montserrat LLauradó

Departamento de Química Analítica
Universidad de Barcelona
Avenida Diagonal N° 647
08028 **BARCELONA**

Víctor Peña

Laboratorio de Investigación en Baja Radiactividad (LIBRA)
Universidad de Valladolid
Campus Miguel Delibes Centro I+D
47012 **VALLADOLID**

