

## Desarrollo y aplicación de nuevos sistemas analíticos para el diagnóstico de la contaminación atmosférica por metales pesados y radón.

Samuel Frutos-Puerto<sup>1</sup>, María José Madruga<sup>3,4</sup>, Mario Reis<sup>3,4</sup>, Eva Andrade<sup>3,4</sup>, Lorenzo Calvo Blázquez<sup>1</sup>, Conrado Miró Rodríguez<sup>2</sup>, Eduardo Pinilla-Gil<sup>1</sup>

(1) Departamento de Química Analítica, Universidad de Extremadura, Av. de Elvas, s/n, 06006 Badajoz, España, +34924289300, [samfrutosp@unex.es](mailto:samfrutosp@unex.es)

(2) Departamento de Física Aplicada, Universidad de Extremadura, Av. de la Universidad, s/n, 10005 Cáceres, España.

(3) Centro de Ciências e Tecnologias Nucleares, (4) Laboratório de Proteção e Segurança Radiológica, Instituto Superior Técnico, Universidade de Lisboa, Estrada Nacional 10, ao km 139,7, 2695-066 Bobadela LRS, Portugal.

### 1. Resumen

Para diagnosticar correctamente los problemas de contaminación atmosférica causados por las actividades humanas y por fuentes naturales, se requiere disponer de herramientas analíticas capaces de ofrecer información exacta y representativa sobre la presencia y concentración de sustancias contaminantes en muestras medioambientales. En el caso de los elementos contaminantes químicos como el plomo, y el cadmio y en el caso contaminantes radiactivos como el radón (todos ellos regulados como contaminantes peligrosos por las normativas de protección de la calidad del aire), las metodologías analíticas más usuales implican el muestreo activo, y/o el transporte de muestras al laboratorio, el pretratamiento y la medida final mediante técnicas sofisticadas y de alto precio como ICP-MS o GF-AAS. En este trabajo se investiga el desarrollo y aplicación de metodologías electroquímicas miniaturizadas de bajo coste, basadas en la combinación de potenciostatos portátiles con electrodos impresos (Screen Printed Electrodes, SPE), concretamente, se emplean electrodos de bismuto (Bismuth Sputtered Screen Printed Electrodes, B<sub>SP</sub>SPE) protegidos con Nafion para la determinación de cadmio y plomo en muestras de agua, que permiten el análisis fiable y rápido, sobre el terreno (análisis "in situ") de dichos elementos contaminantes. Asimismo, se desarrollan métodos avanzados de medida de la exhalación de radón y torón procedente de los principales materiales que se utilizan en construcción en España. En concreto, los métodos van encaminados a determinar la tasa de exhalación superficial y másica y el factor de emanación con objeto de valorar la peligrosidad de la radiación procedente de un determinado material. El desarrollo de estos métodos permite contar con herramientas adicionales con las que determinar la toxicidad de un material desde el punto de vista radiológico. Así, las empresas constructoras, arquitectos, etc. podrán utilizar estas técnicas para diseñar edificios más saludables desde el punto de vista radiológico.

Los primeros datos obtenidos en estos trabajos arrojan resultados positivos tanto en la determinación in-situ de cadmio y plomo en muestras de agua contaminada y materiales de referencia como en la determinación de radón y torón en materiales de construcción, asentando ambas metodologías como alternativas prometedoras para la medida de contaminantes en muestras medioambientales.

## 2. Introducción

La correcta interpretación y evaluación de los impactos de los fenómenos de contaminación atmosférica derivados de la presencia de los metales pesados y el radón en el aire ambiente (en cuanto a calidad del aire urbano, calidad del aire en interiores o deposición de contaminantes en zonas rurales) así como la evaluación de la eficacia de las medidas preventivas y correctoras, exigen el suministro de datos analíticos fiables con un creciente grado de resolución espacial y temporal. Dicho suministro de datos depende de la disponibilidad de sistemas de detección eficaces y dinámicos para el análisis de muestras atmosféricas (aire ambiente, aerosoles y precipitaciones), por lo que el desarrollo de dichos sistemas constituye un campo de intensa actividad en I+D. Hay una demanda creciente de tecnologías alternativas de fácil manejo, bajo coste, robustas y rápidas que faciliten el análisis “in situ” en tiempo real. En los últimos años, la disponibilidad de herramientas e instrumentación como los materiales nanotecnológicos, detectores de radiación portátiles, las tecnologías de fabricación en masa (lab-on-a-chip, screen printing) y los avances en sistemas quimiométricos de interpretación de datos han generado un interés añadido en la investigación sobre estos dispositivos.

### Metales pesados

Los elementos contaminantes tales como el mercurio, el plomo, el cadmio, el níquel o el arsénico, ¡EN EL RESUMEN SÓLO HABLAS DE PLOMO Y CADMIO!!! son objeto de atención prioritaria desde las principales instituciones mundiales de protección de la salud y del medio ambiente. Diversas normas legales obligan a vigilar y minimizar las emisiones humanas de estos elementos, las cuales afectan al medio atmosférico (RD 812/2007), a las aguas (RD 140/2003) a los suelos (RD 9/2005) o a los seres vivos (Reglamento CE 466/2001). Los elementos contaminantes acumulados en los suelos o en los océanos se transfieren a las cadenas tróficas, transformándose a veces en especies más tóxicas que las inicialmente emitidas (Merian et al., 2004). Otros elementos como el cinc, cobre o cobalto están presentes a nivel de trazas en tejidos vivos como elementos bioesenciales pero una sobreexposición puede causar notables efectos negativos en la salud y el bienestar de los organismos vivos.

La detección y cuantificación de concentraciones totales y especies de elementos contaminantes en muestras atmosféricas (aire, aerosoles y precipitaciones) es un problema analítico de alto nivel, debido a la complejidad de la matriz, a las pequeñas concentraciones en las que se encuentran los elementos, y al hecho de que pueden adoptar en el medio ambiente distintas formas físico – químicas. Las estrategias analíticas más estandarizadas para obtener esta información se basan en la toma de muestras y transporte de las mismas a laboratorios centralizados para su pretratamiento y medida mediante técnicas analíticas sofisticadas como la espectrometría de masas con fuente de plasma acoplado por inducción (ICP-MS). Este tipo de estrategia se caracteriza por unos elevados costes por muestra analizada y por una escasa capacidad para obtener información con alta resolución espacial y temporal, aspectos que son esenciales en vigilancia ambiental.

En cambio, las técnicas electroanalíticas permiten desarrollar metodologías de alta sensibilidad para la evaluación de la contaminación ambiental empleando una instrumentación asequible y portátil (Gumpu et al., 2015) (Moretto and Klacher, 2015) (Economou and Kokkinos, 2016). En lo que se refiere a sensores electroquímicos para metales pesados de interés medioambiental, las técnicas electroanalíticas más

relevantes son la voltamperometría y la potenciometría de residolución. Algunas tendencias fundamentales de los desarrollos experimentales basados en estas técnicas se centran en el empleo de nuevos materiales para electrodos, microelectrodos y nanoelectrodos (electrodos modificados con nanopartículas) y en la construcción de celdas electroquímicas con electrodos impresos desechables (screen printed electrodes), que a su vez pueden ser modificados con nanopartículas. En cuanto al empleo de electrodos modificados con nanopartículas, se han descrito ventajas espectaculares respecto a los macroelectrodos, como el incremento de la reversibilidad de las reacciones electroquímicas o la mejora de efectividad del transporte de sustancia hacia la superficie electroactiva (Campbell and Compton, 2010). El empleo de nuevos materiales de electrodo en forma de película o recubrimiento de nanopartículas sobre electrodos impresos desechables, abre nuevas posibilidades de determinación electroanalítica de metales pesados fácilmente trasladables a sensores para análisis "in situ" (Aragay and Merkoçi, 2012). Por ejemplo, es posible modificar los electrodos impresos con nanopartículas de bismuto, según ha publicado por primera vez nuestro grupo de investigación (Rico et al., 2009).

Existen diversos antecedentes sobre la aplicabilidad de las técnicas electroanalíticas de redisolución para la cuantificación de mercurio. El empleo de electrodos sólidos de oro es impracticable para monitorización de mercurio gaseoso o iónico en redes de vigilancia ambiental, por su elevado precio y complejidad de mantenimiento. En cambio, la combinación de estas técnicas electroanalíticas de alta sensibilidad con el empleo de electrodos impresos desechables de oro, de bajo precio (unos 2 euros por electrodo), y con instrumentación electroquímica portátil, abre el camino para el desarrollo de metodologías de campo para el análisis de mercurio atmosférico. Nuestro grupo de investigación ha desarrollado en este sentido nuevas metodologías ventajosas desde el punto de vista analítico, incluyendo métodos para la determinación de mercurio en muestras de material particulado atmosférico, mediante detección electroquímica (SWASV), sobre electrodos impresos modificados con nanopartículas de oro (Bernalte et al., 2012a) (Bernalte et al., 2013). Se han desarrollado también métodos electroanalíticos miniaturizados para la determinación de mercurio en aguas ambientales (Bernalte et al., 2012b).

## Radón y torón

Las fuentes de exposición de los seres vivos a la radioactividad incluyen radionucleidos que se producen en la corteza terrestre, en los materiales de construcción, en el aire, el agua y los alimentos. Entre ellas, la exposición a gases radiactivos como el radón o el torón (casa / trabajo) constituye una de las mayores fuentes de exposición a las radiación ionizante (Kathren, 1998). El vínculo entre la exposición a largo plazo a niveles elevados de radón/torón y el aumento del riesgo de desarrollar cáncer de pulmón ha sido ampliamente aceptado. El radón constituye la segunda causa principal de cáncer de pulmón después del tabaco (Samet, 1994) (WHO, 2009). Por esta razón, el problema de los gases radiactivos ha atraído la atención en todo el mundo, y muchos países han llevado a cabo estudios sobre estos gases, análisis de casos y controles de radón residencial. Investigaciones para comprobar que los riesgos calculados sobre la base de estudios de los trabajadores de la minería del uranio eran aplicables en un entorno doméstico. La concentración de radón en el interior no sólo está influenciada por la situación geológica debajo de la vivienda, sino también por muchos otros parámetros, por ejemplo, la ubicación de la casa, el estilo de vida de los habitantes, el tipo y la construcción de la casa, y especialmente los materiales de los que está construida.

Así pues, los materiales de construcción son una de las fuentes de mayor importancia de radón en interiores como lo demuestra el estudio de recopilación de datos de radiactividad en materiales de construcción utilizados en la Unión Europea (Trevisi et al., 2012). Este estudio es muy completo respecto a la radiactividad natural en estado sólido de estos materiales pero sin embargo, no aporta datos sobre emisiones de gases radiactivos naturales desde estos materiales.

La emisión de radón a partir de los materiales de construcción depende no sólo de la concentración de radio en los mismos sino también de factores tales como la fracción de radón producido que es liberado del material, la porosidad del material y la preparación de la superficie y el acabado de las paredes. Es frecuente encontrar entre los materiales de construcción productos con un contenido en radio y torio de hasta 50 Bq/kg. Algunos, conteniendo subproductos de yeso y hormigón con alumbre bituminoso, pueden presentar, incluso, concentraciones superiores. También puede ser alta la concentración en ladrillos y hormigón si los materiales básicos se han extraído de zonas con elevadas concentraciones de radiación natural. Cuando el contenido en radón de los materiales de construcción es alto el mecanismo de difusión antes comentado es importante ya que por ejemplo para el hormigón la longitud de difusión es del orden de 10-20 cm.

En España existen pocos estudios sobre el gas radón o torón, no obstante, en este sentido podemos citar algunos ejemplos sobre concentración de radón en el aire del interior de edificios (Cascón et al 2002). En Extremadura lógicamente este tipo de estudios es aún más escaso, pero podemos citar los trabajos del grupo investigador de Cantabria (Poncela et al., 2005) centrados en la concentración de radón en el aire del interior de viviendas de la comarca de Campo Arañuelo. Sobre estudios de exhalación de radón desde materiales de construcción efectuado por algún grupo de investigación español, podemos referenciar el trabajo de López-Coto et al. (López-Coto et al., 2009) sobre emanación de radón y porosidad de materiales y el de Abril et al. (Abril et al., 2009) sobre emanación de radón desde fosfoyesos. También existen trabajos sobre exhalación de radón pero no centrados en materiales de construcción, el cual es el objetivo de este proyecto de investigación. A este respecto podemos citar el trabajo de Quindós et al (Quindós et al., 1994). Además de trabajos sobre la relación entre radón y salud pública en España (Ruano-Raviña et al., 2014).

Dado que en la legislación española no existe ninguna normativa concreta, sobre niveles de exhalación desde materiales de construcción, ni siquiera sobre niveles de concentración de radón en el interior de vivienda, en este momento se sigue las recomendaciones de la Unión Europea. Estas indican que los niveles de radón en aire no deben exceder los 200 Bq/m<sup>3</sup> en viviendas de nueva construcción y 400 Bq/m<sup>3</sup> en las de antigua construcción. Además, en función de la concentración de radón se distinguen tres zonas de riesgo a la exposición de radón en interiores (baja, media y alta).

Los estudios de radiactividad en los materiales más utilizados en construcción toman en consideración las normas y desarrollan las siguientes actividades de investigación: (1) caracterización a través de las técnicas de espectrometría gamma de los distintos materiales de construcción; (2) cálculo de los índices de peligrosidad externos e internos (external and internal hazard indexes); y (3) determinación de la exhalación y fracción de emanación de radón procedente de estos materiales (Righi and Bruzzi, 2006). Las investigaciones sobre la emanación de radón de materiales de construcción tienen especial relevancia en Extremadura frente a otras regiones de España. En efecto, estudios realizados por el Instituto de Ciencias de la Construcción de Madrid, ENUSA y el Consejo de Seguridad Nuclear de nuestro país, muestran que nuestra región está catalogada como categoría 2 o la más alta desde el punto de vista radiológico de su

suelo. Debido al alto contenido en uranio y torio, la actividad por ejemplo de Ra-226 es superior a 50 Bq/kg, la exposición de los extremeños debido a su suelo es superior a 80 nGy/h. En este caso, estos mismos estudios recomiendan que los materiales de construcción que se utilicen contengan una concentración de radionúclidos suficientemente baja para no aumentar excesivamente la exposición de radiación a la población ya que el suelo por sí sólo exhala altas concentraciones de radón. Estos estudios han sido confirmados por Quindós et al (Quindós Poncela et al., 2004), el cual hace un análisis exhaustivo de la dosis de radiación natural debida a las características geológicas de los suelos en España. Este trabajo concluye que la radiación natural en Extremadura se encuentra entre las más altas de España, sobre todo en la provincia de Cáceres, sólo superada por Madrid y Galicia. Ello provoca que la concentración de radón también sea de las más altas de España.

### 3. Materiales y métodos

#### Metales pesados

##### *Reactivos e instrumentación*

Las soluciones stock de Cd(II) y Pb(II) ( $1000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ) fueron suministradas por Sharlab. Todas las soluciones se prepararon con agua ultrapura ( $18,2 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$ ) obtenida mediante un sistema Wasserlab Ultramatic (Navarra de Tratamiento de Agua S.L., Pamplona, España). Se utilizó HCl de grado hiperpuro, suministrado por Panreac, para preparar una solución  $10^{-2} \text{ M}$  con el fin de ajustar las muestras a pH 2. Se empleó una solución tampón acético / acetato ( $10^{-2} \text{ M}$ ) para el ajuste de pH 4.5 y pH 5.5 a partir de ácido acético de grado HPLC (Panreac) y acetato de sodio (Merk). Todo el material utilizado se lavó adecuadamente por inmersión en una solución de  $\text{HNO}_3$  sub-destilada al 10% durante una semana. El  $\text{HNO}_3$  sub-destilado se obtuvo de un sistema de sub-destilación de cuarzo (Kürner, Rosenheim, Alemania). Todas las mediciones se llevaron a cabo agregando una solución de KCl (Chem-Lab)  $10^{-2} \text{ M}$  para un mejor funcionamiento del electrodo de referencia de plata. Para proteger el electrodo de trabajo, se añadió a la superficie una solución perfluorada de Nafión diluida con etanol (Fluka).

##### *Instrumentación*

Se usó un potencióstato / galvanostato PalmSens (Palm Instruments BV, Países Bajos) para llevar a cabo las mediciones voltamperométricas. Este instrumento está controlado por el software PSTrace v.5.4 proporcionado por PalmSens y está conectado vía USB a un PC portátil (Notebook). El conjunto de medidas también incluye un agitador portátil modificado controlado manualmente (Radiometer Copenhagen) y una celda de medida adaptada para los electrodos SPE fabricada con Teflon®, suministrada por DropSens (Oviedo, España) (Figura 1). Los electrodos Bi<sub>SPE</sub> desechables fueron también suministrados por Dropsens (ref. Bi10, DS SPE). Poseen una configuración de tres electrodos impresos sobre una pequeña placa de alúmina. El electrodo de trabajo consiste en una película de bismuto de 4 mm de diámetro, el electrodo auxiliar está hecho de carbono y electrodo de referencia y el resto de conexiones con plata. Estos electrodos se conectaron al potencióstato a través de un cable con conexiones modificables de tipo cocodrilo.

Se usó un protocolo estándar de ICP-MS para la determinación de Cd (II) y Pb (II) con el fin de verificar la precisión de los resultados electroquímicos (Perkin Elmer ELAN 9000, Waltham, MA, EE. UU.).



**Figura 1.** Equipo experimental para las medidas voltamperométricas.

### *Muestras*

Para llevar a cabo las medidas experimentales, se determinaron el Cd (II) y Pb (II) en 3 tipos diferentes de agua: agua potable, muestreada en Cáceres (Extremadura, España); agua de lluvia y agua superficial (posteriormente dopadas) recolectadas en Badajoz (Extremadura, España). El agua potable y la de lluvia se acidificaron con una solución de HCl al 0.01% y se enfriaron a 4 °C para su correcto mantenimiento. Todas las muestras se analizaron en el laboratorio, excepto la muestra de agua potable, que se analizó “in situ” para verificar las características portátiles del sistema.

### *Parámetros voltamperométricos*

Tanto las medidas de las muestras como los patrones se realizaron por voltamperometría de redisolución anódica de onda cuadrada (Square-Wave Stripping Voltammetry, SWASV) añadiendo 1.5 mL en la celda de medición. El barrido potencial fue de -1.2 a -0.4 V con 15 s de tiempo de acondicionamiento a -0.4 V y un tiempo de equilibrio de 10 s a -1.2 V después de acumular el Cd (II) y Pb (II) durante 120 s a -1.2 V. El potencial de paso se estableció en 15 mV, la amplitud en 25 mV y la frecuencia en 25 Hz. Finalmente, y después de cada medición, se aplicó, durante 10 s, una diferencia de potencial de -0,4 V para limpiar la superficie del electrodo de trabajo. Cabe señalar que, dado que los BISP SPE no se ven afectados por la presencia de oxígeno disuelto, no fue necesario desairear las muestras.

### Radón y torón

#### *Materiales y preparación de la muestra*

Las muestras de materiales de construcción, con una masa comprendida entre 1.0 y 5.0 kg, fueron colectadas directamente en las canteras o a través de los almacenes de suministros de estos materiales. Dichos materiales pueden clasificarse en dos categorías; materiales naturales (NM) y materiales que incorporan residuos industriales con radiactividad natural (PM) (Directiva 2013/59/Euratom, 2014, Annex XIII) y se distribuyen de la siguiente forma:

NM: A) Cementos usados a granel en aplicaciones superficiales (Cemento Portland Tipo II con contenido en ceniza del 20%). B) Piedras naturales como el granito y la pizarra usados a granel y en aplicaciones superficiales. Estas muestras de piedra fueron obtenidas de canteras extremeñas.

PM: Yeso usado en aplicaciones superficiales.

Los materiales de construcción fueron triturados y secados en horno a 105 °C durante 48 horas. Tras ello, se tamizaron y se seleccionó para el análisis una fracción con un tamaño de partícula inferior a 2 mm. Las muestras secas se introdujeron bien en cajas cilíndricas de plástico de 190 cm<sup>3</sup> o bien en recipientes Marinelli de 1000 cm<sup>3</sup>. Ambos contenedores fueron sellados herméticamente durante al menos 28 días antes de proceder con la medida.

### *Determinación del contenido de radionucleidos por espectrometría gamma.*

Para determinar el contenido de Ra-226 y Th-232 se empleó un detector semiconductor de HPGe. El detector estaba dentro de un blindaje de plomo con cobre para preservarlo de la radiación ambiental natural. Se utilizó el software Genie 2000 (versión 3.0) para la adquisición y el análisis espectral. La eficiencia del detector se calibró usando el estándar certificado QCY-48, suministrado por Amersham, con un rango de energías de entre 60 y 1900 KeV. Los espectros fueron obtenidos durante 48 horas. La fiabilidad del espectrómetro fue comprobada midiendo la actividad del material de referencia IAEA, IAEA-6-SOIL. La actividad del Ra-226 se calculó a partir de los fotopicos 295,2, 351.9 y 609.3 keV. La actividad del Th-232 se determinó mediante medidas de las  $\gamma$ -emisiones 911 keV y Tl-208 (583.01 keV). La actividad de ambos radionúclidos  $C$  se calculó mediante la siguiente expresión:

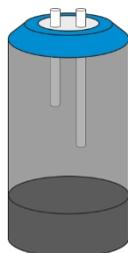
(1)

donde  $N$  son la cuentas de red,  $t$  es el tiempo de recolección de datos del espectro de conteo,  $P$  es la probabilidad de emisión y  $\epsilon$  es la eficiencia del detector del pico correspondiente.

### *Determinación de la exhalación másica y el factor de emanación*

La exhalación es la actividad de radón o torón que difunde desde el material hacia al aire que rodea el material por unidad de tiempo, medida en Bq·s<sup>-1</sup>, tal y como se define en el Netherlands Standardization Institute (Netherlands Standardization Institute, 2001) y puede relacionarse con la masa de las muestras (exhalación másica de radón, dada en Bq·kg<sup>-1</sup>·s<sup>-1</sup>). Se ha empleado un método similar tanto para el radón como para el torón (Miró et al. 2014). Las muestras de material de construcción se introdujeron en un contenedor hermético acoplado a un monitor continuo de radón/torón RTM1688-2 de SARAD (Figura 2). El radón y el torón que emana de los granos de la muestra migra a través de los poros y finalmente exhala desde la superficie. El equipo tiene una bomba interna que trabaja a una velocidad de flujo de 0.30 L·min<sup>-1</sup>. Las concentraciones de radón y de torón dentro del contenedor se midieron durante un período de 10 días con intervalos de 2 horas. El límite de detección es de 5 Bq·m<sup>-3</sup> para ciclos de medida de 2 horas.

El cálculo de la exhalación de radón y torón se indica en trabajos anteriores (Andrade et al., 2017, referencia bibliográfica del congreso de Cáceres) .



Fuente: doi:10.3390/proceedings2201294 bajo licencia <http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>

**Figura 2.** Esquema del equipo experimental empleado para la medida del factor de exhalación.

El factor de emanación,  $\epsilon$ , representa el porcentaje del radón producido en los granos que accede a la estructura porosa de la muestra y **se calcula mediante la relación propuesta por Stoulos et al. (Stoulos et al. (2003))**

## 4. Resultados

### Metales pesados

#### *Influencia del pH*

Los valores de pH para trabajar en condiciones óptimas para la determinación conjunta de Cd (II) y Pb (II) varían de 2.0 a 6.0 para los Bi<sub>SP</sub>SPE comerciales (Palomo-Marín et al., 2017) (Sosa et al, 2014a) (Sosa et al, 2014b). En general, para valores de pH altos, las intensidades de pico obtenidas para metales pesados tienden a disminuir (Lu et al. 2018). Para electrodos de bismuto, se encuentra que la intensidad de pico aumenta para Cd (II) para valores de pH bajos y el efecto opuesto se da para Pb (II). La Figura 3 presenta la evolución de la intensidad de pico con el pH para los iones Cd (II) y Pb (II). En el caso de Cd (II), la señal actual tiende a disminuir con el aumento del pH y el Pb (II) alcanza un máximo a pH 4.4. De acuerdo con estos resultados, se estableció el pH 4.4 como el valor óptimo para el resto de experimentos y el análisis de muestras reales.

**Figura 3.** Intensidades de corriente para los distintos valores de pH.

#### *Influencia del Nafion*

La Figura 4 muestra la intensidad de pico para los iones Cd (II) y Pb (II) como promedio de la medida en 3 electrodos distintos con y sin Nafion. Uno de los comportamientos que se observan normalmente al realizar mediciones sucesivas con Bi<sub>SP</sub>SPE es la disminución de la señal a medida que aumenta el número de mediciones. Esta

disminución es más pronunciada para las primeras mediciones, siendo necesario descartar las 3-5 primeras hasta lograr cierta estabilidad. Además, en el caso del electrodo sin Nafion, aunque esta estabilidad llegue a lograrse, las señales obtenidas son notablemente bajas y, por tanto, los límites de detección aumentan considerablemente. La Figura 4 muestra éste comportamiento, en ella puede verse cómo la adición de Nafion proporciona estabilidad en las medidas aumentando significativamente la intensidad de las mismas. Sin embargo, puede ocurrir que incluso usando Nafion sea necesario descartar las primeras 2-3 medidas.

**Figura 4.** Evolución de la intensidad de corriente con el número de medidas para electrodos con y sin Nafion.

#### Recta de calibrado

Para obtener los datos de calibración con Bi<sub>SP</sub>SPE protegidos con Nafion, se analizaron por triplicado distintos patrones realizados con disoluciones estándar de Cd (II) y Pb (II) con concentraciones comprendidas entre 30 y 90 ng·mL<sup>-1</sup>. Los límites de detección obtenidos fueron de 3.62 y 3.83 ng·mL<sup>-1</sup> para el Cd (II) y Pb (II), respectivamente. Estos resultados mejoran a aquellos encontrados en la literatura (Wang et al., 2000) (Pauliukaitė et al., 2005) para el electrodo de película de bismuto con la ventaja añadida de su simplicidad de uso y su rápido acondicionamiento. Además, también mejora los reportados por Palomo-Marín (Palomo-Marín et al. 2017), obtenidos empleando un sistema de medición similar, pero con un medio HCl a pH 2 sin protección con Nafion. Sin embargo, estos límites son más altos que los obtenidos por (Sosa et al., 2014a) (Sosa et al., 2014b) debido probablemente al uso de electrodos de referencia y auxiliares convencionales y renunciando a la portabilidad y posibilidad de medidas “in situ”.

El resto de parámetros de calidad de la recta fueron: linealidad del 97.89 y del 97.86 %, resolución analítica 2.55 y 2.59 ng·mL<sup>-1</sup>, sensibilidad 0.381 y 0.311 y coeficiente R<sup>2</sup> de 0.995 y 0.994 para Cd (II) y Pb (II), respectivamente.

En lo que respecta a los métodos que utilizan Nafion, Kokkinos et al. (Kokkinos et al, 2016) obtuvieron valores de 0,5 ng·mL<sup>-1</sup> para el electrodo de película de bismuto modificado con Nafion. Otros autores (Zhao et al., 2015), que usan electrodos más complejos como los fabricados con nanotubos, disminuyen estos límites aún más.

#### Análisis de muestra reales

Las muestras de agua natural se analizaron por triplicado. Los resultados obtenidos fueron de 47.59 ng·mL<sup>-1</sup> para el Cd (II) y de 43.25 ng·mL<sup>-1</sup> para el Pb (II) en el caso de la muestra de agua de lluvia dopada, estando en buena concordancia con los valores obtenidos por ICP-MS (57.82 y 52.03 ng·mL<sup>-1</sup> para Cd (II) y Pb (II) respectivamente). Para el agua potable únicamente se detectó Pb (II) con una concentración de 93.25 ng·mL<sup>-1</sup> (83.92 ng·mL<sup>-1</sup> con ICP-MS). En este caso, el valor para la concentración de Pb (II) está fuera de lo normal debido a que las conducciones del agua muestreada están fabricadas con plomo, estando el Cd (II) por debajo del límite de detección como cabría esperar. Por último, los valores de concentración de agua superficial dopada fueron de 32.34 y 33.59 ng·mL<sup>-1</sup> respectivamente para Cd (II) y Pb (II) (43.13 y 43.37 ng·mL<sup>-1</sup> con ICP).

## Radón y torón

Para el radón, en promedio, los valores de la tasa de exhalación, están comprendidos, entre 0.011 y 0.070  $\text{Bq}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ , para el hormigón y el granito respectivamente. En cuanto al torón dicha tasa varía entre 0.0007 y 0.040  $\text{Bq}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$  para el yeso y el granito, respectivamente. Esto podría deberse a la distinta distribución de los elementos progenitores, Ra-226 y Ra-224, en las distintas muestras. Así mismo, cabe destacar como la diferencia entre los valores de la tasa de exhalación en los diferentes granitos pone de manifiesto su composición mineralógica.

En cuanto a los valores de concentración radiactiva, los valores mayores de Ra-226 se dan en los granitos analizados ( $124 \text{ Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$ ), y los menores en las muestras de mármol ( $5 \text{ Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$ ). En lo que respecta a la concentración de Th-232, los valores mayores se obtienen en las muestras de pizarra ( $75 \text{ Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$ ), y los menores en las de yeso ( $1.4 \text{ Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$ ).

Por otro lado, el factor de emanación para el radón varía entre el 8 y el 13 %, para el granito y el hormigón, respectivamente. Y el del torón está comprendido entre el 0.2 y el 4.8 % para granitos. En cualquier caso, el rango de los resultados de todos estos parámetros está en buena concordancia con aquellos reportados por otros autores para materiales de construcción de diferentes países (Porstendorfer et al., 1994) (Kumar et al., 2015) (Jonás et al. 2016).

## **5. Conclusiones**

### Metales pesados

Se ha demostrado la posibilidad de análisis “in situ” de muestras de agua naturales de los iones Cd (II) y Pb (II) con bajos límites de detección. Los electrodos comerciales de bismuto representan una alternativa fiable y de bajo coste frente a los métodos tradicionales de análisis para este tipo de muestras como es la técnica ICP-MS. Además, estos electrodos mejoran su rendimiento gracias a la adición de Nafion, que se ha demostrado, protege la superficie de medida consiguiendo una mayor estabilidad de la señal y una mayor sensibilidad en la misma. Las condiciones empleadas para la medida limitan su aplicabilidad en muestras sólidas que precisan de una digestión ácida previa. Sin embargo, se pretende en próximos estudios encontrar alternativas para el pretratamiento de la muestra que permitan la aplicación de las condiciones experimentales empleadas en el presente trabajo.

### Radón y torón

En este trabajo se ha demostrado que la monitorización continua de radón y torón es una técnica adecuada para evaluar el impacto ambiental que estos gases radiactivos pueden producir, gases emanados de algunos de los materiales de construcción comúnmente utilizados en la Península Ibérica, dando resultados que están en buena concordancia con los valores reportados por otros trabajos.

## **6. Bibliografía**

Abril, J.-M., García-Tenorio, R., Manjón, G., 2009. Extensive radioactive characterization

of a phosphogypsum stack in SW Spain: 226Ra, 238U, 210Po concentrations and 222Rn exhalation rate. *J. Hazard. Mater.* 164, 790–797. doi:10.1016/j.jhazmat.2008.08.078

E. Andrade, C. Miró, M. Reis, M. Santos and M.J. Madruga, 2017, Assessment of radium activity concentration and radon exhalation rates in Iberian Peninsula building materials. *Radiation Protection Dosimetry*, pp. 1–5, doi:10.1093/rpd/ncx128

Aragay, G., Merkoçi, A., 2012. Nanomaterials application in electrochemical detection of heavy metals. *Electrochim. Acta* 84, 49–61. doi:10.1016/j.electacta.2012.04.044

Bernalte, E., Marín Sánchez, C., Pinilla Gil, E., 2012a. Determination of Mercury in indoor dust samples by ultrasonic probe microextraction and stripping voltammetry on gold nanoparticles-modified screen-printed electrodes. *Talanta* 97, 187–192. doi:10.1016/j.talanta.2012.04.015

Bernalte, E., Marín Sánchez, C., Pinilla Gil, E., 2012b. Gold nanoparticles-modified screen-printed carbon electrodes for anodic stripping voltammetric determination of mercury in ambient water samples. *Sensors Actuators, B Chem.* 161, 669–674. doi:10.1016/j.snb.2011.10.088

Bernalte, E., Marín Sánchez, C., Pinilla Gil, E., 2013. High-Throughput Mercury Monitoring in Indoor Dust Microsamples by Bath Ultrasonic Extraction and Anodic Stripping Voltammetry on Gold Nanoparticles-Modified Screen-Printed Electrodes. *Electroanalysis* 25, 289–294. doi:10.1002/elan.201200341

Cascón, M., Suarez Mahou, E., Fernández, J.A., Quindós, L.S., Villaseca, C., García, D. (2002) Radon concentration prediction. *Marna Project. Workshop Radon y Medioambiente* 13th, 14th July. ERRICCA-2 Project. Suances.

Campbell, F.W., Compton, R.G., 2010. The use of nanoparticles in electroanalysis: An updated review. *Anal. Bioanal. Chem.* 396, 241–259. doi:10.1007/s00216-009-3063-7

Economou, A., Kokkinos, C., 2016. Advances in Stripping Analysis of Metals. pp. 1–18. doi:10.1039/9781782622529-00001

Gumpu, M.B., Sethuraman, S., Krishnan, U.M., Rayappan, J.B.B., 2015. A review on detection of heavy metal ions in water - An electrochemical approach. *Sensors Actuators, B Chem.* 213, 515–533. doi:10.1016/j.snb.2015.02.122

Jónás, J.; Sas, Z.; Vaupotic, J.; Kocsis, E.; Somlai, J.; Kovács, T. Thoron emanation and exhalation of Slovenian soils determined by a PIC detector-equipped radon monitor. *Nukleonika* **2016**, 379-384, 61, DOI 10.1093/rpd/ncu063.

Kathren, R.L., 1998. NORM sources and their origins. *Appl. Radiat. Isot.* 49, 149–168. doi:10.1016/S0969-8043(97)00237-6

Kumar, A.; Chauhan, R.P.; Joshi, M.; Prajith, R.; Sahoo, B.K. Estimation of radionuclides content and radon-thoron exhalation from commonly used building materials in India. *Environ. Earth. Sci.* **2015**, 1539-1546, 74, DOI: 10.1007/s12665-015-4146-8.

López-Coto, I., Mas, J.L., Bolivar, J.P., García-Tenorio, R., 2009. A short-time method to

measure the radon potential of porous materials. *Appl. Radiat. Isot.* 67, 133–138. doi:10.1016/j.apradiso.2008.07.015

Lu, Y.; Liang, X.; Niyungeko, C.; Zhou, J.; Xu, J.; Tian, G. A review of the identification and detection of heavy metal ions in the environment by voltammetry. *Talanta* **2018**, 178, 324–338, doi:10.1016/j.talanta.2017.08.033.

Merian, E. (Ernest), Anke, M. (Manfred), Ihnat, M., Stoeppler, M. (Markus), 2004. Elements and their compounds in the environment : occurrence, analysis and biological relevance. Wiley-VCH.

Miró, C.; Andrade, E.; Reis M.; Madruga, M.J. Development of a couple of methods for measuring radon exhalation from building materials commonly used in the Iberian Peninsula. *Rad. Prot. Dosimetry* **2014**, 173–176, 160, DOI: 10.1093/rpd/ncu063.

Moretto, L.M., Klacher, K., 2015. Environmental Analysis by Electrochemical Sensors and Biosensors. doi:10.1007/978-1-4939-1301-5\_4

Netherlands Standardization Institute. Dutch Standard: Radioactivity measurement. Determination method of the rate of the radon exhalation of dense building materials. Netherland, Postbus **2001**. NEN 5699:2001

Palomo-Marín, M. R.; Rueda-Holgado, F.; Marín-Expósito, J.; Pinilla-Gil, E. Disposable sputtered-bismuth screen-printed sensors for voltammetric monitoring of cadmium and lead in atmospheric particulate matter samples. *Talanta* **2017**, 175, 313–317, doi:10.1016/j.talanta.2017.07.060.

Pauliukaitė, R.; Brett, C. M. A. Characterization and Application of Bismuth-Film Modified Carbon Film Electrodes. *Electroanalysis* **2005**, 17, 1354–1359, doi:10.1002/elan.200403282.

Ponceta, L.S.Q., Navarro, P.L.F., Fernández, C.S., Matarranz, J.L.M., García, J.A., 2005. Natural radiation exposure in the Campo Arañuelo region in the surroundings of Almaraz nuclear power station (Spain). *J. Environ. Radioact.* 79, 347–354. doi:10.1016/j.jenvrad.2004.08.008

Porstendorfer, J. Properties and behaviour of radon and thoron and their decay products in the air. *J. Aerosol Sci.* **1994**, 219–263, 25. DOI: 10.1016/0021-8502(94)90077-9.

Quindos, L.S., Fernandez, P.L., Soto, J., 1994. A Method for the Measurement of the Emanation Factor for <sup>222</sup>Rn in Small Samples of Porous Materials. *Radiat. Prot. Dosimetry* 56, 171–173.

Quindós Poncela, L.S., Fernández, P.L., Gómez Arozamena, J., Sainz, C., Fernández, J.A., Suarez Mahou, E., Martín Matarranz, J.L., Cascón, M.C., 2004. Natural gamma radiation map (MARNA) and indoor radon levels in Spain. *Environ. Int.* 29, 1091–1096. doi:10.1016/S0160-4120(03)00102-8

Rico, M. Ángeles G., Olivares-Marín, M., Gil, E.P., 2009. Modification of carbon screen-printed electrodes by adsorption of chemically synthesized Bi nanoparticles for the voltammetric stripping detection of Zn(II), Cd(II) and Pb(II). *Talanta* 80, 631–635. doi:10.1016/j.talanta.2009.07.039

Righi, S., Bruzzi, L., 2006. Natural radioactivity and radon exhalation in building materials used in Italian dwellings. *J. Environ. Radioact.* 88, 158–170. doi:10.1016/j.jenvrad.2006.01.009

Ruano-Raviña, A., Quindós-Ponceta, L., Sainz Fernández, C., Barros-Dios, J.M., 2014. [Indoor radon and public health in Spain. Time for action]. *Gac. Sanit.* 28, 439–41. doi:10.1016/j.gaceta.2014.09.003

Samet, J., 1994. *Health Effects of Exposure to Radon*. National Academies Press, Washington, D.C. doi:10.17226/4777

Sosa, V.; Serrano, N.; Ariño, C.; Díaz-Cruz, J. M.; Esteban, M. Sputtered bismuth screen-printed electrode: A promising alternative to other bismuth modifications in the voltammetric determination of Cd(II) and Pb(II) ions in groundwater. *Talanta* **2014**, 119, 348–352, doi:10.1016/j.talanta.2013.11.032 (a).

Sosa, V.; Serrano, N.; Ariño, C.; Díaz-Cruz, J. M.; Esteban, M. Voltammetric determination of Pb(II) and Cd(II) ions in well water using a sputtered bismuth screen-printed electrode. *Electroanalysis* **2014**, 26, 2168–2172, doi:10.1002/elan.201400319 (b).

Stoulos, S.; Manolopoulou, M.; Papastefanou, C. Assessment of natural radiation exposure and radon exhalation from building materials in Greece. *J. of Env. Radioactivity* **2003**, 225–240, 69. DOI: 10.1016/S0265-931X(03)00081-X.

Trevisi, R., Risica, S., D'Alessandro, M., Paradiso, D., Nuccetelli, C., 2012. Natural radioactivity in building materials in the European Union: a database and an estimate of radiological significance. *J. Environ. Radioact.* 105, 11–20. doi:10.1016/j.jenvrad.2011.10.001

Wang, J.; Lu, J.; Hocevar, S. B.; Farias, P. A. M.; Ogorevc, B. Bismuth-coated carbon electrodes for anodic stripping voltammetry. *Anal. Chem.* **2000**, 72, 3218–3222, doi:10.1021/ac000108x.

WHO, 2009. *Who Handbook on Indoor Radon - A Public Health Perspective*, World Health Organization. doi:10.1080/00207230903556771

Zhao, D.; Wang, T.; Han, D.; Rusinek, C.; Steckl, A. J.; Heineman, W. R. Electrospun Carbon Nanofiber Modified Electrodes for Stripping Voltammetry. *Anal. Chem.* **2015**, 87, 9315–9321, doi:10.1021/acs.analchem.5b02017.