

IMPLEMENTACIÓN DE UNA METODOLOGÍA PARA MEDIR ^{210}Pb Y ^{210}Po POR CENTELLEO LÍQUIDO^a

IMPLEMENTATION OF A METHODOLOGY TO MEASURE ^{210}Pb AND ^{210}Po BY LIQUID SCINTILLATION.

MATEO LONDOÑO OSORIO^{b*}, GLORIA DÍAZ-LONDOÑO^b, JAVIER MORALES^b.

Recibido para revisar 19-08-2024, aceptado 12-12-2024, versión final 31-12-2024.

Artículo de Investigación

RESUMEN: En Colombia, la falta de investigaciones regulares y de normativas específicas sobre la existencia de materiales radiactivos de origen natural (NORM) ha resultado en un desconocimiento generalizado sobre la extensión de esta problemática en el país. Se realizaron 14 mediciones de agua (12 de agua de consumo humano y 2 de agua residual) en cuatro Departamentos (Antioquia, Chocó, Caldas y Tolima) del país, con el objetivo de determinar la presencia de ^{210}Pb y ^{210}Po en cada una de estas muestras luego de aplicar un proceso radioquímico para poder medirlas en un CCL (Contador de Centelleo Líquido); únicamente la muestra M10, tomada en el municipio de Samaná-Caldas, presenta un contenido de ^{210}Pb que supera el límite internacional fijado por la Organización Mundial de la Salud que es de 0.1 Bq/L. El consumo prolongado de agua con concentraciones de radionucleidos superiores a los límites recomendados puede traer consigo problemas de salud, y aumentar la probabilidad de la incidencia del cáncer, debido a la exposición acumulativa a la radiación ionizante. Este estudio establece una metodología para las mediciones de materiales NORM (^{210}Pb y ^{210}Po) en aguas de consumo humano y agua residual.

PALABRAS CLAVE: Contador de centelleo líquido; NORM; Plomo 210; Polonio 210.

ABSTRACT: In Colombia, the lack of regular research and specific regulations regarding the existence of Naturally Occurring Radioactive Materials (NORM) has resulted in a widespread unawareness of the extent of this issue in the country. 14 water samples (12 for human consumption and 2 for wastewater) were taken in four Departments (Antioquia, Chocó, Caldas, and Tolima) of the country, aiming to determine the presence of and in each of these samples after applying a radiochemical process for measurement using a Liquid Scintillation Counter (LSC); only sample M10, taken in the municipality of Samaná-Caldas, presents a ^{210}Pb content exceeding the international limit set by the World Health Organization, which is 0.1 Bq/L. Prolonged consumption of water with radionuclide concentrations above the recommended limits can lead to health problems and increase the likelihood of cancer incidence due to cumulative exposure to ionizing radiation. This study establishes a methodology for measuring NORM materials (^{210}Pb and ^{210}Po) in drinking water and wastewater.

KEYWORDS: Lead 210; liquid scintillation counter; NORM; Polonium 210.

^aLondoño-Osorio, M., Díaz-Londoño, G. & Morales, J.(2025). Implementación de una metodología para medir ^{210}Pb y ^{210}Po por centelleo líquido. *Rev. Fac. Cienc.*, 14 (1), 70–81. DOI: <https://10.15446/rev.fac.cienc.v14n1.116299>

^bUniversidad Nacional de Colombia, Sede Medellín. Departamento de Física

* Autor para correspondencia: matlondonoso@unal.edu.co

1. INTRODUCCIÓN

Los elementos radiactivos de origen natural se conocen comúnmente como NORM (Naturally Occurring Radioactive Material), estos vienen tomando un gran interés dadas las crecientes actividades humanas, actividades extractivas, que al remover y concentrar material incrementan significativamente la exposición a la radiación ionizante del público y trabajadores. Dentro de los radionúclidos naturales, el ^{210}Pb que desciende de la cadena del ^{238}U , tiene gran importancia en el medio ambiente debido a que se encuentra presente en aplicaciones tales como datación de sedimentos, radioecología, evaluación de las tasas de erosión, en análisis atmosféricos, en análisis de procesos oceánicos y en la evaluación de dosis de radiación debido al consumo de agua potable o alimentos (Villa, 2004).

El ^{210}Pb puede ser medido mediante espectrometría gamma, beta y/o alfa; en el caso de la espectrometría gamma se utiliza cuando se tienen una cantidad significativa de la muestra. En el caso de espectrometría beta y/o alfa es usada para muestras limitadas y con baja actividad de radiación, como es el caso de muestras ambientales (Villa, 2004); en estos casos se puede usar detectores como el contador proporcional, espectrómetros alfas y/o betas. Una de las técnicas más utilizadas para espectrometría beta y/o alfa es la del contador de centelleo líquido (CCL), técnica que tiene gran sensibilidad metrológica ya que su blindaje reduce significativamente el ruido de fondo en el conteo, tiene un bajo límite de detección y alta eficiencia ya que, en este detector, el líquido o solución centelladora es mezclado con la muestra preparada en el vial, dentro de la cual, las partículas radioactivas transfieren energía a la solución centelladora excitan y desexcitan las moléculas, produciendo fotones en cascada que valiéndose del efecto fotoeléctrico, generan la emisión de electrones en fotomultiplicadores (N. D. L., 2004), esto permite que las partículas sean detectadas sin importar la dirección de su movimiento, además, dada la configuración interna de detector y del vial que contiene la mezcla denominada coctel, permite la detección en todas las direcciones, lo que se conoce como geometría 4π , aumentando así la eficiencia de medición. Sin embargo, para obtener un vial del coctel apropiado para el conteo se debe realizar un proceso químico muy preciso, técnico y metodológico que debe estar sustentado en una infraestructura adecuada.

Este trabajo muestra la metodología para la medida del ^{210}Pb y ^{210}Po usando espectrometría con centelleo líquido y resina Sr, para aguas residuales y de consumo humano de cuatro regiones del país. Cabe señalar que la metodología propuesta en este artículo permite reducir incertidumbres en la medida, tiene un límite de detección bajo y alta eficiencia y además es fácil de implementar en comparación con otras técnicas radioquímicas.

2. METODOLOGÍA

Para realizar la medida de ^{210}Po y ^{210}Pb usando la técnica CCL se debe realizar la puesta a punto del equipo CCL y realizar la separación radioquímica de Pb y Po.

Para el proceso de puesta a punto del equipo CCL, se contó con una muestra de ^{210}Pb comercializada por la empresa Eckert & Ziegler en posesión del Servicio Geológico Colombiano, con actividad inicial de 162.89 Bq/ml \pm 1.6 % al 1 de mayo de 2022 la cual fue diluida 1/100 ml en agua llegando a una actividad de 1.5712 Bq/ml \pm 1.6 % al 27 de junio de 2023, luego se volvió a diluir 10/100 ml llegando a una actividad de 0.1555 Bq/ml \pm 1.6 % el 12 de octubre de 2023. Con esta muestra diluida final se realizaron los procesos definición del coctel centellador, cálculo de PSA óptimo, curva de Quenching, determinación de la eficiencia y límite de detección.

2.1. Puesta en funcionamiento del equipo de centelleo líquido

2.1.1. Definición del coctel centellador y vial

Para realizar la medición de las partículas betas y/o alfas con la técnica de CCL hay que establecer el vial a utilizar y los valores óptimos de las proporciones entre la muestra y líquido centellador denominado coctel. Los viales seleccionados para el estudio son los viales de polietileno de baja difusión "Low Diffusion Polyethylene Vial - 20 ml" fabricados y comercializados por PerkinElmer. La ventaja principal que presentan los viales de polietileno comparados con los viales de vidrio es que, al tener una superficie más difusa, reducen la reflexión interna, logrando así una mejor resolución (Radoszeski, 1988).

El líquido o solución centelladora es mezclado con la muestra preparada en el vial, en el proceso de definición del coctel centellador se usaron tres líquidos diferentes, dos distribuidos por PerkinElmer y el tercero distribuido por Revvity, los cuales son el Ultima Gold AB, Ultima Gold LLT y Optiphase HiSafe 2. Se obtuvo la gráfica de los tres líquidos centelladores como se observa en la Figura 1, gracias a la cual se identificó una similitud en la respuesta del Ultima Gold AB y el Ultima Gold LLT y de descartó el HiSafe 2 debido a su reducción de cuentas alfa (color azul oscuro) con respecto a las cuentas alfa del Ultima Gold AB (color verde) y Ultima Gold LLT (color negro) y corrimiento de la gráfica para las partículas beta (color amarillo); la decisión entre los dos centelladores de la referencia Ultima Gold se hizo teniendo en cuenta la cantidad disponible de cada uno, ya que, presentaron una medición muy similar, así, el centellador seleccionado para las mediciones es el Ultima Gold AB.

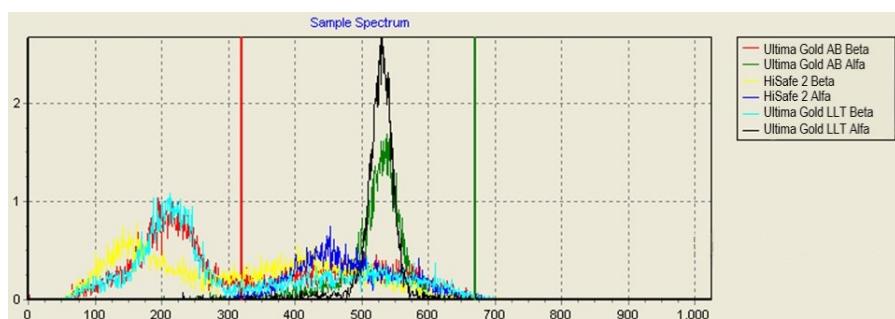


Figura 1: Comparación de los líquidos centelladores espectros alfa y beta. Fuente: Elaboración propia.

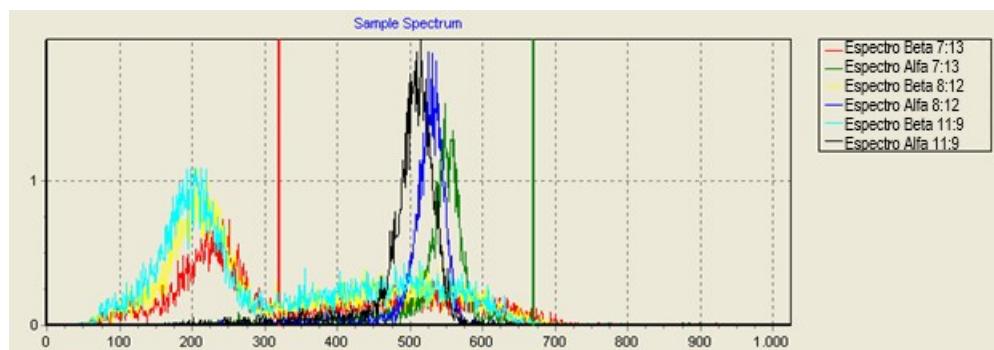


Figura 2: Estudio de las diferentes proporciones entre Muestra-Centellador para las partículas alfa del ^{210}Po y beta del ^{210}Pb .

Fuente: Elaboración propia.

Para elegir la proporción del coctel más adecuada para el estudio, se realizaron diferentes mediciones variando la proporción entre muestra y líquido centellador siendo estas 7:13, 8:12 y 11:9 respectivamente, ver Figura 2.

Con base en la figura anterior se realizó la elección de la proporción 8:12 entre muestra y centellador para el coctel óptimo debido a que se presenta un menor corrimiento de la señal para las partículas alfa (espectro azul oscuro con respecto al espectro negro) y se aumenta el número de cuentas con respecto a las obtenidas con una concentración de muestra menor (espectro amarillo y azul oscuro con respecto a los espectros rojo y verde).

2.1.2. Definición del nivel óptimo de PSA.

El equipo de CCL posee dos analizadores multicanal (MCA), que permiten la adquisición simultánea de cuatro espectros, y El analizador de forma de pulso PSA (Pulse Shape Analyser por sus siglas en inglés) separa las señales betas de las alfas, esto debe ser hecho ya que los beta del ^{210}Pb y del ^{210}Bi se van a solapar con los alfas del ^{210}Po , lo que hace que la separación alfa-beta y la discriminación por la forma del pulso del equipo sean de gran importancia.

Para la elección del PSA se realizaron estudios variando el nivel de PSA en la configuración a la hora de medición, con variaciones entre 50 y 70 canales. El nivel óptimo de PSA para medir ^{210}Pb es aquel donde se minimice al máximo la interferencia total en todo el espectro plomo-bismuto (Villa, 2004). En la Figura 3 se observan las curvas de PSA para 50, 65 y 70, basados en las mediciones realizadas variando los niveles de PSA, se encontró que el nivel óptimo para realizar las mediciones es usando un PSA de 65.

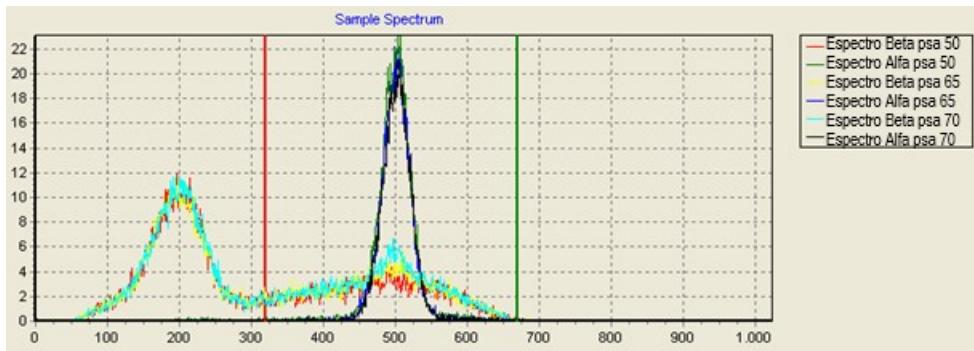


Figura 3: Curvas de las partículas beta del ^{210}Pb y del ^{210}Bi y de las partículas alfa del ^{210}Po con PSA de 50, 65 y 70. Fuente: Elaboración propia.

2.1.3. Cálculo de la eficiencia de conteo

El cálculo de la eficiencia específica dada en $[CPM/Bq]$ se hace a partir de la Ecuación (1).

$$\epsilon = \frac{R_p - R_{BG}}{A.60} e^{\frac{\ln 2}{T_{1/2}} t_e} \quad (1)$$

Donde R_p es la tasa de recuento del vial patrón (CPM), R_{BG} es la tasa de recuento del vial de fondo (CPM), A es la actividad añadida al vial patrón (Bq), t_e es el tiempo transcurrido entre la fecha de preparación de la fuente y la medición en años y $T_{1/2}$ es el periodo de semidesintegración del radionúclido en años. Ya que la actividad de la muestra se tiene al día de la medición, desaparece el exponencial de la ecuación quedando

$$\epsilon = \frac{R_p - R_{BG}}{A.60} \quad (2)$$

2.1.4. Curvas de Quenching y eficiencia

Los fenómenos que interfieren en la señal luminosa y generan una pérdida de cuentas o atenuación de estas, se denominan fenómenos de extinción o Quenching. Para analizar el Quenching se agregaron distintas cantidades de un agente extintor, en nuestro caso acetona (Soares, 2021; Caño, 2016), para relacionar la eficiencia del conteo con el parámetro de extinción SQP(E). Luego de obtener la curva de mejor ajuste (Figura 4), se evalúa la eficiencia correspondiente a cualquier valor del parámetro de extinción que este entre el valor máximo y mínimo del ajuste.

Con estos datos se obtiene la curva de ajuste de la eficiencia que fue

$$\epsilon = 0.7707(SQP) - 476.02 \quad (3)$$

El cálculo de la eficiencia se hace con la ecuación 3 obtenida de la Figura 4 que presenta la relación de eficiencia vs. SQP en el cálculo del Quenching del equipo.

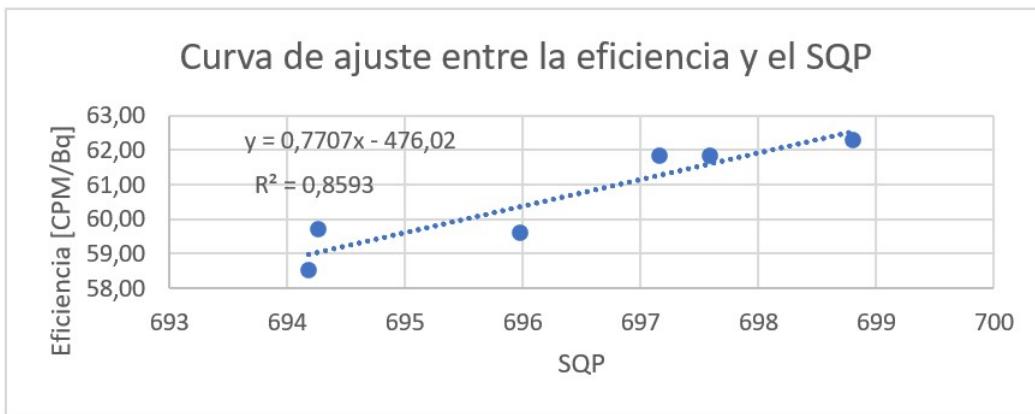


Figura 4: Gráfica de la eficiencia vs. el SQP de cada una de las mediciones luego de adicionar entre 0 y 5 gotas de Acetona.
Fuente: Elaboración propia.

2.1.5. Actividad mínima detectable

La actividad mínima detectable MDA (Minimum Detectable Activity) se calcula con la ecuación 4

$$MDA = \frac{L_D}{\varepsilon 60} \quad (4)$$

Donde ε es la eficiencia del conteo y L_D es la expresión denominada por Currie (1968) como límite de detección. El valor L_D se halla con la ecuación 5:

$$LD = \frac{2.71 + 4.65\sqrt{C_{BG}t}}{t} \quad (5)$$

Donde C_{BG} es la tasa de cuentas por minuto del fondo y t es el tiempo de conteo del fondo. La MDA calculado para ^{210}Pb es de $3.88 \times 10^{-3} Bq$ y para el ^{210}Po es de $1.10 \times 10^{-3} Bq$.

2.1.6. Determinación de la actividad de ^{210}Po y ^{210}Pb

La actividad del ^{210}Pb y ^{210}Po , se obtiene con la ecuación 6:

$$A = \frac{C_M - C_{BG}}{60 \times RQ \times \varepsilon V_m} \quad (6)$$

Donde C_M son las cuentas por minuto de la muestra, C_{BG} son las cuentas por minuto del blanco, RQ es el rendimiento químico, ε es la eficiencia del conteo y V_m es el volumen de la muestra.

En el caso del ^{210}Pb , se debe hacer una corrección que considera el decaído a ^{210}Bi de éste, por lo cual se debe tener en cuenta la fecha y hora reportada de la adición del HCl 2 M, en la preparación de la muestra. La actividad corregida se obtiene con la ecuación (7) dada por el manual de procedimiento analítico de la Eichrom (Eichrom Technologies, 2014).

$$A_C = \frac{C_M - C_{BG}}{60 \times \varepsilon \times RQ \times \left(1 - e^{-\lambda_{^{210}Bi}(t_{L1} - t_{BS})}\right) V_m \times \left(e^{-\lambda_{^{210}Pb}(t_0 - t_{L1})}\right)} \quad (7)$$

Donde λ_{210Bi} es la constante de decaimiento del ^{210}Bi , t_{L1} es la hora del punto medio del conteo, t_{BS} es el tiempo de separación del ^{210}Bi , λ_{210Pb} en la constante de decaimiento del ^{210}Pb y t_o es el tiempo de recolección de la muestra.

2.2. Medida de Plomo 210 y Polonio 210

Para la determinación de ^{210}Pb y ^{210}Po en aguas de consumo humano y residuales existen diferentes maneras de preparación de las muestras antes de introducirlas al vial de medición, tales como coprecipitación con un portador, mediante separación electroquímica o usando columnas con presencia de resinas de intercambio iónico que es el método usado en esta investigación para el proceso radioquímico de las muestras dado que al usar una resina minimiza los pasos del proceso reduciendo la propagación de la incertidumbre. El proceso de separación química se puede dividir en tres pasos, detallados en la Figura 5.

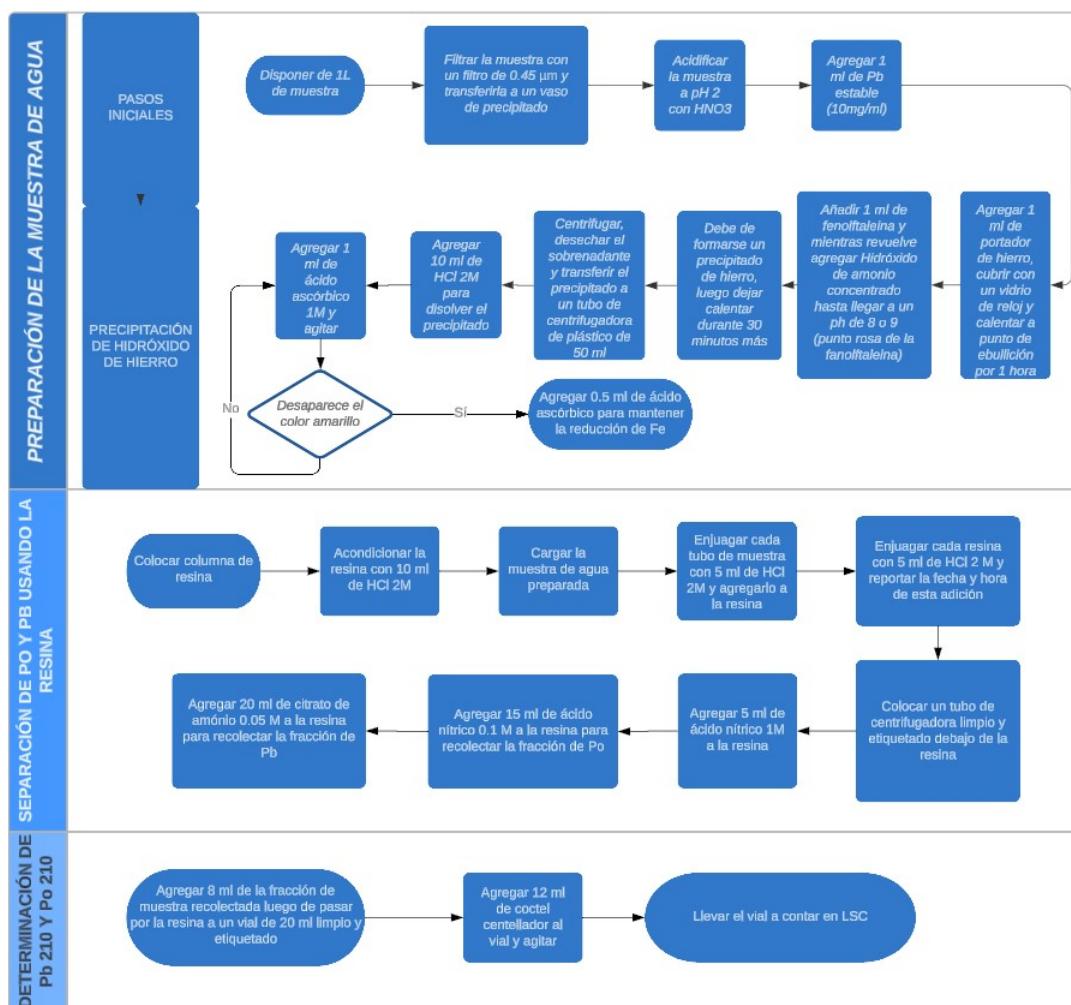


Figura 5: Proceso de preparación de la muestra para llevarla al CCL Quantulus 1220. Fuente: Elaboración propia.

2.3. Muestras recolectadas

En el proceso de identificación de presencia de ^{210}Pb y ^{210}Po en agua se tomaron 14 muestras identificadas con la letra M con fecha de recolección como se muestra en la Tabla 1.

Tabla 1: Lugares de muestreo con su código asignado y fecha de recolección.

Código muestra	Lugar de recolección de la muestra	Fecha de recolección
M1	Amor Nuqui	5/08/2023
M2	Heroes Nuqui	6/08/2023
M3	Río Claro	20/08/2023
M4	Poso N1 Rosa Escobar Cundinamarca	7/08/2023
M5	Poso N2 Rosa Escobar Cundinamarca	7/08/2023
M6	Nacimiento Cerca Lago Samaná	20/11/2023
M7	Nacimiento Arriba del Lago Samaná	20/11/2023
M8	Termal Samaná	20/11/2023
M9	Lago cerca a Casa Samaná	22/11/2023
M10	Anomalía Samaná	22/11/2023
M11	Quebrada Saliendo Samaná	23/11/2023
M12	Llave Casa Yarumal	12/11/2023
M13	Nacimiento Yarumal	12/11/2023
M14	Quebrada Yarumal	12/11/2023

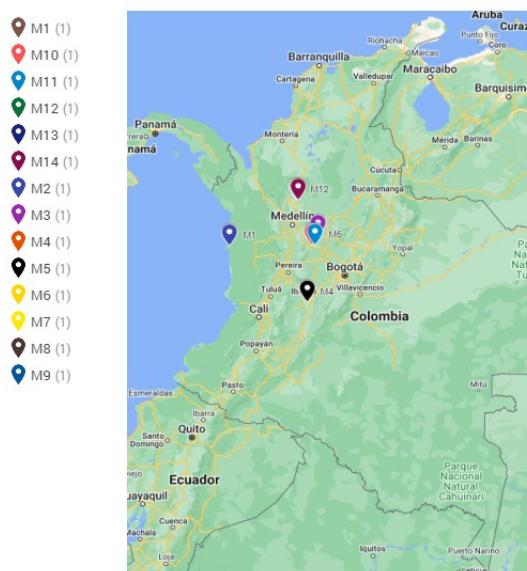


Figura 6: Mapa con la ubicación de los 14 puntos de muestreo. Fuente: Elaboración propia.

Cada una de las muestras fue recolectada en envases plásticos, previamente lavados con HNO_3 1 M en su mayoría o acidificados inmediatamente se hizo la recepción de los mismos.

Cada una de las muestras se midió durante 1440 min lo que corresponde a 24 h con exposición de la fuente externa de Europio durante 1 min, esta exposición de la fuente externa introducida en el CCL permite en el equipo el cálculo del $SQP(E)$ para cada una de las mediciones.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la Tabla 2 se observan los resultados de las cuentas medidas en el CCL Quantulus 1220, el $SQP(E)$ y la eficiencia de cada medición y de actividad obtenida en los puntos de muestreo para el ^{210}Pb y el ^{210}Po . En los casos que la actividad no supera la MDA, el valor aparece como $< MDA$. La medida del fondo del equipo se realizó en 3 ocasiones durante el proceso de medición (antes de la primera muestra, entre las muestras 5-6 y entre las muestras 10-11) y se reportó un promedio de los resultados.

En la Figura 7, se encuentra una comparación entre las actividades medidas para cada una de las muestras con el límite de referencia para radionúclidos en agua de consumo dado por la OMS. Se establece como límite de referencia 0.1 Bq/L para el ^{210}Pb y 0.1 Bq/L para el ^{210}Po (OMS, 2022) para las concentraciones derivadas para la radiactividad en el agua destinada al consumo humano.

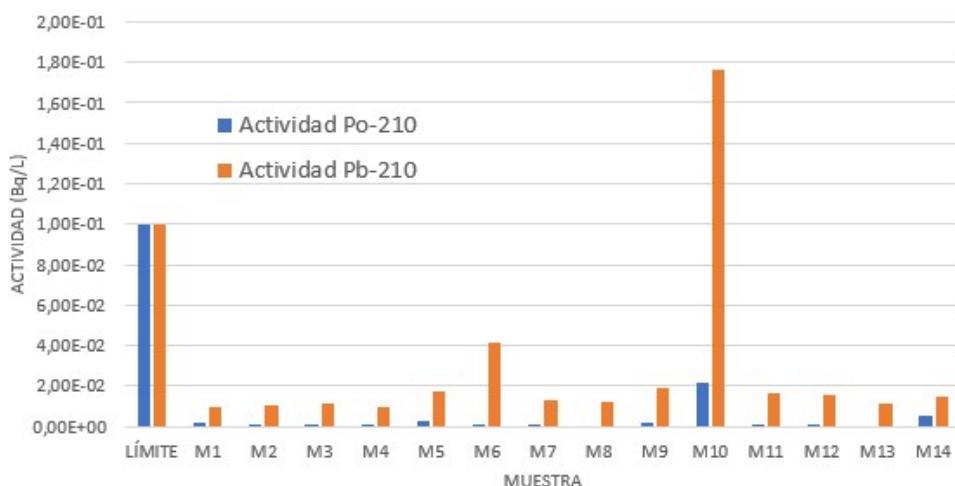


Figura 7: Comparación de la actividad medida para cada muestra con el límite internacional. Fuente: Elaboración propia.

Tabla 2: Resultados de las cuentas, eficiencia y actividad para cada una de las mediciones de ^{210}Pb y ^{210}Po

Código muestra	SQP(E)	ϵ	Cuentas Po	Cuentas Pb	Actividad Po (Bq/L)	Incertidumbre Actividad de Po (Bq/L)	Actividad Pb (Bq/L)	Incertidumbre Actividad de Pb (Bq/L)
M1	689,73	55,55	0,114	1,204	1,7E-03	0,1E-3	9,2E-03	0,5E-3
M2	693,22	58,24	0,100	1,233	<MDA	<MDA	1,01E-02	0,06E-2
M3	685,06	51,96	0,080	1,235	<MDA	<MDA	1,13E-02	0,07E-2
M4	691,59	56,99	0,091	1,207	<MDA	<MDA	9,6 E-03	0,5 E-3
M5	684,05	51,18	0,129	1,326	2,6E-03	0,2E-3	1,711E-02	0,001E-2
M6	696,79	61,00	0,094	1,357	<MDA	<MDA	4,110E-02	0,001E-2
M7	702,34	65,27	0,073	1,169	<MDA	<MDA	1,19E-02	0,03E-2
M8	702,34	65,27	0,073	1,269	<MDA	<MDA	1,19E-02	0,03E-2
M9	679,49	47,66	0,107	1,221	1,6E-03	0,1E-3	1,92E-02	0,06E-2
M10	667,69	38,57	0,410	2,567	2,13E-02	0,08E-2	1,76030E-01	0,00004E-1
M11	687,12	53,54	0,096	1,229	<MDA	<MDA	1,61E-02	0,06E-2
M12	694,21	59,01	0,102	1,258	1,1E-03	0,2E-3	1,54E-02	0,07E-2
M13	704,68	67,08	0,052	1,213	<MDA	<MDA	1,11E-02	0,05E-2
M14	675,44	44,54	0,166	1,200	5,0E-03	0,3E-3	1,47E-02	0,05E-2
Fondo	698,73		0,075	1,011				

4. CONCLUSIONES

En Colombia existe normativa acerca del límite de contenido de Plomo en agua potable tal como la resolución 12186 de 1991 (Subsecretaría de Salud Pública, 1991) y el decreto 1076 2015 (Parques Nacionales Naturales de Colombia, 2015), los cuales establecen como $0.01mg/L$ de presencia, sin embargo, no se encuentra una normativa acerca de la actividad permitida para isotopos radiactivos del plomo como lo es el ^{210}Pb .

Es importante hacer estos estudios como base futura para una ley que estipule los umbrales de investigación para la presencia de estos radionúclidos en aguas de consumo humano.

Se necesita tener en Colombia laboratorios especializados que cuenten con las herramientas y equipos necesarios para poder realizar estudios de NORM en diferentes tipos de muestra, sobre todo en agua, dado el incremento de la explotación minera en el país.

Solo una de las catorce muestras estudiadas, la muestra M10, supera el límite internacional de actividad dado por la OMS para la presencia de ^{210}Pb en agua de consumo humano la cual establece como límite de referencia $0.1Bq/L$ para el ^{210}Pb y ninguna de las muestras supera el límite de presencia de ^{210}Po .

Para reducir las interferencias producidas en el cálculo del nivel óptimo de PSA y optimizar el proceso se recomienda hacer el cálculo de este nivel usando emisores alfa y beta puros.

En el momento de la separación del polonio usando la resina queda una fracción de muestra dentro del tubo

de centrifugadora que se recomienda estudiar, luego de hacerle un proceso de electrodeposición, con un espectrómetro alfa o un contador proporcional para comparar las medidas obtenidas y validar el método.

Agradecimientos y financiación

Esta investigación fue financiada por el proyecto con código 57433 y título "Medidas de Plomo 210 y polonio 210 en agua de consumo humano y agua residual" de la convocatoria nacional para el fortalecimiento de la formación a través del apoyo a proyectos de investigación, creación artística e innovación de la Universidad Nacional de Colombia 2022-2024.

Contribución de los autores

Todos los autores participaron en el diseño experimental, medición, concepción, elaboración y escritura del manuscrito.

Referencias

- Caño, S. (2016). Desarrollo de prototipo de sensor luminiscente para la detección de tóxicos ambientales. Tesis de maestría, Universidad de Oviedo. Repositorio Institucional de la Universidad de Oviedo
- Currie, L. (1968). Limits for qualitative detection and quantitative determination. Application to radiochemistry. *Analytical chemistry* 40 (3), 586–593.
- Eichrom Technologies, LLC. (2014). Lead-210 and polonium-210 in water: Analytical procedure. (Method No. PBW01, Revision 2.1).
- N. D. L. Staff. (2004). Principles and Applications of Liquid Scintillation Counting. National Diagnostics Laboratory. EE. UU.
- Parques Nacionales Naturales de Colombia (2015). [En línea]. "Decreto 1076 del 26 de mayo de 2015. Ministerio de Ambiente y Desarrollo Sostenible". [Consultada en noviembre de 2023]. Disponible en: <https://www.funcionpublica.gov.co/eva/gestornformativo/norma.php?i=78153>.
- PerkinElmer: User Manual EASY View, 1224-534 Spectrum analysis program for 1220 Quantulus. Octubre 1998.
- PerkinElmer: Wallac 1220 Quantulus Instrument Manual. Diciembre 2000.
- Radoszeski, T. (1988). Application of liquid a Scintillation Technique to Low-Level Measurements. De low Level Measurements and their applications to environmental radioactivity. *World Scientific*. Singapore. 101-134.

Soares, W. (2021). Estimativa de figuras de mérito para um método de determinação de benzo (a) pireno em azeite de oliva por extração líquido-líquido sob baixa temperatura e espectroscopia de fluorescência. Tesis de Maestría, Universidade Federal de Minas Gerais.

Subsecretaría de Salud Pública (1991). Resolución 12186 de 1991 (septiembre 20).

Turner. J. (2007). Atoms, Radiation and Radiation Protection. Alemania.

Villa, M. (2004). Técnicas experimentales para la medida por centelleo líquido de la actividad de emisores beta en el medioambiente. Tesis doctoral, Universidad de Sevilla. Repositorio Institucional de la Universidad de Sevilla.

World Health Organization. OMS. (2022). Guidelines for drinking-water quality. Cuarta edición incorporando la primera y segunda adenda.