



Universidad de Valladolid

FACULTAD DE CIENCIAS

GRADO EN FÍSICA

TRABAJO DE FIN DE GRADO:

MEDIDAS DE RADIATIVIDAD EN AGUAS

Autora:

MARINA MUÑOZ ESCRIBANO

Tutora:

PILAR ÍÑIGUEZ DE LA TORRE BAYO

Cotutora:

MARTA HERNÁNDEZ REVILLA

16 de julio de 2018

Índice general

Resumen	5
Abstract	5
1. Introducción	7
1.1. Radiactividad en el agua	7
1.1.1. Aspectos generales de la presencia de ^{228}Ra en el agua	9
1.2. Motivación y aplicaciones	11
1.2.1. Potabilidad del agua	11
1.2.2. El ^{228}Ra como trazador	13
2. Instrumentación y espectrometría gamma	15
2.1. Espectrometría gamma con un detector semiconductor	15
2.2. Detector de germanio hiperpuro (HPGe)	19
2.2.1. Resolución energética y eficiencia	21
3. Procedimiento	25
3.1. Preparación de muestras	26

3.2. Muestras blanco	29
3.3. Calibración en energía y en eficiencia	30
3.4. Trazador	32
3.5. Cálculo de la concentración de actividad	32
4. Medidas realizadas y resultados	35
4.1. Recalibración del patrón	35
4.2. Curva de eficiencia	40
4.3. Recalibración del trazador	43
4.4. Influencia de los sólidos totales	46
4.5. Medidas de ^{228}Ra	48
5. Conclusiones	57
A. Conceptos básicos de radiactividad	59
A.1. Ley de la desintegración radiactiva	59
A.2. Cadenas de desintegración radiactiva y equilibrio secular	62
Índice de figuras	65
Índice de tablas	67
Bibliografía	69

Resumen

En este trabajo se ha estudiado y optimizado un método para determinar la concentración de Ra-228 en agua mediante espectrometría gamma. La determinación de este radionucleido se ha realizado mediante la medida de la actividad del Ac-228, descendiente del Ra-228 con el que éste se encuentra en equilibrio secular. Para ello, se han preparado distintas muestras y se ha determinado su concentración de actividad con un detector de germanio hiperpuro (HPGe). La preparación de muestras se ha llevado a cabo con un método novedoso consistente en mezclar la muestra de agua con una disolución de agar-agar para conseguir mayor homogeneidad y mejor reproducibilidad de las mismas, lo cual es fundamental para poder realizar una calibración de la eficiencia del detector adecuada. Se ha utilizado un cóctel de varios radionucleidos emisores gamma como patrón de calibración del detector y un patrón de Ba-133 como trazador en las muestras de agua para estudiar el rendimiento del proceso. Para comprobar la validez del método, se han caracterizado muestras con contenido de Ra-228 de actividad conocida.

Este trabajo se ha realizado en el Laboratorio de Técnicas Instrumentales (LTI) de la Universidad de Valladolid.

Abstract

A method to determine the concentration of Ra-228 in water by gamma spectrometry has been developed in this work. The determination of this radionuclide has been accomplished by measuring the activity of Ac-228, descendant of Ra-228 with which it is in secular equilibrium. For this purpose, different samples have been prepared and their activity concentration has been determined with a hyperpure germanium detector (HPGe). The sample preparation has been carried out with a novel method consisting of mixing the water sample with an agar-agar dissolution to achieve higher homogeneity and better reproducibility of the sample, which is essential to be able to perform an appropriate efficiency calibration of the detector. A cocktail of several gamma emitting radionuclides has been used as a calibration pattern for the detector and a Ba-133 pattern as a tracer in the water samples to study the efficiency of the process. To test the validity of the method, samples with Ra-228 content of known activity have been characterized.

This work has been accomplished in the Instrumental Techniques Laboratory (LTI) of the University of Valladolid.

Capítulo 1

Introducción

1.1. Radiactividad en el agua

Los radionucleidos de origen natural se encuentran usualmente presentes en el agua en diferentes cantidades debido a que se liberan de las rocas y minerales que conforman los acuíferos, al igual que sucede con otros cationes y aniones. Los procesos de erosión del agua en las rocas y la posterior disolución son los mecanismos que propician la presencia de elementos radiactivos en las aguas. Los radionucleidos naturales más comunes que se encuentran en el agua son los de la cadena del Uranio-238 (figura 1.1), siendo los más relevantes el ^{238}U , ^{234}U , ^{226}Ra y ^{222}Rn .

La otra serie radiactiva crucial en el estudio de la radiactividad en aguas es la del Torio-232, (figura 1.1). El torio es 3 ó 4 veces más abundante que el uranio en la corteza terrestre, sin embargo, tiene una escasa solubilidad en agua, por lo que apenas está presente. Es por esto que la cadena de desintegración del Th-232 es mucho menos estudiada en este campo; sin embargo, sus núcleos, aunque en menor cantidad, también están presentes en el agua y es necesaria su determinación para controlar la salubridad en aguas potables. En concreto, este trabajo está dedicado a la determinación del Radio-228 (^{228}Ra), que es el radionucleido de esta serie de mayor relevancia para el estudio de aguas de consumo debido a que su radiotoxicidad es relativamente alta, por lo que puede convertirse en un gran contaminante^[1, 2]

También es habitual encontrar en el agua otros radionucleidos de origen natural como el Potasio-40 (^{40}K) o el Tritio (^3H). Este último se forma en las capas altas de la atmósfera y aparece a través de precipitaciones en forma de agua tritiada ($^3\text{H}_2\text{O}$) con una concentración de aproximadamente 5 Bq/L, aunque también puede producirse

por actividades antropogénicas como investigación o instalaciones nucleares. Puede llegar a los acuíferos cuando éstos se recargan, pero su concentración disminuye progresivamente debido a que tiene un periodo de semidesintegración relativamente corto ($T_{1/2} = 13$ años), y además, su radiotoxicidad es baja.

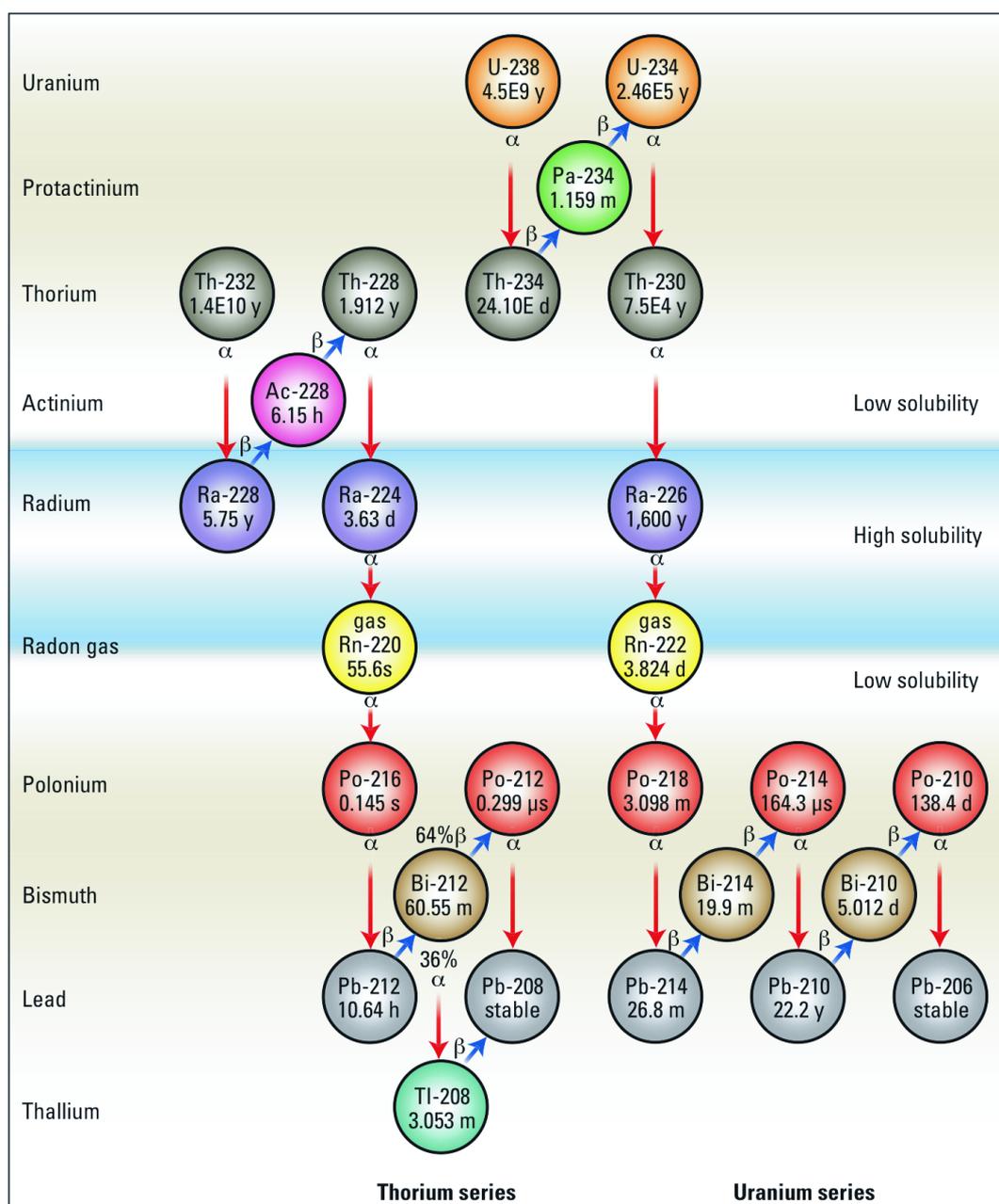


Figura 1.1: Cadenas de desintegración del ^{232}Th y del ^{238}U .

Además de a la radiactividad natural, algunos depósitos de agua están expuestos a contaminación por radionucleidos artificiales. Esto ocurre, por ejemplo, cuando hay un accidente o una explosión nuclear. En estas situaciones se emiten a la atmósfera partículas radiactivas que posteriormente caen de forma gradual como polvo o lluvia. A este fenómeno se le conoce como *fallout* radiactivo y afecta, entre otros depósitos de agua, a ríos y lagos. Los niveles permitidos de radionucleidos artificiales que se establecen como referencia en situaciones rutinarias están escogidos para que la población reciba una dosis de radiación no significativa. Usualmente, en situaciones de emergencia se establecen niveles más altos, como ocurrió en las aguas de consumo de Tokio durante el accidente de Fukushima en 2011.

Por último, hay que señalar que también existe contaminación por radionucleidos naturales causada por la actividad humana. En algunas ocasiones, la concentración de radionucleidos de origen natural aumenta a causa de procesos industriales no nucleares relativos a las industrias NORM¹ (Naturally Occurring Radioactive Material, Material Radioactivo de Origen Natural), como por ejemplo, la minería, la combustión de carbón, la producción de fertilizantes, etc.

1.1.1. Aspectos generales de la presencia de ²²⁸Ra en el agua

Cuando no intervienen más procesos que las desintegraciones nucleares, los radionucleidos presentes en las rocas de la corteza terrestre que pertenecen a la misma serie radiactiva están en equilibrio secular. Esto es debido a que la vida media del progenitor es mucho mayor que la de sus descendientes, y se traduce en que todos ellos tienen la misma actividad (el desarrollo y la explicación del concepto de equilibrio secular se presenta en el Apéndice A). Sin embargo, la sorción del radionucleido de la roca y la subsiguiente estabilidad de éste como soluto en el agua están gobernadas por procesos químico-físicos complejos y por las características individuales de cada elemento. Por lo tanto, el equilibrio secular de los radionucleidos disueltos se rompe y sus concentraciones en el agua son bastante independientes del resto de radionucleidos de la serie.

Por lo general, las rocas con una alta porosidad, como por ejemplo las rocas basálticas, pueden reabsorber los radionucleidos del agua con mayor facilidad. Por el contrario, las areniscas tienen muy poco poder de absorción. Además, se ha observado experimentalmente que la concentración de radionucleidos es más alta en aguas subterráneas que en aguas superficiales^[1].

¹industrias convencionales, o no nucleares, que utilizan materias primas o generan residuos enriquecidos en radionucleidos naturales, en especial de las series del uranio y el torio.

El Ra-228 es producido por la desintegración alfa del Th-232. Como regla general, los núcleos producidos por decaimiento α son expulsados más fácilmente de la roca debido a que la emisión de la partícula α hace que el átomo retroceda, y esto reduce su estabilidad en la red.

Como ya se ha mencionado, el torio tiene una solubilidad muy baja, por lo que apenas es movilizado por el agua. Esto hace que el transporte de su descendiente, el Ra-228, esté limitado por su corta vida media de 5,7 años, lo que significa que los niveles de Ra-228 son directamente controlados por la concentración de torio en los sólidos de los acuíferos. Como consecuencia de la mayor abundancia del torio en la corteza terrestre con respecto a la del uranio, el Ra-228 puede ser el isótopo de radio dominante si no hay enriquecimiento secundario de uranio (el enriquecimiento secundario se define como el aumento de la concentración de un elemento producido por la suma de los fenómenos de precipitaciones y redisoluciones que ocurren en las diferentes zonas del acuífero).

En general, el Ra-228 presente en el agua está en equilibrio secular con su primer descendiente, el Actinio-228, debido a que éste tiene un periodo de semidesintegración de 6,1 minutos (mucho menor que el de 5,7 años de su núcleo padre). Por lo tanto, la actividad del Ra-228 en una muestra de agua será igual que la actividad de Ac-228. Por esta razón, en este trabajo se determinará la actividad del radio a través de la medida de la actividad del actinio mediante espectrometría gamma. El Ac-228 es un emisor β y γ , al contrario que el Ra-228, que prácticamente sólo emite radiación β (las probabilidades por desintegración de emitir un rayo γ son muy bajas). En la tabla 1.1 se muestra la energía de los fotones emitidos por el Ac-228 y sus respectivas probabilidades por desintegración.

	E / keV	P / %	$T_{1/2}$ / años
Ac-228	209,25	3,89	5,75
	338,32	11,27	
	911,20	25,84	
	968,97	15,83	

Tabla 1.1: Energías y probabilidades por desintegración de los fotones emitidos por el Ac-228.

En este trabajo se ha determinado la concentración de Ra-228 a partir de los fotones emitidos por el Ac-228 con energía de 911,20 keV, ya que son los de mayor

probabilidad por desintegración.

En la figura 1.2 se muestra la evolución temporal a lo largo de un día de las actividades de los descendientes del Ra-228 a partir de una actividad inicial de este radionucleido². Se puede ver cómo transcurrido un día, el Ac-228 y el Ra-228 ya han alcanzado el equilibrio secular.

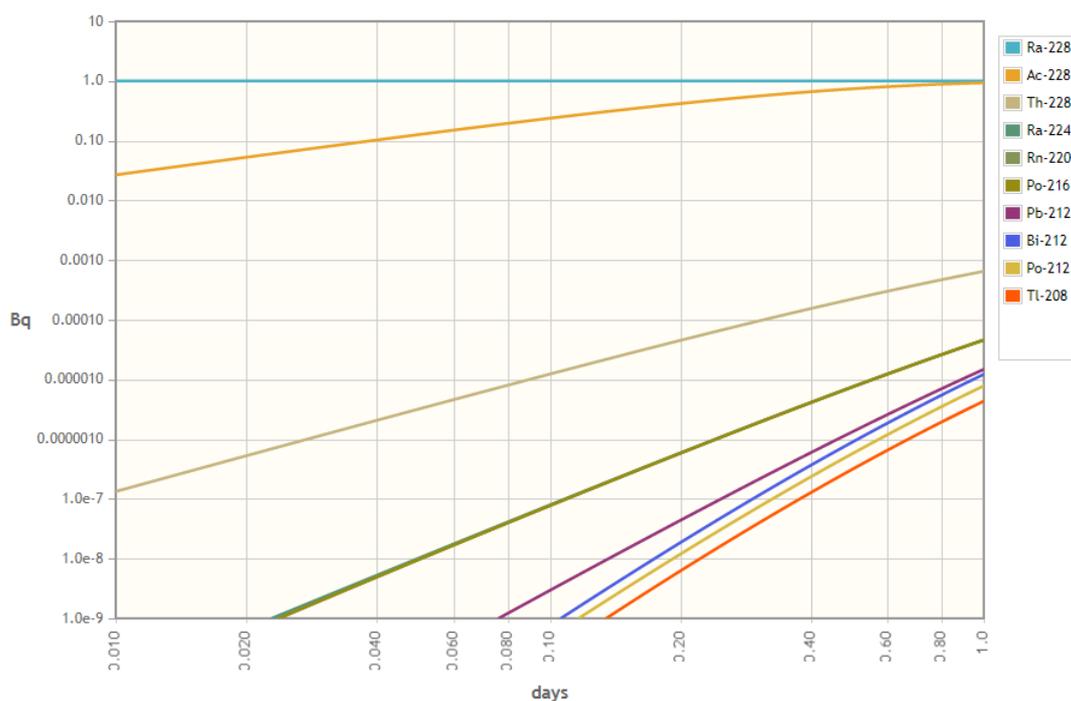


Figura 1.2: Evolución temporal en escala logarítmica de las actividades de los descendientes del Ra-228 a partir de una actividad inicial de Ra-228 de 1 Bq.

1.2. Motivación y aplicaciones

1.2.1. Potabilidad del agua

La última modificación de la normativa que regula la potabilidad del agua incluye la determinación de Ra-228, por ello el Laboratorio de Técnicas Instrumentales de la Universidad de Valladolid (LTI) está desarrollando un procedimiento normalizado de trabajo rápido y eficaz para la determinación de este radioisótopo. Como

²Imagen producida a través de [20]

se ha mencionado en la sección anterior, la presencia de este radionucleido en el agua de nuestra región es habitualmente escasa debido a la baja solubilidad de su progenitor (Th-232). Sin embargo, es necesario que exista un procedimiento para su determinación que permita realizar los controles de carácter rutinario requeridos por las autoridades. Además, la concentración de éste y otros radionucleidos puede verse incrementada en el entorno de industrias NORM y centrales nucleares o en una posible situación de emergencia que aumente los niveles de radiactividad en el ambiente, por lo que es conveniente disponer de los mecanismos adecuados para la determinación de la concentración de actividad este radionucleido.

El Ra-228 puede convertirse en un gran contaminante si aumenta su presencia en el agua debido a su elevada radiotoxicidad. La radiotoxicidad o toxicidad radiactiva potencial es un indicador de cuán nocivo es ese radionucleido para la salud. En el grado de toxicidad de un radionucleido influyen factores como el tipo y la energía de la radiación emitida, la absorción por el organismo o el tiempo de residencia en el cuerpo. La alta radiotoxicidad del radio es en gran parte debida a que puede incorporarse fácilmente a los huesos, ya que tiene propiedades químicas similares a las del calcio (ambos pertenecen al grupo II en la tabla periódica) y produce descendientes de vida corta y alta concentración de actividad. La ingesta o inhalación de radio puede conducir a la acumulación de estos radionucleidos, lo que produce una dosis de radiación absorbida por el cuerpo que, en el caso del radio, puede derivar en un cáncer. La dosis absorbida de radiación ponderada por un factor de calidad que evalúa sus distintos efectos, da lugar a una magnitud que se conoce como dosis equivalente. La unidad de esta magnitud en el Sistema Internacional es el J/Kg, y se denomina *sievert* (Sv)^[3, 4].

De acuerdo con el Real Decreto 314/2016 que modifica los criterios sanitarios de la calidad del agua de consumo humano publicado en el Boletín Oficial del Estado [6], se establecen cuatro parámetros para los que se fijan unos límites por encima de los cuales debe evaluarse si la presencia de las sustancias radiactivas supone un riesgo para la salud que exija tomar medidas correctoras para mejorar la calidad del agua: alfa total³ (valor límite de 0,1 Bq/L), beta resto⁴ (valor límite de 1 Bq/L), tritio (valor límite de 100 Bq/L) y dosis indicativa total (valor límite de 0,1 mSv anuales). En este Real Decreto se supone una ingesta anual de 730 L y a partir del valor establecido de dosis equivalente (0,1 mSv) se deriva para el Ra-228 una concentración de actividad máxima de 0,2 Bq/L. Si un agua contiene una actividad mayor que este valor, deben efectuarse análisis más exhaustivos para determinar su salubridad.

³contenido en radiactividad debido a la presencia en el agua de isótopos emisores alfa, excluyendo el radón y sus productos de desintegración.

⁴contenido en radiactividad debido a la presencia en el agua de isótopos emisores beta, excluyendo el tritio y el K-40.

1.2.2. El ^{228}Ra como trazador

La determinación del Ra-228 en agua no se utiliza sólo en cuestiones sanitarias, sino que tiene una gran variedad de aplicaciones en estudios relacionados con la biología o la geología. Una de las más importantes es la amplia utilización del Ra-228 como trazador en aguas oceánicas y continentales para el estudio de los movimientos de estas masas de agua.

Dado que la vida media del Ra-228 es mucho más corta que el tiempo de mezcla vertical del agua oceánica, su distribución está restringida a las regiones cercanas a sus fuentes de entrada, es decir, aguas superficiales y aguas cercanas al fondo del océano en contacto con sedimentos. El tiempo de mezcla horizontal es mucho menor que el tiempo de mezcla vertical, por lo que el Ra-228 que se deriva de los continentes se extiende por toda la superficie del océano^[3].

Recientemente se ha utilizado el papel de trazador del Ra-228 para estudiar algunas consecuencias del deshielo en el Polo Norte debido al incremento de temperaturas ocasionado por el cambio climático^[7]. El deshielo propicia que aumenten los aportes de radio por parte de la tierra de las costas al mar, y esto ha ocasionado que el agua superficial del océano Ártico casi haya doblado su contenido de Ra-228. Los mecanismos que provocan este aumento se muestran en la figura 1.3. La disminución del hielo del Ártico cerca de la costa deja más agua abierta para que los vientos creen olas. El aumento de la acción de las olas alcanza los sedimentos en las plataformas continentales poco profundas, liberando radio y otros productos químicos que son transportados a la superficie y arrastrados hacia el océano abierto por corrientes como la deriva transpolar.

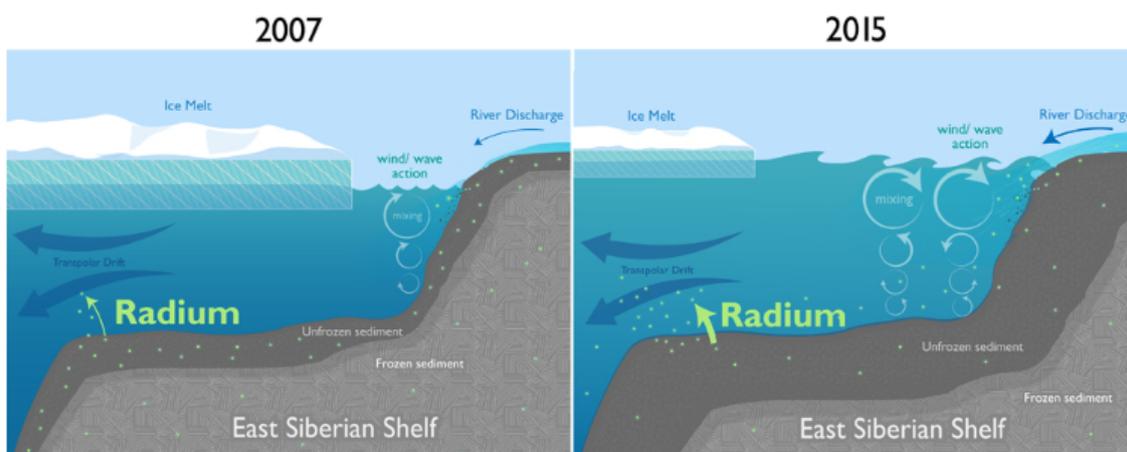


Figura 1.3: Esquema de los mecanismos que producen el aumento del radio liberado por la placa continental.

Capítulo 2

Instrumentación y espectrometría gamma

El método utilizado para determinar la actividad de Ra-228 consiste en medir mediante espectrometría gamma la actividad de su primer descendiente, el Ac-228. Como estos dos radionucleidos se encuentran en equilibrio secular, sus actividades serán iguales. Para ello se ha utilizado un detector de germanio hiperpuro (HPGe), que es un tipo de detector semiconductor.

2.1. Espectrometría gamma con un detector semiconductor

La utilización de semiconductores como detectores de radiación se basa en la siguiente idea^[4, 8]. Cuando la radiación ionizante emitida por un núcleo radiactivo atraviesa el semiconductor, crea abundantes pares electrón-hueco en la zona de carga espacial. La radiación a lo largo de su trayectoria va cediendo parte de su energía a electrones de la banda de valencia, que pasan a la banda de conducción, creando el correspondiente hueco. Al aplicar una tensión de polarización del orden de unos miles de voltios a los electrodos separados por unos pocos centímetros, los electrones fluyen en una dirección y los huecos en la otra, y el número total de electrones que se recogen forman un pulso eléctrico cuya amplitud es proporcional a la energía depositada en el detector por parte de la radiación incidente.

Un esquema de las distintas componentes del dispositivo experimental utilizado

se muestra en la figura 2.1.

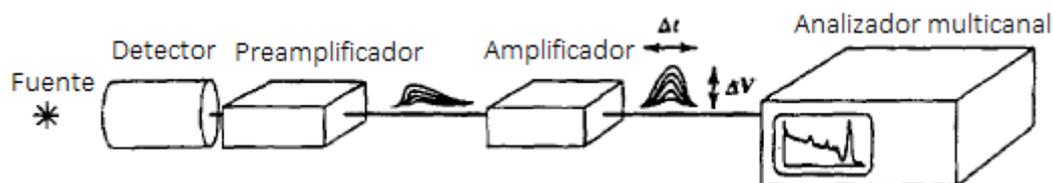


Figura 2.1: Diagrama esquemático de la electrónica del dispositivo experimental.

La señal eléctrica del detector llega directamente a un preamplificador, que convierte el pulso de carga del detector en un pulso de voltaje. Este pulso del orden de los milivoltios llega al amplificador, que proporciona la ganancia necesaria para llevarlo al orden de unos pocos voltios, lo que permite que se procese correctamente. El amplificador es lineal, para mantener la proporcionalidad entre la energía de la radiación y la amplitud (o altura) del pulso. Los pulsos de distintas alturas producidos por los distintos procesos de ionización en el detector llegan al analizador multicanal, que nos permite obtener el espectro de amplitudes. Éste procesa los pulsos como un histograma, es decir, con la amplitud de pulso es la escala horizontal y el número de pulsos en la escala vertical. El analizador posee una memoria interna dividida en un cierto número de canales. Los pulsos de entrada se digitalizan y cada uno se almacena en uno de estos canales en función de su amplitud (cada canal almacena los pulsos que se encuentren en un intervalo de anchura ΔV). Por esto, el eje horizontal del espectro se dice que representa el *número de canal*. Mediante el estudio del espectro de alturas resultante pueden determinarse las energías de las radiaciones emitidas por la fuente a partir de su localización en el eje horizontal, y sus intensidades relativas a partir del área de los distintos picos que aparecen en el espectro.

En la figura 2.2 aparecen algunos de los procesos que pueden ocurrir cuando un fotón emitido por la fuente incide en el detector. El fotón puede sufrir varios procesos de dispersión Compton, en cada uno de los cuales pierde parte de su energía y libera un electrón. Finalmente, pueden ocurrir dos cosas: que el fotón vaya perdiendo energía en sucesivos procesos de dispersión hasta desaparecer por medio de una absorción fotoeléctrica, o que, si se encuentra cerca de los bordes del cristal, termine escapando de éste en uno de los procesos de dispersión.

El fotón transmite su energía al detector mediante la liberación de electrones, ya sea por efecto Compton o por efecto fotoeléctrico. Estos electrones tienen un alcance muy corto en el cristal, por lo que pierden su energía creando pares electrón-hueco. Podemos asumir que toda la energía depositada en el detector por el fotón incidente, es decir, la energía de estos electrones, es absorbida por el detector.

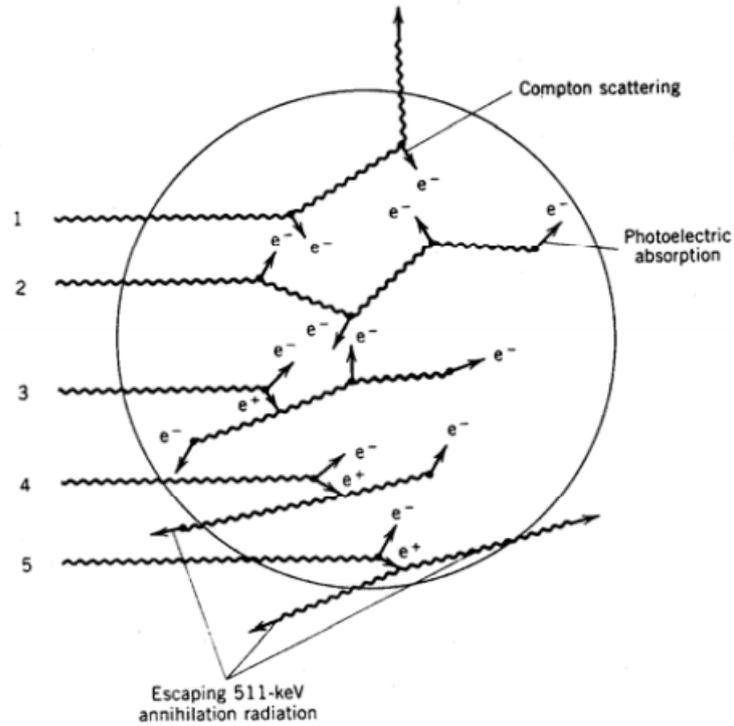


Figura 2.2: Posibles procesos que ocurren en la detección de un fotón.

Si el fotón original finalmente sufre una absorción fotoeléctrica (procesos 2 y 3 de la figura 2.2), la energía depositada en el detector es igual a la energía original del fotón incidente. Estos fotones provocan la aparición de un pico en el espectro, conocido como *fotopico*, que se localiza en el eje horizontal en el canal correspondiente a la energía del fotón incidente.

Si por el contrario, el fotón finalmente escapa del cristal (proceso 1 de la figura 2.2), la energía depositada será menor que la del fotón original. La energía que adquiere un electrón en un proceso de efecto Compton depende del ángulo de dispersión y viene dada por

$$T = E_{\gamma} - E'_{\gamma} = \frac{E_{\gamma}^2 (1 - \cos \theta)}{mc^2 + E_{\gamma}(1 - \cos \theta)} \quad (2.1)$$

Por lo tanto, la energía de los electrones dispersados varía de forma continua desde 0 ($\theta = 0^{\circ}$) hasta $2 E_{\gamma}^2 / (mc^2 + 2 E_{\gamma})$ ($\theta = 180^{\circ}$). Estos electrones serán absorbidos por completo en el detector. Si el fotón finalmente escapa del detector, los electrones dispersados contribuirán al espectro con un continuo de energías que se conoce como el *continuo Compton*, cuyo alcance va desde cero hasta un valor máximo llamado *borde Compton*.

Existe un tercer proceso de interacción de la radiación incidente con el cristal detector: la producción de pares, en la que un electrón y un positrón son creados con una energía cinética total de $E_\gamma - 2mc^2$. Si posteriormente esta energía es depositada en el detector, este proceso contribuye al fotopico. Sin embargo, el positrón puede ralentizarse en las proximidades de un electrón atómico y puede producirse una aniquilación electrón-positrón. En este caso, aparecen dos fotones con energías de 511 keV. Estos fotones pueden ser parcial o totalmente absorbidos en el volumen del detector mediante efecto Compton o efecto fotoeléctrico, contribuyendo al continuo Compton o al fotopico respectivamente. Sin embargo, si uno de los dos fotones escapa del detector (proceso 4 de la figura 2.2), la energía depositada será de $E_\gamma - mc^2$, y si ambos fotones escapan (proceso 5 de la figura 2.2), de $E_\gamma - 2mc^2$; por lo tanto, se verán picos a esas energías. Estos picos se conocen como *pico de escape simple* y *pico de escape doble* respectivamente.

Todos estos procesos dan como resultado un espectro de energías como el de la figura 2.3. Un espectro como este se obtendría en una situación ideal. En realidad, entre el borde Compton y el fotopico, la distribución no es exactamente cero, y en el borde Compton el espectro no cae de forma brusca. Además de al ruido de las medidas experimentales, esto se debe a que hemos supuesto que el continuo Compton se origina por un solo proceso de dispersión, pero en realidad pueden suceder procesos múltiples que resulten en el escape del fotón del cristal.

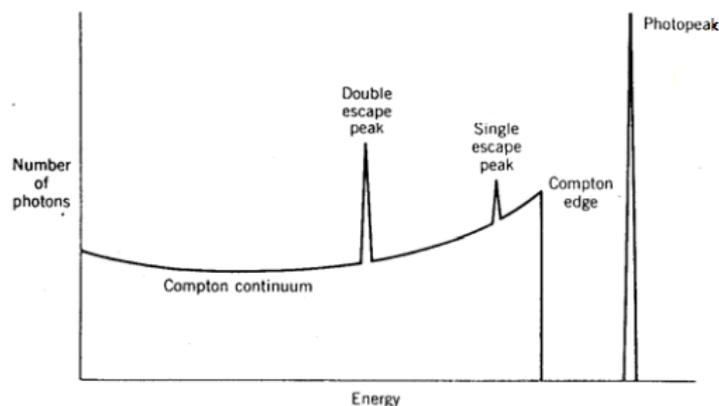


Figura 2.3: Espectro de energías típico obtenido mediante espectrometría gamma.

Las alturas relativas de los fotopicos, el continuo Compton y los picos de escape dependen de la forma y tamaño del detector. En general, cuanto más grande sea el volumen activo del detector, menores serán el continuo Compton y los picos de escape en relación con la altura de los fotopicos, puesto que disminuirán las probabilidades de que los fotones escapen.

Previamente a la utilización del espectrómetro gamma, debe realizarse la calibración de la escala de energía, que determina la relación entre el número de canal y la energía de la radiación incidente; y de la eficiencia de detección en función de la energía. La eficiencia (absoluta) se define como el cociente entre el número de cuentas correspondientes a un fotopico de una energía determinada y el número total de fotones *emitidos* por la fuente con dicha energía. En la sección 3.3 se explica cómo se llevan a cabo estas calibraciones.

También puede definirse una eficiencia intrínseca, que es el cociente entre el número de cuentas y el número de fotones que *alcanzan* el detector. La eficiencia, junto con la resolución en energía, son parámetros que varían para cada tipo de detector. El utilizado en este trabajo es un detector de germanio hiperpuro y se caracteriza por tener una resolución muy alta comparada con la de otros detectores, como pueden ser los detectores de centelleo. En la siguiente sección nos centraremos en analizar las principales características de este detector.

2.2. Detector de germanio hiperpuro (HPGe)

Un detector de HPGe es un semiconductor de germanio de alta pureza. La anchura de la zona de carga espacial del semiconductor aumenta aproximadamente de forma proporcional a la raíz cuadrada de la resistividad del material. Al reducir el número de impurezas en el germanio, aumenta su resistividad y por consiguiente, la zona de vaciamiento, con lo que se consigue un volumen activo mayor^[4, 8].

Estos detectores pueden permanecer a temperatura ambiente sin sufrir deterioros, sin embargo, mientras estén operando deben estar a la temperatura del nitrógeno líquido (-196°C) para conseguir niveles bajos de ruido. Esto es debido a que su gap de energía es demasiado pequeño (0,67 eV a 300 K), por lo que a temperatura ambiente hay una generación térmica de pares electrón-hueco constante.

Los detectores de HPGe suelen fabricarse en dos geometrías: plana y coaxial. En este trabajo se ha utilizado un detector de geometría coaxial (figura 2.4a), que permite obtener volúmenes de detección mayores que en el caso de la geometría plana. Consiste básicamente en un cilindro de germanio con un contacto tipo n en la superficie exterior y un contacto tipo p en una superficie interior con forma de pozo axial. Los contactos n y p son típicamente litio difundido y boro implantado respectivamente. El contacto externo de tipo n tiene un grosor de aproximadamente 0,5 mm, mientras que el contacto interno es de unas 0,3 micras de espesor. Las dimensiones del cristal son del orden de unos pocos centímetros de alto y unos pocos centímetros de diámetro. Con estas dimensiones, el voltaje de polarización es

típicamente de unos 5000 V^[9].

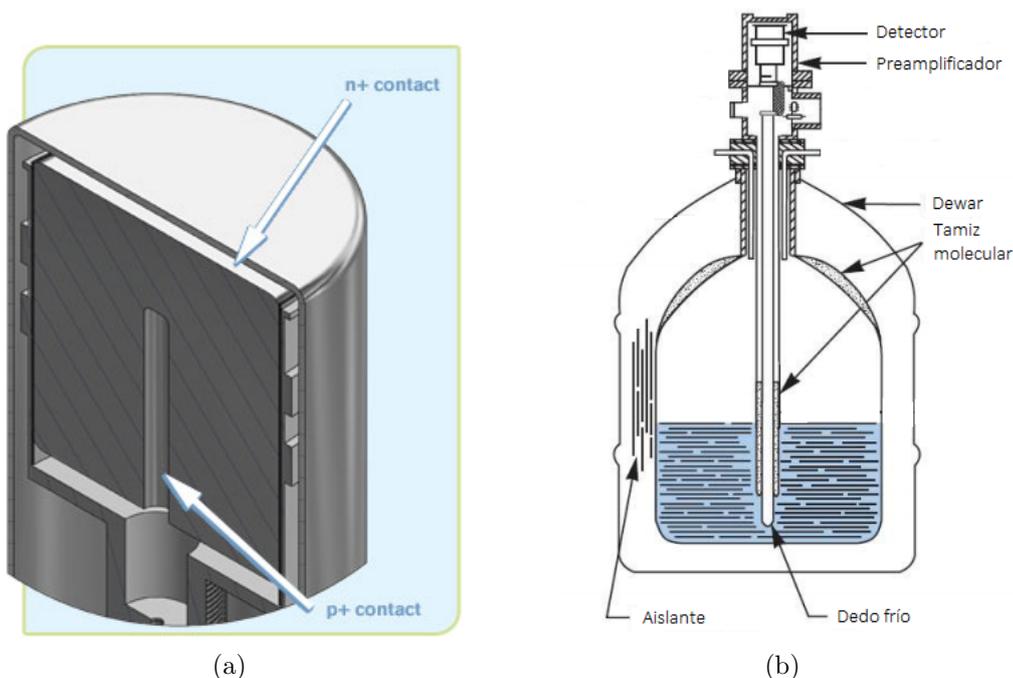


Figura 2.4: (a) Configuración de un detector de Ge coaxial. (b) Configuración del detector incluyendo el criostato y el recipiente Dewar.

El detector se encuentra en el interior de un recipiente, denominado *crióstato*, en el que se ha hecho el vacío; y está en contacto térmico con el nitrógeno líquido por medio de una barra denominada *dedo frío* (figura 2.4b). El nitrógeno líquido se halla contenido en el interior de un recipiente Dewar que aísla térmicamente al nitrógeno del ambiente exterior mediante la utilización de materiales aislantes en las paredes. Para mantener el alto grado de vacío que proporciona un buen aislamiento, se emplean sustancias (como tamices moleculares o partículas de carbón) que absorben cualquier posible impureza que pueda deteriorar el vacío.

En la figura 2.5 se muestra el detector de HPGe utilizado en este trabajo. El cristal detector se encuentra en el interior de un blindaje de plomo de unas decenas de centímetros de espesor. Este blindaje proporciona el aislamiento necesario para que la radiación ambiental no interfiera en las medidas. Bajo la caja blindada, puede verse el recipiente Dewar que contiene el nitrógeno líquido.



Figura 2.5: Detector de HPGe del LTI.

2.2.1. Resolución energética y eficiencia

La característica dominante de los detectores de semiconductor es su excelente resolución energética. En el silicio se necesitan 3,5 eV para producir un par electrón-hueco por término medio, y el valor correspondiente para el germanio es de sólo 2,8 eV^[4]. Estas energías son más de ocho veces menores que el valor medio necesario para ionizar un átomo de argón y más de 200 veces menores, en término medio, que el necesario para liberar un fotoelectrón en el cátodo de un detector de centelleo. Por consiguiente, para una misma energía de la partícula incidente se liberarán un número considerablemente mayor de cargas elementales en un cristal de silicio o de germanio que en una cámara de ionización o en un detector de centelleo. Esto conduce a que haya menos fluctuaciones estadísticas y por lo tanto un mayor poder de resolución en la determinación de la energía de la partícula detectada.

Para cuantificar el concepto de resolución energética se define el parámetro *anchura a media altura FWHM* (*Full width at half maximum*) como la anchura de la distribución para un valor de la ordenada igual a la mitad del valor máximo de la ordenada para esta distribución (figura 2.6a). La resolución energética del detector se determina con el cociente entre FWHM y la abscisa correspondiente a la energía media del pico, E_0 . Cuanto menor sea este cociente para un detector, con más facilidad permitirá distinguir entre dos radiaciones de energías muy próximas.

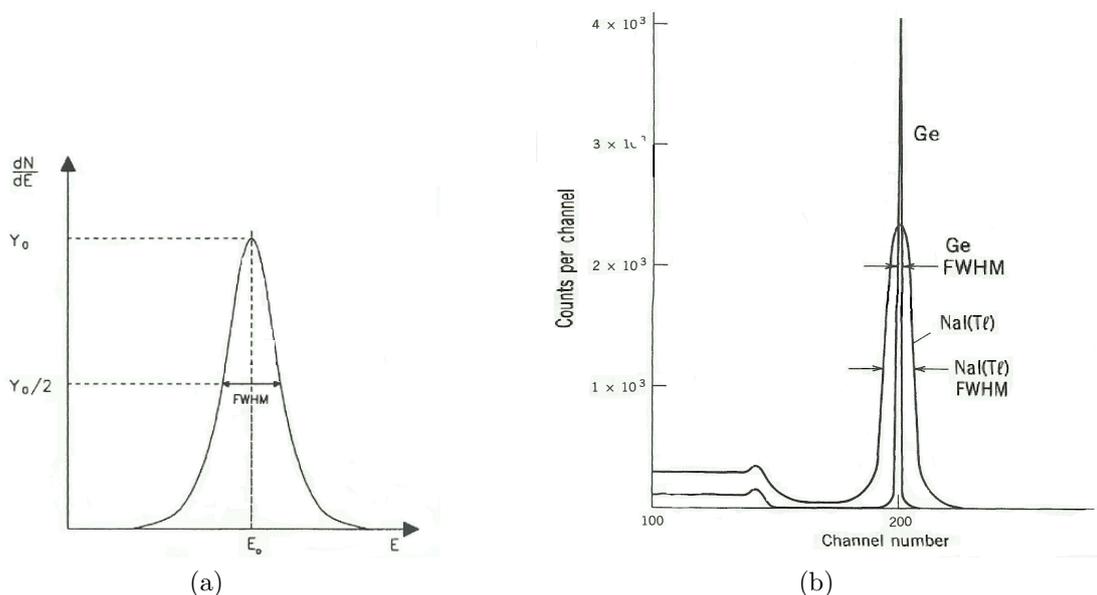


Figura 2.6: (a) Anchura a media altura de un fotopico. (b) Comparación de las resoluciones energéticas para un detector de Ge(Li) y un detector de centelleo de NaI(Tl).

En la figura 2.6b se muestra un espectro obtenido con un detector de Ge(Li)¹ y con un detector de centelleo de NaI(Tl). La eficiencia de cada uno puede verse esencialmente mediante el área bajo el fotopico, y la resolución por la anchura de éste. El detector de yoduro de sodio tiene mayor eficiencia que el detector de germanio, además de las ventajas de menor coste económico y condiciones de operación más simples (no necesita refrigeración). Sin embargo, la resolución es de gran importancia para estudiar con mayor precisión decaimientos complejos, por lo que, para muchas aplicaciones, es preferible renunciar a una alta eficiencia para tener una buena resolución. Los detectores de HPGe son por el momento los espectrómetros gamma de mayor resolución con una FWHM del 0,2% para el pico de 1 MeV^[9]. La causa de que la eficiencia intrínseca de los detectores de Ge ($Z = 32$) sea menor reside en el bajo número atómico del germanio respecto del NaI ($Z = 11$, $Z = 53$), que provoca que las probabilidades de interacción con los fotones sean menores (la sección eficaz del efecto fotoeléctrico varía con Z^4). Por esta misma razón no se utilizan detectores de Si ($Z = 14$), para la detección de radiación gamma, sin embargo, debido a que el efecto fotoeléctrico predomina sobre el efecto Compton a energías inferiores a unos 50 keV, los detectores de silicio son ampliamente utilizados en espectroscopía

¹detector de germanio dopados con iones de litio. Los detectores de Ge(Li) son los detectores de germanio que se usaban antes de que la tecnología de semiconductores permitiera desarrollar las técnicas necesarias para disponer de los actuales detectores de HPGe.

de rayos X.

La eficiencia de detección de un detector de Ge no es una función lineal de la energía de los fotones incidentes, sino que está determinada por la sección eficaz de los distintos procesos que ocurren en el detector. A muy bajas energías la eficiencia aumenta con la energía debido a que disminuye la autoabsorción en la fuente, es decir, si los fotones tienen una energía muy baja, pueden no llegar a salir de la fuente o absorberse en la capa que rodea al cristal de HPGe. A energías más altas, la eficiencia disminuye con la energía debido a que disminuye la sección eficaz del efecto fotoeléctrico y del efecto Compton. La suma de estas dos tendencias dan lugar a un máximo en la eficiencia, que puede apreciarse en las curvas de eficiencia obtenidas en este trabajo y que se presentan en el capítulo 4.

También cabe destacar que la movilidad de los electrones y huecos en un semiconductor es elevada. Esto, junto con las pequeñas dimensiones del volumen efectivo del detector, hace que el tiempo de colección de cargas sea muy corto, y por tanto, que el poder de resolución en tiempos de un detector de semiconductor sea muy elevado, pudiendo llegar a ser del orden del nanosegundo.

Capítulo 3

Procedimiento

La obtención de los espectros que se presentan en este trabajo y parte de su posterior análisis se ha realizado con el software *GENIE 2000*, desarrollado por Canberra Industries.

Para determinar la concentración de actividad de una muestra mediante espectrometría gamma, además de medir esta muestra, es necesario obtener los espectros de muestras blanco y patrones (para realizar la calibración en eficiencia del detector). Es fundamental que las medidas de estas muestras se hagan en las mismas condiciones que las medidas de las fuentes reales. En particular, debe asegurarse que la geometría de la muestra y la posición relativa de la muestra y el detector sea siempre idéntica debido a la fuerte dependencia del número de cuentas dado por el detector con estos parámetros. Además, la selección de los valores relativos a la electrónica del sistema (tensión de polarización y ganancia de amplificación) debe ser siempre la misma. También es necesario que todas las muestras se preparen mediante el mismo procedimiento para procurar que tengan las mismas características^[10, 11].

Otro parámetro que influye en la eficiencia de medida del detector es la densidad de la muestra, debido al fenómeno de autoabsorción^[12]. Si una muestra de agua presenta sólidos no disueltos, la radiación se atenúa en estos. Por ello, cuando se desee determinar la actividad de muestras de agua que contengan sólidos, a priori, los blancos y los patrones utilizados deberán tener la misma cantidad de sólidos para que no haya variaciones de densidad.

3.1. Preparación de muestras

La actividad de Ra-228 en muestras de agua es típicamente muy baja debido a que su progenitor, el Th-232, es muy poco soluble. A esto hay que sumarle que el detector utilizado (HPGe), aunque tiene una gran resolución, presenta una eficiencia menor que otros posibles equipos, como ya se expuso en el capítulo anterior. Por ello, la actividad de la muestra debe concentrarse mediante evaporación para poder ser medida en el detector¹. El método más usual para llevar a cabo este proceso consiste en la evaporación de grandes volúmenes de muestra sobre una lámina de film de polietileno hasta obtener un residuo seco. Posteriormente la lámina de film se recoge doblada en una placa petri y la detección del Ra-228 se realiza mediante la espectrometría gamma del film con el residuo obtenido.

Este es el método más utilizado debido, principalmente, a dos razones:

- La evaporación de la muestra es necesaria para poder medir concentraciones de actividad por encima del límite de detección.
- Si se midiera la muestra de agua directamente en un recipiente, los posibles sólidos que ésta pueda contener (sólidos totales) precipitarían al fondo del recipiente, por lo que se tendría una muestra inhomogénea y difícilmente reproducible. Además, si esta precipitación ocurre durante el proceso de medida, habría una variación con el tiempo de la distribución de los componentes de la muestra que podría afectar a la medida y se traduciría en un falseamiento del espectro obtenido. Es por esto que es necesario medir los residuos en el film de polietileno en lugar de la muestra de agua directamente.

La principal desventaja de este método está relacionada con la fuerte dependencia del espectro medido con la geometría de la muestra. Para una correcta determinación de la actividad con un detector de germanio hiperpuro es fundamental que las muestras que se miden tengan la misma geometría que los patrones que se utilicen para calibrar la eficiencia del detector. Con este método las muestras obtenidas tras la evaporación no son del todo homogéneas y tanto al plegar el film como al introducirlo en la placa petri se obtiene un resultado ligeramente distinto para cada una, a pesar de haber utilizado el mismo procedimiento en su elaboración. Esto es un grave inconveniente, ya que la reproducibilidad de las muestras es fundamental para que los patrones sean lo más parecidos posibles a las muestras de las fuentes reales.

¹Según la norma ISO 10703:2007 para la determinación de la concentración de actividad de radionúclidos por espectrometría gamma de alta resolución [10], la concentración por evaporación debe llevarse a cabo cuando se midan actividades inferiores a 1 Bq.

Para tratar de suplir este problema, en este trabajo se ha desarrollado otro método basado en mezclar la muestra de agua evaporada con una disolución de agar-agar². Ésta es una sustancia gelatinosa que, al espesarse o gelificarse, permite que las distintas componentes de la muestra de agua queden distribuidas homogéneamente. Por lo tanto, en primer lugar se evapora un gran volumen de muestra para concentrar la actividad. Posteriormente se mezcla con la disolución de agar-agar y se introduce esta mezcla en una placa petri, lo que permite que los posibles sólidos contenidos en la muestra no precipiten al fondo de la placa y que haya una distribución homogénea. De esta forma, se mantienen las ventajas del método anterior y se consigue una mayor uniformidad en la geometría de los patrones y de las muestras.

Existe una ventaja adicional de este método con respecto al anterior, y es que a partir de los 80° el polietileno comienza a derretirse, por lo tanto, para evaporar agua sobre este film, no se puede superar esa temperatura. Por esta razón, con el método anterior podían tardarse semanas en evaporar un gran volumen de agua, mientras que con el método del agar-agar, se pueden utilizar temperaturas mayores y, con la ayuda de la campana extractora, la evaporación dura unas horas.

Los reactivos utilizados en la preparación de las muestras son:

- HNO₃: ácido nítrico 0,1 M.
- NaOH: disolución de NaOH 12 M. Disolver 48 g de NaOH en 100 ml de agua ultrapura.
- Agar-agar
- Naranja de metilo: indicador de pH.
- Fenolftaleína: indicador de pH.

El procedimiento a seguir es el siguiente:

1. Evaporar 5-10 L de muestra (por tandas de 2 L), previamente acidificada a pH < 2 con ácido nítrico, en un vaso de 2 L con agitación hasta 50 mL aproximadamente. Esto se realiza en una placa calefactora con un imán de agitación a 300°C (con un ritmo de evaporación de aproximadamente 900 mL/4h). Es necesario que el pH de la muestra sea ácido para que se conserve correctamente y no se adhiera a las paredes del recipiente. Para obtener un pH < 2 se

²El desarrollo de este método está inspirado en unas anotaciones de [2, 13].

añade aproximadamente 1 mL de ácido nítrico 0,1 M. Puede comprobarse el pH con papel tornasol o mediante un indicador como el naranja de metilo, que al añadirse debe quedar rosa.

2. Trasvasar el contenido del vaso de 2 L (incluido el imán) a un vaso de 100 mL. Lavar el vaso de 2 L con HNO_3 0.1 M y añadirlo al vaso de 100 mL. El proceso del lavado se hace 3 veces para evitar perder parte de la muestra en el trasvase. Volver a evaporar hasta 10-15 mL. (Placa calefactora a 250°C , aproximadamente durante 60 minutos).
3. Sacar el imán y lavarlo con HNO_3 0,1 M; dejar que se enfríe a 100°C aproximadamente. Añadir naranja de metilo para neutralizar la muestra con NaOH 12 M. Esto se consigue añadiendo aproximadamente 3 mL, al alcanzar el pH neutro se pasará de un color rojo a uno amarillento. También se pueden añadir otros indicadores como la fenolftaleína (de incoloro a fucsia). La neutralización de la muestra es necesaria porque posteriormente se va a mezclar con la disolución de agar-agar y éste no gelifica a pH ácido.
4. Si se desea simular sólidos totales, añadir la cantidad necesaria de CaCO_3 .
5. Suspender 0,8 – 0,9 g de agar-agar en 20 ml de agua ultrapura y disolver en la placa calefactora a 250°C (aproximadamente 5 minutos) hasta que la disolución quede espesa. Sacar el agitador y verter en el vaso anterior con la muestra.
6. Trasvasar la mezcla de muestra más agar-agar a una placa petri de 90 mm de diámetro y 20 mm de alto. Lavar el vaso con HNO_3 0.1 M añadiéndolo a la placa Petri, removerlo para que se homogeneice y dejar enfriar unos minutos para que solidifique.

Una vez preparada la muestra, se mide en el espectrómetro durante un tiempo suficiente para obtener una señal con un error menor del 5%. En las imágenes 3.1 podemos ver algunos ejemplos del aspecto de las muestras tras la gelificación del agar-agar.

El paso 4 en la preparación de las muestras solo es necesario para los blancos o los patrones cuando se desea simular la presencia de sólidos. Esto es conveniente para determinar la actividad de muestras de agua que presentan sólidos, ya que la eficiencia de la medida depende de la densidad de la muestra, por lo que el patrón de calibración debe tener la misma densidad. La cantidad de CaCO_3 añadida varía de 0 a 1 g en función de la cantidad de sólidos que se prevee que tengan las muestras que se desean medir. En el apartado 4.4 se presentará un estudio de la influencia de estos sólidos en las medidas.

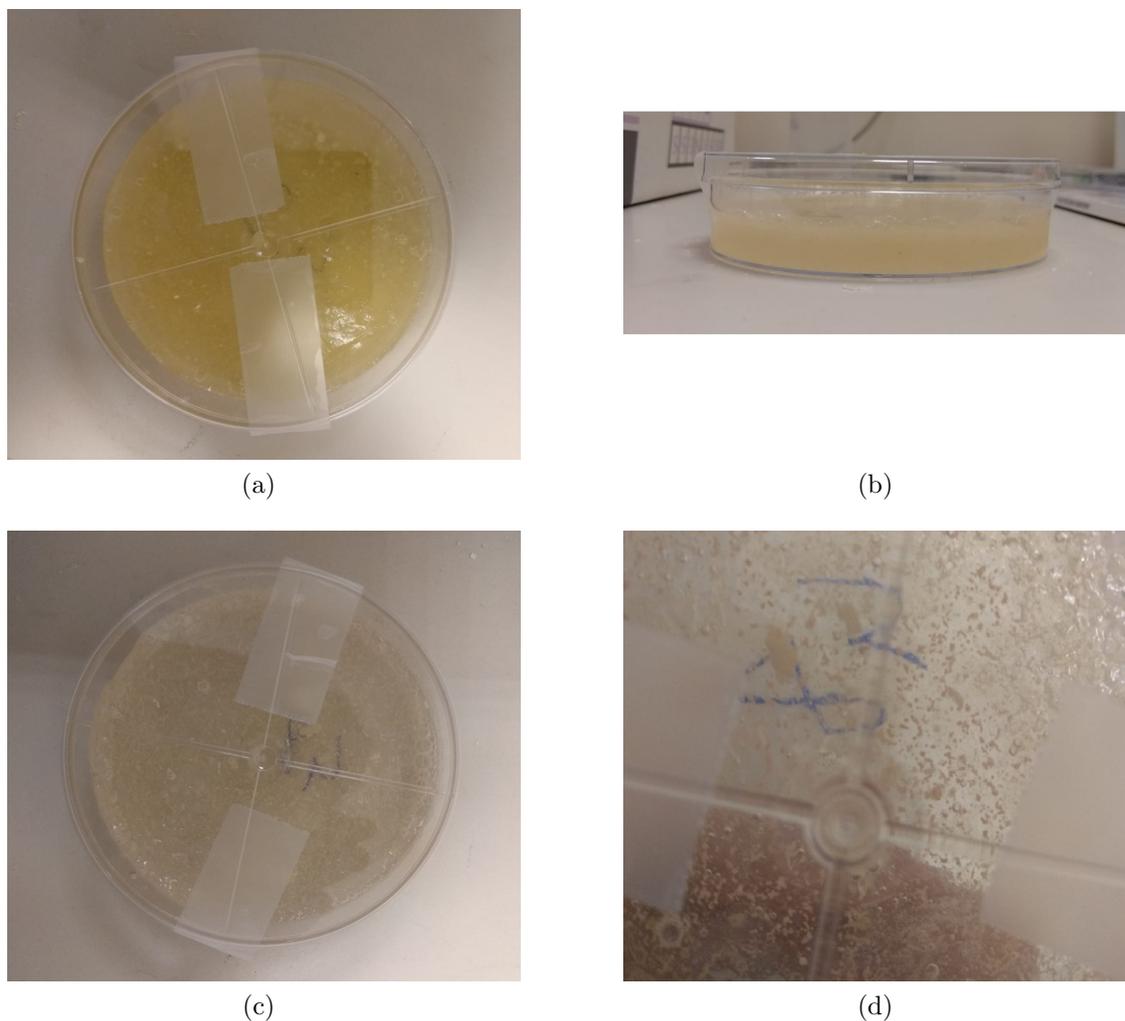


Figura 3.1: Diferentes imágenes de muestras con agar-agar en placas petri de 90 mm de diámetro.

3.2. Muestras blanco

Un blanco es una muestra con características idénticas a las de la muestra de agua que se desea caracterizar (misma geometría, densidad, proceso de preparación, etc) pero que solo contiene agua ultrapura.

La concentración de actividad del radionucleido que se desee medir se determina a partir de las cuentas en el área neta de un fotopico de este núcleo a la energía E ,

$n_{N,E}$. Las cuentas en el área neta vienen dadas por^[10]

$$n_{N,E} = n_{g,E} - n_{b,E} \quad (3.1)$$

donde $n_{g,E}$ es el número de cuentas en el área total del fotopico a la energía E en el espectro de la muestra y $n_{b,E}$ es el número de cuentas a la energía E en el espectro de fondo. El área de un fotopico no incluye el continuo Compton. El espectro de fondo es el obtenido en la medida de la muestra blanco, que nos dará el fondo que hay que restar al espectro de la muestra para eliminar las cuentas que no son producidas por ionizaciones debidas a la radiactividad presente ella.

3.3. Calibración en energía y en eficiencia

Al utilizar espectrometría gamma, es necesario realizar dos calibraciones, una en energías y otra en eficiencia.

La calibración en energías consiste en determinar la relación entre los números de canales del analizador multicanal y la energía de los fotones. Para ello se mide una muestra radiactiva con un multiemisor gamma o con una mezcla de diferentes radionucleidos emisores gamma monoenergéticos cuyos fotones sean de energías conocidas y cubran el rango de energías en el que trabaja el detector. No es necesario conocer la actividad de la muestra para realizar esta calibración. Una vez hecha, el propio software convierte automáticamente la escala, expresada en números de canal, en otra expresada en energía del fotón.

La calibración en eficiencia permite establecer la relación entre la actividad de un radionucleido emisor gamma en la muestra y el recuento en el correspondiente fotopico, en función de la energía del fotón emitido. Para ello es necesario utilizar un patrón de actividad conocida que emita fotones distribuidos en el rango de energías de la muestra que se desea medir.

La eficiencia del detector, además de ser distinta para cada energía de los fotones, depende de la geometría de la muestra analizada, de su densidad y de la posición relativa detector-muestra. Habitualmente, se expresa la eficiencia en función de la energía mediante la curva de eficiencia, que es distinta para cada configuración. Para determinar la actividad de una muestra es necesario conocer la eficiencia del detector para la energía de los fotopicos que se utilicen para la determinación de dicha actividad, y para la geometría de la muestra dada. Para ello, se obtiene el espectro del patrón de actividad conocida y se calcula la eficiencia para la energía

de cada fotopico del patrón mediante la siguiente fórmula^[10]:

$$\varepsilon_E = \frac{n_{N,E}/t_g}{A P_E} \quad (3.2)$$

donde t_g el tiempo de conteo, A la actividad del patrón y P_E la probabilidad de emisión de un rayo gamma con energía E por desintegración. Esta última variable está disponible en las bases de datos para cada energía de emisión de cada radionucleido. La fórmula (3.2) es válida cuando el tiempo de conteo del blanco es el mismo que el tiempo de conteo del patrón. En nuestro caso, estos tiempos serán distintos, por lo que se descompondrá el número de cuentas en el área neta del pico $n_{N,E}$ de acuerdo con (3.1) y en lugar de (3.2) se utilizará

$$\varepsilon_E = \frac{n_{g,E}/t_g - n_{b,E}/t_b}{A P_E} \quad (3.3)$$

donde t_g el tiempo de conteo del espectro del patrón y t_b el tiempo de conteo del espectro de la muestra blanco.

Una forma habitual de expresar la curva de eficiencia para la geometría dada es representando el logaritmo neperiano de la eficiencia obtenida mediante (3.3) para cada fotopico del patrón frente al logaritmo neperiano de la energía E y haciendo un ajuste polinómico, lo que proporciona una curva que se expresa mediante la siguiente ecuación^[11]:

$$\ln(\varepsilon) = \sum_{i=0}^n C_i \ln\left(\frac{E}{E_0}\right)^i \quad (3.4)$$

donde ε es la eficiencia del detector, E la energía del fotopico, $E_0 = 1 \text{ keV}$ una constante que se introduce para dar carácter adimensional a los datos de entrada para el ajuste, y C_i coeficientes determinados en el ajuste polinómico. El grado del polinomio n se ajusta dependiendo del número de datos experimentales (p), de forma que $n \ll p$. La razón por la que es conveniente realizar una interpolación logarítmica en vez de lineal es que la interpolación lineal sólo da resultados correctos cuando las energías del patrón son muy próximas. Un claro ejemplo de esto puede verse en [14].

A partir de la ecuación de este ajuste se puede extraer, mediante interpolación, el valor de la eficiencia para cualquier energía dentro del rango que abarque esta curva. Es por esto que es necesario que el patrón tenga desintegraciones gamma en el rango de energías del fotopico que se utilice para determinar la actividad de la muestra, ya que la curva debe estar bien definida en ese rango.

En nuestro caso se utilizará como patrón un cóctel que contiene Am-241, Cd-109, Co-57, Ce-139, Sn-113, Cs-137, Mn-54 y Co-60.

3.4. Trazador

A la muestra cuya actividad pretende determinarse se le añade cierta cantidad de un trazador o patrón, cuya concentración de actividad se conoce. De esta forma, en el espectro también aparecerán los fotopicos correspondientes a este radionucleido y se podrá medir su actividad. La comparación de esta actividad medida con la actividad real del trazador permite calcular el rendimiento del proceso de medida, dado por

$$R = \frac{A_{med}}{A_{real}} \quad (3.5)$$

donde A_{med} es la actividad del trazador obtenida durante la medida en espectrometría gamma y A_{real} es la actividad conocida del trazador.

El que el rendimiento obtenido para una medida sea menor que uno es debido a que parte de la muestra ha podido perderse en el proceso de preparación (por ejemplo, al trasvasar la muestra de un recipiente a otro). Si el trazador se añade inicialmente, éste está presente en todo el proceso de preparación, y una pérdida de parte de la muestra se traduce en que también haya una pérdida de trazador, que se refleja en el espectro medido. Este coeficiente R da cuenta de esa pérdida e indica la fiabilidad de la medida realizada. Para dar cuenta del rendimiento del proceso en la determinación de la concentración de actividad de una muestra, puede dividirse la actividad calculada entre R (indicado en la siguiente sección).

En nuestro caso, se utilizará como trazador un patrón de Ba-133. Es habitual que se utilice bario como trazador para la determinación de radio, debido a que ambos elementos tienen propiedades químicas parecidas (ambos pertenecen al grupo II de la tabla periódica). El que sean químicamente similares provoca que a la hora de preparar una muestra (apartado 3.1), ambos experimenten los mismos procesos químicos, lo que mejora el papel del bario como trazador.

3.5. Cálculo de la concentración de actividad

La concentración de actividad c_A de cada radionucleido presente en una muestra se obtiene a partir de las cuentas netas del pico de una línea γ individual mediante la siguiente ecuación^[10]:

$$c_A = \frac{n_{N,E}/t_g}{P_E \varepsilon_E V f_E} \quad (3.6)$$

donde V es el volumen de la muestra en litros, que al tratarse de agua, coincide con la masa de la muestra en kg, y f_E es un factor de corrección por decaimiento

a la fecha de referencia. Al igual que en la expresión (3.2) para la eficiencia, si los tiempos de conteo para la muestra y para el blanco son distintos, deben considerarse las cuentas en el espectro de la muestra y las cuentas en el espectro del blanco por separado:

$$c_A = \frac{n_{g,E}/t_g - n_{b,E}/t_b}{P_E \varepsilon_E V f_E} \quad (3.7)$$

El factor de corrección f_E da cuenta dos correcciones por desintegración:

- La desintegración radiactiva durante el tiempo entre el instante de referencia t_0 y el instante en el que comienza la medición t_i . El decaimiento de la actividad viene dado por

$$A(t_i) = A(t_0) e^{-\lambda(t_i-t_0)} \quad (3.8)$$

por lo tanto, si medimos la actividad en el instante t_i , hay que añadir un factor $e^{\lambda(t_i-t_0)}$ para obtener la actividad en el instante de referencia $A(t_0)$.

- La desintegración durante el tiempo de conteo t_g . La actividad decae a lo largo de la medida, lo que implica que el número de cuentas registradas por unidad de tiempo varíe. Si N es el número de desintegraciones en el intervalo de tiempo t_g en el que se produce la medida y λ es la constante de desintegración del radionucleido de actividad $A(t_i)$ en el instante de comienzo del conteo, entonces N se define por^[12]

$$N = \int_0^{t_g} A(t_i) e^{-\lambda t} dt \quad (3.9)$$

Resolviendo la integral se obtiene el número de desintegraciones durante el tiempo t_g :

$$N = A(t_i) \frac{1 - e^{-\lambda t_g}}{\lambda} \quad (3.10)$$

Por lo tanto, para evaluar correctamente el número de desintegraciones producidas en la fuente, y en consecuencia, el número de fotones emitidos, hay que multiplicar la actividad, no por t_g , sino por el factor $\lambda/(1 - e^{-\lambda t_g})$, lo que se traduce en el siguiente factor de corrección

$$\frac{A(t_i) t_g}{N} = \frac{\lambda t_g}{1 - e^{-\lambda t_g}} \quad (3.11)$$

Por lo tanto, el factor de corrección f_E es

$$f_E^{-1} = e^{\lambda(t_i-t_0)} \frac{\lambda t_g}{1 - e^{-\lambda t_g}} \quad (3.12)$$

Si a la muestra se le añade un trazador que permite medir el rendimiento del proceso dado por (3.5), esta información adicional puede incluirse dividiendo la concentración de actividad por este coeficiente R :

$$c_A = \frac{n_{g,E}/t_g - n_{b,E}/t_b}{P_E \varepsilon_E V f_E R} \quad (3.13)$$

Capítulo 4

Medidas realizadas y resultados

En este trabajo se han caracterizado dos muestras disponibles en el laboratorio: una proveniente de una intercomparación de la IAEA (International Atomic Energy Agency) que contenía radio y otra preparada a partir de un patrón de torio (Th), con un alto contenido en Ra-228. Para ello, como ya se ha expuesto, previamente hay que obtener los espectros de blancos y patrones. La calibración en energías del detector ya se había realizado previamente en el LTI.

En primer lugar se preparó y se midió una muestra blanco sin carbonato de calcio (sin sólidos). Si se deseara medir muestras que tuvieran sólidos, se habrían preparado blancos con distintas cantidades de CaCO_3 para simularlos.

Como se expuso en el capítulo 3, para determinar la actividad de una muestra, además de la muestra blanco, son necesarios:

1. Un patrón de calibración para obtener la curva de eficiencia.
2. Un trazador para obtener el rendimiento del proceso de preparación y medida de la muestra.

4.1. Recalibración del patrón

En primer lugar, es necesario realizar la calibración en eficiencia del detector para la geometría dada por la placa petri de 90 mm de diámetro, ya que este es el recipiente en el que se medirán las muestras. Además, la curva de eficiencia debe

estar bien definida en torno a los 911,20 keV, que es la energía del fotopico del Ac-228 que se utiliza para determinar la concentración de Ra-228 de la muestra. Para ello, hay que medir la actividad de un patrón de actividad conocida en esta misma geometría y es necesario que el patrón emita rayos gamma de diferentes energías que cubran un rango en el que estén contenidos los 911,20 keV.

En el LTI no había ningún patrón de estas características, pero se disponía de un antiguo patrón formado por un cóctel de varios radionucleidos (cóctel de calibración gamma) cuya concentración de actividad no se conocía debido a que parte de él se había evaporado. Se optó por determinar la actividad de este cóctel utilizando otra geometría distinta a la placa petri de la que sí se disponía de curva de eficiencia: un recipiente marinelli de 0,5 L (figura 4.1).



Figura 4.1: Recipiente marinelli utilizado en la recalibración del cóctel.

Al disponer en el LTI de la curva de eficiencia para el marinelli de 0,5 L (figura 4.2), se podía determinar la actividad del cóctel midiendo una porción de éste en este recipiente. Una vez conocida su actividad, se podía utilizar como patrón para hallar la curva de eficiencia correspondiente a la placa petri. Para preparar la muestra de cóctel en el marinelli, simplemente se llena éste con agua ultrapura hasta la parte superior, se añade cierta cantidad de cóctel y se agita para que el cóctel se mezcle con el agua homogéneamente.

Esta sustancia de cóctel que se vierte en el marinelli no es la misma sustancia que se utiliza después para preparar las muestras en las placas petri, es decir, para cada muestra, se toma una nueva porción de cóctel. En realidad, las muestras medidas en marinelli sí se podrían reciclar para posteriores medidas, ya que simplemente consisten en una disolución del patrón en agua. Sin embargo, las muestras preparadas en las placas petri (mediante el procedimiento indicado en 3.1) son un ensayo destructivo, es decir, no pueden reutilizarse debido a que se mezclan con el agar-agar.

Las razones por las que para medir las muestras con Ra-228 no se puede introducir directamente un recipiente con la muestra de agua en el detector, y para medir las muestras de agua con patrón sí, son las expuestas en el apartado 3.1: si se midiera la muestra de agua que se desea caracterizar directamente, los posibles sólidos presentes en ella precipitarían al fondo del marinelli y no se tendría una muestra homogénea.

Este cóctel es una disolución que contiene Am-241, Cd-109, Co-57, Ce-139, Sn-113, Cs-137, Mn-54 y Co-60. En la tabla 4.1 se muestra la energía E de los fotones emitidos por estos radionucleidos, su periodo de semidesintegración y la probabilidad de emisión de un rayo gamma con energía E de cada radionucleido por desintegración. Cada una de las energías presentes en la tabla se corresponderá con un fotopico en el espectro del cóctel.

Radionucleido	$T_{1/2}$ /días	E /keV	P
Am-241	157753,00	59,54	0,3590
Cd-109	462,60	88,04	0,0361
Co-57	271,79	122,06	0,8560
Co-57	271,79	136,47	0,1068
Ce-139	137,64	165,86	0,8000
Sn-113	115,09	255,05	0,0182
Sn-113	115,09	391,69	0,6400
Cs-137	10979,20	661,65	0,8512
Mn-54	312,30	834,84	0,9997
Co-60	1925,28	1173,22	0,9985
Co-60	1925,28	1332,49	0,9998

Tabla 4.1: Radionucleidos presentes en el cóctel de calibración gamma

A partir de la fórmula del ajuste polinómico para la curva de eficiencia del marinelli (figura 4.2)

$$\ln(\varepsilon) = 0,0399 \ln^4(E) - 0,7093 \ln^3(E) + 3,8191 \ln^2(E) - 4,8071 \ln(E) - 10,716 \quad (4.1)$$

se extrae la eficiencia del detector para la energía deseada en una medida realizada en el recipiente marinelli. Podemos ver que la curva de eficiencia presenta un máximo, tal y como se dedujo en la sección 2.2.1.

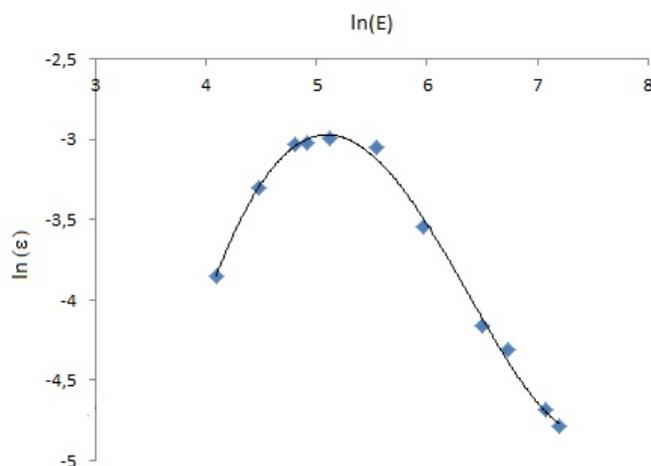


Figura 4.2: Curva de eficiencia para el marinelli de 0.5 L dada por el ajuste polinómico $y = 0,0399x^4 - 0,7093x^3 + 3,8191x^2 - 4,8071x - 10,716$

Para la recalibración del cóctel (determinación de la actividad de sus radionucleidos) se utilizó una muestra de agua ultrapura en el marinelli de 0,5 L a la que se añadieron 8,432 g de cóctel. Se hicieron tres medidas de esta muestra para tres tiempos de conteo distintos y girando el marinelli dentro del detector.

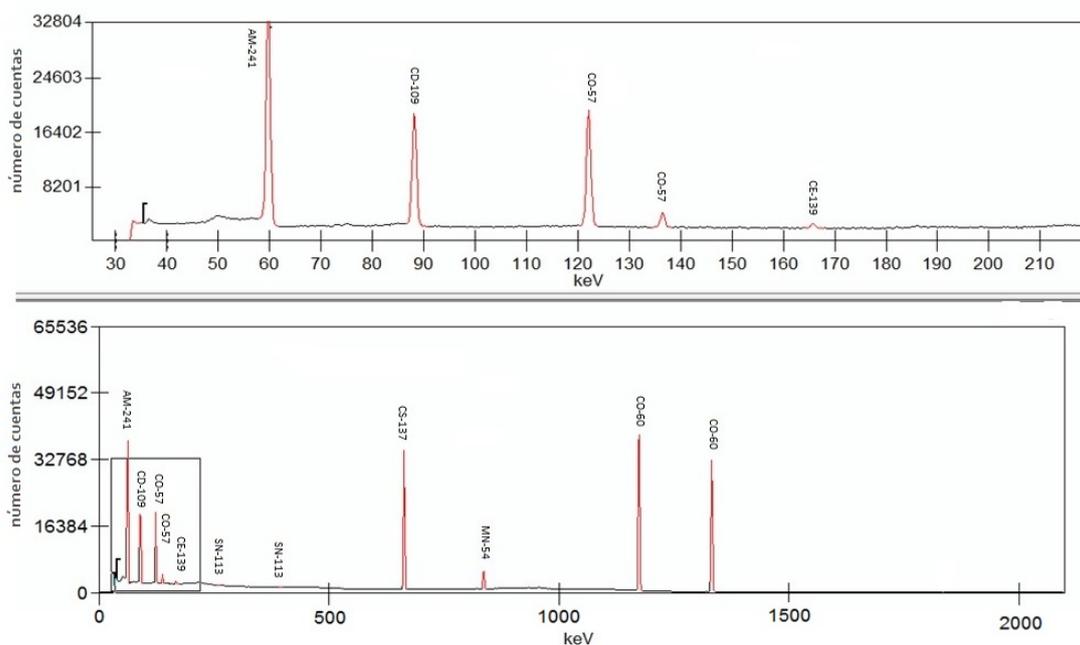


Figura 4.3: Espectro obtenido en la primera medida de la recalibración del cóctel. En la parte inferior se muestra el espectro completo, y en la parte superior, la ampliación del recuadro de la parte inferior izquierda.

En la figura 4.3 se muestra el espectro obtenido en una de las medidas de esta muestra, a partir del cual se extrae el número de cuentas para calcular la actividad de cada radionucleido presente en el cóctel. En el espectro no aparecen los fotopicos que corresponderían al Sn-113 (255,05 keV y 391,69 keV). Esto es debido a que es el núcleo de vida media más corta ($T_{1/2} = 115,09$ días) presente en el cóctel y se ha desintegrado por completo. También podemos observar la influencia de la probabilidad de emitir un rayo gamma con energía E por desintegración. Los dos picos en 122,06 keV y 136,47 keV corresponden a rayos gamma emitidos por el mismo radionucleido, el Co-57, y por lo tanto son consecuencia de una actividad radiactiva con el mismo valor (por ser del mismo tipo de núcleo). Sin embargo, su altura es muy diferente debido a que el primero tiene una probabilidad por desintegración del 85,60 % y el segundo del 10,68 %, por lo que es más alto el de mayor probabilidad.

Para cada energía de los fotopicos del espectro se calcula la eficiencia utilizando la curva de eficiencia del marinelli (4.1). A partir de ésta y del número de cuentas bajo el area del fotopico, dado por el software, se calcula la concentración de actividad mediante (3.7). La actividad calculada en Bq/kg en cada una de las tres medidas se presenta en la tabla 4.2.

	E/keV	Medida 1 $t_g = 90798, 26 \text{ s}$	Medida 2 $t_g = 5748, 16 \text{ s}$	Medida 3 $t_g = 63158, 96 \text{ s}$	Promedio
Am-241	59,5412	21817	21818	22335	21990
Cd-109	88,0400	65875	64722	65395	65331
Co-57	122,0614	2227,1	2184,1	2242,2	2177,8
Co-57	136,4743	2299,3	1993,5	2120,6	
Ce-139	165,8640	95,897	83,973	81,219	87,030
Cs-137	661,6570	20708	20491	20736	20645
Mn-54	834,8480	3160,4	3243,6	3179,2	3194,4
Co-60	1173,2280	46828	46270	46885	46350
Co-60	1332,4920	45808	46524	45781	

Tabla 4.2: Concentración de actividad en Bq/kg del cóctel de calibración a fecha de 29/01/2018 9:34:00

Las actividades de la tabla 4.2 son las actividades que tenía el cóctel en el instante en el comenzó la primera medida (29/01/2018 9:34:00), que se toma como fecha de referencia. A medida que transcurre el tiempo entre una medida y otra y durante

el propio tiempo de medida, la actividad va decayendo, sin embargo, el resultado dado por la fórmula (3.7) es la concentración de actividad en la misma fecha de referencia para todas las medidas gracias a la inclusión del factor de corrección por decaimiento de la actividad f_E . El promedio de las tres medidas se tomará como la actividad real del cóctel para utilizarlo como patrón.

4.2. Curva de eficiencia

Para obtener la curva de eficiencia para la geometría de la placa petri, se midió una muestra con 5,2385 g de cóctel y 1,0096 g de Ba-133. La concentración de actividad real del patrón de cóctel es la medida en la recalibración en el marinelli y la concentración de actividad real del patrón de Ba-133 viene proporcionada por el correspondiente certificado. Se debe corregir la actividad dada por el certificado para ponerla a la misma fecha de referencia que el cóctel. En este caso, para el instante de referencia 29/01/2018 9:34:00 la concentración de actividad del patrón de Ba-133 es de 6,665 Bq/g. El Ba-133 tiene un periodo de semidesintegración $T_{1/2}$ de 3847,1 días y las energías de los rayos gamma que emite en su deintegración se muestran en la tabla 4.3.

	E / keV	P	$T_{1/2}$ / días
Ba-113	53,1622	0,0214	3847,1
	79,6142	0,0265	
	80,9979	0,329	
	276,3989	0,0716	
	302,8508	0,1834	
	356,0129	0,6205	
	383,8485	0,0894	

Tabla 4.3: Energías de los fotones emitidos por el Ba-133 con sus correspondientes probabilidades de emisión por desintegración

Para un tiempo de conteo $t_g = 89634,77$ s el espectro proporcionado por el detector se muestra en la figura 4.4.

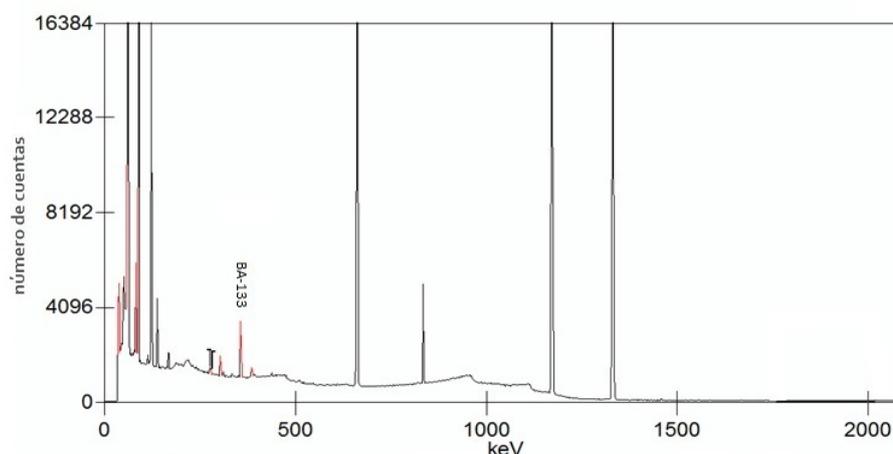


Figura 4.4: Espectro de la muestra con cóctel y Ba-133 para un tiempo de conteo de $t_g = 89634, 77 s$.

Podemos observar los picos de los fotones emitidos por el cóctel, que son los mismos que los del espectro de la figura 4.3. Los picos del Ba-133 no se aprecian bien en la imagen debido a que son más pequeños que los del cóctel y la escala es demasiado grande, pero están bien definidos. Para observarlos mejor en la misma escala que los picos del cóctel habría sido conveniente añadir a la muestra más cantidad de bario. En la figura 4.4 se señala el fotopico del Ba-133 a 356,01 keV, que es el de mayor probabilidad por desintegración y por lo tanto el de mayor altura.

Debido a que los rayos gamma del bario con energías de 53,1622 keV y 79,6142 keV tienen muy poca probabilidad, sus correspondientes fotopicos son más pequeños y tienen más error que el resto para el mismo tiempo de conteo, por lo que no los utilizaremos para un análisis cuantitativo de la actividad. En el espectro, los fotopicos correspondientes a los rayos gamma de 79,6142 keV y 80,9979 keV se solapan en un solo pico porque son de energías muy próximas. Debido a que uno de los canales de desintegración es mucho más probable que el otro (tabla 4.3), la mayor parte de las cuentas corresponderá a rayos gamma de 80,9979 keV. Sin embargo, para hacer una estimación más correcta de las cuentas que realmente corresponden a desintegraciones de esta energía, consideramos que el 7,454 % de ellas corresponden a una energía de 79,6142 keV mientras que el 92,545 % son las debidas a rayos gamma de 80,9979 keV. Estos porcentajes se obtienen a partir de las probabilidades de cada uno de los dos canales de desintegración.

A partir de las cuentas bajo el área de cada fotopico y de las cuentas de la muestra blanco a las energías de los fotopicos se calcula la eficiencia mediante (3.3), para lo cual hay que corregir las actividades reales para expresarlas en el instante de comienzo de la medición. Los resultados obtenidos se presentan en la tabla 4.4.

Radionucleido	E /keV	ϵ
Am-241	59,5412	0,1156
Cd-109	88,0400	0,1186
Ce-139	165,8640	0,1014
Co-57	122,0614	0,1131
Co-57	136,4743	0,1159
Co-60	1173,2374	0,0136
Co-60	1332,5010	0,0122
Cs-137	661,6570	0,0262
Mn-54	834,8480	0,0202
Ba-133	80,9979	0,0704
Ba-133	276,3989	0,0376
Ba-133	302,8508	0,0352
Ba-133	356,0129	0,0340
Ba-133	383,8485	0,0277

Tabla 4.4: Eficiencia a cada uno de los fotopicos presentes en la muestra patrón.

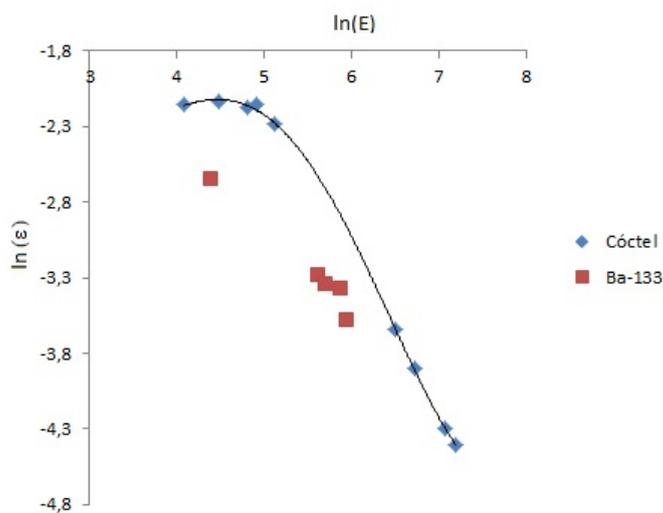


Figura 4.5: Curva de eficiencia para la placa petri de 90 mm de diámetro. El ajuste polinómico se ha realizado para los puntos correspondientes al cóctel y viene dado por $y = 0,0415x^4 - 0,8535x^3 + 6,159x^2 - 18,729x + 18,193$.

Representando el logaritmo neperiano de la eficiencia ε frente al logaritmo neperiano de la energía E obtenemos la curva de eficiencia para la geometría de la placa petri (figura 4.5).

Podemos observar que la eficiencia calculada a partir de los fotopicos del Ba-133 es menor que la de los fotopicos del cóctel, a partir de los cuales se ha realizado el ajuste para la curva de eficiencia. Esto parece indicar que la actividad real del patrón de Ba-133 no es la señalada en el certificado, sino menor, lo cual puede deberse a que parte del patrón de bario se haya adherido a las paredes del recipiente que lo contiene. Por ello, se realizó también una recalibración del Ba-133 en un recipiente marinelli, del mismo modo que se había hecho con el cóctel. Los resultados de esta recalibración se presentan en el siguiente apartado.

Comparando las gráficas 4.2 y 4.5 podemos ver fácilmente que las curvas de eficiencia son distintas para las dos geometrías. A pesar de ello, observamos en ambas la tendencia expuesta en la sección 2.2.1.

El ajuste polinómico para los puntos del cóctel nos da la ecuación de la curva de eficiencia para la placa petri, a partir de la cual se interpola el valor de la eficiencia para cualquier energía de una medida realizada en una placa petri:

$$\ln(\varepsilon) = 0,0415 \ln^4(E) - 0,8535 \ln^3(E) + 6,159 \ln^2(E) - 18,729 \ln(E) + 18,193 \quad (4.2)$$

4.3. Recalibración del trazador

Para la recalibración del patrón de Ba-133 se prepararon dos muestras en un recipiente marinelli de 0,5 L, una con 3,0267 g y otra con 2,0047 g de bario; y se midieron durante tiempos de conteo distintos. El espectro obtenido en la medida de la muestra con 2,0047 g se muestra en la figura 4.6. En él pueden observarse los picos correspondientes al Ba-133 indicados en la tabla 4.3. Su altura relativa está marcada por la probabilidad por desintegración de cada uno, aunque también influyen otros parámetros del detector como la eficiencia, que es función de la energía.

La actividad se determinó a partir de las cuentas bajo el área del fotopico de 356,01 keV, ya que es el de mayor probabilidad por desintegración y por lo tanto el mejor definido. Se calcula la eficiencia a esta energía mediante la ecuación del ajuste de la curva de eficiencia para el marinelli (4.1) y la concentración de actividad mediante (3.7).

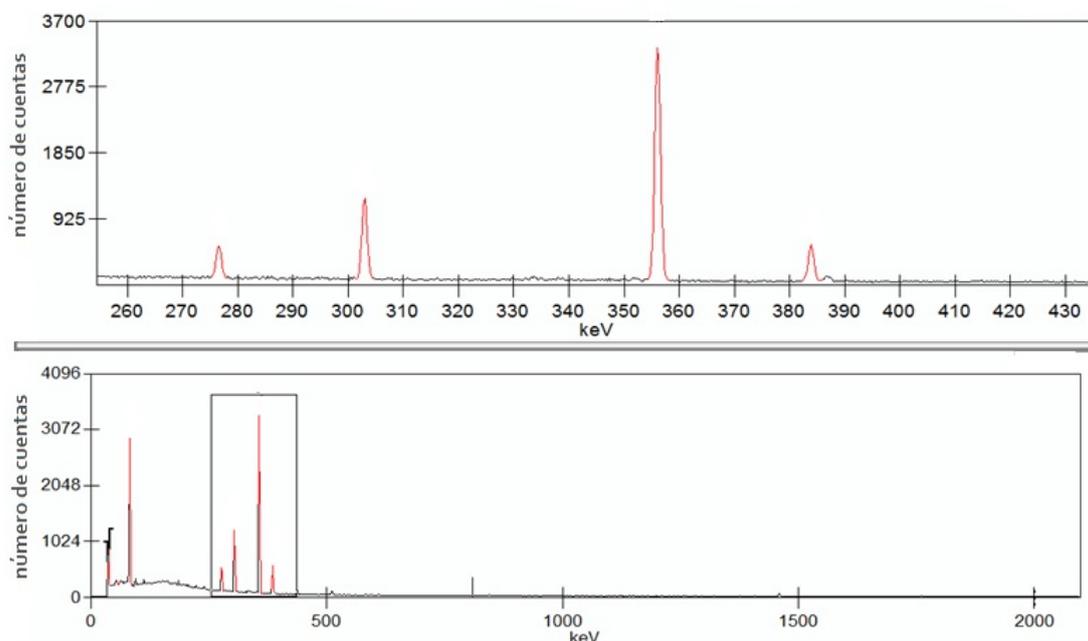


Figura 4.6: Espectro de la muestra 2 en la recalibración del patrón de Ba-133. En la parte inferior se muestra el espectro completo. En la parte superior se muestra ampliada la parte recuadrada.

	m / g	t_g / s	E / keV	ε	c_A / Bq/g	Promedio / Bq/g
Muestra 1	3,0267	83139,53	356,0129	0,0321	4,923	4,936
Muestra 2	2,0047	81840,71		0,0321	4,949	

Tabla 4.5: Resultados de la recalibración del patrón de Ba-133. La actividad mostrada es a la fecha 05/02/18 11:30.

De acuerdo con las medidas realizadas en recipiente marinelli, la concentración de actividad del patrón de Ba-133 en el instante de inicio de la medida de la primera muestra (05/02/18 11:30), tomando el promedio de las dos medidas realizadas, es de 4,936 Bq/g. Para comparar esta actividad con la que habíamos tomado como real en el apartado anterior (la indicada en el certificado, 6,665 Bq/g a fecha de 29/01/18 9:34), deben tomarse estos dos valores de la actividad en la misma fecha. Realizando la corrección por el decaimiento durante el tiempo transcurrido, se obtiene la actividad calculada en la recalibración a fecha de 29/01/18 9:34 (t_0) mediante:

$$A(t_0) = A(t_i) e^{\lambda(t_i - t_0)} \quad (4.3)$$

siendo $A(t_i)$ los 4,936 Bq/g calculados en la recalibración del bario. De esta forma, vemos que la actividad en el instante t_0 era de 4,942 Bq/g y no de 6,665 Bq/g. La corrección dada por (4.3) da como resultado una actividad muy cercana a la obtenida en la fecha de referencia de la recalibración (05/02/18 11:30) debido a que el periodo de semidesintegración del Ba-133 es de 3847,1 días, por lo que en el tiempo transcurrido $t_i - t_0$ el decaimiento de la actividad es muy pequeño.

Volvemos a calcular las eficiencias a las energías de los fotopicos del bario en el espectro 4.4 mediante (3.3) tomando ahora como valor de la actividad 4,942 Bq/g en lugar de los 6,665 Bq/g que se habían tomado para obtener la gráfica de la figura 4.5. Representando de nuevo su logaritmo neperiano frente al logaritmo neperiano de la energía se obtiene la gráfica de la figura 4.7.

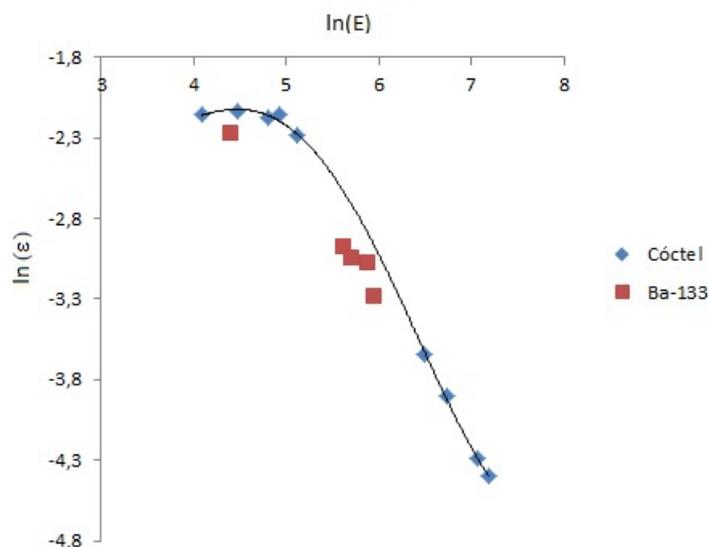


Figura 4.7: Curva de eficiencia para la placa petri de 90 mm de diámetro. Los cuadrados corresponden al Ba-133 tras la recalibración.

Podemos ver que tras la recalibración, los puntos del Ba-133, aunque siguen estando por debajo, se aproximan más a la curva de eficiencia dada por el cóctel. Esto era de esperar, ya que la actividad real es menor que la que se había considerado para la gráfica 4.5, y por lo tanto la eficiencia calculada para el mismo número de cuentas es mayor.

La razón por la cual la concentración de actividad del bario es menor que la indicada en el certificado es que parte de la disolución se ha adherido a las paredes del frasco que lo contiene, debido a que éste no estaba saturado. La saturación del frasco o el vial consiste en llenarlo con una disolución del mismo elemento estable,

y vaciarlo sin secarlo tras unos días. El elemento estable se adhiere a las paredes del vial o frasco, saturándolo, y así se evita que después se adhiera el radionucleido en cuestión.

4.4. Influencia de los sólidos totales

Una vez que se ha hecho la calibración en eficiencia para la geometría dada, el único efecto a considerar que puede afectar a la eficiencia de detección es el de la autoabsorción en la muestra^[12]. Este efecto es debido a dos factores: la composición química y la densidad. El primero sólo influye significativamente por debajo de los 100 keV y para que no afecte a las medidas es necesario clasificar las muestras por grupos (orgánicas, suelos, sedimentos y disoluciones acuosas) y hacer una calibración para cada uno. Este efecto no influirá en nuestras medidas, puesto que todas son de disoluciones acuosas. El efecto de la densidad influye en todo el intervalo de energías y puede afectar a nuestras medidas si se hacen en muestras que contengan sólidos. Por ello, como ya se ha indicado, para analizar una muestra de agua en la que hay presentes sólidos que no están disueltos en el agua, es conveniente que la muestra blanco y la muestra patrón utilizada para obtener la curva de eficiencia tengan la misma cantidad de sólidos que la propia muestra. Esto se consigue simulándolos en los blancos y patrones mediante CaCO_3 (paso 4 en el procedimiento de preparación de muestras 3.1).

Es interesante estudiar si la presencia de sólidos realmente influye en las medidas realizadas cuando las muestras se preparan mediante el procedimiento expuesto en 3.1, es decir, cuando se mezclan con agar-agar, ya que este método de preparación nos proporciona muestras más homogéneas y mejor uniformemente distribuidas que el método usual de evaporación y precipitación en un film de polietileno.

Para estudiar si los sólidos en las muestras preparadas con agar-agar influyen en los resultados dados por el detector, se prepararon tres muestras con distintas cantidades de Ba-133 y con distintas cantidades de CaCO_3 , que simula los sólidos. La primera muestra contenía 0,4987 g del patrón de Ba-133 y no contenía sólidos, la segunda contenía 0,3034 g de bario y 0,25 g de CaCO_3 , y la tercera 0,4995 g de bario y 0,50 g de CaCO_3 .

La comparación de los resultados de la medida de estas tres muestras la haremos mediante las curvas de eficiencia obtenidas a partir de cada una. Esto se fundamenta en que la comparación de distintas curvas de eficiencia proporciona un buen análisis cualitativo de la influencia de los parámetros que se varían en cada una de ellas. Por ejemplo, si se comparan distintas curvas de eficiencia obtenidas a partir de medidas

en las que se ha variado el tiempo de conteo, se observa que este parámetro no influye en el resultado (siempre y cuando sea lo suficientemente grande como para dar resultados fiables), ya que no hay diferencias significativas entre las curvas de eficiencia calculadas a partir de medidas en las que se ha variado este parámetro¹. Por el contrario, si se comparan dos curvas de eficiencia que se han obtenido a partir de dos medidas con geometrías distintas (este es el caso de las gráficas en las figuras 4.2 y 4.7), vemos que este parámetro sí influye en la respuesta del detector. La presencia y cantidad de sólidos en la muestra es otro de estos parámetros.

Las curvas de eficiencia calculadas a partir de las medidas de cada muestra se presentan en la figura 4.8. Éstas se han obtenido del mismo modo que la curva de eficiencia para la placa petri en el apartado 4.2 (a partir del número de cuentas y de la actividad calculada en la recalibración del Ba-133 mediante 3.3).

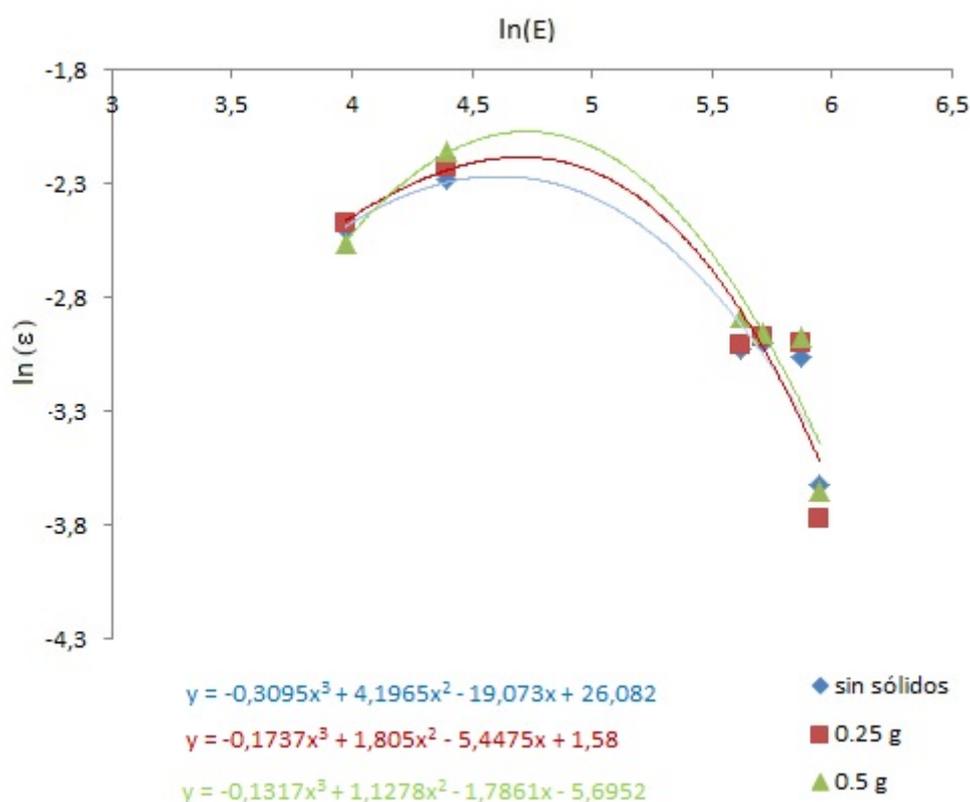


Figura 4.8: Curvas de eficiencia obtenidas a partir de las tres muestras de Ba-133 con distintas cantidades de sólidos.

¹ Claramente, el tiempo de conteo influye en el espectro obtenido (a través del número de cuentas), en lo que no influye es en la información que se extrae del espectro mediante (3.2) y (3.6).

En la figura 4.8 podemos ver que hay ligeras desviaciones en las curvas obtenidas mediante el ajuste polinómico de los puntos de cada serie, sin embargo no hay diferencias significativas entre estas curvas. Los puntos de cada serie calculados a partir de cada fotopico no coinciden exactamente debido al error experimental, pero no varían con una tendencia clara en función de la cantidad de CaCO_3 . Podemos concluir, por lo tanto, que la presencia y la cantidad de sólidos en la muestra no influyen en el resultado dado por el detector cuando estas muestras se preparan con agar-agar.

4.5. Medidas de ^{228}Ra

Se han realizado medidas de Ra-228 en dos muestras disponibles en el laboratorio: una proveniente de una intercomparación de la IAEA (International Atomic Energy Agency) y otra preparada a partir de un patrón de torio (Th), con un alto contenido en Ra-228.

Muestra de la intercomparación de la IAEA

Para la muestra de la IAEA se ha evaporado 1 L de ésta y se han añadido 0,0452 g de Ba-133 como trazador. Se han realizado cuatro medidas de esta muestra con distintos tiempos de conteo. Para la determinación del Ra-228 se han considerado las cuentas bajo el fotopico de 911,20 keV, ya que es el de mayor probabilidad por desintegración y por lo tanto el que presenta menor error (las energías de los fotones emitidos por el Ac-228 se presentan en la tabla 1.1). Por esta misma razón, para determinar la actividad medida del Ba-133 se utiliza el fotopico de 356,01 keV. Recordemos que lo que en realidad estamos midiendo son las desintegraciones gamma del Ac-228, descendiente del Ra-228 con el que se encuentra en equilibrio secular.

La actividad real del trazador es la calculada en la recalibración: 4,936 Bq/kg a fecha de 05/05/18 11:30. Las medidas de la muestra de la IAEA se han realizado a la fecha de referencia 22/03/18 9:58, por lo que hay que realizar la corrección por el decaimiento de la actividad (ecuación (3.8)), lo que nos da como resultado una concentración de actividad real de 4,897 Bq/g para el Ba-133. Como en este caso hay 0,0452 g de Ba-133 en 1 L de muestra, la concentración de actividad del trazador será

$$c_A(\text{trazador}) = c_A(\text{patrón de Ba-133}) \cdot \frac{P_{Ba}}{P_{muestra}} \quad (4.4)$$

Lo que nos da una actividad real de Ba-133 de 221,327 mBq/kg en la muestra. A

partir de esta actividad real se calculará el rendimiento de cada medida mediante (3.5).

El espectro obtenido en la primera de las medidas se muestra en la figura 4.9.

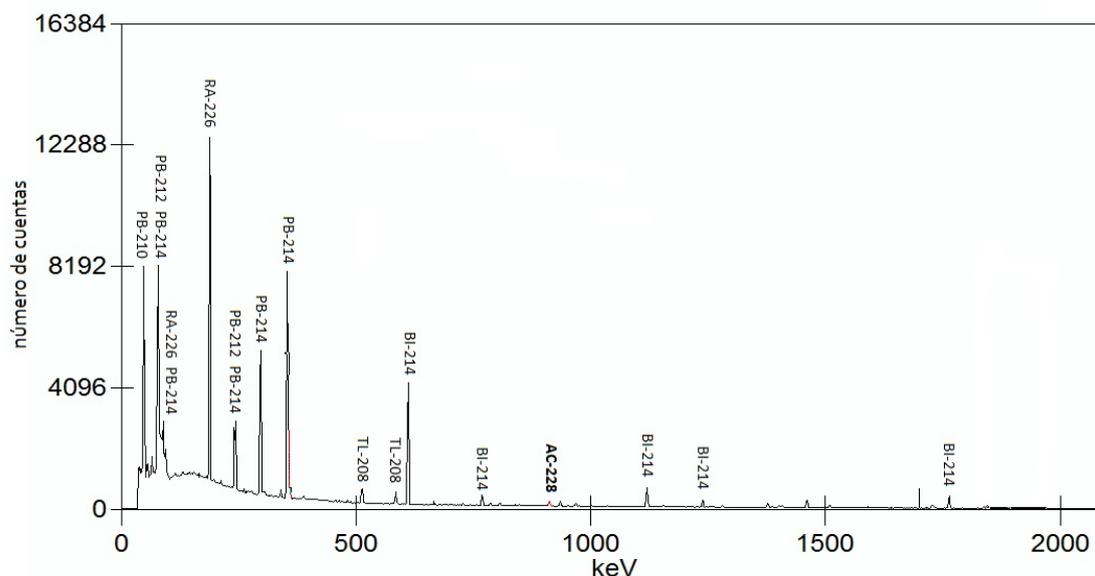


Figura 4.9: Espectro de la muestra de la IAEA para un tiempo de conteo $t_g = 419690,1$ s

En el espectro aparecen los fotopicos correspondientes a núcleos de las cadenas de desintegración del Th-232 y en especial de la del U-238 (estas cadenas de desintegración se muestran en la figura 1.1). Esto es debido a que la muestra contiene Ra-226 y, en menor medida, Ra-228, por lo tanto, aparecen en el espectro los fotopicos de los emisores gamma de la cadena de desintegración del U-238 a partir del Ra-226 y de la cadena del Th-232 a partir del Ra-228.

Los principales fotopicos del espectro se presentan en la tabla 4.6. Algunos de ellos no se aprecian en la imagen 4.9 debido a que la escala es demasiado grande. Los picos a 74,8 keV y 77,1 keV se corresponden con dos radionucleidos, ya que ambos emiten fotones de energías muy próximas. Los picos del Ba-133 tampoco se aprecian pero están bien definidos.

Por el tamaño de los fotopicos podemos deducir que la muestra contiene principalmente Ra-226, ya que, a pesar de tener un periodo de semidesintegración relativamente grande (1600 años), en el espectro podemos ver sus descendientes.

Radionucleido	E / keV	P / %
Pb-210	49,5keV	4,25
Pb-214	74,8	5,80
Pb-212		10,28
Pb-214	77,1	9,7
Pb-212		17,1
Ra-226	81,1	0,20
Pb-214	86,8	1,17
Pb-214	87,4	2,24
Ra-226	186,2	3,64
Pb-212	238,6	43,6
Pb-214	242,0	7,25
Pb-214	295,2	18,42
Pb-214	351,9	35,60
Ba-133	356,0	62,05
Tl-208	510,8	22,6
Tl-208	583,2	85,0
Bi-214	609,3	45,49
Bi-214	768,4	4,89
Ac-228	911,2	25,84
Bi-214	1120,3	14,92
Bi-214	1238,1	5,83
Bi-214	1764,5	15,30

Tabla 4.6: Energías de los fotopicos presentes en el espectro de la imagen 4.9. Se muestran en rojo los núcleos de la cadena de desintegración del Th-232, en negro los de la cadena de desintegración del U-238 y en azul el del trazador.

El último descendiente de esta cadena de desintegración que aparece en el espectro es el Pb-210, con un periodo de semidesintegración de 22,3 años. El siguiente núcleo de la cadena es el Bi-210, con un periodo de semidesintegración de 5,01 días y que emite fotones de 265.6 keV con un 51 % de probabilidad por desintegración y de 304.6 keV con un 28 %. Podemos observar que no hay ningún fotopico a esas energías, lo que indica que la actividad del Bi-210 todavía no es apreciable.

El fotopico del Ac-228 a partir del cual se calcula la actividad de Ra-228 es pequeño debido a que hay mucha menos cantidad de Ra-228 que de Ra-226. Por ello, solo aparecen en el espectro los fotopicos correspondientes a los fotones de mayor probabilidad por desintegración de la cadena del Th-232.

Los resultados de los cálculos de las concentraciones de actividad se presentan en la tabla 4.7.

	Medida 1 $t_g = 419690,1 \text{ s}$	Medida 2 $t_g = 109129,2 \text{ s}$	Medida 3 $t_g = 346541,2 \text{ s}$	Medida 4 $t_g = 344541,2 \text{ s}$
Ba-133	168,792 mBq/kg	167,910 mBq/kg	175,096 mBq/kg	169,709 mBq/kg
Ac-228	490,911 mBq/kg	511,001 mBq/kg	568,888 mBq/kg	568,607 mBq/kg
R	0,763	0,759	0,791	0,767

Tabla 4.7: Concentración de actividad medida en la muestra de la IAEA a fecha de 22/03/18 9:58.

Las concentraciones de actividad tanto del Ba-133 como del Ac-228 se han calculado a partir del número de cuentas mediante (3.7), para lo que previamente se ha calculado la eficiencia a 356,01 keV y 911,20 keV mediante la curva de eficiencia para la placa petri (4.2). La actividad de Ra-228 es la misma que la de Ac-228, debido a que están en equilibrio secular.

Los rendimientos obtenidos están entre el 75 % y el 80 %, lo que indica que parte de la muestra ha podido perderse durante la preparación, ya que la actividad de Ba-133 medida es menor que la real. Dividiendo la actividad obtenida para el Ac-228 entre este coeficiente R para cada una de las medidas se puede estimar la actividad real de la muestra teniendo en cuenta esta pérdida. El resultado de esta operación se muestra en la tabla 4.8.

	Ac-228	Promedio
Medida 1	643,701 mBq/kg	694,477 mBq/kg
Medida 2	673,563 mBq/kg	
Medida 3	719,093 mBq/kg	
Medida 4	741,551 mBq/kg	

Tabla 4.8: Concentración de actividad medida en la muestra de la IAEA a fecha de 22/03/18 corregida por el coeficiente de rendimiento.

Esta muestra proveniente de una intercomparación de la IAEA dispone de un certificado en el que se indica su actividad. Podemos comparar el promedio de las actividades medidas con la actividad señalada en este certificado, que es de 544,832 mBq/kg a fecha de 22/03/18.

c_A sin corregir	c_A corregida	Certificado
534,988 mBq/kg	694,477 mBq/kg	544,832 mBq/kg

Tabla 4.9: Concentración de actividad de la muestra de la IAEA

En la tabla 4.9 se muestra, en primer lugar, el promedio de las cuatro medidas realizadas sin aplicar la corrección del coeficiente de rendimiento, en segundo lugar, el promedio de las cuatro medidas habiendo dividido la concentración de actividad de cada una por el coeficiente de rendimiento R , y por último, la actividad indicada en el certificado de la intercomparación de la IAEA.

Vemos que la actividad calculada sin aplicar el coeficiente de rendimiento es menor que la actividad dada por el certificado, y aplicando el coeficiente se obtiene una actividad mucho mayor que la del certificado. Si consideramos que la actividad real de la muestra es la que indica el certificado, las medidas realizadas son más correctas cuando no se tiene en cuenta el rendimiento. Una posible explicación de esto es que, a pesar de haber hecho la recalibración del Ba-133, su actividad real es menor que la que estamos considerando. Si esto fuera así, los coeficientes del rendimiento aumentarían, y por lo tanto la concentración de actividad corregida disminuiría, aproximándose más a la actividad indicada en el certificado. Esto también explicaría por qué en la gráfica de la curva de eficiencia tras la recalibración del Ba-133 (figura 4.7) los puntos correspondientes al bario están por debajo de la curva de eficiencia dada por el cóctel. Si se sobrestima la actividad del bario, la eficiencia de sus fotopicos

calculada mediante (3.3) es menor que la eficiencia que se obtendría considerando la actividad real, ya que el número de cuentas obtenido en el espectro se le atribuye a una actividad mayor que la que realmente las produce.

La principal fuente de error es que tan solo se ha utilizado una medida para definir la curva de eficiencia (4.2). Es necesario realizar más medidas de muestras de patrón para obtener una curva de eficiencia más representativa que permita determinar de forma más precisa la actividad de las muestras que se miden.

Haciendo un análisis exclusivamente de la actividad de radio medida, ignorando los resultados obtenidos para el trazador, podemos ver que es razonable que la actividad medida sea menor que la real, ya que es fácil que se pierda parte de la muestra en la preparación de ésta. A pesar de ello, el resultado obtenido para la concentración de actividad de Ra-228 es muy cercano al especificado en el certificado.

Muestra del patrón de torio

Para preparar esta muestra se añadieron 5,4943 mL del patrón de Th-232 disponible en el laboratorio a 1 L de agua hiperpura y se evaporaron siguiendo el procedimiento descrito en el apartado 3.1. En este caso no se utilizó trazador (Ba-113). Se hizo una medida con un tiempo de conteo de $t_g = 78579,69$ s y se obtuvo el espectro de la imagen 4.10.

Como cabe esperar, en el espectro pueden verse los picos de todos los emisores gamma de la serie del Th-232 (figura 1.1). Al haber un alto contenido de Ra-228, no solo se aprecian los picos del actinio de las energías señaladas en la tabla 1.1, que son las de mayor probabilidad, sino que se observan picos correspondientes a rayos gamma de mucha menor probabilidad. Los principales fotopicos presentes en el espectro de la figura 4.10 se adjuntan en la tabla 4.10 (algunos de ellos no pueden apreciarse en la imagen debido a que la escala es demasiado grande). El fotopico observado a 74,7 keV es provocado tanto por el Tl-208 como por el Pb-212, ya que ambos núcleos tienen emisiones gamma de esa energía.

Utilizando las mismas expresiones y consideraciones que para la muestra de la IAEA se obtuvo una concentración de actividad de 11493,7 mBq/kg a fecha de 07/02/2018 14:02. En este caso, también se conocía la actividad real del patrón de torio, ya que se había medido previamente en el LTI con un recipiente marinelli. A partir de la actividad conocida del patrón de torio, se calcula la actividad real de la muestra mediante (4.4), obteniendo un valor de 11902,4 mBq/kg a la misma fecha de referencia. Vemos que la actividad real es algo mayor que la medida en espectro-

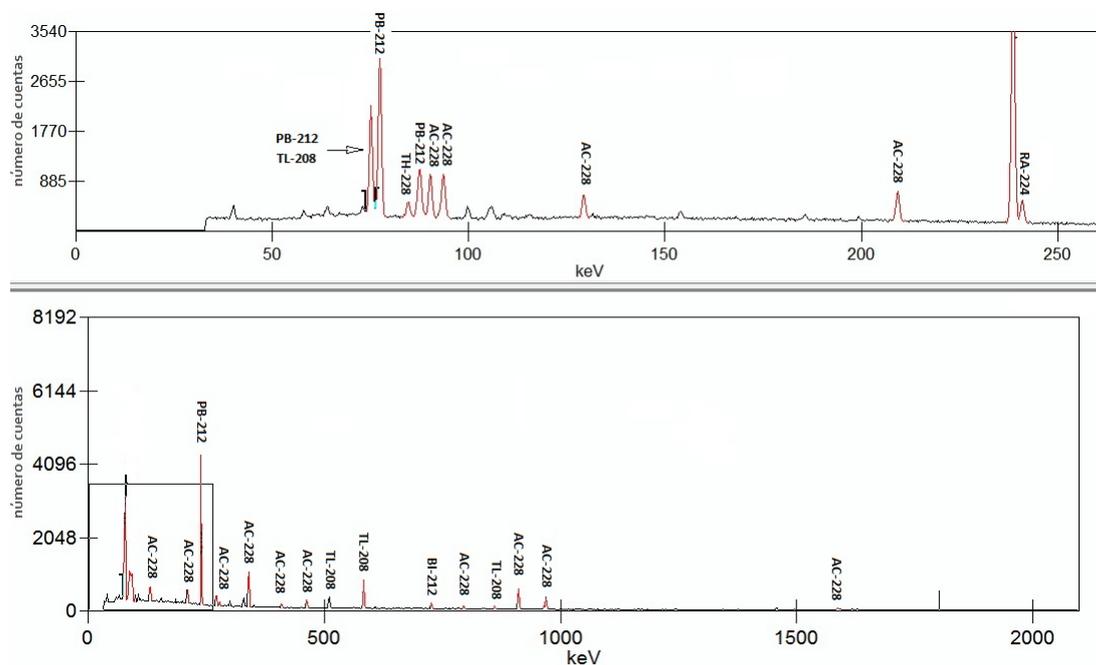


Figura 4.10: Espectro de la muestra del patrón de torio para un tiempo de conteo de 78579,69 s. En la parte inferior se muestra el espectro completo y en la parte superior se muestra ampliada la parte recuadrada.

metría gamma, lo cual es coherente con los resultados obtenidos para la muestra de la IAEA, en la que también se obtenía una actividad medida menor que la indicada por el certificado cuando no se consideraba la corrección por el rendimiento dado por el Ba-133.

Radionucleido	E / keV	P / %
Tl-208	74,7	3,35
Pb-212		17,10
Pb-212	77,0	1,19
Th-228	84,2	3,97
Pb-212	87,3	3,97
Ac-228	89,8	1,90
Ac-228	93,2	3,10
Ac-228	129,0	2,42
Ac-228	209,3	3,89
Pb-212	238,5	43,60
Ra-224	241,1	4,10
Ac-228	270,3	3,46
Tl-208	277,4	6,60
Pb-212	300,0	3,30
Ac-228	338,4	11,27
Ac-228	409,4	1,92
Ac-228	463,0	4,40
Tl-208	510,8	22,60
Tl-208	583,0	85,00
Bi-212	727,1	6,67
Ac-228	794,8	4,25
Tl-208	860,3	12,50
Ac-228	911,0	25,80
Ac-228	964,4	5,00
Ac-228	969,7	15,80
Ac-228	1587,7	3,22

Tabla 4.10: Energías de los fotopicos presentes en el espectro de la imagen [4.10](#)

Capítulo 5

Conclusiones

Este trabajo se presenta como la base a partir de la cual poder desarrollar y optimizar un método novedoso para la determinación del Ra-228 en agua. La naturaleza de este radionucleido dificulta la medida de su concentración de actividad por ser ésta usualmente baja (debido a la escasa solubilidad de su progenitor, el Th-232). Por otra parte, las circunstancias de una medida de radiactividad en agua dificultan la reproducibilidad de las muestras necesaria para una calibración adecuada del equipo, debido a las múltiples inhomogeneidades que pueden estar presentes.

El método desarrollado en este trabajo trata de subsanar la primera de estas dificultades mediante la evaporación de un gran volumen de muestra para concentrar la actividad de la misma, y la segunda, mediante la adición de un agente gelificante que proporciona la homogeneidad necesaria a la muestra para que los patrones reproduzcan fielmente las características de ésta.

Como parte de este trabajo, se ha obtenido la curva de eficiencia para la geometría de la placa petri, lo que constituye el primer paso para poder realizar medidas de muestras preparadas mediante este método. Esto ha podido realizarse gracias a la recalibración del cóctel gamma. Al haber añadido cierta cantidad del patrón de Ba-133, que iba a utilizarse como trazador, a la muestra utilizada para obtener la curva de eficiencia, se detectó que también era necesario recalibrarlo. Ambas recalibraciones permiten utilizar el cóctel gamma y el compuesto de bario como patrones, no solo para este trabajo, sino también para futuros proyectos del LTI, al igual que la curva de eficiencia obtenida. Cabe indicar que este trabajo está dedicado a la determinación del Ra-228, pero la metodología llevada a cabo puede utilizarse para determinar otros radionucleidos emisores gamma.

Se ha comprobado que la presencia y cantidad de sólidos no disueltos no influye en la medida de las muestras. Esto se ha realizado mediante la comparación de varias curvas de eficiencia obtenidas a partir de muestras de Ba-133 a las que se habían añadido distintas cantidades de sólidos. Este hecho constituye una ventaja de este método, ya que no es necesario simular sólidos en patrones y blancos para caracterizar una muestra de agua que los contenga.

Para comprobar la validez del método se han medido dos muestras con Ra-228 de actividad conocida. En ambas se ha obtenido una concentración de actividad medida menor pero cercana a la real. Además, a la primera de ellas se le añadió cierta cantidad de Ba-133 como trazador, obteniéndose rendimientos de entre el 75 y el 80 %. Al corregir la concentración de actividad medida con estos coeficientes de rendimiento, se obtenía un valor más alejado y mayor que la actividad real. Las discrepancias entre los valores medidos y los reales no son solo consecuencia de que parte de la muestra pueda perderse en el proceso de preparación, sino que son fruto del error experimental acumulado al recalibrar el patrón, calcular la curva de eficiencia, recalibrar el trazador y finalmente medir la muestra con Ra-228. Por lo tanto, estas discrepancias son fácilmente subsanables mediante la repetición de todos estos procesos varias veces para obtener valores más precisos y reducir el error experimental. Ésto ya se está llevando a cabo en el LTI. Posteriormente a la realización de este trabajo, se han realizado más medidas de muestras de patrón para mejorar la curva de eficiencia. Con esta curva mejorada, se obtienen para las medidas de la muestra de la IAEA presentadas en este trabajo, rendimientos de en torno al 90 %.

Este método de preparación de muestras todavía debe optimizarse. Debe llevarse a cabo un diseño de experimentos para determinar qué indicador de pH es el más adecuado, con qué reactivo es más conveniente neutralizar la muestra (aquí se ha utilizado hidróxido de sodio, pero podrían utilizarse otros como el amoníaco) y optimizar la cantidad de muestra gelificada, entre otros parámetros. A pesar de esto, el estudio realizado en este trabajo muestra este procedimiento como un método muy prometedor para la determinación de radionucleidos emisores gamma en el agua, con vistas a estudios de su potabilidad y otras posibles aplicaciones, como la utilización del Ra-228 como trazador. Las ventajas de este procedimiento que se han observado a lo largo del desarrollo del trabajo, como su rapidez, comodidad, y en especial, la no influencia de los sólidos presentes en la muestra, hacen de éste un método competitivo en relación a otros que se utilizan actualmente.

Apéndice A

Conceptos básicos de radiactividad

A.1. Ley de la desintegración radiactiva

El decaimiento radiactivo es un fenómeno aleatorio, es decir, no se puede predecir cuándo va a desintegrarse un átomo dado. Esta naturaleza estadística de la radiactividad conduce directamente a la ley exponencial de la desintegración.

Consideremos una muestra con N núcleos radiactivos en el instante t y en la que no se introducen nuevos núcleos. La tasa de desintegración dN/dt es proporcional al número de núcleos radiactivos N presentes en la muestra^[4, 8]

$$\frac{dN}{dt} = -\lambda N \quad (\text{A.1})$$

donde el signo - indica que hay una disminución de N , y la constante de proporcionalidad λ es la *constante de desintegración radiactiva*, que se corresponde con la probabilidad por unidad de tiempo de que el núcleo se desintegre:

$$\lambda = -\frac{(dN/dt)}{N} \quad (\text{A.2})$$

El hecho de que esta probabilidad sea constante e independiente de toda influencia externa es la idea básica en la que se fundamenta la teoría estadística de la desintegración radiactiva. La probabilidad de desintegración de los núcleos no depende de su edad, y se han realizado numerosas experiencias para comprobar la independencia de λ con las condiciones físicas a las que está sometida la sustancia (temperatura, presión, etc); en general, esta influencia es despreciable e inferior a los errores experimentales. La constante de desintegración es característica de cada radionucleido y del modo de desintegración, y tiene unidades de $[T^{-1}]$.

Integrando la ecuación diferencial (A.1) con la condición inicial $N(t = 0) = N_0$ se llega a la *Ley exponencial de la desintegración radiactiva*

$$N(t) = N_0 e^{-\lambda t} \quad (\text{A.3})$$

A partir de aquí pueden definirse una serie de constantes relacionadas con λ , características de cada radionucleido y que son útiles a la hora de trabajar con medidas de radiactividad. El *periodo de semidesintegración* $T_{1/2}$ se define como el tiempo que ha de transcurrir para que el número de núcleos se reduzca a la mitad. Estableciendo $N = N_0/2$ en la ecuación (A.3) se obtiene

$$T_{1/2} = \frac{\ln(2)}{\lambda} = \frac{0,693}{\lambda} \quad (\text{A.4})$$

También se puede caracterizar la evolución temporal de una sustancia radiactiva mediante la *vida media* τ , que se define como el tiempo medio que un núcleo sobrevive antes de desintegrarse. Si el número de núcleos que no se han desintegrado en un tiempo t es $N(t)$ y el número de núcleos que se desintegran entre t y $t + dt$ es $|dN/dt|dt$, la vida media se define como

$$\tau = \frac{\int_0^\infty t |dN/dt| dt}{\int_0^\infty |dN/dt| dt} \quad (\text{A.5})$$

donde el denominador no es más que el número total de desintegraciones. Evaluando las integrales se obtiene

$$\tau = \frac{1}{\lambda} \quad (\text{A.6})$$

A partir de la ecuación (A.3) puede comprobarse que la vida media τ es el tiempo que ha de transcurrir para que el número inicial de átomos se reduzca en un factor e : $N(t = \tau) = \frac{N_0}{e}$. Es fácil ver que el periodo de semidesintegración y la vida media se relacionan mediante

$$T_{1/2} = \ln(2) \tau \quad (\text{A.7})$$

La ley de la desintegración radiactiva tal y como está escrita en (A.3) es de limitada utilidad, ya que la cantidad N es muy difícil de determinar. Por ello, en lugar de trabajar con el número de núcleos sin desintegrar en una muestra, es preferible trabajar con el número de desintegraciones que se producen en un intervalo de tiempo (que se puede determinar observando la radiación emitida). Así pues, se define la *actividad* A de una muestra como la tasa a la que ocurren las desintegraciones en dicha muestra:

$$A(t) \equiv \left| \frac{dN(t)}{dt} \right| = \lambda N(t) = A_0 e^{-\lambda t} \quad (\text{A.8})$$

Un análisis más exhaustivo de la obtención de esta magnitud puede consultarse en [8]. La unidad de actividad en el Sistema Internacional (SI) es el *becquerel* (1 Bq = 1 desintegración/s). Ésta es también la unidad más conveniente debido a que la actividad de una muestra radiactiva es exactamente el número de desintegraciones por unidad de tiempo, sin embargo, cuando se trabaja con actividades de órdenes mayores, es más habitual utilizar el *curie* (1 Ci = $3,7 \cdot 10^{10}$ Bq).

Para considerar la relación entre la actividad de una muestra y la masa o el volumen del material radiactivo en el que se producen las desintegraciones se introduce una nueva magnitud: la *concentración de actividad* c_A , que es la actividad por unidad de masa de la muestra, expresada en unidades del SI en Bq/g^[4].

Ramificación

A menudo sucede que un núcleo inicial dado no se desintegra por un único proceso, sino que dos o más modos diferentes de desintegración que acaban en diferentes núcleos finales se producen en competencia. Dado un núcleo A que puede desintegrarse mediante n modos diferentes de desintegración, la probabilidad por unidad de tiempo de que el núcleo se desintegre será la suma de las probabilidades de que lo haga por cada uno de los n diferentes procesos de desintegración, pues estos procesos para un mismo núcleo no se pueden producir simultáneamente. Así, la *constante de desintegración total* será

$$\lambda_t = \sum_i^n \lambda_i \quad (\text{A.9})$$

donde λ_i es la *constante de desintegración parcial*, que determina la tasa de desintegración del modo i :

$$\lambda_i = \frac{-(dN/dt)_i}{N} \quad (\text{A.10})$$

La tasa de desintegración total es

$$-\left(\frac{dN}{dt}\right)_t = -\sum_i^n \left(\frac{dN}{dt}\right)_i = N \left(\sum_i^n \lambda_i\right) = N\lambda_t \quad (\text{A.11})$$

Por lo tanto, los núcleos se desintegran de acuerdo con $N = N_0 e^{-\lambda_t t}$ y la actividad $|dN/dt|$ decae con la constante de desintegración λ_t . Aunque se detecta la radiación que lleva a cada uno de los estados finales i , sólo se observa la constante de desintegración total λ_t , no se observa un decaimiento de la actividad con ninguna de las constantes λ_i ^[8, 4].

Se define la *probabilidad por desintegración* o *fracción de ramificación* de cada uno de los posibles procesos de desintegración del núcleo como

$$P_i = \frac{\lambda_i}{\lambda_t} \quad (\text{A.12})$$

A.2. Cadenas de desintegración radiactiva y equilibrio secular

Considérese un núcleo radiactivo padre A con constante de desintegración λ_A que se desintegra en un núcleo hijo B a su vez radiactivo con constante de desintegración λ_B . La sucesión de desintegraciones da lugar a una *cadena de desintegración radiactiva*. El caso más simple es aquél en el que el descendiente del núcleo B es estable, y será el que consideremos en este apartado.

Supongamos que en el instante inicial hay $N_A(0) = N_0$ núcleos del tipo A y $N_B(0) = 0$ núcleos del tipo B . Los núcleos padre se desintegrarán de acuerdo con (A.3), mientras que la variación neta de N_B está determinada por la formación de núcleos debido a la desintegración del padre y por la propia desintegración de los núcleos de tipo B :

$$dN_B = \lambda_A N_A dt - \lambda_B N_B dt \quad (\text{A.13})$$

La solución de esta ecuación diferencial es $N_B(t) = c_1 e^{-\lambda_A t} + c_2 e^{-\lambda_B t}$. Utilizando la condición inicial $N_B(0) = 0$, obtenemos

$$N_B(t) = N_0 \frac{\lambda_A}{\lambda_B - \lambda_A} (e^{-\lambda_A t} - e^{-\lambda_B t}) \quad (\text{A.14})$$

$$A_B(t) \equiv \lambda_B N_B(t) = N_0 \frac{\lambda_B \lambda_A}{\lambda_B - \lambda_A} (e^{-\lambda_A t} - e^{-\lambda_B t}) \quad (\text{A.15})$$

Diferenciando $N_B(t)$ respecto del tiempo e igualando a cero se obtiene fácilmente el instante en el cuál N_B , y por lo tanto A_B , alcanzan un máximo:

$$t_m = \frac{\ln(\lambda_B/\lambda_A)}{\lambda_B - \lambda_A} \quad (\text{A.16})$$

El caso particular de gran interés para este trabajo es aquél en el que la constante de desintegración del núcleo padre es mucho menor que la del núcleo hijo ($\lambda_B \ll \lambda_A$), o lo que es lo mismo, que la vida del padre sea mucho más larga que la del hijo.

A.2. CADENAS DE DESINTEGRACIÓN RADIATIVA Y EQUILIBRIO SECULAR 63

En este caso, transcurrido un tiempo lo suficientemente largo, se puede despreciar $e^{-\lambda_B t}$ frente a $e^{-\lambda_A t}$, y entonces obtenemos

$$N_B \simeq N_0 e^{-\lambda_A t} \frac{\lambda_A}{\lambda_B} \quad (\text{A.17})$$

Si, además, el periodo de semidesintegración de A es grande comparado con el tiempo característico durante el cual realizamos nuestras observaciones, la exponencial en (A.17) apenas cambiará durante el experimento y puede aproximarse a $e^{-\lambda_A t} \approx 1$. Entonces, N_B tenderá a un *equilibrio secular* dado por

$$N_{B\infty} = N_0 \frac{\lambda_A}{\lambda_B} \quad (\text{A.18})$$

Este valor es independiente del valor inicial que tome N_B .

La ecuación (A.18) implica que, cuando transcurre un tiempo de unas pocas vidas medias del núcleo B , N_B alcanza su valor de equilibrio, en el que su actividad se iguala con su tasa de producción, es decir, con la actividad del núcleo padre:

$$N_{B\infty} \lambda_B = N_A \lambda_A \quad (\text{A.19})$$

Por lo tanto, en el equilibrio secular, el núcleo hijo aparenta desintegrarse con la vida media característica del padre.

Índice de figuras

1.1. Cadenas de desintegración del Th-232 y del U-238.	8
1.2. Evolución temporal en escala logarítmica de las actividades de los descendientes del Ra-228 a partir de una actividad inicial de Ra-228 de 1 Bq.	11
1.3. Esquema de los mecanismos que producen el aumento del radio liberado por la placa continental.	13
2.1. Diagrama esquemático de la electrónica del dispositivo experimental.	16
2.2. Posibles procesos que ocurren en la detección de un fotón.	17
2.3. Espectro de energías típico obtenido mediante espectrometría gamma.	18
2.4. (a) Configuración de un detector de Ge coaxial. (b) Configuración del detector incluyendo el criostato y el recipiente Dewar.	20
2.5. Detector de HPGe del LTI.	21
2.6. (a) Anchura a media altura de un fotopico. (b) Comparación de las resoluciones energéticas para un detector de Ge(Li) y un detector de centelleo de NaI(Tl).	22
3.1. Diferentes imágenes de muestras con agar-agar en placas petri de 90 mm de diámetro.	29
4.1. Recipiente marinelli utilizado en la recalibración del cóctel.	36

- 4.2. Curva de eficiencia para el marinelli de 0.5 L dada por el ajuste polinómico $y = 0,0399x^4 - 0,7093x^3 + 3,8191x^2 - 4,8071x - 10,716$. . . 38
- 4.3. Espectro obtenido en la primera medida de la recalibración del cóctel. En la parte inferior se muestra el espectro completo, y en la parte superior, la ampliación del recuadro de la parte inferior izquierda. . . . 38
- 4.4. Espectro de la muestra con cóctel y Ba-133 para un tiempo de conteo de $t_g = 89634,77$ s. 41
- 4.5. Curva de eficiencia para la placa petri de 90 mm de diámetro. El ajuste polinómico se ha realizado para los puntos correspondientes al cóctel y viene dado por $y = 0,0415x^4 - 0,8535x^3 + 6,159x^2 - 18,729x + 18,193$. 42
- 4.6. Espectro de la muestra 2 en la recalibración del patrón de Ba-133. En la parte inferior se muestra el espectro completo. En la parte superior se muestra ampliada la parte recuadrada. 44
- 4.7. Curva de eficiencia para la placa petri de 90 mm de diámetro. Los cuadrados corresponden al Ba-133 tras la recalibración. 45
- 4.8. Curvas de eficiencia obtenidas a partir de las tres muestras de Ba-133 con distintas cantidades de sólidos. 47
- 4.9. Espectro de la muestra de la IAEA para un tiempo de conteo $t_g = 419690,1$ s 49
- 4.10. Espectro de la muestra del patrón de torio para un tiempo de conteo de 78579,69 s. En la parte inferior se muestra el espectro completo y en la parte superior se muestra ampliada la parte recuadrada. 54

Índice de tablas

1.1. Energías y probabilidades por desintegración de los fotones emitidos por el Ac-228.	10
4.1. Radionucleidos presentes en el cóctel de calibración gamma	37
4.2. Concentración de actividad en Bq/kg del cóctel de calibración a fecha de 29/01/2018 9:34:00	39
4.3. Energías de los fotones emitidos por el Ba-133 con sus correspondientes probabilidades de emisión por desintegración	40
4.4. Eficiencia a cada uno de los fotopicos presentes en la muestra patrón.	42
4.5. Resultados de la recalibración del patrón de Ba-133. La actividad mostrada es a la fecha 05/02/18 11:30.	44
4.6. Energías de los fotopicos presentes en el espectro de la imagen 4.9. Se muestran en rojo los núcleos de la cadena de desintegración del Th-232, en negro los de la cadena de desintegración del U-238 y en azul el del trazador.	50
4.7. Concentración de actividad medida en la muestra de la IAEA a fecha de 22/03/18 9:58.	51
4.8. Concentración de actividad medida en la muestra de la IAEA a fecha de 22/03/18 corregida por el coeficiente de rendimiento.	52
4.9. Concentración de actividad de la muestra de la IAEA	52

4.10. Energías de los fotopicos presentes en el espectro de la imagen 4.10	. 55
--	------

Bibliografía

- [1] C. Nuccetelli, R. Rusconi y M. Forte. *Radiactivity in drinking water: regulations, monitoring results and radiation protection issues*. Ann. Ist. Super. Sanita. **48**, 362 (2012).
- [2] Andrew W. Nelson et al. 2015. *Understanding the radioactive ingrowth and decay of naturally occurring radioactive materials in the environment: an analysis of produced fluids from the Marcellus Shale*. Environ. Health. Perspect. **123**, 689-696 (2015).
- [3] International Atomic Energy Agency IAEA. *Analytical methodology for the determination of radium isotopes in environmental samples*. IAEA Analytical Quality in Nuclear Applications No. IAEA/AQ/19 (2010).
- [4] X. Ortega Aramburu. *Radiaciones ionizantes. Utilización y riesgos I*, 2ª edición. Edicions UPC (1996).
- [5] J. L. Gutiérrez-Villanueva et al. *Radiactividad en aguas de consumo*. Rev. salud ambient. **11**, 32 (2011).
- [6] Boletín Oficial del Estado. *Real Decreto 314/2016, de 29 de julio, por el que se modifica el Real Decreto 140/2003 por el que se establecen los criterios sanitarios de calidad del agua de consumo humano*.
- [7] L. E. Kipp, M. A. Charette, W. S. Moore, P. B. Henderson y I. G. Rigor. *Increased fluxes of shelf-derived materials to the central Arctic Ocean*. Sci. Adv. **4(1)**, eaao1302 (2018).
- [8] Kenneth S. Krane. *Introductory nuclear physics*. John Wiley & Sons, Inc. (1988).
- [9] M. P. Íñiguez, A. Martín-Martín y S. Dueñas. *Semiconductor nuclear radiation detectors and applications*. New processes and materials for the next microelectronics generations, S. Dueñas y E. Castán eds., Transworld Research Network, Kerala, India p. 135-162 (2007).

- [10] ISO 10703:2007, *Calidad del agua. Determinación de la concentración de actividad de radionúclidos por espectrometría de rayos gamma de alta resolución.*
- [11] UNE 73350-1, *Procedimiento para la determinación de la radiactividad ambiental. Equipos de medida. Parte 1: Espectrometría gamma con detectores semi-conductores.*
- [12] Consejo de Seguridad Nuclear CSN. *Selección, preparación y uso de patrones para espectrometría gamma.* Colección de informes técnicos 11.2004.
- [13] A. Zawadzki et al. *Comparison of radium-228 determination in water among Australian laboratories.* J. Environ. Radioact. **178-179**, 411 (2017).
- [14] Marie-Christine Lépy. *Detection efficiency.* Laboratoire National Henri Becquerel (2010).
- [15] D. Halliday. *Introductory Nuclear physics*, 2^a edición. John Wiley & Sons, Inc. (1955).
- [16] International Atomic Energy Agency IAEA. *The Environmental Behaviour of Radium: Revised Edition.* Technical reports series n° 476 (2014).

Imágenes

- [17] Geotraces.
<http://www.geotraces.org/science/science-highlight/1474-climate-change-induced-spectacular>
- [18] Canberra Nuclear Products.
<http://www.canberra.com/products/detectors/germanium-detectors.asp>

Softwares y bases de datos

- [19] Genie 2000, Gamma Acquisition & Analysis. Canberra Industries.
- [20] Universal Decay Calculator.
<http://www.wise-uranium.org/rcc.html>
- [21] Chart of Nuclides.
<https://www.nndc.bnl.gov/chart/reCenter.jsp?z=61&n=81>