

GRADO EN FÍSICA

TRABAJO DE FIN DE GRADO:

**DETERMINACIÓN DE ACTIVIDAD ALFA
Y BETA TOTAL EN AGUAS MEDIANTE
ESPECTROMETRÍA DE CENTELLEO
LÍQUIDO**



Universidad de Valladolid

FACULTAD DE CIENCIAS

FECHA:

23 DE SEPTIEMBRE DE 2019

AUTOR:

GREGORIO MATEOS REY

TUTORAS:

PILAR IÑIGUEZ DE LA TORRE
MARTA HERNÁNDEZ REVILLA

A la prima Raquel

Índice general

RESUMEN	6
ABSTRACT	6
1. INTRODUCCIÓN	11
1.1. ELEMENTOS RADIATIVOS EN EL AGUA	11
1.2. MOTIVACIÓN: POTABILIDAD DEL AGUA	12
2. ESPECTROMETRÍA POR CENTELLEO LÍQUIDO	13
2.1. PRINCIPIOS BÁSICOS DE LA DETECCIÓN POR CENTELLEO LÍQUIDO .	13
2.1.1. Cóctel de centelleo	14
2.1.2. Mecanismo de centelleo en orgánicos	18
2.2. TUBOS FOTOMULTIPLICADORES	19
2.2.1. Principio de funcionamiento	19
2.2.2. Fotocátodo y fotoemisión	21
2.2.3. Multiplicación electrónica	21
2.2.4. Respuesta temporal	22
2.3. FENÓMENOS QUE INTERFIEREN EN EL RECUESTO	22
2.3.1. Extinción de la señal luminosa: “Quenching”	22
2.3.2. Incremento del nivel de fondo: “Radiación de fondo”	24
2.3.3. Reducción del nivel de fondo: “Blindaje de detectores”	26
3. QUANTULUS 1220: ESPECTRÓMETRO LSC DE NIVEL ULTRA BAJO	31
3.1. ANÁLISIS DE FORMA DE PULSO	31
3.1.1. Discriminación alfa-beta: principio físico	31
3.1.2. PSA en “Wallac 1220” Quantulus TM	31
3.2. COMPARACIÓN DE AMPLITUD DE PULSO	33
3.2.1. Principio físico	33
3.2.2. PAC en “Wallac 1220” Quantulus TM	33
3.3. BLINDAJE DEL DETECTOR	34
3.3.1. Blindaje pasivo en “Wallac 1220” Quantulus TM	34
3.3.2. Blindaje activo en “Wallac 1220” Quantulus TM	35
3.4. SUPRESIÓN DEL RUIDO ELECTRÓNICO	36
3.5. DETERMINACIÓN DEL PARÁMETRO SQP(E)	37
4. METODOLOGÍA	39
4.1. MATERIAL	39
4.1.1. Instrumental	39
4.1.2. Reactivos	40
4.2. PROCEDIMIENTO	40
4.2.1. Estimación de las eficiencias de detección	40

4.2.2.	Estimación del spillover	43
4.2.3.	Corrección por extinción	44
4.2.4.	Preparación de la muestra	44
4.2.5.	Medición de la muestra	46
4.3.	EXPRESIÓN DE RESULTADOS	47
4.3.1.	Cálculo de la concentración de actividad	47
4.3.2.	Cálculo de incertidumbres	47
5.	RESULTADOS OBTENIDOS	49
5.1.	RESULTADOS PREVIOS	49
5.1.1.	Optimización del nivel PSA	49
5.1.2.	Optimización de la proporción muestra-cóctel	50
5.1.3.	Optimización del tiempo de medida	51
5.2.	ESTIMACIÓN DE EFICIENCIAS Y SPILLOVER	52
5.3.	CORRECCIÓN POR EXTINCIÓN	55
5.4.	CONC. DE ACTIVIDAD ALFA Y BETA TOTAL	56
5.5.	CÁLCULO DE INCERTIDUMBRES	57
5.6.	COMPROBACIÓN DE LA VERACIDAD	58
5.7.	COMPROBACIÓN DE LA PRECISIÓN	58
6.	CONCLUSIONES	61
	Índice de tablas	62
	Índice de figuras	63
	Bibliografía	65

RESUMEN

En este trabajo se ha desarrollado y analizado un método para determinar la concentración de actividad alfa y beta total mediante espectrometría por centelleo líquido en muestras acuosas. Una vez optimizados los parámetros experimentales del método, se ha procedido a estimar la eficiencia de detección que presenta el espectrómetro para ambos tipos de radiación. Para ello, se ha preparado una serie de fuentes de calibración alfa y beta de distinta actividad empleando patrones de ^{241}Am y $^{90}\text{Sr}/^{89}\text{Y}$ respectivamente. Con el objetivo de aumentar la sensibilidad del método, se ha reducido a sequedad diferentes cantidades de agua muestra y se ha diluido el residuo resultante con HNO_3 0.05M hasta un peso de 8 g para posteriormente añadir 12 g de cóctel orgánico de centelleo hasta alcanzar un peso total cercano a 20 g. Una vez se ha conseguido una mezcla homogénea entre muestra y cóctel y tras esperar cierto tiempo para evitar varios fenómenos que interfieren en el recuento, se procede con la medida de cada vial. Para realizar las mediciones se ha empleado el espectrómetro de ultra bajo fondo “Wallac 1220” QuantulusTM. Complementariamente se ha realizado un estudio de la influencia que ejerce el apantallamiento sobre la eficiencia de detección añadiendo ácido nítrico concentrado en cantidades crecientes a dos fuentes de calibración y analizando cómo varía el parámetro SQP(E).

El grueso experimental de 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 total alpha and beta activity by liquid scintillation spectrometry in aqueous samples has been developed and analyzed in this work. Once the experimental parameters of the method have been optimized, the detection efficiency of the spectrometer for both types of radiation has been estimated. For this, a serie of alpha and beta calibration sources of different activity have been prepared using patterns of ^{241}Am and $^{90}\text{Sr}/^{89}\text{Y}$ respectively. In order to increase the sensitivity of the method, different amounts of sample water have been reduced to dryness and the resulting residue has been diluted with 0.05M HNO_3 to a weight of 8 g to subsequently add 12 g of organic scintillation cocktail until reaching a total weight close to 20 g. Once a homogeneous mixture between sample and cocktail has been achieved and after waiting a certain time to avoid several phenomena that interfere in the counting, the vial is introduced into the spectrometer for measurement. The ultra low-level spectrometer “Wallac 1220” QuantulusTM has been used to perform the measurements. In addition, a study of the influence of quenching on detection efficiency has been carried out by adding concentrated nitric acid in increasing amounts to two calibration sources and analyzing how the SQP(E) parameter varies.

The experimental bulk of this work has been carried out int the Laboratory of Instrumental techniques (LTI) of the University of Valladolid.

Capítulo 1

INTRODUCCIÓN

El agua es, sin lugar a dudas, la sustancia más importante de la naturaleza. El hecho de que, tanto el planeta Tierra como el propio cuerpo humano estén compuestos en volumen por cerca de tres cuartas partes de agua, es una evidencia de ello. Como no podría ser de otra forma, el agua es la sustancia básica en la que se fundamenta cualquier actividad desarrollada por el ser humano siendo imprescindible para la propia existencia, no sólo del ser humano, sino de toda la diversidad de especies que habitan el planeta. Puesto que la relevancia del agua en el mundo que nos rodea no admite discusión, es evidente la necesidad que supone el estudio de la misma, en el enorme abanico de análisis que en torno a ella se han ido desarrollando en el ámbito científico a lo largo de la historia. Entre todos los posibles estudios, surge uno en torno a la radiactividad que puede presentar cualquier cantidad de agua, sea cual sea su procedencia. Se desarrolla a lo largo de este *Trabajo de Fin de Grado* un método concreto para analizar la radiactividad presente en el agua. De los numerosos métodos que existen para analizar la radiactividad propia del agua, en este trabajo se estudia uno que permite determinar las actividades totales asociadas a las radiaciones alfa y beta.

1.1. ELEMENTOS RADIATIVOS EN EL AGUA

El agua se encuentra en contacto continuo con la práctica totalidad de los diferentes elementos que componen tabla periódica, sean estos generados de forma natural o por la actividad del ser humano. Como se conoce desde hace más de un siglo gracias a científicos como Becquerel, Marie Curie, etc., hay un cierto número de elementos de la tabla periódica que presentan radiactividad de forma natural, decayendo hacia núcleos más estables por medio de desintegraciones nucleares alfa y beta.

Los elementos radiactivos de origen natural se encuentran frecuentemente presentes en el agua, en cantidades muy diversas dependiendo principalmente de las rocas y minerales que componen el entorno más próximo. Es precisamente la presencia de estos radionucleidos naturales lo que ocasiona prácticamente toda la radiactividad que presenta el agua. El proceso de erosión que el propio agua ejerce sobre las rocas del entorno y la posterior disolución de las mismas constituyen los principales mecanismos que favorecen la presencia de radioisótopos en el agua. Los elementos o núcleos radiactivos que más comúnmente se encuentran en el agua son los pertenecientes a la cadena del Uranio-238, destacando por su importancia el ^{238}U , ^{234}U , ^{226}Ra y ^{222}Rn . [1]

Por otra parte, también es muy común encontrar en el agua radioisótopos naturales que no pertenecen a estas largas cadenas de desintegración. Es el caso del Potasio-40 (^{40}K) o el Tritio (^3H). El ^{40}K , debido a su enorme vida media ($T_{1/2} = 1,28 \times 10^9$ años), se encuentra presente

desde los orígenes del planeta produciendo a día de hoy cierto nivel de actividad que dependerá de la presencia del propio radionucleido. El ^3H sin embargo, presenta una vida media mucho más corta ($T_{1/2} = 12,32$ años) pero su pequeño número másico y la gran presencia de hidrógeno en el planeta hacen que su generación sea mucho más fácil. La interacción de los rayos cósmicos con las moléculas de las capas más altas de la atmósfera origina moléculas de agua tritiada ($^3\text{H}_2\text{O}$) que a través de precipitaciones alcanzan la superficie terrestre. También es muy común la producción de tritio por la acción humana ya sea como producto de instalaciones nucleares o investigación.

Sin embargo, la actividad humana no afecta únicamente a la presencia de tritio en el agua, si no que ciertos desastres antropogénicos producen contaminación por radionucleidos generados artificialmente. Es el caso de los accidentes y las bombas nucleares. En estas circunstancias, una enorme cantidad de partículas radiactivas son emitidas hacia la atmósfera, alcanzando posteriormente la superficie terrestre en forma de polvo o por medio de la lluvia. Esta deposición de partículas radiactivas se conoce como *fallout* radiactivo y afecta principalmente a las aguas continentales. Además, otras actividades humanas contribuyen significativamente al aumento de radioisótopos de origen natural. Algunos procesos industriales no relacionados con la explotación nuclear como pueden ser la minería, la combustión de carbón o la producción de fertilizantes, entre otros, producen un aumento de la concentración de estos radionucleidos.

1.2. MOTIVACIÓN: POTABILIDAD DEL AGUA

El Real Decreto 314/2016, publicado en el Boletín Oficial del Estado [2], establece actualmente los criterios sanitarios de calidad que debe cumplir el agua destinada al consumo humano. De acuerdo con este Real Decreto, se establecen cuatro parámetros para los que se fijan unos límites por encima de los cuales debe evaluarse si la presencia de sustancias radiactivas supone un riesgo para la salud que exija tomar medidas correctoras a fin de mejorar la calidad del agua. Los cuatro parámetros establecidos en el documento son: actividad alfa total (radiactividad debida a la presencia de isótopos emisores alfa, excluyendo el radón y sus productos de desintegración), actividad beta total o beta resto (radiactividad debida a la presencia de isótopos emisores beta, excluyendo ^3H y ^{40}K), actividad de tritio y dosis indicativa (DI) total. Este Real Decreto supone una ingesta anual de agua de 730 L para una persona adulta.

En el control de la DI en el agua dedicada a consumo humano la medida de los índices de concentración de actividades alfa y beta total juega un papel fundamental. De acuerdo con lo establecido en este Real Decreto, si la concentración de actividad alfa total es inferior o igual a 0.1 Bq/L y la concentración de actividad beta total o beta resto es inferior o igual a 1.0 Bq/L, se considera que la DI es inferior a 0.1 mSv/año y, si además la concentración de actividad de tritio es inferior a 100 Bq/L, no se requieren estudios radiológicos adicionales. Si las concentraciones de actividad alfa total o beta total superan los límites indicados, debe realizarse un análisis más exhaustivo acerca de los radionucleidos específicos asociados a cada tipo de radiación, según se indica en el propio documento.

La determinación de los niveles de concentración en actividades alfa y beta total supone por tanto un cribado que permite discernir entre aguas que requieren análisis específicos y aguas que de por sí son aptas para el consumo humano. El método desarrollado a lo largo de este trabajo aplica las normas UNE-EN ISO 11704:16 [3] y ASTM D7283:13 [4] respetando los límites de detección que indica el RD para la medida de la concentración de actividad alfa total (0.04 Bq/L) y beta total (0.4 Bq/L).

Capítulo 2

ESPECTROMETRÍA POR CENTELLEO LÍQUIDO

El objetivo de cualquier método experimental que se englobe bajo el término “espectrometría” es, como el propio término indica, la obtención de un espectro. A lo largo de este trabajo se analiza en concreto uno de los muy variados tipos de espectrometría que existen, la espectrometría por centelleo líquido. Haciendo uso de los distintos conceptos y de la instrumentación que se expone a lo largo de este capítulo, el método permite obtener un espectro en el que aparece reflejado el número de cuentas o impulsos que son detectados para un cierto rango de energías que normalmente se divide en canales. Los espectros permiten extraer gran cantidad de información de la muestra analizada, como puede ser el ritmo o tasa de conteo asociada a las desintegraciones alfa y beta. Las tasas de conteo representan las cuentas detectadas en cierta unidad de tiempo, por lo que guardan cierta relación con la actividad de la muestra que se analiza. Tras una serie de correcciones y ajustes que son estudiados a lo largo del trabajo, dichas tasas de conteo permiten determinar la concentración de actividad alfa y beta total de una muestra de agua.

2.1. PRINCIPIOS BÁSICOS DE LA DETECCIÓN POR CENTELLEO LÍQUIDO

La detección de radiación ionizante a través de la luz de centelleo que esta produce a su paso por determinados materiales es una de las técnicas más utilizadas en espectrometría. Se entiende por *centelleo* todo proceso en el cual un determinado material *centelleador* absorbe la energía cinética de cierta radiación incidente para posteriormente liberarla en forma de pulsos de luz.

El material centelleador debe ser muy eficiente en los procesos de absorción de energía y emisión de fotones con el fin de obtener una salida de luz óptima. Además, la conversión de la energía incidente en fotones ha de ser lo más lineal posible, es decir, la luz emitida por el centelleador debe ser en todo momento proporcional a la energía depositada por la radiación, de manera que la luz emitida sea un fiel reflejo de la radiación incidente. Por otro lado, es imprescindible que el material centelleador sea transparente a la longitud de onda de su propia emisión para evitar posibles autoabsorciones que dificulten la posterior recolección de los fotones en el detector.

Ningún material centelleador reúne todos estos requisitos a la perfección y su elección depende tanto de estos factores como de la aplicación a la que se desee destinar. En el caso de

medidas de radiactividad en agua mediante LSC (LSC, *Liquid Scintillation Counting*) la forma de proceder consiste en emplear un centelleador *orgánico* que se disuelva en el propio agua que se va a analizar. Esto da como resultado una disolución emisora de centelleos para cada desintegración nuclear producida en su interior (figura 2.1). Debido a que el material centelleador no será necesariamente soluble será imprescindible un determinado disolvente, incluso un surfactante para muestras acuosas las cuales por estructura son totalmente insolubles en disolventes y centelleadores orgánicos. La unión de estos cuatro elementos: centelleadores primario y secundario, disolvente, surfactante y muestra se conoce bajo el término “cóctel de centelleo”.

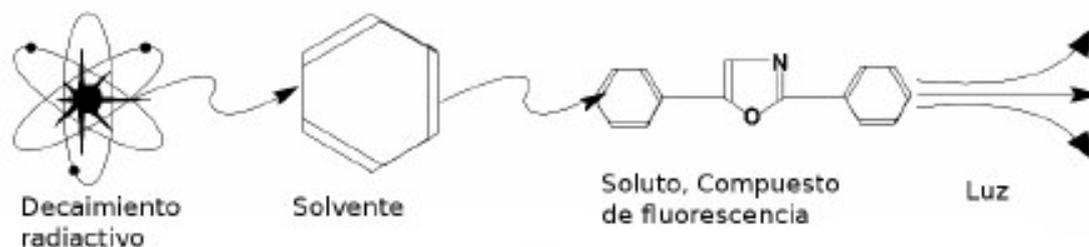


Figura 2.1: Esquema del proceso de centelleo para centelleadores orgánicos.

2.1.1. Cóctel de centelleo

Para la correcta implementación del método LSC es de enorme importancia asegurar la emisión isótropa de fotones por parte de la mezcla centelleadora en lo que se conoce como “geometría 4π ”. Debido a que los tubos fotomultiplicadores cubren sólo una fracción del ángulo sólido total, es necesario que la emisión fotónica sea lo más isótropa posible para que, en base a los fotones registrados, pueda estimarse correctamente el número total de fotones, incluyendo los emitidos en las direcciones no cubiertas por los tubos fotomultiplicadores. Con este fin, se disuelve la muestra en un cóctel de centelleo apropiado que, además de un solvente contiene al menos un centelleador y un surfactante. Estos cuatro componentes se analizan con más detalle en los apartados siguientes.

Los cócteles actualmente disponibles para LSC suelen dividirse en dos grandes grupos: los cócteles conocidos como “clásicos” y los conocidos como “seguros”. Los cócteles clásicos se caracterizan por contener solventes orgánicos como benceno, tolueno, xileno o pseudocumeno cuya directa manipulación conlleva importantes riesgos para la salud, mientras que los cócteles seguros se caracterizan por emplear disolventes como LAB (alquibencenos lineales) PXE (fenil-xilil-etano) o DIPN (di-isopropilden-naftaleno). [5]

Disolvente

Existen dos motivos básicos por lo que resulta necesaria la inclusión de disolventes en el cóctel. En primer lugar, es fundamental disolver la muestra radiactiva y el centelleador de forma rápida y completa para que este último realice correctamente su función. Por otro lado, el disolvente actúa como transmisor en el proceso de aceptación de la radiación incidente por parte del centelleador. En su paso a través de las moléculas del disolvente, la radiación ionizante produce un gran número de excitaciones moleculares además de otros procesos como ionizaciones, liberación de radicales, etc. No obstante, pese a que la energía incidente se reparte en varios procesos,

únicamente la fracción de energía dedicada a la excitación de estados electrónicos moleculares del disolvente participa en el proceso de centelleo, puesto que es la única fracción de energía que en última instancia se transmite casi íntegramente de disolvente hacia centelleador. Por este motivo, los disolventes están constituidos por moléculas orgánicas muy ricas en electrones π , adecuados para un proceso de transferencia de energía óptimo desde el radioisótopo hacia el centelleador a través del propio disolvente. Esta transferencia de energía normalmente ocurre de forma extremadamente rápida y eficiente aunque los detalles del proceso aún no se conocen con total exactitud [6]. Los procesos de excitación y relajación que experimentan los electrones pertenecientes a orbitales moleculares “ π ” son explicados más adelante.

Por otra parte, debido a la gran presencia de carbono en las moléculas aromáticas que componen la mayoría de los disolventes, es de gran importancia que estos presenten una pequeña actividad debida al isótopo ^{14}C con el fin de no alterar los conteos de la muestra radiactiva. Además, debe buscarse un disolvente que presente una elevada transmisión para los fotones emitidos por el centelleador, para evitar posibles absorciones que apantallen los detectores.

Se muestra en la figura 2.2 una lista con los disolventes más empleados en LSC [5]. Se incluyen las propiedades: “altura relativa de pulso” ¹ y “punto de inflamabilidad” ².

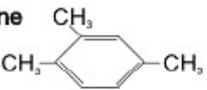
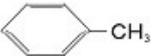
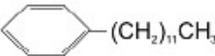
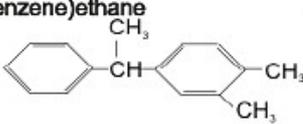
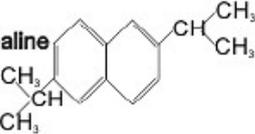
Solvent	Structure	Relative Pulse Height	Flash-Point (°C)
1,2,4-Trimethylbenzene (Pseudocumene)		112	50
1,4-Dimethylbenzene (P-Xylene)		110	30
Methylbenzene (Toluene)		100	5
Benzene		85	-11
1,4-Dioxane		65	12
Dodecylbenzene		91	150
1-Phenyl-1-(3,4-dimethylbenzene)ethane (PXE)		114	150
2,6-Di-isopropylnaphthalene (DIPN)		114	150

Figura 2.2: Disolventes más utilizados en cócteles para LSC.

¹Se toma como referencia la altura de pulso del tolueno, cuyo valor se define como 100.

²Se entiende por punto de inflamabilidad el valor mínimo de temperatura que permite la ignición de los gases de cierto líquido inflamable en el aire.

Centelleadores primario y secundario

Pese a la enorme facilidad que presentan los disolventes para absorber la energía procedente de la radiación ionizante, estos se caracterizan por tener una muy pobre capacidad centelleadora, lo que haría imposible cualquier conteo. En consecuencia, resulta fundamental la adición de otro componente, el centelleador, cuya misión es aumentar drásticamente la aptitud centelleadora del cóctel.

Las moléculas de un determinado “*centelleador primario*” se excitan mediante la absorción de la energía que desprenden las moléculas del disolvente tras desexcitarse. Durante un determinado lapso temporal las moléculas del centelleador se encuentran en un nivel de energía excitado y, en su retorno al estado fundamental, emiten prácticamente todo el exceso de energía en forma de fotones. Los fotones emitidos por el centelleador son susceptibles de ser detectados por un tubo fotomultiplicador, sensible a señales constituidas por apenas decenas de fotones.

Resulta de enorme importancia en esta etapa el proceso de transferencia de energía de disolvente hacia centelleador y más aún la conversión de la energía por parte del propio centelleador, que debe ser extremadamente eficiente en la emisión de fotones. De la eficacia de los procesos anteriores depende en gran medida la sensibilidad de detección de las desintegraciones nucleares de la muestra. Así mismo, es tremendamente importante que dichos procesos sean muy lineales, de modo que la energía emitida por los radionucleidos sea siempre proporcional a la energía de los fotones emitidos por el centelleador. Se muestran en la figura 2.3 algunos de los centelleadores primarios más comúnmente utilizados [5].

Name	Structure	λ (nm)	t (nsec)	Φ
PPO		375	1.4	0.83
PBD		375	1.0	0.69
Butyl-PBD (C ₄ H ₉) ₂ C		385	1.0	0.69
BBOT		446	1.6	0.61

Figura 2.3: Centelleadores primarios más utilizados en cócteles para LSC.

Surge entonces un problema, puesto que los tubos fotomultiplicadores empleados actualmente para LSC presentan máximos de sensibilidad en torno a los 420 nm mientras que el centelleador primario emite principalmente en longitudes de onda bastante inferiores a los 400 nm. Para resolverlo, se emplea otra serie de compuestos orgánicos muy ricos en electrones fáciles de excitar cuya longitud de onda de emisión es mucho más cercana al máximo de sensibilidad del tubo fotomultiplicador. Estos compuestos reciben el nombre de “*centelleadores secundarios*” y su misión principal es desplazar la longitud de onda de emisión del centelleador primario hacia el máximo de sensibilidad del tubo fotomultiplicador. Se muestran en la figura 2.4 algunos de los centelleadores secundarios más comúnmente utilizados [5].

Name	Structure	λ (nm)
POPOP		415
M ₂ -POPOP		427
Bis-MSB		425

Figura 2.4: Centelleadores secundarios más utilizados en cócteles para LSC.

Surfactante o Emulsionante

La gran mayoría de las muestras radiactivas a analizar en LSC se presentan como disoluciones acuosas. Es necesario por tanto que el cóctel de centelleo posea una gran capacidad de aceptación para muestras en forma de disolución acuosa. Puesto que existen ciertas dificultades a la hora de disolver los solventes orgánicos en agua debe añadirse al cóctel un “*surfactante*” o *emulsionante*. La misión del surfactante es formar una emulsión estable y homogénea entre las muestras acuosas y el disolvente. Por ello, la estructura de los surfactantes presenta un extremo polar muy eficaz en la disolución de muestras acuosas y un extremo no polar igual de eficaz en la disolución de los compuestos orgánicos que conforman el solvente. Para diseñar un buen cóctel debe buscarse la proporción óptima de surfactante de modo que sea suficiente para desarrollar su función por completo y no demasiado como para reducir las eficiencias de los conteos. Se muestran en la figura 2.5 algunos de los centelleadores secundarios más comúnmente utilizados [5].

Name	Structure
Triton N57	$C_{12}H_{25}$ $(OCH_2CH_2)_6OH$
Natrium salz der Dodecylbenzolsulfonsäure	$C_{12}H_{25}$ $SO_3^- Na^+$
Hya min 166	$C_{12}H_{25}$ $OCH_2CH_2OCH_2CH_2-N^+(CH_3)_3-CH_2$
Ethoxylierte Alkylphenole	$C_{12}H_{25}$ $(OCH_2CH_2)_6OH$
Phosphorsäureester	$RO-\overset{O}{\underset{OH}{\text{P}}}-OH$ und $RO-\overset{O}{\underset{OH}{\text{P}}}-OR$

Figura 2.5: Surfactantes más utilizados en cócteles para LSC.

2.1.2. Mecanismo de centelleo en orgánicos

La mayoría de los centelleadores orgánicos están basados en moléculas orgánicas con determinadas propiedades de simetría que originan lo que se conoce como estructura “ π -electrónica”. Las moléculas orgánicas que conforman este tipo de centelleadores son cadenas generalmente muy complejas en las cuales, debido a la presencia de carbono, el proceso de hibridación de orbitales atómicos cobra enorme importancia. Estas moléculas contienen abundantes enlaces simples y dobles alternantes y generalmente son planas, adoptando principalmente hibridaciones sp^2 . Los electrones π y σ son prácticamente independientes pudiéndose tratar por separado. Los orbitales que forman cada tipo de enlace presentan diferentes paridades, lo que implica que no puede existir mezcla entre electrones π y σ . Además, la gran diferencia de energía entre ambos, siendo los electrones π los menos estables, hace que sean estos π los que determinan las propiedades físico-químicas de la molécula. En buena aproximación se pueden considerar exclusivamente estos electrones en lo que se conoce como *aproximación de electrones π* . Los niveles π -electrónicos de una molécula genérica se ilustran en la figura 2.6 [7].

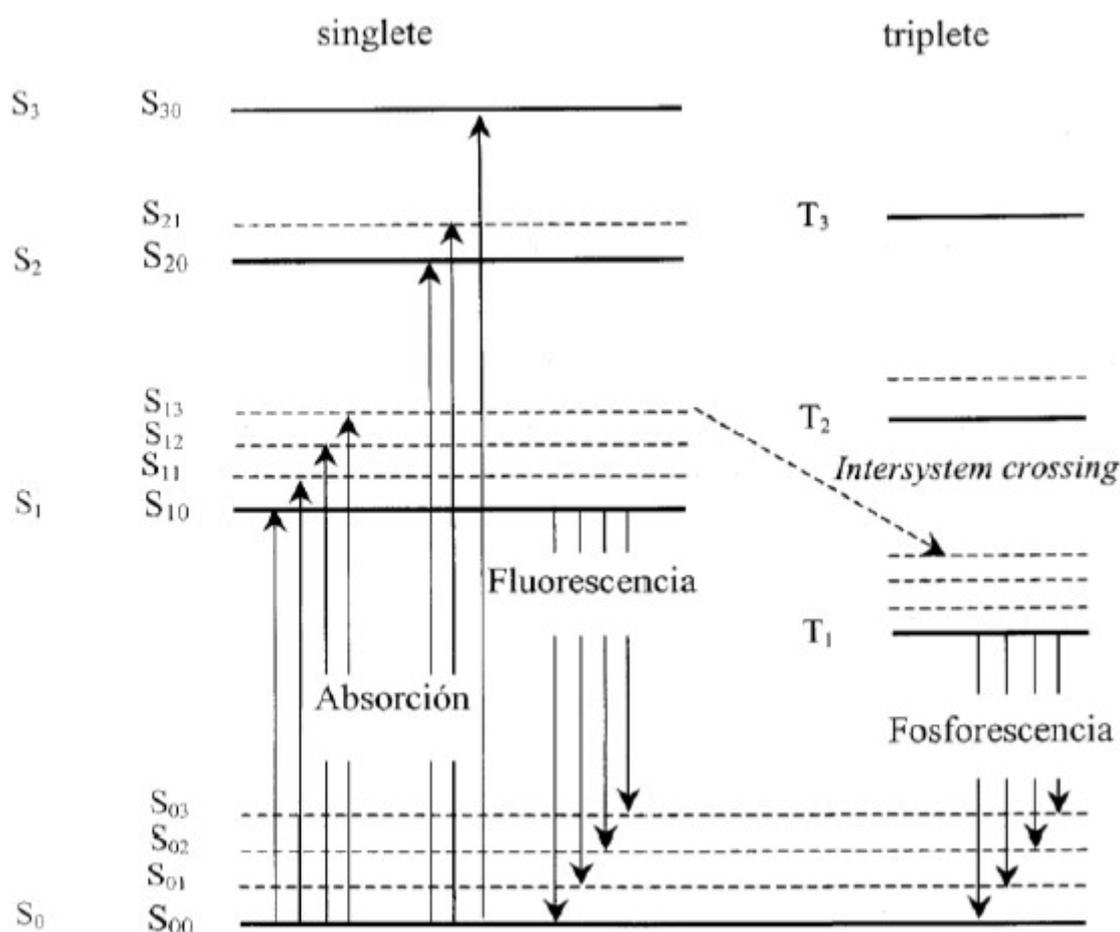


Figura 2.6: Niveles de energía de una molécula orgánica con estructura π -electrónica.

En función del espín total que presenta la molécula surgen estados singlete (espín 0: S_i) y estados triplete (espín 1: T_i). Durante el proceso de centelleo, la energía de la radiación ionizante producida por una desintegración nuclear es absorbida modificando la configuración electrónica de la molécula hacia cualquier estado excitado. En las moléculas más comúnmente empleadas como centelleador orgánico los espaciados típicos entre cada par de estados singlete es del orden

de unos 3-4 eV. Dentro de cada configuración electrónica aparecen una serie de niveles más finos asociados a la vibración de la molécula (S_{ii}, T_{ii}) con espaciados típicos del orden de 0.15 eV.

Puesto que el espaciado entre los estados vibracionales aún es grande en comparación con la agitación térmica a temperatura ambiente (0.025 eV), prácticamente la totalidad de las moléculas se encuentran en el estado fundamental. En la figura 2.6, los procesos de absorción de energía cinética de las partículas ionizantes por parte del centelleador se representan mediante flechas hacia arriba partiendo desde el estado fundamental. Por otro lado, los electrones situados en estados vibracionalmente excitados, al no encontrarse en equilibrio térmico con sus electrones vecinos, liberan rápidamente su energía en forma de calor mediante procesos de interacción entre fonones. Se produce así, debido a cada desintegración nuclear, un efecto neto de excitación de las moléculas orgánicas del centelleador desde el estado fundamental S_0 hacia el primer estado excitado electrónico S_1 [7].

Una vez absorbida la energía surgen diferentes procesos mediante los cuales la molécula puede desexcitarse volviendo al estado de mínima energía. El camino principal recibe el nombre de *fluorescencia*. La fluorescencia consiste en una desexcitación desde algún estado excitado electrónico hasta el estado electrónico fundamental o alguno de sus subniveles vibracionales. La energía liberada en estos procesos evidentemente está cuantizada en forma de fotones y puesto que la diferencia de energía entre los estados electrónicos es conocida (3-4 eV), la frecuencia de estos fotones emitidos quedará restringida al correspondiente intervalo de frecuencias. Deberá procurarse entonces que los fotocátodos presenten el máximo de sensibilidad para el intervalo de longitudes de onda emitidas o alternativamente, disponer un centelleador secundario que absorba los fotones de estas longitudes de onda y los reemita en el rango de máxima sensibilidad.

Surge un camino alternativo en la desexcitación de las moléculas hacia el estado fundamental que recibe el nombre de *fosforescencia*. La fosforescencia consiste en una emisión de luz retardada compuesta por los fotones emitidos en desexcitaciones desde el primer estado triplete T_1 hacia el estado fundamental S_0 . Ciertos estados excitados singlete pueden convertirse en estados triplete a través de una transición conocida como “intersystem crossing”, obteniendo así una cierta población de electrones en el estado T_1 . El retardo propio de la fosforescencia se debe a que el tiempo de vida del primer estado triplete T_1 es varios órdenes de magnitud mayor que su equivalente del singlete S_1 . Este tiempo de vida mucho mayor induce un retardo temporal en el centelleo permitiendo así distinguir entre fluorescencia y fosforescencia.

2.2. TUBOS FOTOMULTIPLICADORES

2.2.1. Principio de funcionamiento

Los tubos fotomultiplicadores o PMTs (PMT, *Photo-Multiplier Tube*) son dispositivos cuya función esencial es la transformación de señales luminosas de magnitud extremadamente débil en señales eléctricas manejables. Gracias principalmente a estos dispositivos es posible desarrollar todas las técnicas de medida basadas en el centelleo, pues permiten convertir señales de luz constituidas por unos cientos de fotones en pulsos eléctricos formados típicamente por $10^7 - 10^{10}$ electrones. Así, se obtiene una señal totalmente utilizable por cualquier dispositivo eléctrico como respuesta a un evento tan extremadamente sutil como el centelleo consecuencia de una desintegración nuclear.

Se ilustra en la figura 2.7 la estructura típica de un PMT [7]. Los elementos que constituyen un PMT son el fotocátodo y la estructura multiplicadora, además del recubrimiento externo.

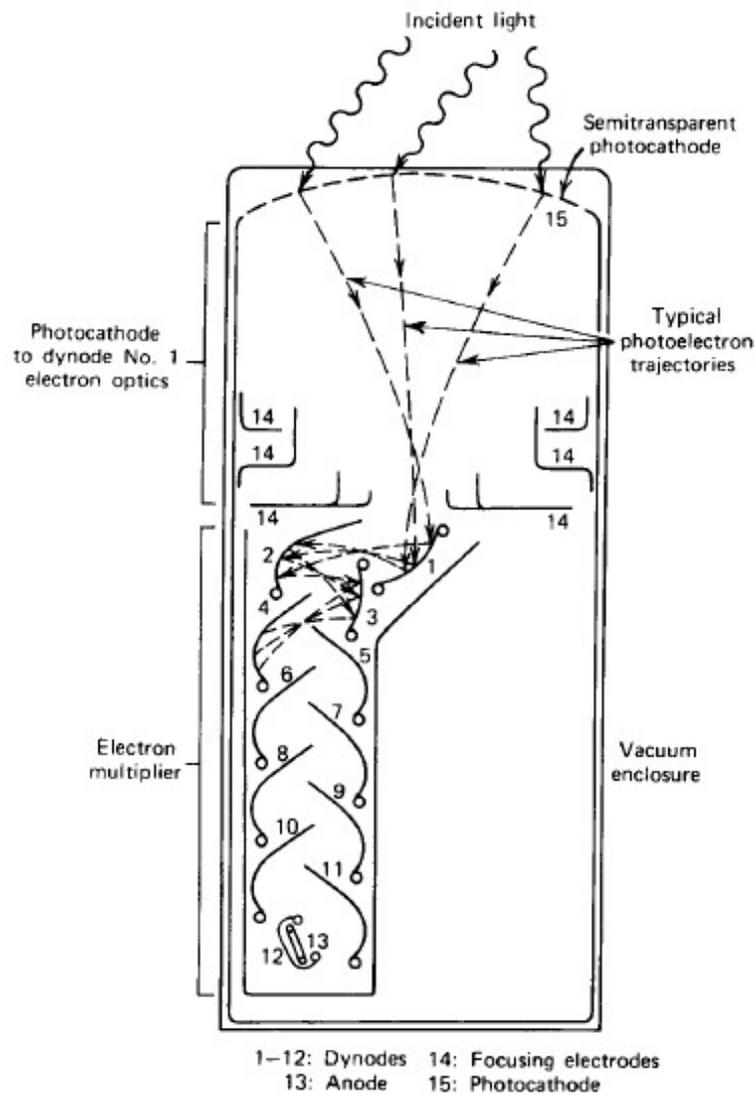


Figura 2.7: Elementos básicos de un PMT.

El fotocátodo es el elemento encargado de aprovechar la energía que portan los fotones incidentes para liberar un pequeño número de electrones. Puesto que los electrones son liberados prácticamente sin energía cinética, es necesario acelerarlos aplicando un determinado campo eléctrico para conducirlos hacia la estructura multiplicadora. La estructura multiplicadora (o simplemente multiplicador) es la responsable de transformar los pocos electrones liberados en las cercanías del fotocátodo en un pulso eléctrico. Con este fin, se dispone una serie de electrodos llamados dínodos cuyo fin es liberar tantos electrones como sea posible para cada electrón que impacte contra ellos. Para acelerar cada uno de los electrones liberados durante el proceso será también necesario un campo eléctrico que transporte los electrones de un dínodo al siguiente.

Para que todo este proceso sea posible es imprescindible mantener en todo momento la condición de vacío en el interior del PMT, tanto para evitar posibles pérdidas de electrones como para maximizar la energía cinética con la que estos lleguen al multiplicador. Por otra parte, mediante un recubrimiento externo, a parte de asegurar estas condiciones de vacío, se pretende evitar la entrada de cualquier fotón ajeno a los producidos en centelleos característicos del experimento.

2.2.2. Fotocátodo y fotoemisión

Los fotones son partículas que carecen tanto de masa como de carga lo que las convierte en difíciles de manipular técnicamente. Estas dificultades se evitan convirtiendo los fotones en partículas de más fácil manejo como son los electrones, que sí poseen carga y masa. Para llevar a cabo dicha conversión se dispone un fotocátodo como primer elemento del PMT.

El fotocátodo permite que la energía cuántica de los fotones, típicamente expresada como $h\nu$, se transfiera hacia los electrones del material que lo conforma. Se trata por tanto de un proceso regido por el efecto fotoeléctrico. La energía del fotón incidente se dedicará en primera instancia a compensar la función trabajo del material, liberando un electrón sólo en caso de que el fotón posea una energía igual o superior a esta función trabajo. La energía restante de esta compensación es empleada en dotar al electrón liberado de la correspondiente energía cinética. Con el fin de detectar el máximo número de fotones, deberá elegirse como fotocátodo un material cuya función trabajo se ajuste lo mejor posible a la energía de la luz que vaya a ser medida.

Una vez liberados los electrones según lo descrito, al tratarse de partículas cargadas, en sencillo dirigirlos hacia la estructura multiplicadora acelerándolos mediante un campo eléctrico. Este campo eléctrico es generado imponiendo una diferencia de tensión adecuada entre el fotocátodo y el primer dínodo del multiplicador.

2.2.3. Multiplicación electrónica

Una vez que los fotones del centelleo han sido convertidos en electrones el siguiente paso es producir una señal manejable a escala cotidiana. Como ya se ha mencionado, el proceso de multiplicación electrónica consiste en pasar de unos pocos cientos de electrones primarios, liberados en el fotocátodo, en cerca de $10^7 - 10^{10}$ electrones que puedan ser utilizados como señal eléctrica.

El multiplicador está compuesto por un conjunto de electrodos, conocidos como dínodos, dispuestos normalmente como se ilustra en la figura 2.7. Los electrones primarios acelerados por el campo eléctrico se hacen impactar contra el primero de los dínodos. Por un proceso similar al producido en el fotocátodo, cada electrón primario que impacta contra el dínodo debe ser capaz de liberar varios electrones secundarios. Para que este proceso sea eficiente deben elegirse correctamente tanto el material del dínodo como la intensidad del campo eléctrico que acelera a los fotones. Los electrones primarios deben alcanzar el dínodo con la energía suficiente como para arrancar tantos electrones secundarios como se desee. Se debe buscar entonces un compromiso entre el material que forma los electrodos y la intensidad del campo eléctrico que acelera los electrones primarios. Cuanto más fácil sea arrancar electrones de cada uno de los dínodos, menos diferencia de potencial será necesaria disponer entre cada par de dínodos consecutivos.

Iterando el proceso anterior mediante la disposición en serie de varios dínodos, normalmente en torno a diez, se pasa de unos pocos cientos de electrones a un pulso eléctrico razonable. Pese a que la señal de salida es 6-7 órdenes de magnitud mayor que la de entrada el proceso debe mantener la linealidad en la multiplicación en todo momento. Esto quiere decir que la señal de salida debe ser un fiel reflejo de la señal de entrada. Cuanto menor sea la energía de la luz incidente menor será la energía disponible para liberar electrones primarios que puedan multiplicarse. En consecuencia, menor será el pulso eléctrico producido a la salida del tubo. El rango de energías que cubra la luz del centelleo tendrá asociado un respectivo rango de intensidades de los pulsos de salida. Se obtiene así un espectro que representa el número de pulsos registrados (cuentas) para cada intensidad de salida del tubo (canales).

2.2.4. Respuesta temporal

Una de las propiedades más relevantes de los PMT es su resolución o respuesta temporal. La resolución temporal es la capacidad que presenta un dispositivo para distinguir dos eventos diferentes separados por cierto intervalo de tiempo. Esta resolución temporal está definida por el mínimo intervalo temporal que el dispositivo es capaz de registrar. Dos eventos cuya distancia temporal sea menor que la resolución temporal serán considerados un mismo evento, puesto que el dispositivo no es capaz de distinguirlos.

Tanto el proceso de fotoemisión como cada uno de los procesos de emisión de electrones secundarios son extremadamente rápidos y transcurren en tiempos del orden de décimas de nanosegundo. El tiempo promedio que emplean los electrones en recorrer el tubo suele variar entre 20-80 ns y es una constante que introduce cierto retardo entre la señal de entrada y la de salida. Se conoce como tiempo de tránsito y se ilustra en la figura 2.8 [7] junto con la dispersión temporal que aparece en la medida de un pulso.

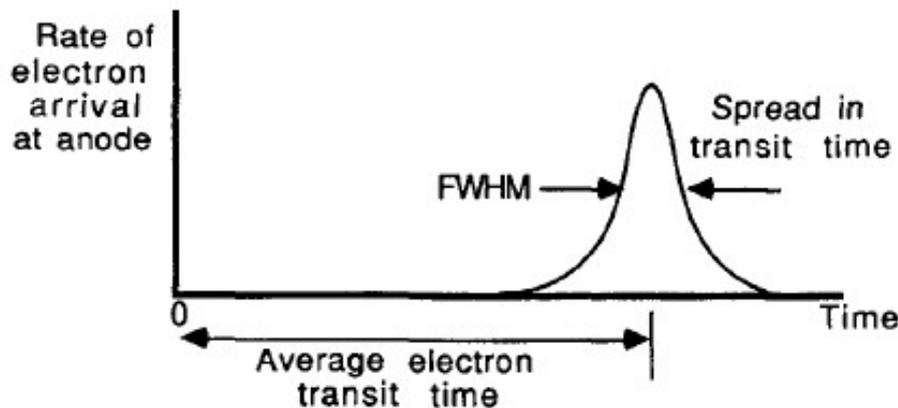


Figura 2.8: Respuesta temporal de un PMT.

2.3. FENÓMENOS QUE INTERFIEREN EN EL RECuento

2.3.1. Extinción de la señal luminosa: “Quenching”

Se entiende por “*quenching*” la disminución del número de fotones incidentes en el fotocátodo debido a diferentes procesos físico-químicos que se producen en el seno de la mezcla centelleadora. Como consecuencia, se obtiene una menor señal electrónica a la salida de los PMTs, lo cual se traduce en un desplazamiento de los espectros hacia canales de menores energías (figura 2.9). Los fenómenos que causan la extinción son muy diversos y suelen clasificarse según su origen en los distintos tipos que se indican a continuación [8,9].

Extinción física: La *extinción física* tiene lugar cuando en el vial existen obstáculos que dificultan la transferencia de energía de la partícula emitida antes de que alcance las moléculas del cóctel o absorben los fotones generados por este antes de impactar contra el fotocátodo. Los obstáculos en cuestión suelen ser partículas que surgen como consecuencia de fenómenos de adsorción, precipitación, microcristalización, etc. Este tipo de extinción cobra especial importancia cuando la disolución contiene sólidos o varias fases acuosas.

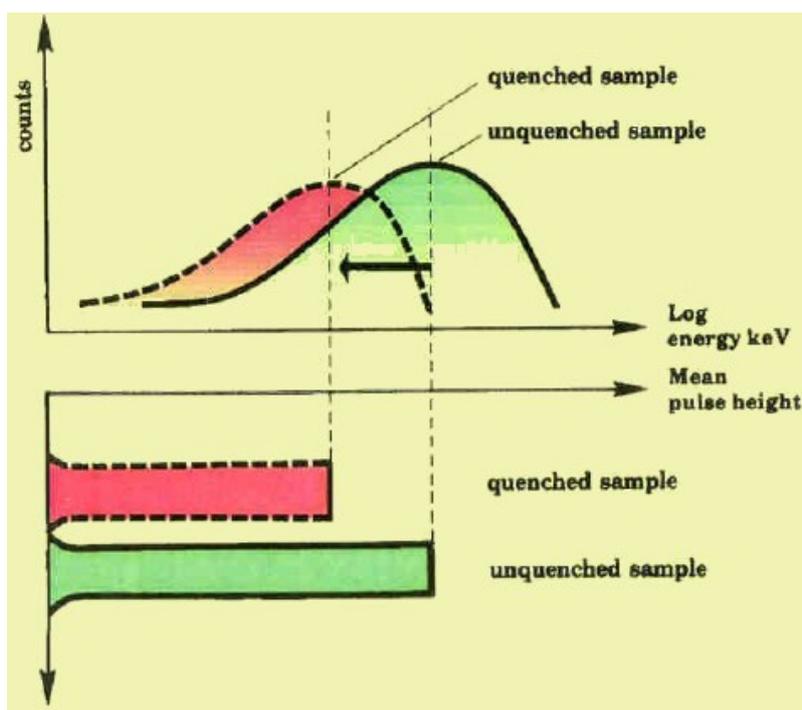


Figura 2.9: Efecto del quenching en los espectros de energía.

Extinción química: La *extinción química* se produce cuando las moléculas centelleadoras del disolvente transmiten su energía a moléculas cercanas que no sean propias del centelleador y que no emitirán luz cuando se desexciten. Uno de los efectos más característicos de esta extinción es la reducción de la componente retardada del centelleo líquido, la fosforescencia (apartado 2.1.2). Este efecto puede ser producido, por ejemplo, por el efecto del oxígeno molecular. Una molécula del disolvente que se encuentre en un estado triplete puede transmitir su exceso de energía a la molécula de oxígeno, pasando la primera a su estado fundamental sin producir emisión de luz alguna. Esta extinción también se produce como consecuencia de interacciones ácido-base y por la presencia de protones y tetracloruros de carbono que distorsionan la transferencia de energía entre disolvente y centelleador.

Extinción por color: Este tipo de extinción se produce cuando en el interior del vial residen sustancias de color independientemente de a qué componente del cóctel de centelleo pertenezcan. Las sustancias presentan color debido a que absorben fotones de un determinado intervalo de longitudes de onda, haciendo disminuir el número de impactos que recibe el fotocátodo. Para evitar esta extinción cobra especial importancia el papel del centelleador secundario (apartado 2.1.1).

Extinción por ionización: Cuando existe una gran concentración de moléculas del disolvente en estados excitados, las moléculas excitadas se ven a su vez rodeadas por moléculas también excitadas, siendo incapaces de transmitir su energía. El exceso de energía se disipa en forma de calor sin la correspondiente emisión de fotones, impidiendo los conteos de las desintegraciones asociadas a ese excedente de energía. Esta extinción es mucho más común para núcleos emisores alfa, cuyo mayor poder ionizante genera una mayor excitación molecular en el disolvente.

2.3.2. Incremento del nivel de fondo: “Radiación de fondo”

Se entiende por radiación de fondo o simplemente “fondo” cualquier tipo de radiación registrada a lo largo de un experimento y que es ajena al objetivo de las medidas del mismo. Esta origina cierto nivel de señal que se superpone a la actividad de la muestra, distorsionando los resultados de las mediciones. Las fuentes de radiación de fondo se pueden dividir en dos bloques principales:

- Radiactividad natural propia de los materiales que constituyen tanto el detector como los elementos más próximos a este. Se debe principalmente a la presencia de elementos radiactivos incrustados como impurezas en la estructura de los materiales. Se puede incluir también en este gran grupo la radiación ambiental, ya sea debida a radioisótopos naturales o a la propia actividad humana.
- Radiación correspondiente al fondo cósmico. Es consecuencia de los rayos cósmicos procedentes de cualquier región del universo que bombardean continuamente el planeta Tierra. Tras interactuar a escala nuclear con las moléculas de la atmósfera, una gran variedad de partículas alcanza la superficie terrestre dando lugar a una importante componente de fondo.

2.3.2.1. Radiactividad natural

Se entiende por “radiactividad natural” toda la actividad asociada a los diferentes isótopos radiactivos presentes en la naturaleza. Pese a que ciertas actividades humanas generan radioisótopos, se estima que unas tres cuartas partes de la radiactividad presente en el medio ambiente es producida por elementos naturales.

Los tiempos de *vida media* o *períodos de semidesintegración* de isótopos radiactivos varían enormemente desde los nanosegundos hasta 10^{10} años. Según los estudios actuales el Big Bang ocurrió hace cerca de $13,75 \times 10^9$ años. A lo largo de los primeros 10^9 años fueron formándose elementos pesados por medio de la fusión de elementos ligeros como el hidrógeno y el helio. La formación de la Tierra se produjo hace $4,5 \times 10^9$ años a partir de Fe, C, O, Si y otros elementos pesados. Pese a que la mayor parte de los elementos formados en aquel entonces eran radiactivos, han ido decayendo hacia núcleos estables. Sin embargo, aquellos núcleos con vidas medias típicas del orden de la edad de la Tierra aún se encuentran presentes, pudiéndose observar su radiactividad. Es precisamente esta actividad debida a los núcleos de vidas medias más largas la que recibe el nombre de radiactividad natural. Pese a que se trata de una actividad muy débil puede medirse y analizarse y es el punto de partida de numerosos experimentos de datación física y geológica.

Los isótopos radiactivos naturales presentes en la actualidad han de presentar vidas medias enormemente grandes para que una cantidad considerable de ellos haya sobrevivido desde la formación del planeta. Es el caso de los elementos que dan nombre a las cuatro cadenas o *series de desintegración naturales*. Una cadena de desintegración representa el proceso mediante el cual un núcleo radiactivo pesado sufre sucesivas desintegraciones alfa y beta, reduciendo su masa hasta alcanzar un núcleo estable más ligero. Puesto que las desintegraciones alfa reducen la masa en cuatro unidades y las desintegraciones beta la mantienen constante, existen cuatro cadenas de desintegración independientes. El núcleo inicial determina qué otros núcleos podrán alcanzarse tras varias desintegraciones, de modo que cada serie sigue un patrón de masas distinto: $4n$, $4n + 1$, $4n + 2$ y $4n + 3$ siendo n un número entero. Los diferentes procesos de desintegración tienden a concentrar los núcleos en el miembro de vida más larga de la cadena, siendo precisamente este el que da nombre a la serie (tabla 2.1) [10]. Si su vida media es lo

suficientemente grande como para equipararse a la edad de la tierra, observaremos hoy en día parte de su actividad, produciéndose esta de forma totalmente natural.

Nombre de la Serie	Tipo	Núcleo Final	Núcleo ^a	$T_{1/2}$ (años)
Torio	4n	²⁰⁸ Pb	²³² Th	$1,41 \times 10^{10}$
Neptunio	4n+1	²⁰⁹ Bi	²³⁷ Np	$2,14 \times 10^6$
Uranio	4n+2	²⁰⁶ Pb	²³⁸ U	$4,47 \times 10^9$
Actinio	4n+3	²⁰⁷ Pb	²³⁵ U	$7,04 \times 10^8$

^aNúcleo de la serie que presenta la vida media más larga

Tabla 2.1: Series de desintegración naturales.

No obstante, las anteriores series de elementos pesados no son la única fuente de radiactividad natural. Existe una gran variedad de núcleos más ligeros que, sin seguir ninguna cadena de desintegración, también presentan vidas medias del orden de la edad de la tierra. Con orígenes muy diversos, algunos de ellos están sumamente presentes en la naturaleza, incluso en el propio cuerpo humano como es el caso del ⁴⁰K. Se muestran algunos de estos núcleos en la tabla 2.2 [10].

Isótopo	$T_{1/2}$ (años)
⁴⁰ K	$1,28 \times 10^9$
⁸⁷ Rb	$4,8 \times 10^{10}$
¹¹³ Cd	9×10^{15}
¹¹⁵ In	$4,4 \times 10^{14}$
¹³⁸ La	$1,3 \times 10^{11}$
¹⁷⁶ Lu	$3,6 \times 10^{10}$
¹⁸⁷ Re	5×10^{10}

Tabla 2.2: Algunos isótopos naturales y su vidas medias de desintegración.

2.3.2.2. Fondo cósmico

Se define como “fondo cósmico” toda aquella radiación de procedencia externa que tras atravesar la atmósfera alcanza la superficie terrestre y es registrada por el detector. Esta radiación cósmica, conocida comúnmente como “rayos cósmicos”, presenta orígenes muy diversos, desde partículas emitidas por cualquier astro del universo hasta partículas de procedencia desconocida y que actualmente son objeto de numerosas investigaciones [11].

Pese a que para su descubrimiento fueron necesarios varios experimentos, merece la pena destacar los trabajos de J.Clay (1927) quien acotó su naturaleza a la de partículas cargadas; Rossi (1930) que dedujo que su carga debía ser necesariamente positiva y P.Auger (1937) que tras numerosos estudios, averiguó que la gran variedad de partículas detectadas eran consecuencia de interacciones a escala nuclear de los rayos cósmicos primarios con núcleos presentes en la atmósfera.

El término “rayos cósmicos primarios” engloba a todas aquellas partículas de altas energías que alcanzan la atmósfera en primera instancia. Las partículas que componen los rayos cósmicos primarios son principalmente núcleos atómicos ligeros: en torno al 90 % son protones, un 9 %

partículas alfa y el 1 % restante engloba electrones y núcleos más masivos. Se trata de partículas tremendamente energéticas que cubren un amplio rango de energías, desde los 10^9 hasta los 10^{20} eV e impactan contra la atmósfera terrestre a un ritmo promedio de 1000 partículas por metro cuadrado por segundo. Para dar una idea de lo que esto supone, a día de hoy, la energía máxima alcanzada por partículas aceleradas en el LHC del CERN ronda las decenas de TeV (unos 10^{13} eV). Todo esto hace que sean motivo de estudio de numerosos y muy diversos experimentos centrados tanto en exploración cosmológica como en física de partículas.

Una vez alcanzan la atmósfera, y debido a su enorme energía, los rayos cósmicos primarios colisionan con la gran variedad de núcleos que encuentran a su paso, dando lugar a una gigantesca cascada de partículas (ver figura 2.10). Todas estas partículas originadas a raíz de las interacciones nucleares producidas en las distintas colisiones se engloban bajo el término “rayos cósmicos secundarios”. Los rayos cósmicos secundarios están compuestos por cerca de un 66 % de neutrinos, un 33 % de muones y en el 1 % restante se agrupan protones, neutrones, electrones, positrones y una minúscula porción de piones. Los neutrinos, totalmente imposibles de detectar mediante experimentos de conteo cotidianos, precisan equipos extremadamente especializados para su detección. No ocurre lo mismo con el resto de partículas, que presentan masas mucho mayores y cuya interacción con la materia es mucho más intensa que en el caso de los neutrinos. Es el caso de los muones, partículas elementales de carga idéntica a la del electrón y de masa unas 200 veces superior a la de este que, pese a su corta vida media, de unos $2,2\mu s$, son medibles en experimentos de detección usuales.

Por otro lado, como consecuencia de la acción que los rayos cósmicos ejercen sobre las moléculas presentes en la atmósfera, se generan cantidades considerables de núcleos ligeros radiactivos. Es el caso del tritio (3H) y del ^{14}C , de vidas medias mucho más cortas que los isótopos expuestos en el apartado anterior, pero que debido a su continua formación contribuyen de manera importante a la radiación de fondo.

2.3.3. Reducción del nivel de fondo: “Blindaje de detectores”

Con el fin de realizar conteos realmente precisos debe hacerse un esfuerzo por eliminar, en la medida de lo posible, toda aquella radiación de fondo que afecte a los resultados de las medidas. Puesto que el fondo siempre está presente, determina en cierta parte el nivel mínimo de radiación que es posible detectar. Así, cuanto menor sea la actividad a medir, mayor importancia adquirirá el fondo. La reducción del fondo se realiza por medio del blindaje de detectores y cobra un papel fundamental en medidas de radiación extremadamente débiles, como son las medidas de radiactividad natural. Surge así el término “*low-level counting*” para designar este tipo de conteos de radiación extremadamente débil [7].

2.3.3.1. Blindaje pasivo

El primer paso para la eliminación del fondo es el diseño y fabricación de blindajes físicos que recubran el detector y permitan reducirlo hasta niveles tan bajos como sea necesario para las mediciones. El objetivo del blindaje pasivo será entonces absorber toda aquella radiación de fondo que provenga del exterior del dispositivo de medida. En función del tipo de radiación considerada se necesitará un material u otro para la construcción del blindaje. Entre un gran número de factores, hay dos que destacan a la hora de fabricar blindajes, el material empleado y el grosor del mismo con el que se recubre el detector.

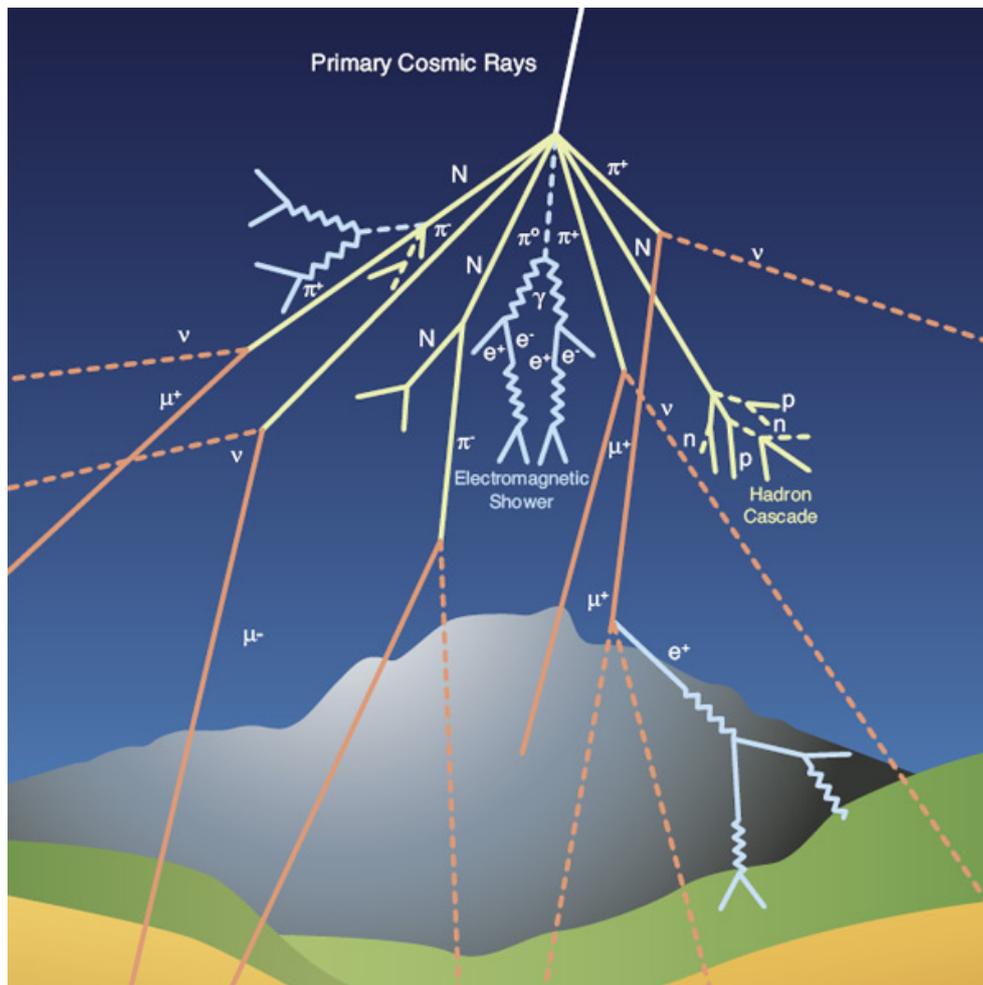


Figura 2.10: Esquema del comportamiento de los rayos cósmicos.

El hecho de que las partículas alfa y beta posean carga y masa implica que interactúan fuertemente con la materia que encuentran a su paso, frenándose con facilidad mediante grosores de décimas de milímetro de papel y aluminio, respectivamente. No ocurre lo mismo con las gamma, carentes de carga y masa, cuya interacción con la materia es mucho menos intensa. Esta leve interacción con la materia las convierte en partículas muy penetrantes y es precisamente el factor que determina el grosor de material que debe disponerse para blindar el detector. Puesto que las radiaciones alfa y beta serán absorbidas en los primeros milímetros del material de blindaje, el grosor a disponer dependerá exclusivamente de hasta qué punto deba atenuarse la radiación gamma en un determinado rango de energías. Se ilustran en la figura 2.11 los diferentes grosores medios en función de la energía de la radiación incidente para los materiales más empleados en el blindaje de detectores.

2.3.3.2. Blindaje activo

Dando un paso más allá en el blindaje de detectores, surge el concepto de “*blindaje activo*”. Se engloba bajo el concepto blindaje activo toda aquella técnica que permite discriminar la radiación de fondo una vez que esta ha sido detectada. Esto quiere decir que, a diferencia del blindaje pasivo que elimina el fondo de forma física por puro frenado y absorción, el blindaje activo consiente que la radiación de fondo alcance el detector para posteriormente suprimirla si no cumple ciertos requisitos. Se diseñan así diferentes procesos que permiten discernir si la señal registrada se trata de radiación de fondo o de la radiación que se desea detectar.

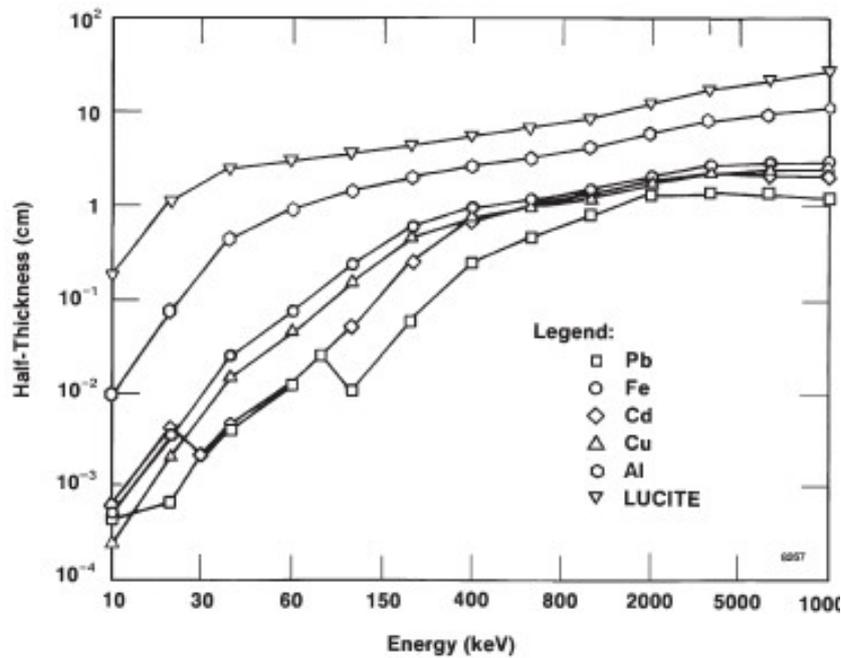


Figura 2.11: Grosor medio vs energía incidente para materiales más utilizados en blindaje.

Las diferentes técnicas de blindaje activo pueden dividirse en dos métodos generales diferentes: el blindaje por *anticoincidencias* y el blindaje por *coincidencias*. Métodos totalmente complementarios que dispuestos simultáneamente mejoran considerablemente su rendimiento por separado.

Blindaje por anticoincidencias: Este método se basa en cotejar la señal del detector primario con las señales detectadas por uno o varios detectores complementarios que se implantan en las cercanías del primario. Para implementar correctamente este método es preciso que la radiación de muestra a analizar incida única y exclusivamente sobre el detector primario, de modo que será necesario cierto blindaje pasivo que impida que esta radiación alcance los detectores adyacentes. En esta disposición, únicamente la radiación de fondo cósmico dará señal en los detectores complementarios, mientras que tanto la radiación a medir como la cósmica darán señal en el detector primario. Por medio de un determinado sistema electrónico se pueden cotejar ambas señales, filtrando exclusivamente las que se deban a la muestra. De este modo, se toman como válidas exclusivamente las señales del detector primario que no presentan coincidencia (en *anticoincidencia*) en los detectores complementarios, puesto que serán las únicas señales producidas por la muestra. Se ilustra el funcionamiento de este método de blindaje en la figura 2.12 [7].

Blindaje por coincidencias: De una forma similar actúa el blindaje por coincidencias. Para que este método de blindaje resulte efectivo se precisa que la muestra radiactiva a medir emita diferentes tipos de radiación. Puesto que la gran mayoría de núcleos radiactivos que decaen vía desintegraciones alfa o beta lo hacen hacia estados excitados de los núcleos hijo, emiten como consecuencia partículas gamma de forma prácticamente inmediata. Se disponen entonces dos detectores diferentes, uno de ellos sensible exclusivamente a la radiación primaria (alfa o beta) y el otro sensible únicamente a la radiación gamma secundaria. Se comparan entonces las

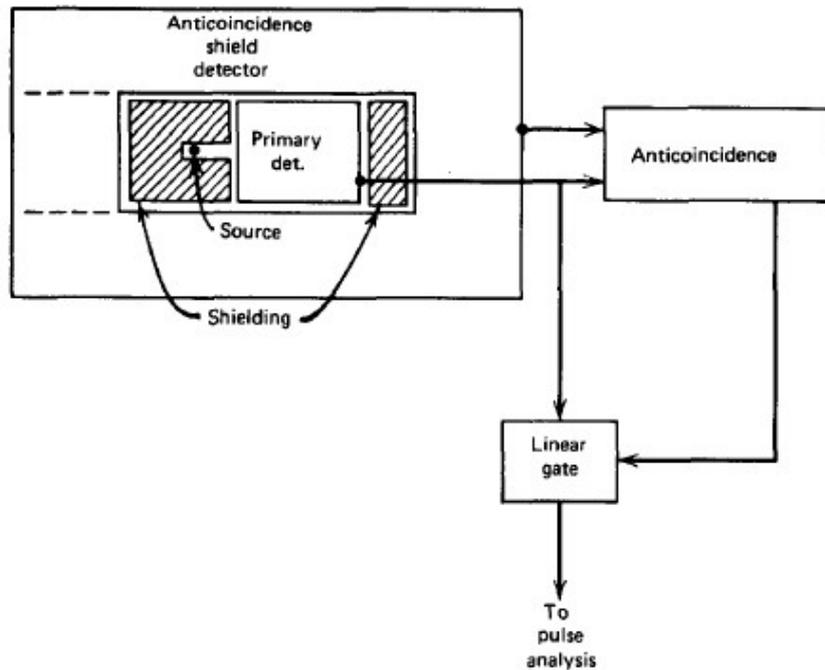


Figura 2.12: Esquema de funcionamiento del blindaje por anticoincidencias.

señales de salida de ambos detectores, dando como eventos válidos sólo aquellos que presenten señal en coincidencia en ambos detectores, pues serán los únicos que hayan sido producidos por la muestra. Este blindaje permite por tanto eliminar tanto la radiación de fondo cósmico, que sólo daría señal en uno de los dos detectores en función de su naturaleza, como radiación debida a posibles impurezas radiactivas situadas en las cercanías de los detectores.

Un aspecto importante a tener en cuenta en este tipo de blindajes, tanto por coincidencias como por anticoincidencias, es la resolución temporal con la que se trabaja. El sistema electrónico que compara las salidas de los distintos detectores debe tener una resolución temporal lo suficiente gruesa como para que considere la detección de las distintas radiaciones como consecuencia de un mismo evento. De lo contrario ningún par de señales de salida se encontraría en coincidencia y la salida total sería nula.

Capítulo 3

QUANTULUS 1220: ESPECTRÓMETRO LSC DE NIVEL ULTRA BAJO

Todos los conteos realizados a lo largo este trabajo han sido llevados a cabo mediante el espectrómetro de nivel ultra bajo “Wallac 1220” QuantulusTM diseñado y fabricado por PerkinElmerTM. En este capítulo se pretende realizar un estudio más detallado sobre las funciones de este espectrómetro más íntimamente relacionadas con el método analizado.

3.1. ANÁLISIS DE FORMA DE PULSO

3.1.1. Discriminación alfa-beta: principio físico

La transferencia de energía por unidad de longitud o LET (LET, *Linear Energy Transfer*) que presentan las partículas alfa es, debido a su mayor poder de ionización, varios órdenes de magnitud superior a la LET de las partículas beta. Como consecuencia, a su paso por el centelleador orgánico, las partículas alfa generan una concentración de estados excitados (como pueden ser los de tipo triplete) mucho más elevada que la que producen los electrones. Sin entrar en demasiados detalles, para que una molécula en estado triplete pueda relajarse hacia el estado fundamental, precisa de otra molécula en estado triplete que, mediante cierta interacción, permita a ambas relajarse hacia el estado fundamental singlete. De este modo, cuanto mayor sea la concentración de estados triplete, mayor será la probabilidad de que dos moléculas interactúen y puedan relajarse produciendo pulsos retardados [12]. Todo esto conduce a que, como se ha explicado anteriormente (apartado 2.1.2), los estados triplete sufren procesos de relajación hacia el estado fundamental mucho más lentos que los singlete. La discriminación alfa-beta se basa precisamente en la distinta duración que presentan estos procesos de relajación (figura 3.1) [9]. Generalmente los pulsos producidos por desintegraciones beta presentan duraciones promedio de unos 5 ns mientras que los pulsos producidos por alfas presentan duraciones de unos 100 ns.

3.1.2. PSA en “Wallac 1220” QuantulusTM

El análisis de forma de pulso (PSA, *Pulse Shape Analysis*) que realiza “Wallac 1220” QuantulusTM consta de dos etapas principales [13]:

En primer lugar, se integra la cola del pulso de luz durante un tiempo lo suficientemente largo como para que pueda establecerse una diferencia entre pulsos con tiempos de decaimiento cortos y largos. Entendiendo por “cola de pulso” el tiempo que este invierte en decaer desde la

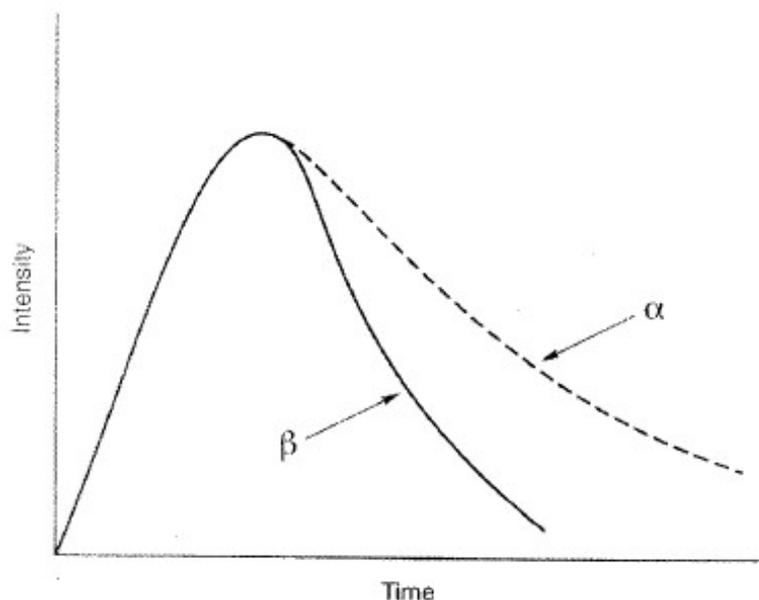


Figura 3.1: Forma característica de pulsos alfa y beta.

altura alcanzada cuando han pasado unos 50 ns desde su inicio hasta cero. En segundo lugar, se normaliza a la altura o intensidad del pulso luminoso la información asociada a la longitud del decaimiento. Es necesario dar este paso para que la longitud de decaimiento sea independiente de la altura del pulso. De no ejecutar esta normalización podría clasificarse equivocadamente como largo cualquier pulso corto de gran altura, puesto que al presentar mayor altura necesariamente empleará mayor tiempo en decaer completamente a cero.

Una vez realizadas las dos etapas puede establecerse una diferencia entre pulsos producidos por partículas alfa y por partículas beta. Para diferenciarlos se representan los valores de longitud del pulso en función de su altura. Dividiendo la gráfica generada mediante una línea recta ajustable, los pulsos más largos debidos a eventos alfa tenderán a agruparse por encima de la línea divisoria mientras que los más cortos asociados a eventos beta tenderán a hacer lo propio por debajo de la misma (figura 3.2) [9]. Se necesita entonces ajustar de forma lo más precisa posible la línea divisoria a fin de no clasificar erróneamente ningún evento alfa como beta y viceversa. El ajuste se realiza empleando radionúcleos patrones, es decir, isótopos cuyas emisiones alfa o beta sean muy puras, lo que permite conocer en todo momento qué tipo de evento se está registrando. La posición de la línea que discrimina los eventos alfa y beta viene determinada por el parámetro conocido como “nivel PSA”. El ajuste de la línea consiste entonces en encontrar el nivel PSA óptimo que permita distinguir los eventos con la mayor precisión posible para las condiciones del experimento.

En la figura 3.2 se puede apreciar también un rasgo característico de la naturaleza de las radiaciones alfa y beta. Las partículas alfa, puesto que son emitidas por los núcleos individualmente, son mucho más monoenergéticas que las partículas beta, emitidas junto con un neutrino. La mayor distribución energética que presentan las partículas beta se traduce en una mayor distribución en las amplitudes propias de los pulsos beta obteniéndose, como consecuencia, pulsos de duración total mucho más variable (curvas alargadas). En el caso de las partículas alfa, al presentar energías muy parejas entre sí, producen pulsos de luz de amplitudes también muy similares y por tanto, de duración total prácticamente idéntica (curvas concentradas).

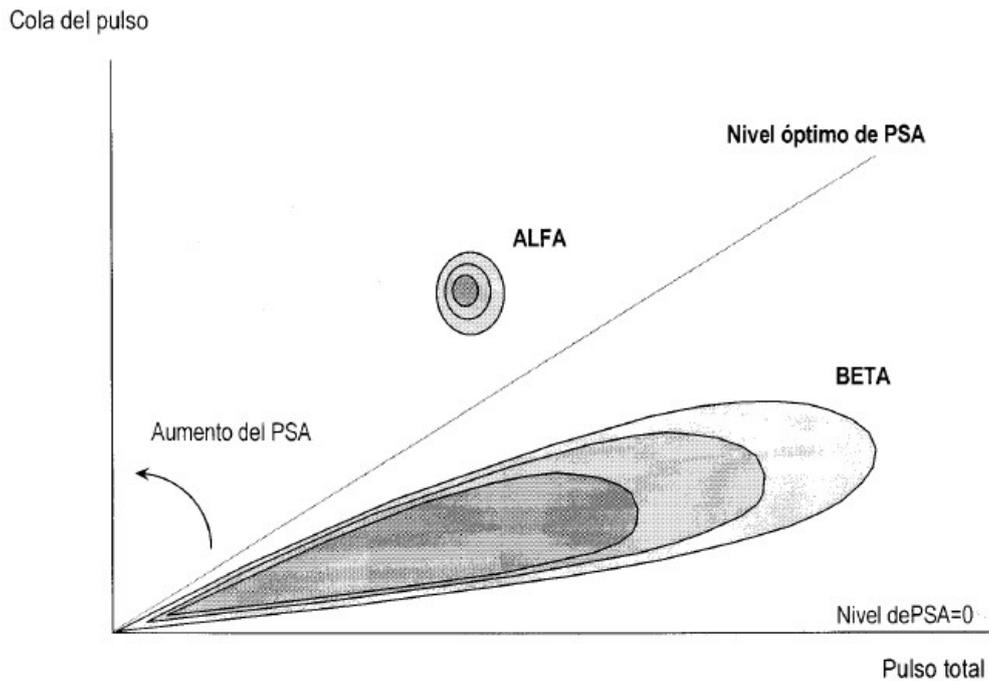


Figura 3.2: Funcionamiento de la discriminación alfa/beta por PSA en Quantulus 1220.

3.2. COMPARACIÓN DE AMPLITUD DE PULSO

3.2.1. Principio físico

En la metodología LSC la componente principal de la radiación de fondo se origina debido a la energía que tanto el fondo cósmico como la radiactividad natural ambiente depositan en los PMT. Generalmente los eventos producidos por la radiación de fondo afectan localmente a uno de los PMT, produciendo un pulso de amplitud relativamente grande en el tubo afectado y pulsos de amplitud prácticamente nula en el resto de tubos. En cambio, los centelleos producidos por la muestra en el vial originan pulsos en coincidencia que presentan diferencias de amplitud relativa mucho menores para cada uno de los PMT. Esta diferencia de amplitud relativa en la señal de cada uno de los PMT es el principio del funcionamiento de la comparación de amplitud de pulso (PAC, *Pulse Amplitude Comparison*).

3.2.2. PAC en “Wallac 1220” QuantulusTM

El Quantulus 1220 dispone de cuatro PMTs enfrentados por parejas, dos de ellos pertenecen al detector principal, responsable de analizar los centelleos producidos en el interior del vial, mientras que los dos restantes se sitúan en el interior del blindaje pasivo en lo que se conoce como “detector de guarda” y forman parte del blindaje activo. Cada uno de los PMT presenta una salida individual con la información referente a los pulsos registrados. Por medio de un determinado sistema electrónico se analizan las diferentes salidas individuales de cada PMT mediante el valor de su cociente. Para amplitudes de pulso similares el valor numérico del cociente toma valores cercanos a la unidad, mientras que para amplitudes de pulso muy diferentes el valor es cercano a cero. Teniendo en cuenta lo anterior, los cocientes de amplitud de pulsos producidos por centelleos de la muestra se corresponden con los valores que más se aproximan a la unidad, tratándose como interferencias producidas por el fondo al resto de valores mucho más próximos a cero. Este principio de funcionamiento se representa en la figura 3.3 [13].

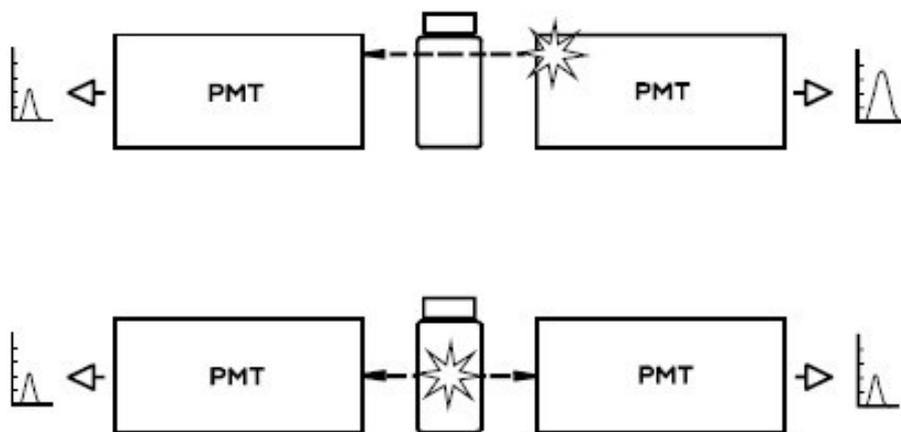


Figura 3.3: Esquema del funcionamiento del PAC.

En el equipo viene integrado un parámetro conocido como “nivel PAC” (o simplemente PAC) que puede ajustarse por el usuario en un valor comprendido entre 1 y 256. El PAC actúa entonces como discriminador, de modo que cuanto más alto sea el valor fijado, más parecidas deben ser las amplitudes registradas por cada PMT para que se consideren como una coincidencia y el pulso sea aceptado. Para el valor 1 no se realiza PAC lo cual se traduce en que incluso el valor 0 del cociente de amplitudes se toma como parte de un evento válido, aceptando así todo proceso debido al fondo. Para optimizar el nivel PAC se procede midiendo un isótopo radiactivo cualquiera y un blanco que permita caracterizar el fondo para distintos valores de PAC. El valor óptimo será entonces aquel que permita excluir única y exclusivamente las cuentas medidas para el blanco puesto que son producidas por la radiación de fondo y no por la muestra.

3.3. BLINDAJE DEL DETECTOR

3.3.1. Blindaje pasivo en “Wallac 1220” Quantulus™

Como ya se ha comentado, el primer paso para reducir el fondo consiste en diseñar y fabricar recubrimientos físicos que absorban gran parte de la radiación cósmica procedente del exterior del dispositivo de medida. El blindaje pasivo que rodea el detector del Quantulus 1220 está constituido por una serie de capas de distintos materiales con un peso total de alrededor de 630 kg [9, 13].

De fuera hacia dentro, lo que primero se encuentra la radiación cósmica es un blindaje asimétrico de plomo. Puesto que la tierra se encarga de atenuar la radiación cósmica procedente desde la parte inferior del detector, debe disponerse un mayor grosor de plomo en la zona superior del mismo, formando una especie de cúpula maciza de unos 20 cm de espesor. En las zonas laterales del detector, se dispone un espesor de entre 7 y 11 cm, suficiente para atenuar la radiación gamma procedente de los alrededores del dispositivo. Esta disposición asimétrica no sólo mejora el aislamiento frente a la radiación cósmica directa, si no que también reduce la radiación secundaria originada por la interacción de la radiación cósmica con el propio material que conforma en blindaje.

La interacción de los muones (los cuales componen una parte importante de la radiación cósmica) con el plomo genera neutrones térmicos. Esta contribución, sumada a los propios neutrones que aporta de forma directa la radiación cósmica, da lugar a un número apreciable de

neutrones que deben atenuarse si no se quiere que influyan en las medidas. Con este fin, se recubre el interior de la capa de plomo con una capa de cadmio, muy eficiente en la absorción de estos neutrones de bajas energías.

Otra fuente de radiación que se genera en la interacción de los rayos cósmicos con la capa de plomo son los rayos X. Parte de estos rayos X son absorbidos por el cobre que da forma al contenedor en el que se sitúan tanto el sistema de blindaje activo como los PMTs del detector principal. Pueden apreciarse en la figura 3.4 [9] cada una de las diferentes capas que componen el blindaje pasivo del Quantulus 1220.

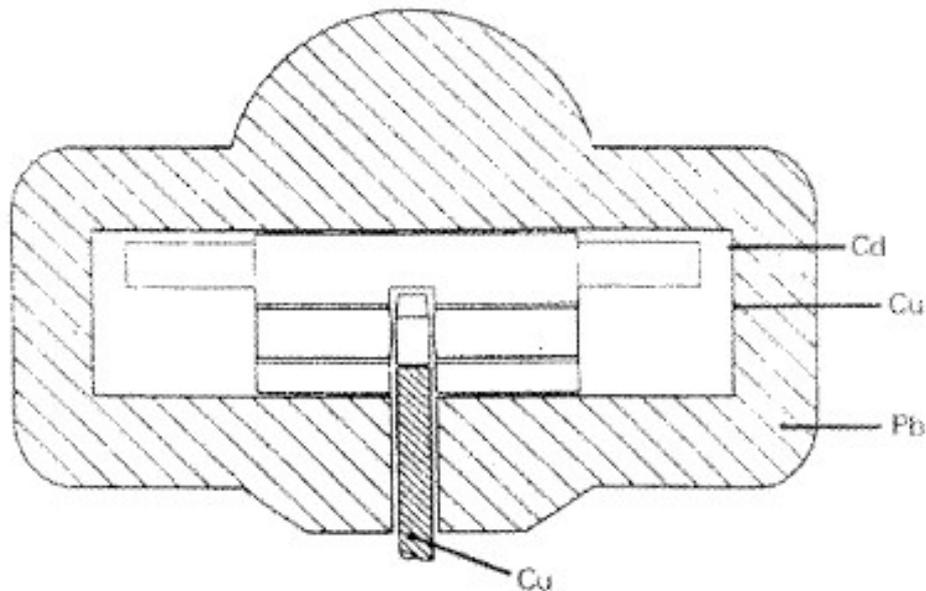


Figura 3.4: Blindaje pasivo del Quantulus 1220.

3.3.2. Blindaje activo en “Wallac 1220” QuantulusTM

Pese a que el blindaje pasivo reduce de manera considerable la detección de radiación procedente del fondo cósmico aún no es suficiente. Y es que, además de la componente del fondo cósmico que el blindaje pasivo no es capaz de atenuar, aparece otra debida a la presencia de isótopos radiactivos naturales en el interior de los materiales que forman el blindaje. Para reducir lo máximo posible estas dos contribuciones se dispone un sistema de blindaje activo.

El blindaje activo se basa en lo que se conoce como “detector asimétrico de guarda”. El detector de guarda consiste en un cilindro hueco cuyo interior se colma de un líquido centelleador y dos PMTs exteriores de guarda que se encargan de analizar los centelleos que se produzcan. En cuanto a la disposición espacial, como ya se ha mencionado, tanto el detector de guarda como los PMTs del detector principal se encuentran en la región más interna del blindaje pasivo. Además, merece la pena mencionar que los PMTs principales se colocan levemente por debajo del eje de simetría del cilindro buscando que líquido centelleador actúe también como blindaje activo frente a la radiación procedente de la parte superior del detector. Pueden visualizarse los detalles de esta disposición en la figura 3.5 [9], donde L (*Left*), R (*Right*), GL (*Guard Left*) y GR (*Guard Right*) hacen referencia a los PMTs del detector principal y del detector de guarda, respectivamente.

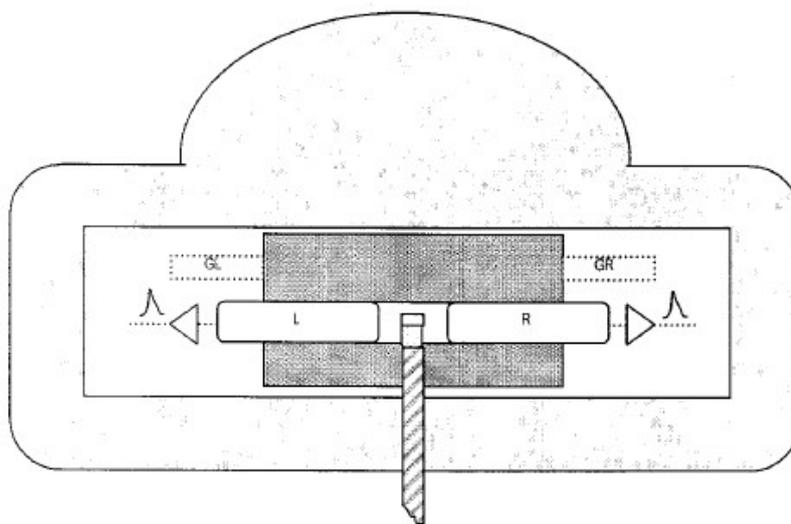


Figura 3.5: Blindaje activo y detector del Quantulus 1220.

Una vez se conocen todos los elementos que conforman el sistema de blindaje activo, se procede a analizar su funcionamiento. El blindaje activo del Quantulus 1220 está basado en un sistema de blindaje por anticoincidencias (figura 2.12). La radiación ionizante que haya sido capaz de superar todas las diferentes capas del blindaje pasivo, indiferentemente de cuáles sean su procedencia y naturaleza, alcanza el líquido centelleador del detector de guarda. Siguiendo el mecanismo de cualquier centelleador, este absorbe la energía cinética de la radiación ionizante y la libera posteriormente en forma de pulsos de luz. Los pulsos de luz son detectados por los PMTs de guarda los cuales, mediante un sistema electrónico, se hayan interconectados con los PMTs del detector principal. Mientras que los centelleos propios de la muestra sólo pueden ser detectados por los PMTs del detector principal, los centelleos que produce el fondo originan señal en los dos pares de PMTs. Si se programa el sistema electrónico para que únicamente interprete como válidos los eventos medidos en el detector principal que se hallen en anticoincidencia respecto a los medidos por el detector de guarda, se elimina gran parte de la radiación que logró superar el blindaje activo.

3.4. SUPRESIÓN DEL RUIDO ELECTRÓNICO

En la actualidad cualquier laboratorio contiene un gran número de equipos eléctricos y electrónicos encendiéndose y apagándose continuamente a lo largo del día. Además del ruido electrónico que esta constante conmutación produce, deben tenerse en cuenta tanto el ruido en radiofrecuencias producido por cada aparato electrónico como las perturbaciones que producen las líneas eléctricas que los alimentan. La suma de todas las anteriores contribuciones de naturaleza electrostática da lugar a lo que se conoce como ruido electrónico de fondo. El ruido electrónico ocasiona distorsiones en las señales de salida de los PMTs que generalmente se manifiestan en forma de ráfagas aleatorias de altas tasas de conteo.

Por otro lado, el empleo de viales de plástico (generalmente polietileno) produce un efecto análogo en los conteos. Durante el proceso de preparación de la muestra, el vial que se manipula va acumulando electricidad electrostática que se descarga paulatinamente a lo largo del proceso de medida, produciendo perturbaciones en el mismo. Este es uno de los motivos principales por los que se recomienda el empleo de viales de vidrio.

En lo que al equipo respecta, en pos de alcanzar la mayor supresión de ruido electrónico posible, el Quantulus 1220 ha sido diseñado y construido adoptando las siguientes medidas [13]:

- El dispositivo responsable del enfriamiento consiste en una unidad Peltier libre de ruido. Además de reducir el ruido electrónico, las bajas temperaturas hacen que disminuya el ruido térmico en los PMTs.
- Se dispone de una unidad encargada de suprimir el ruido de radiofrecuencias. La unidad detecta las perturbaciones asociadas a este tipo de ruido e impide que sean incluidas en los conteos.
- Un dispositivo ionizador “AC HV” se encarga de neutralizar la posible electricidad estática almacenada en la superficie del vial mientras este es introducido en la cámara de conteo. Conjuntamente, el mecanismo que carga la muestra se construye de forma que se minimice la fricción entre muestra, bandeja y mecanismo de intercambio.
- El sistema electrónico que interconecta los PMTs principales presenta un discriminador detrás de la opción “low/high bias” que permite suprimir pulsos de las regiones de altas o bajas energías. Este discriminador hace que, a la hora de medir emisores de energías relativamente altas, seleccionando la opción *high bias*, todos aquellos pulsos de altura inferior a la fijada no son contados. Se obtiene así una disminución del ruido electrónico que afecta a las bajas energías. Análogamente se dispone de la opción *low bias* para emisores de energías relativamente bajas.
- El PAC, analizado anteriormente, realiza una de sus funciones principales en la reducción de ruido electrónico. Optimizado el nivel PAC, todos aquellos pulsos detectados por cada pareja de PMTs cuyas amplitudes difieran entre sí un valor determinado por el nivel PAC serán descartados, al ser clasificados como fondo. El PAC reducirá igual de eficientemente el ruido electrónico que produzca pulsos de amplitudes demasiado grandes y demasiado pequeñas respecto a la amplitud de los pulsos de la muestra.

3.5. DETERMINACIÓN DEL PARÁMETRO SQP(E)

El estudio de la influencia del quenching (apartado 2.3.1) en las eficiencias de detección se ha basado en la variación que experimenta el parámetro SQP(E) (del inglés *Spectral Quench Parameter of the External Standard*) para distintas cantidades de cierto agente atenuante. Se utiliza un patrón externo, concretamente un emisor gamma encapsulado, que al ser colocado cerca del vial produce electrones Compton como consecuencia de la interacción de la radiación con el centelleador. Debido a que los electrones Compton tienden a comportarse de forma muy parecida a las partículas beta cuando estas interactúan con el cóctel de centelleo, se obtiene un espectro Compton que depende principalmente de la extinción que presente la muestra. Como ya se ha visto, la extinción produce en los espectros cierto desplazamiento hacia canales menores en energía, de modo que analizando este desplazamiento puede caracterizarse la extinción de una muestra. Surge así el parámetro SQP(E), cuyo valor hace referencia al canal por debajo del cual se sitúa al menos el 99 % del espectro Compton. En los detectores de WallacTM, como es el Quantulus 1220, se emplea como emisor gamma una fuente de ¹⁵²Eu [9, 13].

La medición del parámetro SQP(E) se realiza previamente al proceso de conteo de la muestra en cuestión, exponiendo la muestra a la fuente de Europio durante pocos minutos. Para mejorar la precisión del resultado, la medida del parámetro se realiza durante varios ciclos.

Capítulo 4

METODOLOGÍA

Una vez ha sido presentada la teoría subyacente, se procede a exponer el desarrollo de la metodología seguida para la determinación de la actividad alfa y beta total en aguas. Para ello, se presenta en primer lugar el material utilizado a lo largo de todo el método experimental. En segundo lugar, se hace lo propio con cada una de las etapas que componen el procedimiento experimental llevado a cabo. Por último, se exponen las expresiones y los cálculos necesarios para alcanzar los resultados.

El espectrómetro “Wallac 1220” QuantulusTM precisa de un software para que pueda ser controlado por el usuario a través de un ordenador. La implementación de los protocolos de medida, junto con su respectivo proceso de adquisición de datos han sido realizados mediante el software *WinQ*, desarrollado por PerkinElmerTM específicamente para su empleo en el espectrómetro Quantulus. El procesado de los datos y la visualización de los espectros a partir de los ficheros que genera WinQ, se ha realizado por medio del programa *Easy View*, siguiendo las recomendaciones del fabricante del equipo. El programa Easy View permite extraer, entre otros muchos datos, el número de desintegraciones o *cuentas* registradas para protocolo de medida en CPS (CPS, Cuentas Por Segundo o equivalentemente: desintegraciones por segundo, Bq). Es precisamente este dato, en CPS, el que se ha empleado para cuantificar la *actividad* (o equivalentemente *concentración de actividad*, sin más que dividir entre la masa de muestra medida) presente en cada uno de los viales analizados durante este trabajo [14–23].

4.1. MATERIAL

4.1.1. Instrumental

El instrumental necesario para llevar a cabo el método experimental es el siguiente:

- Material general de laboratorio
- Balanza analítica: “Explorer” OhausTM. Resolución 0.0001 g
- pH-metro, Crison[®]
- Conductivímetro, Orion[®]
- Espectrómetro de centelleo líquido, “Wallac 1220” QuantulusTM
- Viales de centelleo de vidrio de 20 ml de bajo contenido en potasio, Wheaton[®]
- Termoagitador magnético, “Monotherm” Variomag[®]

4.1.2. Reactivos

Se indican a continuación los reactivos utilizados durante el desarrollo del método experimental:

- Soluciones de referencia de ^{241}Am y $^{90}\text{Sr}/^{89}\text{Y}$. Actividades corregidas a fecha de preparación 03/06/2017: $A_{\alpha-0} = 957.265 \text{ Bq/g}$ y $A_{\beta-0} = 1012.960 \text{ Bq/g}$
- Cóctel de centelleo: “Ultima Gold Star LT²”. Almacenar en oscuridad (Caducidad: indicada por el fabricante)
- Agente atenuante: HNO_3 , Ácido nítrico al 69.5 %
 - Ácido nítrico 0.05M. Diluir 2.2665 mL de HNO_3 concentrado en 500 mL de agua ultrapura

4.2. PROCEDIMIENTO

Antes de proceder con la toma de medidas de actividades alfa y beta total deben establecerse una serie de condiciones experimentales óptimas para que el método sea robusto. Con este objetivo, se ha optimizado una serie de parámetros que influyen directamente en el resultado de las medidas, como son: el nivel PSA, el tiempo de medida y la proporción cóctel-muestra. La optimización de cada uno de estos parámetros fue el objetivo de trabajo de las “Prácticas de Empresa” asociadas a este Trabajo de Fin de Grado. En este trabajo, se presentarán exclusivamente los resultados obtenidos para cada una de ellas, puesto que influyen significativamente en el resto de medidas. Una vez se ha optimizado el método, se desarrolla el procedimiento experimental que se expone a lo largo de esta sección.

4.2.1. Estimación de las eficiencias de detección

La *eficiencia de detección* es un parámetro fundamental para la posterior medida de las muestras. La eficiencia de detección, o simplemente eficiencia (generalmente expresada en tanto por uno), expresa la fracción de cuentas que son detectadas correctamente como el tipo de radiación que las produce sobre el número total de cuentas producidas por ese tipo de radiación. Según esta definición, surgen dos eficiencias de detección aplicadas a esta determinación, una asociada a la radiación alfa y otra asociada a la radiación beta. De este modo y para una fuente dada, la eficiencia de detección alfa es la fracción de desintegraciones alfa que son identificadas por el equipo como desintegraciones alfa, y equivalentemente para la eficiencia de detección beta.

Surge entonces la necesidad de determinar estas eficiencias. Para ello, se preparan unas determinadas *fuentes de calibración* a partir de patrones que presenten únicamente un tipo concreto de radiación, alfa o beta. Así, todas las cuentas que se registren han de deberse al tipo de radiación propia del patrón utilizado. Sin embargo, siempre va a existir cierta cantidad de desintegraciones que, debido a las dificultades que entraña la discriminación alfa-beta, son clasificadas erróneamente por el equipo. Conociendo las eficiencias de conteo del equipo para cada tipo de radiación en un determinado rango de actividades, puede corregirse este problema dotando de una mayor exactitud a la medida de las actividades de las muestras a analizar. La preparación de las fuentes de calibración se ha realizado siguiendo el procedimiento que se indica a continuación.

4.2.1.1. Preparación de las fuentes de calibración

En primer lugar, debe valorarse la cantidad de disolución intermedia “patrón” emisor alfa y beta, en este caso ^{241}Am y $^{90}\text{Sr}/^{89}\text{Y}$ respectivamente, que va a formar parte de cada fuente de calibración. Esta valoración se realiza teniendo en cuenta el rango de actividades que desee cubrirse, de modo que la actividad de las muestras de agua vayan a analizarse se encuentre dentro de este rango. Para las nueve fuentes distintas que se han preparado para ambos tipos de radiación, se han incluido las cantidades de disolución-patrón siguientes: 0.07 g, 0.25 g, 0.5 g, 1 g, 1.5 g, 2 g, 3 g, 6 g y 8 g. Se cubre así un rango de actividades que va desde unos 0.5 Bq/kg hasta unos 50 Bq/kg para las fuentes alfa y desde unos 5 Bq/kg hasta unos 500 Bq/kg para las fuentes beta. Decididas así las cantidades de disolución patrón, $m_{p\alpha}$ y $m_{p\beta}$, que van a formar parte de cada fuente, el procedimiento a seguir para la preparación de las fuentes es el siguiente.

Se transfiere al vial de centelleo la cantidad de la disolución patrón 0.07 g, 0.25 g, etc. Se diluye con HNO_3 0.05 M hasta alcanzar los 8 g para posteriormente añadir 12 g de cóctel de centelleo hasta alcanzar los 20 g totales, siguiendo esta proporción en todas las preparaciones. Se agita energicamente hasta conseguir una mezcla homogénea y se introduce en la bandeja del espectrómetro para una correcta conservación hasta su medida.

Para la estimación de la eficiencia es necesario conocer la actividad que presenta cada fuente en el momento en que es medida. Por ello, ha de corregirse la actividad que indica la solución de referencia certificada. Esta corrección se realiza como se indica a continuación.

4.2.1.2. Corrección de actividades a fecha de medida

Si se desea conocer las concentraciones de actividad presentes en cualquier vial, corregidas a la fecha en que se procede con su medición, debe conocerse previamente la concentración de actividad que presenta el vial en el momento en que es preparado. El cálculo de las concentraciones de actividad de cada fuente de calibración en el momento de su preparación se realiza mediante las expresiones:

$$A_{\alpha-v} = \frac{A_{\alpha 0} \cdot m_{p\alpha}}{m_{p\alpha} + m_{\text{HNO}_3}} \quad [\text{Bq/g}] \quad (4.1)$$

$$A_{\beta-v} = \frac{A_{\beta 0} \cdot m_{p\beta}}{m_{p\beta} + m_{\text{HNO}_3}} \quad [\text{Bq/g}] \quad (4.2)$$

Donde $A_{\alpha 0}$ y $A_{\beta 0}$ son las concentraciones de actividad (en Bq/g) de las soluciones intermedias empleadas para la preparación de las fuentes, mientras que $m_{p\alpha}$, $m_{p\beta}$ y m_{HNO_3} son las masas de las soluciones empleadas como patrones alfa y beta, respectivamente, y la de ácido nítrico (todas en g) que componen cada una de las fuentes.

Una vez es conocida la concentración de actividad que presenta cada vial, puede corregirse dicha actividad a la fecha en la que se procede con su medición, teniendo en cuenta la *ley de desintegración radiactiva*, por medio de la siguiente expresión práctica:

$$A_{\alpha/\beta-v-c} = A_{\alpha/\beta-v} \cdot \exp \frac{\ln 2 \cdot t}{T_{1/2}} \quad [\text{Bq/g}] \quad (4.3)$$

Donde t es el tiempo transcurrido entre el momento en que se inicia la medida y la fecha de certificado del patrón y $T_{1/2}$ la vida media de desintegración del núcleo radiactivo propio del patrón utilizado, expresados ambos en la misma unidad temporal.

Pese a que sólo se definen estrictamente como eficiencias de detección las eficiencias “directas”, es decir, la eficiencia alfa para las fuentes alfa y la eficiencia beta para las fuentes beta, es posible definir también unas eficiencias “cruzadas”. Estas eficiencias cruzadas hacen referencia a la fracción de cuentas detectadas en la ventana errónea respecto al número total de cuentas que teóricamente deberían registrarse y es necesario conocerlas para calcular la magnitud “spillover” de la que se habla más adelante.

Teniendo en cuenta lo anteriormente mencionado, se han definido dos eficiencias diferentes para cada tipo de radiación, $\varepsilon_{\alpha\alpha}$ y $\varepsilon_{\alpha\beta}$ para las fuentes alfa y $\varepsilon_{\beta\beta}$ y $\varepsilon_{\beta\alpha}$ para las fuentes beta. De forma que el primer subíndice indica el tipo de radiación característico de la fuente mientras que el segundo hace referencia al tipo de radiación en la cual clasifica el equipo los pulsos registrados. Como es lógico, las eficiencias $\varepsilon_{\alpha\alpha}$ y $\varepsilon_{\beta\beta}$ tomarán valores cercanos a la unidad, en tanto por uno, puesto que se trata de eficiencias con la cuales el equipo registra correctamente los pulsos, mientras que $\varepsilon_{\alpha\beta}$ y $\varepsilon_{\beta\alpha}$ tomarán valores próximos a cero, puesto que se trata de la eficiencia con la que el equipo registra los pulsos en el tipo de radiación opuesto al que pertenecen.

Se ha definido como $R_{\alpha\alpha}$ y $R_{\alpha\beta}$ las tasas de conteo (en CPS) registrados para las fuentes preparadas con patrón emisor alfa en las ventanas alfa y beta, respectivamente. De forma análoga, se ha definido como $R_{\beta\alpha}$ y $R_{\beta\beta}$ las tasas de conteo registrados para las fuentes preparadas con patrón emisor beta en las ventanas alfa y beta.

La eficiencia de detección del equipo puede estimarse mediante los dos métodos alternativos que se exponen a continuación.

4.2.1.3. Eficiencia en un único punto

Las cuatro eficiencias de detección anteriormente mencionadas se estiman, a partir de los resultados obtenidos en los conteos de cada una de las fuentes, aplicando las expresiones:

$$\varepsilon_{\alpha\alpha} = \frac{R_{\alpha\alpha} - B_{\alpha}}{A_{\alpha-v-c}} \quad (4.4)$$

$$\varepsilon_{\alpha\beta} = \frac{R_{\alpha\beta} - B_{\beta}}{A_{\alpha-v-c}} \quad (4.5)$$

$$\varepsilon_{\beta\alpha} = \frac{R_{\beta\alpha} - B_{\alpha}}{A_{\beta-v-c}} \quad (4.6)$$

$$\varepsilon_{\beta\beta} = \frac{R_{\beta\beta} - B_{\beta}}{A_{\beta-v-c}} \quad (4.7)$$

Donde B_{α} y B_{β} son las CPS registradas para el blanco y deben restarse a las CPS correspondientes a cada tipo de radiación para suprimir las cuentas generadas por el fondo. Tanto $A_{\alpha-v-c}$ como $A_{\beta-v-c}$ hacen referencia a las actividades presentes en el vial corregidas a fecha de medida (en Bq) y se calculan mediante la expresión (4.3).

Los valores obtenidos para las eficiencias estimadas por medio de este método han sido utilizados simplemente como referencia para comprobar la validez del único valor de eficiencia que se obtiene por el otro método de estimación, que se expone seguidamente.

4.2.1.4. Eficiencia a varios puntos

En este otro método, la eficiencia de detección se estima mediante la pendiente del ajuste lineal que surge al representar los valores de actividad medidos experimentalmente (V_{exp}) en función de los valores de actividad teóricos (V_{teo}) calculados para cada fuente en ambos tipos de radiación. Teniendo en cuenta lo anterior se definen los valores medidos y los valores teóricos como sigue:

$$V_{teo-\alpha} \equiv A_{\alpha-v-c} = \frac{A_{\alpha-c} \cdot m_f}{1000} \quad [Bq] \quad (4.8)$$

$$V_{teo-\beta} \equiv A_{\beta-v-c} = \frac{A_{\beta-c} \cdot m_f}{1000} \quad [Bq] \quad (4.9)$$

$$V_{exp-\alpha\alpha} \equiv A_{exp-\alpha\alpha} = R_{\alpha\alpha} - B_{\alpha} \quad [CPS \equiv Bq] \quad (4.10)$$

$$V_{exp-\alpha\beta} \equiv A_{exp-\alpha\beta} = R_{\alpha\beta} - B_{\beta} \quad [CPS \equiv Bq] \quad (4.11)$$

$$V_{exp-\beta\beta} \equiv A_{exp-\beta\beta} = R_{\beta\beta} - B_{\beta} \quad [CPS \equiv Bq] \quad (4.12)$$

$$V_{exp-\beta\alpha} \equiv A_{exp-\beta\alpha} = R_{\beta\alpha} - B_{\alpha} \quad [CPS \equiv Bq] \quad (4.13)$$

Donde $A_{\alpha-c}$ y $A_{\beta-c}$ son la actividades de las fuentes de calibración alfa y beta corregidas a fecha de medida (en Bq/kg). $A_{\alpha-v-c}$ y $A_{\beta-v-c}$ son las actividades alfa y beta que presentan los viales que contienen las fuentes, corregidas a fecha de medida (en Bq) y m_f es la masa de la fuente (en g).

Puesto que el valor obtenido para las eficiencias según este método proviene de un ajuste lineal, carece de carácter local como sí ocurre en el método de estimación de eficiencia en un único punto. Los valores de eficiencias obtenidos gracias a este método cubren amplios rangos de actividades (mencionados en el apartado 4.2.1) y corrigen los posibles errores que pueden surgir al calcular una magnitud teniendo en cuenta únicamente un punto. Por todo esto, se ha decidido emplear los valores de eficiencias obtenidos a través de este método, tanto para el cálculo del spillover como para la propia determinación de la actividad de la muestra.

4.2.2. Estimación del spillover

La magnitud conocida como “*spillover*” expresa, para una fuente de radiación cualquiera, la fracción de cuentas que son clasificadas erróneamente por el equipo sobre las cuentas que son clasificadas de forma correcta, según el tipo de radiación al que pertenecen. Se pueden definir así dos spillovers, uno asociado a la radiación alfa y otro asociado a la radiación beta a través de las siguientes expresiones:

$$\chi_{\alpha} = \frac{\varepsilon_{\alpha\beta}}{\varepsilon_{\alpha\alpha}} \quad (4.14)$$

$$\chi_{\beta} = \frac{\varepsilon_{\beta\alpha}}{\varepsilon_{\beta\beta}} \quad (4.15)$$

Los valores obtenidos para ambos spillovers serán de gran utilidad más adelante, concretamente para el cálculo de concentraciones de actividad que presentan las muestras. Los spillovers permiten efectuar correcciones a las cuentas obtenidas en las medidas, teniendo en cuenta que cierta fracción de esas cuentas puede haber sido clasificada erróneamente por el equipo.

4.2.3. Corrección por extinción

Con el objetivo de estudiar cómo afectan los diferentes procesos de extinción a la eficiencia de detección, se ha analizado la variación del parámetro SQP(E) en fuentes con diferentes cantidades de un determinado agente atenuante. En este caso el agente atenuante empleado ha sido ácido nítrico concentrado. El proceso seguido para la preparación de las correspondientes fuentes atenuadas se indica a continuación.

Preparación de fuentes atenuadas

Para proceder con la preparación de unas determinadas fuentes que presenten distintas cantidades de agente atenuante se han aprovechado las fuentes de calibración preparadas para la estimación de las eficiencias. Se ha tomado una fuente alfa y una fuente beta, concretamente las contenidas en los viales “AB-14” y “AB-16” y se ha procedido de la siguiente forma.

Manipulando el vial de forma extremadamente cuidadosa, evitando cualquier posible pérdida de contenido, se vierte en el vial una determinada cantidad de agente atenuante, en este caso ácido nítrico concentrado. Se vuelve a cerrar el vial y, tras agitarlo enérgicamente y conseguir una mezcla lo más homogénea posible, se introduce de nuevo en la bandeja del espectrómetro para medirlo nuevamente. Se registra el dato referente al parámetro SQP(E) (sección 3.5) que presenta la fuente atenuada y se itera el proceso añadiendo una cantidad constante de ácido nítrico. Se ha procedido añadiendo 0.0275 g de ácido nítrico en cada una de las sucesivas adiciones, salvo en la primera adición realizada sobre la fuente beta, en la que debido a la mayor actividad que presenta esta fuente decidió añadirse 0.05 g. Pese a estar contenidas en el mismo vial, se ha nombrado de diferente manera a cada una de las fuentes atenuadas preparadas tras cada adición de nítrico para distinguirlas correctamente. Pese a que el equipo registra el valor del parámetro SQP(E) durante el primer minuto de medición, es necesario continuar implementando protocolos de medida de 300 minutos a fin de obtener tasas de conteo realmente precisas.

4.2.4. Preparación de la muestra

Las muestras de agua se pueden medir de forma directa o tras aplicar un proceso de preconcentración térmica. La medida directa consiste simplemente en tomar una cantidad determinada (o alícuota) de muestra y añadir nuevamente ácido nítrico hasta un peso de 8 g, para seguidamente añadir 12 g de cóctel de centelleo alcanzando un peso total de 20 g en el vial y proceder posteriormente con su medición. Es recomendable en estos casos no eliminar la posible materia suspendida que pueda contener la muestra, en caso de hacerlo, la medida debe realizarse lo antes posible.

No obstante, en la gran mayoría de los casos, la muestra no presenta concentraciones de actividad alfa y beta tan elevadas como para que la medida directa permita alcanzar los límites de detección establecidos en el RD 314/2016. En consecuencia, resulta muy común y prácticamente necesario, aplicar un proceso de concentrado térmico. Este permite, por medio de una reducción del volumen de la muestra, aumentar la concentración de actividad hasta que esta caiga dentro del rango de actividades cubierto en la estimación de las eficiencias de detección.

Preconcentración térmica

Los límites de detección que establece el RD 314/2016 son extremadamente bajos (como ya se ha comentado en la sección 1.2): 0.04 Bq/L para alfa total y 0.4 Bq/L para beta total. Con el objetivo de alcanzar estos límites de detección, generalmente resulta necesario aplicar un proceso que aumente considerablemente la concentración de actividad de las muestras. Este proceso recibe el nombre de *preconcentración térmica*.

Semejante proceso de preconcentración térmica únicamente puede realizarse en caso de analizar aguas blandas, es decir, aguas cuyo residuo sólido se encuentra por debajo de los 500 mg/L. Una vez se ha comprobado que el agua a analizar se encuentra por debajo de este límite, haciendo uso del conductivímetro, se ha seguido el procedimiento de preconcentración térmica que se indica a continuación.

En primer lugar, se transfiere una alícuota de la muestra de agua a analizar a un vaso de precipitados, anotando su peso como " m_m ". Si la muestra no había sido acidificada anteriormente, se acidifica la alícuota usando ácido nítrico a un pH cercano a 2,7, comprobándolo con el pH-metro.

Posteriormente se procede a evaporar lentamente la alícuota, en el mismo vaso de precipitados, mediante una placa calefactora. El proceso de evaporación debe realizarse con la lentitud suficiente para evitar burbujeos que produzcan pérdidas de parte de la muestra y su correspondiente contenido radiactivo. Cuando se ha reducido la alícuota hasta una cantidad de aproximadamente 20 g, se transfiere el contenido a un vial de centelleo de vidrio, previamente pesado, enjuagando el vaso con ácido nítrico. Se continúa evaporando lentamente en la placa calefactora la cantidad restante de muestra hasta reducirla por completo a sequedad ¹. Para terminar el proceso de evaporación de forma suave, puede ser de gran utilidad el empleo de una lámpara infrarroja cuando apenas resten unas pocas gotas de agua en el vial. Se pesa de nuevo el vial conteniendo el residuo sólido para conocer la cantidad de residuo resultante tras el proceso de preconcentración térmica. El residuo sólido obtenido contiene los radioisótopos cuya actividad alfa y beta total pretende medirse. Han sido transferidas para su preconcentración distintas cantidades de agua de una misma muestra ("SAL-1") entre 100 g y 500 g con el fin de comprobar que la actividad por unidad de masa es constante para todas las réplicas (A-N) de la muestra de agua analizada.

Una vez completado el proceso de concentrado de la muestra hasta ser reducida a sequedad, esta debe ser preparada para su posterior análisis en el espectrómetro. El procedimiento seguido para la preparación de las réplicas es el siguiente.

En el mismo vial de vidrio contenedor del residuo radiactivo, se añade como diluyente ácido nítrico 0.05 M hasta alcanzar los 8 g, anotando la cantidad añadida. Alcanzado el peso indicado, se agita el vial hasta disolver por completo el residuo sólido en el ácido nítrico.

Posteriormente, se vierten en el vial 12 g de cóctel de centelleo "Gold Star LT²" hasta alcanzar los 20 g que han de componer la mezcla muestra-cóctel. Para ello, puede equiparse la botella contenedora del cóctel con un dispensador medidor de volumen para verter la cantidad de cóctel deseada con mayor facilidad. Para llevar un control de las cantidades que componen cada réplica, se ha pesado la cantidad de cóctel añadida.

¹En varias muestras se ha decidido dar por terminada la preconcentración sin alcanzar por completo la sequedad a fin de comprobar si esto afecta a los resultados obtenidos en la determinación de las actividades.

Dispuestos en el vial la muestra y el cóctel, se tapa el vial y se agita enérgicamente hasta asegurarse de haber conseguido una mezcla totalmente homogénea entre muestra y cóctel. Se han elegido las cantidades relativas de 8 g muestra y 12 g cóctel, siguiendo la gran mayoría de los trabajos de referencia y las propias recomendaciones del fabricante del cóctel de centelleo. En una de las optimizaciones realizadas se ha tratado de comprobar si realmente es imprescindible seguir esta proporción muestra cóctel. El resultado se muestra en el siguiente capítulo.

Preparación del blanco

Pese a los distintos sistemas de blindaje de los que el equipo dispone para eliminar la radiación de fondo (sección 3.3), siempre existe cierta componente que alcanza el detector y afecta a las medidas. Para solventar este problema se procede con la preparación de uno o varios *blancos*, es decir, muestras sin ningún tipo de contenido radiactivo. Las cuentas registradas durante su medida han de deberse exclusivamente a la radiación de fondo que no ha podido suprimirse mediante los distintos sistemas de blindaje. Se ha decidido preparar y medir diferentes blancos para comprobar que, efectivamente, la componente del fondo que alcanza el detector no varía.

Los blancos han sido preparados con la misma proporción muestra-cóctel. Para ello, se transfiere directamente el ácido nítrico 0.05 M a un vial hasta alcanzar los 8 g, para posteriormente añadir 12 g de cóctel hasta alcanzar un peso cercano a los 20 g y se agita enérgicamente hasta conseguir una mezcla completamente homogénea entre ambos componentes.

Se introduce el blanco en la bandeja del espectrómetro y se procede con su conteo. Es recomendable repetir varias veces la medida para confirmar que la tasa de conteo del blanco es estable.

4.2.5. Medición de la muestra

Tras los procesos de preconcentración térmica y preparación de muestras, es recomendable esperar unos pocos minutos para evitar la acción de ciertos fenómenos que interfieren significativamente en el recuento y proceder inmediatamente con su medición en pos de minimizar el crecimiento indeseable de ^{222}Rn y otros productos del decaimiento del ^{226}Ra .

Se ha procedido con el conteo de muestras y blancos a través de protocolos de 300 minutos de duración. Se ha definido como $R_{\alpha\alpha}$ y $R_{\beta\beta}$ las tasas de conteo (en CPS) registradas durante la medición de la muestra para radiación alfa y beta y como B_{α} y B_{β} las CPS registradas durante el conteo del blanco para cada una de las radiaciones.

Para la adquisición de los espectros y los respectivos datos que se obtienen a partir de ellos, se ha trabajado con ventanas de medida en escala logarítmica, también conocida como escala de canales. Se ha decidido tomar como ventana o ROI (ROI, *Region of Interest*) el eje de canales al completo, es decir, del canal 1 hasta el canal 1024, tanto para la radiación alfa como para la radiación beta.

4.3. EXPRESIÓN DE RESULTADOS

4.3.1. Cálculo de la concentración de actividad

Las concentraciones de actividad alfa y beta, o equivalentemente, las actividades por unidad de masa de muestra, A_α y A_β , han sido calculadas como se indica a continuación.

Partiendo de las tasas de conteo registradas en la medida de las muestras, $R_{\alpha\alpha}$ y $R_{\beta\beta}$:

$$R_\alpha = R_{\alpha\alpha} - B_\alpha \quad [CPS] \quad (4.16)$$

$$R_\beta = R_{\beta\beta} - B_\beta \quad [CPS] \quad (4.17)$$

En las expresiones (4.16) y (4.17), R_α y R_β expresan las cuentas debidas exclusivamente al contenido radiactivo de la muestra. Para eliminar las cuentas que produce el fondo, a las tasas de conteo obtenidas para la muestra se les debe restar las tasas de conteo obtenidas para el blanco.

Una vez se conoce el número de cuentas producidas por el contenido radiactivo de la muestra, entra en juego el término spillover. Puesto que este factor, como se ha explicado en 4.2.2, expresa, en términos de eficiencias, la fracción de cuentas clasificadas erróneamente respecto a las clasificadas correctamente, ha de tenerse en cuenta para corregir esa fracción de cuentas que el equipo clasifica de forma errónea. Esta corrección se lleva a cabo mediante las siguientes expresiones:

$$R'_\alpha = \frac{R_\alpha - R_\beta \cdot \chi_\beta}{1 - \chi_\alpha \cdot \chi_\beta} \quad [CPS] \quad (4.18)$$

$$R'_\beta = \frac{R_\beta - R_\alpha \cdot \chi_\alpha}{1 - \chi_\alpha \cdot \chi_\beta} \quad [CPS] \quad (4.19)$$

Por último, una vez realizadas las correcciones por blanco y por spillover, únicamente resta tener en cuenta la eficiencia de detección del equipo. Esta última corrección se lleva a cabo mediante las siguientes expresiones, en las que al mismo tiempo se divide entre la masa de la muestra, m_m (en kg), para obtener el resultado final de actividad por unidad de masa:

$$A_\alpha = \frac{R'_\alpha}{\varepsilon_{\alpha\alpha} \cdot m_m} = \frac{R_\alpha - R_\beta \cdot \chi_\beta}{1 - \chi_\alpha \cdot \chi_\beta} \cdot \frac{\chi_\beta}{\varepsilon_{\alpha\alpha} \cdot m_m} = \frac{(R_{\alpha\alpha} - B_\alpha) - (R_{\beta\beta} - B_\beta) \cdot \chi_\beta}{(1 - \chi_\alpha \cdot \chi_\beta) \cdot \varepsilon_{\alpha\alpha} \cdot m_m} \quad [Bq/kg] \quad (4.20)$$

$$A_\beta = \frac{R'_\beta}{\varepsilon_{\beta\beta} \cdot m_m} = \frac{R_\beta - R_\alpha \cdot \chi_\alpha}{1 - \chi_\alpha \cdot \chi_\beta} \cdot \frac{\chi_\alpha}{\varepsilon_{\beta\beta} \cdot m_m} = \frac{(R_{\beta\beta} - B_\beta) - (R_{\alpha\alpha} - B_\alpha) \cdot \chi_\alpha}{(1 - \chi_\alpha \cdot \chi_\beta) \cdot \varepsilon_{\beta\beta} \cdot m_m} \quad [Bq/kg] \quad (4.21)$$

4.3.2. Cálculo de incertidumbres

4.3.2.1. Incertidumbre de las eficiencias

$$u^2(\varepsilon_\alpha) = \frac{(R_{\alpha\alpha}/t_\alpha) + (B_\alpha/t_B)}{(R_{\alpha\alpha} - B_\alpha)^2} + u^2(a_\alpha) \quad (4.22)$$

$$u^2(\varepsilon_\beta) = \frac{(R_{\beta\beta}/t_\beta) + (B_\beta/t_B)}{(R_{\beta\beta} - B_\beta)^2} + u^2(a_\beta) \quad (4.23)$$

Donde tanto $u^2(a_\alpha)$ como $u^2(a_\beta)$ hacen referencia a las incertidumbres de las actividades de las fuentes de calibración alfa y beta respectivamente y se dan por conocidas.

4.3.2.2. Incertidumbre de los spillovers

$$u^2(\chi_\alpha) = \chi_\alpha^2 \cdot \left(\frac{u^2(\varepsilon_{\alpha\beta})}{\varepsilon_{\alpha\beta}^2} + \frac{u^2(\varepsilon_{\alpha\alpha})}{\varepsilon_{\alpha\alpha}^2} \right) \quad (4.24)$$

$$u^2(\chi_\beta) = \chi_\beta^2 \cdot \left(\frac{u^2(\varepsilon_{\beta\alpha})}{\varepsilon_{\beta\alpha}^2} + \frac{u^2(\varepsilon_{\beta\beta})}{\varepsilon_{\beta\beta}^2} \right) \quad (4.25)$$

4.3.2.3. Incertidumbre de la tasa de conteo (R)

$$u(R_\alpha) = \sqrt{\frac{R_{\alpha\alpha}}{t_s} + \frac{R_{\alpha\alpha}}{t_B}} \quad (4.26)$$

$$u(R_\beta) = \sqrt{\frac{R_{\beta\beta}}{t_s} + \frac{R_{\beta\beta}}{t_B}} \quad (4.27)$$

4.3.2.4. Incertidumbre de la tasa de conteo corregida por spillover (R')

$$u_c(R'_\alpha) = \sqrt{\frac{u^2(R_\alpha) + \chi_\beta^2 u^2(R_\beta) + R_\alpha'^2 \chi_\beta^2 u^2(\chi_\alpha) + R_\beta'^2 u^2(\chi_\beta)}{1 - \chi_\alpha \chi_\beta}} \quad (4.28)$$

$$u_c(R'_\beta) = \sqrt{\frac{u^2(R_\beta) + \chi_\alpha^2 u^2(R_\alpha) + R_\beta'^2 \chi_\alpha^2 u^2(\chi_\beta) + R_\alpha'^2 u^2(\chi_\alpha)}{1 - \chi_\alpha \chi_\beta}} \quad (4.29)$$

4.3.2.5. Incertidumbre de la concentración de actividad

$$u_c(A_\alpha) = \sqrt{\frac{u_c^2(R'_\alpha)}{\varepsilon_{\alpha\alpha}^2 \times V^2} + A_\alpha^2 \times \left(\frac{u^2(V)}{V^2} + \frac{1 + \chi_\alpha \chi_\beta}{1 - \chi_\alpha \chi_\beta} \times \frac{u^2(\varepsilon_{\alpha\alpha})}{\varepsilon_{\alpha\alpha}^2} \right)} \quad (4.30)$$

$$u_c(A_\beta) = \sqrt{\frac{u_c^2(R'_\beta)}{\varepsilon_{\beta\beta}^2 \times V^2} + A_\beta^2 \times \left(\frac{u^2(V)}{V^2} + \frac{1 + \chi_\alpha \chi_\beta}{1 - \chi_\alpha \chi_\beta} \times \frac{u^2(\varepsilon_{\beta\beta})}{\varepsilon_{\beta\beta}^2} \right)} \quad (4.31)$$

Capítulo 5

RESULTADOS OBTENIDOS

Finalmente, se presentan los resultados que han sido obtenidos a lo largo de cada una de las etapas que han sido expuestas en la sección 4.2 para la puesta a punto del método. En primer lugar, se exponen los resultados obtenidos durante los ensayos previos de optimización del método experimental. Posteriormente, se exponen los resultados referentes a la estimación de las eficiencias de conteo, incluyendo tanto los datos asociados a la preparación de cada una de las fuentes de calibración como los resultados obtenidos en las mediciones de las mismas. Después, se hace lo propio con los resultados obtenidos en la determinación de la actividad de la muestra de agua analizada. Más tarde, se calculan las incertidumbres que acompañan a las magnitudes más relevantes del procedimiento experimental. Por último, se presentan los resultados obtenidos durante el estudio de la influencia de la extinción en la eficiencia de detección.

5.1. RESULTADOS PREVIOS

Como ya se ha comentado, la optimización de los parámetros experimentales del método fue el objetivo de las *Prácticas de Empresa* asociadas a este trabajo. No obstante, las mediciones realizadas a lo largo de este trabajo dependen en gran medida de las optimizaciones previas, de modo que resulta necesario exponer brevemente los resultados previos al procedimiento experimental que ha sido expuesto.

5.1.1. Optimización del nivel PSA

Para optimizar el nivel de PSA se han preparado dos viales, uno con patrón alfa (^{241}Am) y otro con patrón beta (^{90}Sr) y se han añadido 10 ml de cóctel de centelleo. De igual forma se ha preparado un blanco. Se ha medido los tres viales a distintos valores de PSA desde 30 a 130 registrando las cuentas alfa y beta producidas por cada uno en protocolos de 50 min de duración. Teniendo en cuenta las siguientes definiciones de τ_α y τ_β que expresan (en %) las cuentas alfa y beta que son clasificadas erróneamente por el equipo, el nivel PSA óptimo es aquel para el cual ambas expresiones toman el valor mínimo posible.

$$\tau_\alpha = \frac{\alpha_{Sr} - \alpha_B}{\alpha_{Sr} + \beta_{Sr} - \alpha_B - \beta_B} \qquad \tau_\beta = \frac{\beta_{Am} - \beta_B}{\alpha_{Am} + \beta_{Am} - \alpha_B - \beta_B}$$

PSA	τ_α (^{241}Am)	τ_β ($^{90}\text{Sr}/^{89}\text{Y}$)
30	0.2506	67.9021
40	0.8557	59.9906
50	1.6244	54.7070
60	2.9189	47.0268
70	5.1374	41.8595
80	7.1849	35.1375
90	11.7829	28.1870
100	16.5769	21.6520
110	24.3307	15.6868
120	33.3468	11.9885
130	43.8057	9.9776

Tabla 5.1: Datos registrados durante la optimización del nivel PSA.

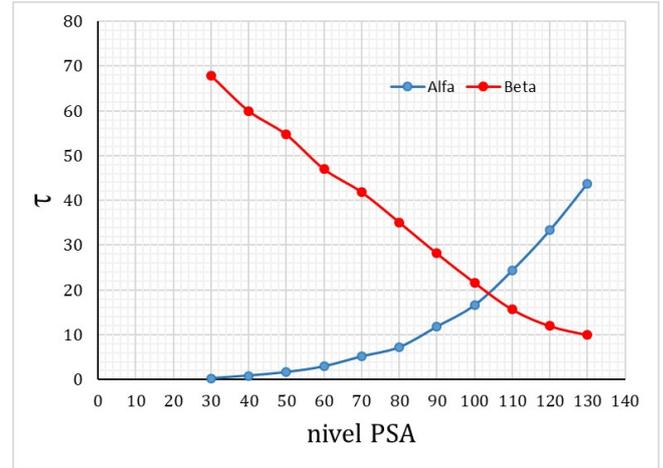


Figura 5.1: Determinación de nivel PSA óptimo.

En presencia de la figura 5.1 se puede apreciar que el valor óptimo del nivel PSA es **105**.

5.1.2. Optimización de la proporción muestra-cóctel

Para optimizar la proporción muestra-cóctel se ha preparado un patrón alfa+beta de actividades conocidas a partir de los patrones alfa y beta puros. Diluyendo con ácido nítrico 0.05 M, se ha mezclado con cóctel de centelleo en las proporciones M-C: 6-14, 7-13, 8-12, 9-11 y 10-10. Siguiendo las mismas proporciones se han preparado 5 blancos para analizar su comportamiento.

Vial	$A_{\alpha-v-c}$ / Bq	$A_{\beta-v-c}$ / Bq	M/ g	C/ g	$R_{\alpha\alpha}$	$R_{\beta\beta}$	Blanco	B_α	B_β
AB-1	2.909	11.999	6.014	14.000	3.378	12.128	BIAB1	0.015	0.267
AB-2	3.377	13.933	6.983	12.804	3.881	13.874	BIAB2	0.015	0.272
AB-3	3.867	15.954	7.996	11.769	4.487	15.727	BIAB3	0.016	0.267
AB-4	4.397	18.140	9.092	10.807	4.478	18.089	BIAB4	0.016	0.266
AB-5	4.859	20.046	10.047	9.835	5.063	20.333	BIAB5	0.014	0.277

Tabla 5.2: Datos registrados durante la optimización de la proporción M-C.

$$\varepsilon_\alpha = \frac{(R_{\alpha\alpha} - B_\alpha) \cdot 1000}{A_{\alpha-c} \cdot P_f} = \frac{R_{\alpha\alpha} - B_\alpha}{A_{\alpha-v-c}} \quad FM_\alpha = \frac{\varepsilon_\alpha^2}{B_\alpha}$$

$$\varepsilon_\beta = \frac{(R_{\beta\beta} - B_\beta) \cdot 1000}{A_{\beta-c} \cdot P_f} = \frac{R_{\beta\beta} - B_\beta}{A_{\beta-v-c}} \quad FM_\beta = \frac{\varepsilon_\beta^2}{B_\beta}$$

Tanto las eficiencias como las figuras de mérito han de ser lo más altas posible. Representadas en las figuras 5.2, 5.3, 5.4 y 5.5 no se observa evidencia de ninguna tendencia de modo que se ha decidido escoger el valor bibliográfico M/C: **8/12**.

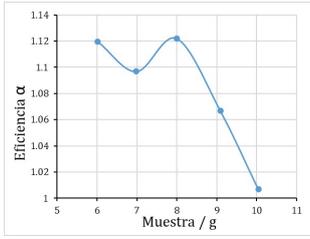


Figura 5.2: ε_{α} .

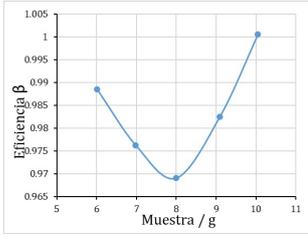


Figura 5.3: ε_{β} .

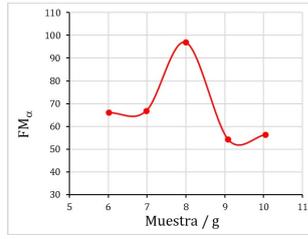


Figura 5.4: FM_{α} .

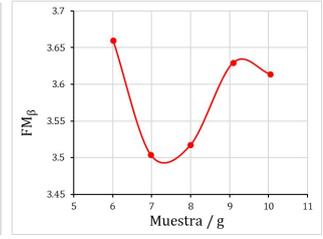


Figura 5.5: FM_{β} .

5.1.3. Optimización del tiempo de medida

Con el objetivo de optimizar el tiempo de medida se ha medido la fuente “AB-3” junto con el blanco “BLAB3”, ambos con la proporción M-C óptima, por medio de protocolos de duración variable entre los 100 y los 500 minutos a fin de determinar qué tiempo maximiza las eficiencias y las figuras de mérito.

Tiempo/ min	$A_{\alpha-v-c}$ / Bq	$A_{\beta-v-c}$ / Bq	$R_{\alpha\alpha}$	$R_{\beta\beta}$	B_{α}	B_{β}
100	3.868	15.948	4.283	15.289	0.017	0.287
200	3.868	15.953	4.301	15.827	0.016	0.283
300	3.868	15.949	4.359	15.777	0.015	0.279
400	3.868	15.949	4.265	15.853	0.015	0.281
500	3.868	15.952	4.271	15.864	0.015	0.285

Tabla 5.3: Datos registrados durante la optimización del tiempo de medida.

$$\varepsilon_{\alpha} = \frac{(R_{\alpha\alpha} - B_{\alpha}) \cdot 1000}{A_{\alpha-c} \cdot P_f} = \frac{R_{\alpha\alpha} - B_{\alpha}}{A_{\alpha-v-c}} \quad FM_{\alpha} = \frac{\varepsilon_{\alpha}^2}{B_{\alpha}}$$

$$\varepsilon_{\beta} = \frac{(R_{\beta\beta} - B_{\beta}) \cdot 1000}{A_{\beta-c} \cdot P_f} = \frac{R_{\beta\beta} - B_{\beta}}{A_{\beta-v-c}} \quad FM_{\beta} = \frac{\varepsilon_{\beta}^2}{B_{\beta}}$$

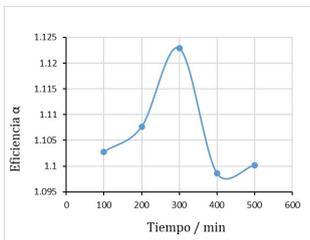


Figura 5.6: ε_{α} .

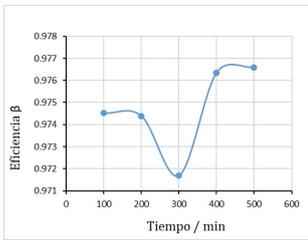


Figura 5.7: ε_{β} .

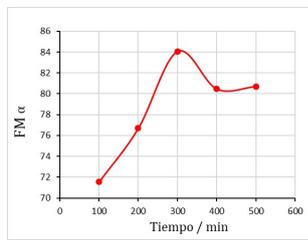


Figura 5.8: FM_{α} .

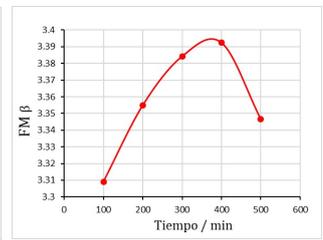


Figura 5.9: FM_{β} .

En presencia de las gráficas 5.6, 5.7, 5.8 y 5.9 y de acuerdo con la bibliografía se ha decidido escoger **300 minutos** como tiempo de medida óptimo.

5.2. ESTIMACIÓN DE EFICIENCIAS Y SPILLOVER

Como se ha indicado en el apartado 4.2.1, para desarrollar la estimación de las eficiencias de conteo, es necesario preparar una serie de fuentes de calibración, a partir de las soluciones de referencia certificadas, para ambos tipos de radiación. Los datos referentes a su preparación, junto con la actividad que presenta el vial que las contiene, se presentan respectivamente en las tablas 5.4 y 5.5.

Vial	$m_{p\alpha}/g$	HNO_3/g	Cóctel/ g	$A_{\alpha-v}/Bq$
AB-7	0.0703	7.9580	11.7914	0.00398
AB-8	0.2486	7.7606	11.8273	0.01408
AB-9	0.4997	7.5208	11.8099	0.02830
AB-13	0.9975	6.9585	11.7550	0.05648
AB-14	1.4849	6.4701	11.7564	0.08408
AB-17	2.0082	6.0214	11.7800	0.11371
AB-18	2.9844	5.0390	11.7724	0.16899
AB-19	5.9357	2.0115	11.7917	0.33611
AB-20	7.9090	0	11.7992	0.44785

Tabla 5.4: Cantidades que componen las fuentes de calibración alfa y actividad presente en cada vial.

Vial	$m_{p\beta}/g$	HNO_3/g	Cóctel/ g	$A_{\beta-v}/Bq$
AB-10	0.0705	7.9394	11.7785	0.03830
AB-11	0.2434	7.7224	11.8078	0.13224
AB-12	0.4921	7.4801	11.8078	0.26736
AB-15	1.0018	6.9617	11.7633	0.54428
AB-16	1.4835	6.4259	11.7816	0.80598
AB-21	1.9892	5.9999	11.8257	1.0807
AB-22	2.9819	5.056	11.8212	1.6201
AB-23	5.9140	2.0310	11.8120	3.2131
AB-24	7.9357	0	11.8019	4.3114

Tabla 5.5: Cantidades que componen las fuentes de calibración beta y actividad presente en cada vial.

Una vez preparadas las fuentes de calibración, se procede con la medición de las mismas. Las tasas de conteo obtenidas en la medida de las fuentes, junto con los valores de actividad en cada vial corregidos a fecha de medida [expresión (4.3)], permiten calcular las eficiencias en un único punto [expresiones (4.4), (4.5), (4.6) y (4.7)]. A partir de los valores de las eficiencias se calcula el spillover para cada punto de actividad [expresiones (4.14) y (4.15)]. Se presentan en las tablas 5.6 y 5.7 los valores obtenidos para cada una de las anteriores magnitudes tras los conteos de las fuentes de calibración alfa y beta, respectivamente.

Vial	$R_{\alpha\alpha}/\text{CPS}$	$R_{\alpha\beta}/\text{CPS}$	$A_{\alpha-v-c}/\text{Bq}$	$\varepsilon_{\alpha\alpha}$	$\varepsilon_{\alpha\beta}$	χ_{α}
AB-7	0.022	0.298	0.00397	1.7616	4.7815	2.7143
AB-8	0.031	0.288	0.01405	1.1386	0.6405	0.5625
AB-9	0.041	0.284	0.02824	0.9205	0.1770	0.1923
AB-13	0.075	0.286	0.05638	1.0642	0.1242	0.1167
AB-14	0.102	0.291	0.08393	1.0366	0.1430	0.1379
AB-17	0.129	0.294	0.11347	1.0046	0.1322	0.1316
AB-18	0.178	0.300	0.16864	0.9666	0.1245	0.1288
AB-19	0.350	0.296	0.33538	0.9989	0.0507	0.0507
AB-20	0.455	0.319	0.44690	0.9846	0.0900	0.0909

Tabla 5.6: Datos registrados para las fuentes de calibración alfa con sus respectivas eficiencias puntuales y spillover.

Vial	$R_{\beta\alpha}/\text{CPS}$	$R_{\beta\beta}/\text{CPS}$	$A_{\beta-v-c}/\text{Bq}$	$\varepsilon_{\beta\beta}$	$\varepsilon_{\beta\alpha}$	χ_{β}
AB-10	0.019	0.318	0.03729	1.0458	0.1073	0.1026
AB-11	0.021	0.409	0.12872	1.0099	0.0466	0.0462
AB-12	0.027	0.534	0.26023	0.9799	0.0461	0.0471
AB-15	0.034	0.798	0.52973	0.9797	0.0359	0.0366
AB-16	0.044	1.039	0.78440	0.9689	0.0370	0.0382
AB-21	0.047	1.302	1.04689	0.9772	0.0306	0.0313
AB-22	0.090	1.760	1.56872	0.9441	0.0478	0.0506
AB-23	0.144	3.233	3.11104	0.9495	0.0415	0.0437
AB-24	0.185	4.279	4.17372	0.9584	0.0407	0.0425

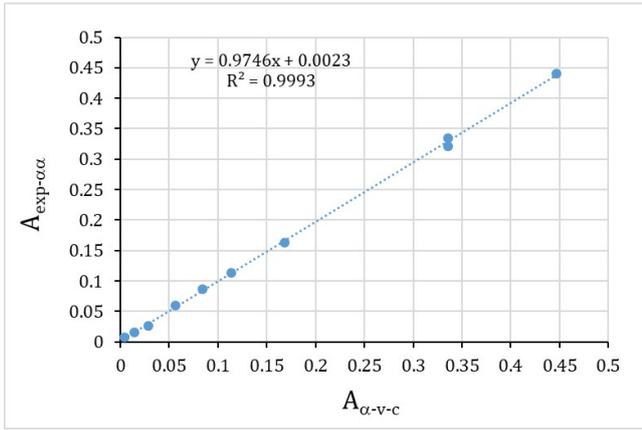
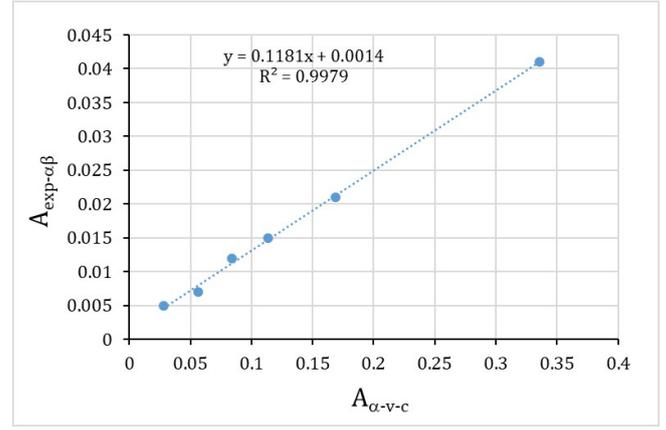
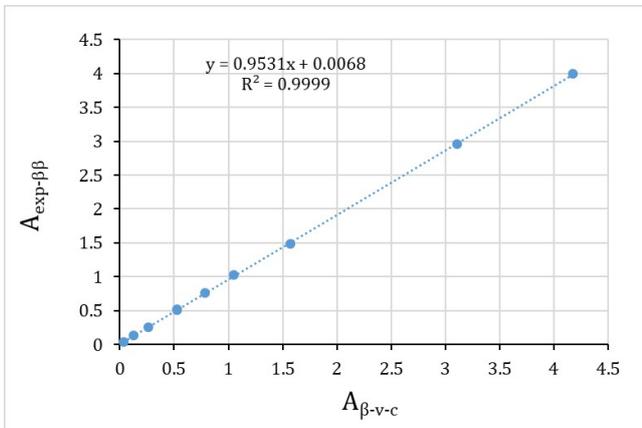
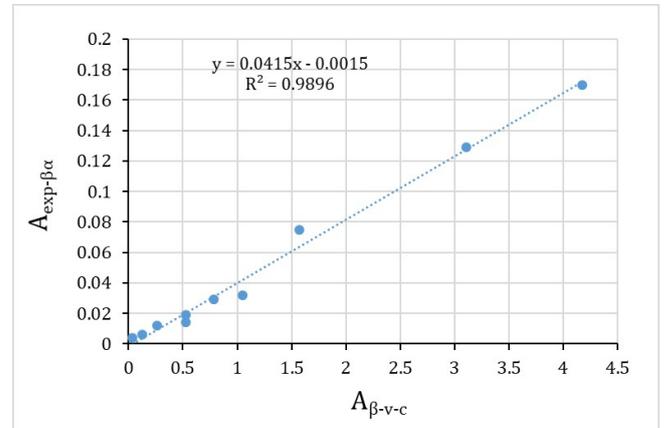
Tabla 5.7: Datos registrados para las fuentes de calibración beta con sus respectivas eficiencias puntuales y spillover.

Las tasas de conteo obtenidas en la medición de los distintos blancos han sido promediados, resultando los valores que se indican en la tabla 5.8.

B_{α}/CPS	B_{β}/CPS
0.015	0.279

Tabla 5.8: Cuentas registradas para el blanco.

Alternativamente, se representan los valores de actividad medidos experimentalmente [expresiones (4.10), (4.11), (4.12) y (4.13)] en función de los valores teóricos de actividad en el vial, corregidos a fecha de medida [expresiones (4.8) y (4.9)], tal y como se ha indicado en el apartado 4.2.1. Por medio de un ajuste lineal, las pendientes propias de las líneas de calibrado se corresponden con las cuatro eficiencias de detección [figuras 5.10, 5.11, 5.12 y 5.13].

Figura 5.10: Estimación de $\varepsilon_{\alpha\alpha}$.Figura 5.11: Estimación de $\varepsilon_{\alpha\beta}$.Figura 5.12: Estimación de $\varepsilon_{\beta\beta}$.Figura 5.13: Estimación de $\varepsilon_{\beta\alpha}$.

$\varepsilon_{\alpha\alpha}$	$\varepsilon_{\alpha\beta}$	$\varepsilon_{\beta\beta}$	$\varepsilon_{\beta\alpha}$
0.9746	0.1181	0.9531	0.0415

Tabla 5.9: Eficiencias de detección obtenidas de la estimación a varios puntos.

En la tabla 5.9 se puede apreciar que, mientras que los valores obtenidos para las eficiencias directas $\varepsilon_{\alpha\alpha}$ y $\varepsilon_{\beta\beta}$ son muy cercanos a la unidad, los valores de las eficiencias cruzadas $\varepsilon_{\alpha\beta}$ y $\varepsilon_{\beta\alpha}$ se aproximan mucho más a cero. Esto indica que el equipo registra de forma correcta prácticamente la totalidad de las cuentas que detecta. No obstante, el pequeño número de cuentas que son clasificadas de forma errónea se ve corregido en el cálculo de actividades de las muestras gracias a que se tienen en cuenta tanto las eficiencias como los spillover calculados a partir de estas eficiencias [expresiones (4.14) y (4.15)].

χ_{α}	χ_{β}
0.1212	0.0435

Tabla 5.10: Spillover obtenidos de la estimación a varios puntos.

5.3. CORRECCIÓN POR EXTINCIÓN

Preparadas las fuentes alfa y beta atenuadas siguiendo las indicaciones del apartado 4.2.3 se procede sucesivamente con la medida de las mismas. Se presentan en las tablas 5.11 y 5.12 las tasas de conteo corregidas por blanco [expresiones (4.18) y (4.19)] junto con las eficiencias de detección obtenidas [expresiones (4.4) y (4.7)] para cada valor de SQP(E) registrado.

Vial	R_α/CPS	R_β/CPS	$A_{\alpha-v-c}/\text{Bq}$	$\varepsilon_{\alpha\alpha}$	SQP(E)
AB-14	0.087	0.012	0.0839	1.0366	737.69
AB-14(1)	0.088	0.011	0.0839	1.0485	738.33
AB-14(2)	0.077	0.021	0.0839	0.9175	734.00
AB-14(3)	0.078	0.005	0.0839	0.9295	725.21
AB-14(4)	0.071	0.002	0.0839	0.8461	687.82
AB-14(5)	0.069	0.003	0.0839	0.8223	664.80

Tabla 5.11: Datos registrados para la fuente alfa a diferente atenuación con su respectiva eficiencia y SQP(E).

Vial	R_α/CPS	R_β/CPS	$A_{\beta-v-c}/\text{Bq}$	$\varepsilon_{\beta\beta}$	SQP(E)
AB-16	0.029	0.76	0.8045	0.9447	741.04
AB-16(1)	0.023	0.774	0.8045	0.9621	732.88
AB-16(2)	0.019	0.765	0.8045	0.9509	729.12
AB-16(3)	0.027	0.745	0.8044	0.9262	722.63
AB-16(4)	0.009	0.757	0.8043	0.9412	692.28
AB-16(5)	0.005	0.747	0.8043	0.9287	659.24

Tabla 5.12: Datos registrados para la fuente beta a diferente atenuación con su respectiva eficiencia y SQP(E).

Una vez registrados los datos y calculadas las eficiencias, se representan las propias eficiencias de detección obtenidas en función del parámetro SQP(E) asociado a cada una de ellas con el fin de extraer alguna conclusión al respecto. En las figuras 5.14 y 5.15 se representan los ajustes polinómicos de segundo orden obtenidos para el estudio de la influencia del atenuamiento en las eficiencias de detección alfa y beta, respectivamente.

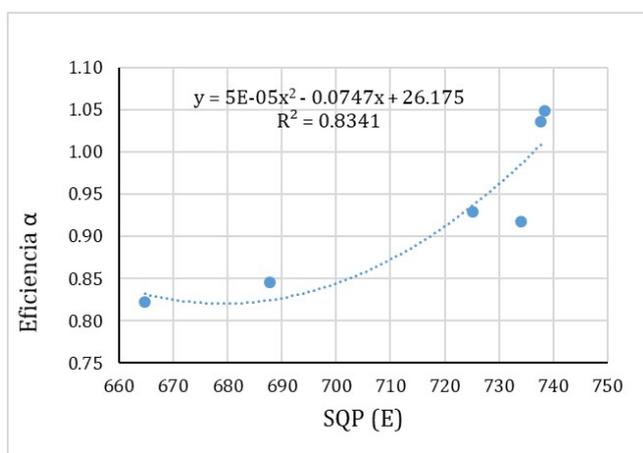


Figura 5.14: Eficiencia alfa vs SQP(E).

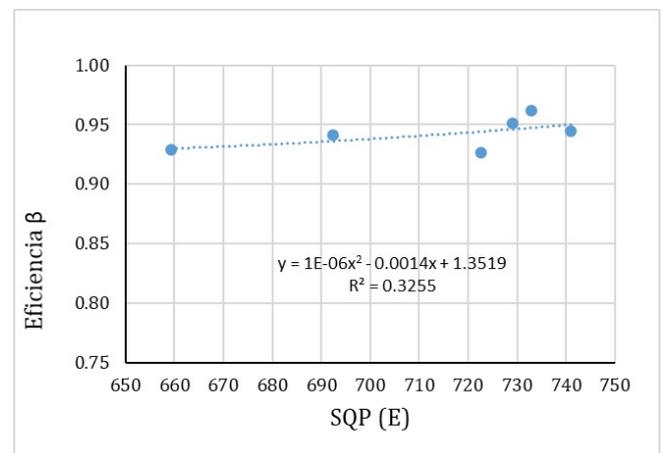


Figura 5.15: Eficiencia beta vs SQP(E).

En presencia de las figuras 5.14 y 5.15 se aprecia que la adición de un agente atenuante, como puede ser el ácido nítrico, prácticamente no afecta a los valores de las eficiencias alfa y beta. Aunque sí que se puede apreciar cierta tendencia en la gráfica de la eficiencia alfa, los valores que se ven afectados lo hacen para cantidades de agente atenuante excesivamente grandes. Estas cantidades de nítrico se traducen en valores del parámetro SQP(E) mucho mayores que los que presenta cualquier muestra de agua. En la gráfica de la eficiencia beta no se aprecia ninguna tendencia que evidencie la variación de esta eficiencia para cantidades crecientes de atenuante. Como consecuencia se ha decidido no aplicar ninguna corrección por extinción a los valores de eficiencia presentados en la tabla 5.9.

5.4. CONC. DE ACTIVIDAD ALFA Y BETA TOTAL

Conocidas todas las magnitudes que influyen en el cálculo de las concentraciones de actividad alfa y beta total, puede procederse con la preparación y medida de las muestras de agua que deseen analizarse. En primer lugar, deben prepararse las muestras para que sea posible su medición. Para ello, se procede siguiendo las indicaciones dadas en el apartado 4.2.4. Las cantidades referentes al proceso de preconcentración térmica, junto con las de los reactivos añadidos al residuo sólido de cada réplica aparecen reflejadas en la tabla 5.13.

Muestra	$V_{muestra}/ml$	Residuo/g	HNO ₃ / g	Cóctel/ g	RS/ mg/kg
SAL-1A	104	0.0479	7.9897	11.8022	460.58
SAL-1B	98	0.0544	8.0035	11.7689	555.10
SAL-1C	101	0.0459	7.9998	11.7787	454.46
SAL-1D	106	0.0470	8.0859	11.8038	443.40
SAL-1E	104	0.0483	7.9523	11.7981	464.42
SAL-1F	101	0.0480	8.0271	11.7923	475.25
SAL-1G	149	0.0794	7.9975	11.7807	532.89
SAL-1H	201	0.0891	8.0375	11.7860	443.29
SAL-1I	251	0.1099	8.2107	11.7982	437.85
SAL-1J	300	0.1333	8.0384	11.7581	444.33
SAL-1K	403	0.1203	8.0220	11.8032	298.51
SAL-1L	100	-	7.9127	11.7533	-
SAL-1M	201	-	5.2998	11.7799	-
SAL-1N	402	-	7.0958	11.7858	-

Tabla 5.13: Cantidades relativas a las muestras: volumen preconcentrado, residuo resultante, cantidades de nítrico y cóctel y residuo sólido obtenido (tras reducción a sequedad) en mg/kg.

En la tabla 5.13 se presentan también los valores del residuo sólido (RS) que presentan las réplicas que han sido reducidas a sequedad. Han sido calculados simplemente mediante el cociente del residuo obtenido al reducir la muestra entre el volumen de muestra reducido. Si se expresan en mg/kg o, equivalentemente en mg/L, permiten comprobar que efectivamente se trata de aguas blandas, como ya se ha visto previamente haciendo uso del conductivímetro.

Preparadas las muestras, se procede con la medida de las mismas. Para ello, se siguen las recomendaciones indicadas en el apartado 4.2.5 y se registran las tasas de conteo para las dos radiaciones. Tras corregir las tasas de conteo obtenidas experimentalmente por blanco [expresiones (4.16) y (4.17)] y por spillover [expresiones (4.18) y (4.19)], se pueden determinar las concentraciones de actividad alfa y beta total de la muestra en cuestión [expresiones (4.20) y (4.21)].

Muestra	R_α/CPS	R_β/CPS	R'_α/CPS	R'_β/CPS	$A_\alpha/\text{Bq/kg}$	$A_\beta/\text{Bq/kg}$
SAL-1A	0.544	0.557	0.5225	0.4937	5.1552	4.9805
SAL-1B	0.535	0.523	0.5149	0.4606	5.3917	4.9312
SAL-1C	0.534	0.551	0.5127	0.4889	5.2089	5.0784
SAL-1D	0.582	0.578	0.5598	0.5101	5.4189	5.0496
SAL-1E	0.574	0.541	0.5534	0.4739	5.4597	4.7813
SAL-1F	0.552	0.543	0.5312	0.4786	5.3963	4.9721
SAL-1G	0.796	0.834	0.7637	0.7414	5.2594	5.2210
SAL-1H	1.141	0.997	1.1034	0.8633	5.6329	4.5062
SAL-1I	1.314	1.380	1.2606	1.2272	5.1533	5.1299
SAL-1J	1.538	1.755	1.4693	1.5769	5.0256	5.5151
SAL-1K	1.279	1.584	1.2164	1.4365	3.0973	3.7401
SAL-1L	0.461	0.718	0.4320	0.6656	4.4329	6.9840
SAL-1M	0.764	1.641	0.6962	1.5566	3.5542	8.1256
SAL-1N	3.294	0.874	3.2732	0.4772	8.3549	1.2456

Tabla 5.14: Concentración de actividades alfa y beta total de las muestras analizadas.

Como se aprecia en la tabla 5.14, los resultados obtenidos para las réplicas etiquetadas desde la letra A hasta la J son muy similares. Esto, junto con la mayor discordancia que presentan los resultados de las réplicas L, M y N evidencia la importancia de reducir por completo a sequedad todas las réplicas si se desea que el método reproduzca correctamente los resultados.

5.5. CÁLCULO DE INCERTIDUMBRES

Por último, se presentan en la tabla 5.15 las incertidumbres asociadas a cada concentración de actividad de las muestras analizadas junto con el porcentaje que esta incertidumbre supone.

Muestra	$A_\alpha/\text{Bq/kg}$	$u(A_\alpha)$	% u_α	$A_\beta/\text{Bq/kg}$	$u(A_\beta)$	% u_β
SAL-1A	5.1552	0.1657	3.20	4.9805	0.7868	15.99
SAL-1B	5.3917	0.1709	3.16	4.9312	0.8226	16.90
SAL-1C	5.2089	0.1688	3.23	5.0784	0.7953	15.85
SAL-1D	5.4189	0.1706	3.14	5.0496	0.8262	16.57
SAL-1E	5.4597	0.1683	3.07	4.7813	0.8320	17.64
SAL-1F	5.3963	0.1706	3.15	4.9721	0.8231	16.77
SAL-1G	5.2594	0.1629	3.09	5.2210	0.8003	15.51
SAL-1H	5.6329	0.1547	2.74	4.5062	0.8543	19.24
SAL-1I	5.1533	0.1541	2.98	5.1299	0.1824	15.43
SAL-1J	5.0256	0.1572	3.12	5.5151	0.7633	13.99
SAL-1K	3.0973	0.1025	3.30	3.7401	0.4710	12.72
SAL-1L	4.4329	0.1865	4.19	6.9840	0.6847	9.88
SAL-1M	3.5542	0.1902	5.31	8.1256	0.5494	6.80
SAL-1N	8.3549	0.1712	2.05	1.2456	1.2609	109.63

Tabla 5.15: Concentración de activ. con su respectiva incertidumbre y porcentaje que supone.

De la tabla 5.15 se aprecia que las incertidumbres asociadas a la concentración de actividad alfa rondan el 3% y que las asociadas a la beta son sensiblemente mayores, en torno al 15%.

5.6. COMPROBACIÓN DE LA VERACIDAD

Para comprobar la veracidad del método se han preparado distintas fuentes de actividades alfa y beta conocidas a fin de medir y comparar los resultados obtenidos mediante el método de estudio con los valores verdaderos. Con este objetivo se ha preparado una fuente beta partiendo de una disolución de ^{40}K (emisor beta) y una fuente con actividad alfa y beta partiendo de una solución que presenta ^{210}Po (emisor alfa), ^{210}Pb (emisor beta) y ^{210}Bi (emisor beta) en equilibrio.

$A_{\beta-v-c}$ / Bq/kg	$A_{\beta-exp}$ / Bq/kg	% Error
101.96	92.58	9.20

Tabla 5.16: Resultados obtenidos para la comparación con la fuente de ^{40}K .

$A_{\alpha-v-c}$ / Bq/kg	$A_{\alpha-exp}$ / Bq/kg	% Error	$A_{\beta-v-c}$ / Bq/kg	$A_{\beta-exp}$ / Bq/kg	% Error
22978	20925	8.93	45188	42610	5.70
22978	20747	-9.72	45188	41936	7.20

Tabla 5.17: Resultados obtenidos para la comparación con la fuente de ^{210}Po , ^{210}Pb y ^{210}Bi .

Como se puede apreciar en las tablas 5.16 y 5.17, en todos los casos se ha cometido un error inferior al 10% tanto en radiación alfa como en beta. En el caso de la fuente que contiene los tres radionucleidos indicados, se presentan dos filas diferentes para las dos mediciones distintas que se han realizado.

5.7. COMPROBACIÓN DE LA PRECISIÓN

Para realizar una estimación de la precisión que el método ofrece, se ha calculado la desviación estándar que presentan los resultados de las concentraciones de actividad alfa y beta en aquellas muestras que se considera han sido medidas satisfactoriamente. Los valores que ha arrojado este breve estudio se presentan en la tabla 5.18.

Muestra	A_{α} / Bq/kg	A_{β} / Bq/kg
SAL-1A	5.1552	4.9805
SAL-1B	5.3917	4.9312
SAL-1C	5.2089	5.0784
SAL-1D	5.4189	5.0496
SAL-1E	5.4597	4.7813
SAL-1F	5.3963	4.9721
SAL-1G	5.2594	5.2210
SAL-1H	5.6329	4.5062
SAL-1I	5.1533	5.1299
SAL-1J	5.0256	5.5151
Promedio	5.310	5.017
s	0.181	0.266
% DER	3.408	5.293

Tabla 5.18: Resultados obtenidos para la comprobación de la precisión.

Se puede apreciar en la tabla 5.18 que las desviaciones en porcentaje (% DER), o lo que es lo mismo el tanto por ciento que la desviación supone sobre el valor promedio obtenido para cada concentración, son inferiores al 10 %.

Capítulo 6

CONCLUSIONES

En este trabajo se ha puesto a punto un método que permite determinar la concentración de actividad alfa total y beta total de cualquier muestra de agua continental. En concreto, para analizar el agua destinada al consumo humano, es necesario optimizar y estimar varios parámetros con el objetivo de alcanzar los límites de detección exigidos por el Real Decreto 314/2016. Este documento establece los criterios sanitarios de calidad que debe cumplir el agua potable. Debido al papel fundamental que juega el agua tanto para consumo humano directo como para su utilización en la industria alimentaria, los análisis de agua, como el que ha sido desarrollado en este trabajo, suponen un servicio imprescindible para la sociedad.

Para profundizar en los resultados obtenidos a lo largo del trabajo, se procede a analizar los parámetros que han sido estudiados a lo largo del mismo.

Respecto a la estimación de las eficiencias de detección, pese a que estas pueden estimarse mediante dos métodos alternativos, a un único punto o a varios puntos, ha decidido emplearse este último a fin de obtener un valor de eficiencia más sólido. La estimación a partir de un ajuste lineal que involucra varios valores de actividad hace que la eficiencia sea notablemente menos sensible a las condiciones de medida que una eficiencia estimada a partir de eficiencias en un único punto. De las gráficas en las que se representan estos ajustes lineales [figuras 5.10, 5.11, 5.13 y 5.12] se puede apreciar que las eficiencias de detección directas presentan valores muy cercanos a la unidad, expresadas en tanto por uno, siendo la eficiencia con la que se detecta la radiación alfa ligeramente superior a la correspondiente eficiencia beta [tabla 5.9], de acuerdo con la mayoría de los artículos publicados al respecto. Los excelentes valores obtenidos para los coeficientes de correlación de los ajustes lineales, junto con los valores de ordenada en el origen tan próximos a cero, hacen que los resultados obtenidos en la estimación de eficiencias de detección sean altamente satisfactorios. El hecho de que las eficiencias directas sean notablemente mayores que las indirectas se ve reflejado en el pequeño valor que toman ambos spillovers [tabla 5.10]. Tras la corrección por blanco de las tasas de conteo, el spillover permite realizar una segunda corrección que afecta a todas aquellas cuentas que son contabilizadas erróneamente por el espectrómetro según el tipo de radiación contrario al que pertenecen, por lo que resulta de gran importancia obtener spillovers cuyo valor sea lo más preciso posible.

Por otro lado, por medio de la corrección por extinción se ha analizado cómo afecta la presencia de agentes atenuantes a las eficiencias de detección. En presencia de las gráficas en las que se representa la eficiencia de detección en función de los valores del parámetro SQP(E) [figuras 5.14 y 5.15] no se aprecia que exista ninguna tendencia en la influencia de la presencia de agentes atenuantes en la eficiencia de detección. Pese a que las cantidades de ácido nítrico añadidas a las fuentes de calibración no son para nada desdeñables, apenas parece afectar a la

eficiencia alfa mientras que la eficiencia beta se mantiene prácticamente constante para todas las fuentes atenuadas. Debido a que no se ha apreciado ninguna evidencia de que el atenuamiento afecte significativamente a las eficiencias de detección, no se ha aplicado a los resultados de estas eficiencias ninguna corrección por extinción.

En cuanto al estudio de la preconcentración, para las muestras etiquetadas desde la letra “A” hasta la “J” se han obtenido resultados realmente similares [tabla 5.14]. Los resultados obtenidos para la réplica “K” se pueden considerar anómalos ya sea por una mala praxis a la hora de realizar el proceso de preconcentración o por alguna otra dificultad durante la preparación de la muestra. Para las tres últimas réplicas en las que se ha decidido no reducir por completo a sequedad, se ha podido comprobar que, debido a la gran variación que presentan los valores obtenidos para ambas radiaciones, esta reducción es completamente necesaria para adquirir la reproducibilidad deseada en el método. Se ha comprobado al mismo tiempo que tanto la concentración de actividad alfa como la beta se mantienen estables al aumentar el volumen de muestra y por tanto el residuo sólido. Los resultados también se mantienen estables frente a los cambios del parámetro SQP(E) por lo que el residuo sólido no supone un apantallamiento para las medidas.

En lo que respecta al cálculo de las incertidumbres, sin ánimo de realizar un estudio profundo y completo de su significado, han sido calculadas emulando a los artículos de referencia con el objetivo de dotar a los resultados de mayor profesionalidad. Para realizar este cálculo, como se ha indicado en el apartado 4.3.2, se han empleado las expresiones indicadas en la norma ASTM D7283:13 [4].

Por último, en cuanto a los estudios realizados para comprobar la veracidad y precisión de los resultados obtenidos, se pueden extraer las siguientes conclusiones.

En lo referente a la comprobación de la veracidad, se han medido dos fuentes de actividad conocida distintas, una de ellas únicamente emisora de radiación beta y la otra emisora tanto de radiación alfa como de beta. Como resultado para las dos comparaciones entre los valores reales y los valores obtenidos experimentalmente para cada fuente, se han obtenido errores inferiores al 10 % [tablas 5.16 y 5.17], tanto para la radiación alfa como para la beta. Esto da un buen reflejo de que el método es consistente y conduce a resultados verídicos.

La precisión de estos resultados ha sido valorada, mediante un breve estudio, calculando la desviación de los mismos. Se han obtenido desviaciones de un 3.41 % para las concentraciones de actividad alfa y de un 5.29 % para las beta [tabla 5.18]. Estos porcentajes, que dentro de la complejidad del método pueden considerarse realmente pequeños, dan cuenta de lo próximos que son entre sí los resultados de las concentraciones de actividad. Puede considerarse entonces que el método tiene una buena reproducibilidad, puesto que conduce, para una misma muestra, a resultados muy similares entre sí.

Si se tiene en cuenta que se han alcanzado los límites de detección establecidos por el RD 314/2016 [2] y, puesto que los resultados obtenidos para incertidumbre, veracidad y precisión se encuentran dentro de los límites que marca la norma ASTM D7283:13 [4], la metodología desarrollada a lo largo de este trabajo es apta para la determinación de actividades alfa y beta total en aguas destinadas al consumo humano.

Índice de tablas

2.1. Series de desintegración naturales.	25
2.2. Algunos isótopos naturales y su vidas medias de desintegración.	25
5.1. Datos registrados durante la optimización del nivel PSA.	50
5.2. Datos registrados durante la optimización de la proporción M-C.	50
5.3. Datos registrados durante la optimización del tiempo de medida.	51
5.4. Cantidades que componen las fuentes de calibración alfa y actividad presente en cada vial.	52
5.5. Cantidades que componen las fuentes de calibración beta y actividad presente en cada vial.	52
5.6. Datos registrados para las fuentes de calibración alfa con sus respectivas eficiencias puntuales y spillover.	53
5.7. Datos registrados para las fuentes de calibración beta con sus respectivas eficiencias puntuales y spillover.	53
5.8. Cuentas registradas para el blanco.	53
5.9. Eficiencias de detección obtenidas de la estimación a varios puntos.	54
5.10. Spillover obtenidos de la estimación a varios puntos.	54
5.11. Datos registrados para la fuente alfa a diferente atenuación con su respectiva eficiencia y SQP(E).	55
5.12. Datos registrados para la fuente beta a diferente atenuación con su respectiva eficiencia y SQP(E).	55
5.13. Cantidades relativas a las muestras: volumen preconcentrado, residuo resultante, cantidades de nítrico y cóctel y residuo sólido obtenido (tras reducción a sequedad) en mg/kg.	56
5.14. Concentración de actividades alfa y beta total de las muestras analizadas.	57
5.15. Concentración de activ. con su respectiva incertidumbre y porcentaje que supone.	57
5.16. Resultados obtenidos para la comparación con la fuente de ^{40}K	58
5.17. Resultados obtenidos para la comparación con la fuente de ^{210}Po , ^{210}Pb y ^{210}Bi	58
5.18. Resultados obtenidos para la comprobación de la precisión.	58

Índice de figuras

2.1. Esquema del proceso de centelleo para centelleadores orgánicos.	14
2.2. Disolventes más utilizados en cócteles para LSC.	15
2.3. Centelleadores primarios más utilizados en cócteles para LSC.	16
2.4. Centelleadores secundarios más utilizados en cócteles para LSC.	17
2.5. Surfactantes más utilizados en cócteles para LSC.	17
2.6. Niveles de energía de una molécula orgánica con estructura π -electrónica.	18
2.7. Elementos básicos de un PMT.	20
2.8. Respuesta temporal de un PMT.	22
2.9. Efecto del quenching en los espectros de energía.	23
2.10. Esquema del comportamiento de los rayos cósmicos.	27
2.11. Grosor medio vs energía incidente para materiales más utilizados en blindaje.	28
2.12. Esquema de funcionamiento del blindaje por anticoincidencias.	29
3.1. Forma característica de pulsos alfa y beta.	32
3.2. Funcionamiento de la discriminación alfa/beta por PSA en Quantulus 1220.	33
3.3. Esquema del funcionamiento del PAC.	34
3.4. Blindaje pasivo del Quantulus 1220.	35
3.5. Blindaje activo y detector del Quantulus 1220.	36
5.1. Determinación de nivel PSA óptimo.	50
5.2. ε_{α}	51
5.3. ε_{β}	51
5.4. FM_{α}	51
5.5. FM_{β}	51
5.6. ε_{α}	51
5.7. ε_{β}	51
5.8. FM_{α}	51
5.9. FM_{β}	51
5.10. Estimación de $\varepsilon_{\alpha\alpha}$	54
5.11. Estimación de $\varepsilon_{\alpha\beta}$	54
5.12. Estimación de $\varepsilon_{\beta\beta}$	54
5.13. Estimación de $\varepsilon_{\beta\alpha}$	54
5.14. Eficiencia alfa vs SQP(E).	55
5.15. Eficiencia beta vs SQP(E).	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] 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*.
- [3] ISO 11704:2016, *Calidad del agua. Medición de la concentración de actividad alfa total y beta total en agua no salina. Método de recuento de centelleo líquido*.
- [4] ASTM D7283:13, *Standard test method for alpha and beta activity in water by liquid scintillation counting*.
- [5] R. EDLER. *Cocktails for Liquid Scintillation Counting*. PerkinElmer, Inc.
- [6] W. R. LEO. *Techniques for Nuclear and Particle Physics Experiments* Springer-Verlag Berlin Heidelberg GmbH. (1994).
- [7] GLENN F. KNOLL. *Radiation Detection and Measurement*. John Wiley & Sons, Inc. (1999)
- [8] XIAOLIN HOU. *Liquid Scintillation Counting for the Determination of Beta Emitter - Principle and Application*. Risoe National Laboratory for Sustainable Energy, Technical University of Denmark.
- [9] M. VILLA ALFAGEME. *Técnicas experimentales para la medida por centelleo líquido de la actividad de emisores beta en el medioambiente*. Departamento de Física Atómica, Molecular y Nuclear. Universidad de Sevilla. (2004).
- [10] KENNETH S. KRANE. *Introductory nuclear physics*. John Wiley & Sons, Inc. (1988).
- [11] Grupo de espectroscopía gamma y de neutrones. *Rayos cósmicos. La radiación del espacio*. Universitat de València, CSIC, IFIC.
- [12] I. KRESLO, I.BADHREES, S. DELAQUIS, A. EREDITATO, S. JANOS, M. MESSINA, U. MOSER, B. ROSSI, M. ZELLER. *Pulse-shape discrimination of scintillation from alpha and beta particles with liquid scintillator and Geiger-mode multipixel avalanche diodes*. Laboratory for High Energy Physics, University of Bern.
- [13] Instrument Manual, Wallac 1220 Quantulus, Ultra Low Level Liquid Scintillation Spectrometer. PerkinElmer, Inc. (2002)
- [14] M. MUÑOZ ESCRIBANO. *Medidas de radiactividad en aguas*. Trabajo de Fin de Grado. Facultad de ciencias, Universidad de Valladolid. (2018).
- [15] Consejo de Seguridad Nuclear CSN. *Procedimiento para la determinación de los índices de actividad alfa total y beta total en aguas potables mediante el método de concentración y detección por centelleo líquido*. Colección de informes técnicos 11.2014.

Artículos de referencia

- [16] H. BAGÁN, B. ABOUDOU, A. TARANCÓN, J.F. GARCÍA. *Alpha/beta indices determination in drinking water using plastic scintillation and evaporation to dryness*. J. Radioanal Nucl. Chem. 299, 533-542, (2014).
- [17] J. FONS, D. ZAPATA-GARCÍA, J. TENT, M. LLAURADÓ. *Simultaneous determination of gross alpha, gross beta and ^{226}Ra in natural water by liquid scintillation counting*. J. of Environmental Radioactivity 125, 56-60, (2013).
- [18] G. ÖZGÜR, R. GÜVEN, H. YÜCEL. *An application of LSC method for the measurement of gross alpha and beta activities in spiked water and drinking water samples*. NUKLEONIKA 60(3), 637-642, (2015).
- [19] A.B. RUANO, A. MARTÍN, J. DE LA TORRE. *On the use of different scintillation cocktails for determining gross alpha and beta activities in water samples*. Applied Radiation and Isotopes 81, 175-178, (2013).
- [20] I. STOJKOVIC, B. TENJOVIC, J. NIKOLOV, N. TODOROVIC. *Radionuclide, scintillation cocktail and chemical/color quench influence on discriminator setting in gross alpha/beta measurements by LSC*. J. of Environmental Radioactivity 144, 41-46, (2015).
- [21] I. STOJKOVIC, N. TODOROVIC, J. NIKOLOV, B. TENJOVIC. *Establishment of rapid LSC method for direct alpha/beta measurements in waters*. J. Radioanal Nucl. Chem. 314, 623-627, (2017).
- [22] M. PALOMO, M. VILLA, N. CASACUBERTA, A. PEÑALVER, F. BORRULL, C. AGUILAR. *Evaluation of different parameters affecting the liquid scintillation spectrometry measurement of gross alpha and beta index in water samples*. Applied Radiation and Isotopes 69, 1274-1281, (2011).
- [23] V. JOBBAGY, U. WÄTJEN, J. MERESOVA. *Current status of gross alpha/beta activity analysis in water samples: a short overview of methods*. J. Radioanal Nucl. Chem. 286, 393-399, (2010).

Softwares y bases de datos

- [24] WinQ. (Manejo del espectrómetro y adquisición de datos).
- [25] Easy View. (Visualización de datos y espectros).
- [26] Excel, Microsoft Office. (Tratado de datos).
- [27] Universal Decay Calculator.
<http://www.wise-uranium.org/rcc.html>
- [28] Chart of Nuclides.
<https://www.nndc.bnl.gov/nudat2/>