# ÍNDICE

I. INTRODUCCIÓN	1
II. EL RADÓN	3
II. 1 HISTORIA	3
II. 2 CARACTERÍSTICAS	5
II. 2. 1 PROPIEDADES FÍSICAS	5
II. 2. 2 ISÓTOPOS	5
II. 3 GÉNESIS	6
II. 4 FUENTES	7
II. 5 RIESGOS	8
II. 6 APLICACIONES	8
III. EL PROCESO DE CENTELLEO LÍQUIDO	9
III. 1 PRINCIPIOS GENERALES	9
III. 2 ELEMENTOS DE CENTELLEO LÍQUIDO	11
III. 2. 1 CÓCTEL DE CENTELLEO	11
III. 2. 2 VIALES	16
III. 2. 3 TUBO FOTOMULTIPLICADOR	16
III. 2. 4 CADENA ELECTRÓNICA	18
III. 3 MECANISMOS DE CONVERSIÓN ENERGÍA-LUZ	20
III. 4 FENÓMENO DE EXTINCIÓN	22
III. 5 PROBLEMA DEL FONDO	24
IV. EQUIPO DE MEDIDA	27
IV. 1 DESCRIPCIÓN GENERAL DEL QUANTULUS 1220 <sup>TM</sup>	27
IV. 1. 1 REDUCCIÓN DEL FONDO	30
IV. 1. 2 FUNCIONAMIENTO	32
IV. 1. 3 DOBLE ANALIZADOR MULTICANAL	34
IV. 1. 4 CIRCUITO PSA	36
IV. 1. 5 CALIBRACIÓN EN ENERGÍA	37

IV. 2 MODO OPERATIVO	39
IV. 2. 1 PROGRAMA INFORMÁTICO WINQ	
IV. 2. 2 CORRECCIÓN DE LA EXTINCIÓN	
IV. 2. 3 ALMACENAMIENTO DE DATOS	48
IV. 2. 4 PROGRAMA DE ANÁLISIS DE ESPECTROS <i>EASY VIEW</i>	49
V. MÉTODO DE DETERMINACIÓN DE RADÓN EN MUESTRAS DE AGUA	53
V. 1 INTRODUCCIÓN	53
V. 2 CALIBRACIÓN Y PUESTA A PUNTO	55
V. 2. 1 MEJOR RELACIÓN CÓCTEL-MUESTRA	56
V. 2. 2 ESTABILIDAD DE LA RELACIÓN ELEGIDA	63
V. 2. 3 EVALUACIÓN DEL PSA	68
V. 2. 4 POSIBLE INTERFERENCIA CON OTROS RADIONÚCLIDOS	71
V. 2. 5 CURVA DE CALIBRACIÓN	72
V. 3 CHEQUEO DEL MÉTODO	75
V. 4 COMPARACIONES DEL MÉTODO	78
VI APLICACIÓN A MUESTRAS AMBIENTALES	81
VII CONCLUSIONES	89
VIII BIBLIOGRAFÍA	93

Capítulo I Introducción

# Capítulo I.

## Introducción

La materia de los objetos que nos rodean, y de nosotros mismos, está formada por sustancias simples o elementos químicos, cada uno de las cuales posee una serie de propiedades específicas que sirven para identificarlos y diferenciarlos. Las relaciones que existen entre las propiedades de estos elementos químicos fueron descritas por Mendeleiev y Meyer y vienen representadas en la llamada tabla periódica. En ella, los elementos se disponen en columnas (grupos) y filas (periodos). Todos los elementos pertenecientes a un mismo grupo poseen propiedades químicas análogas. Uno de estos grupos, está formado por los gases inertes o nobles, en el que el radón ocupa el último lugar, y se caracterizan por tener una reactividad química muy pequeña. Cada elemento, caracterizado por el número másico, A y el número atómico, Z, puede tener isótopos, esto es, que poseen el mismo número atómico pero distinto número másico y con similares propiedades químicas. El radón comparte con sus congéneres la propiedad de ser inerte, desde el punto de vista químico, pero se diferencia de ellos, desde el punto de vista físico, en que todos los isótopos de este elemento son radiactivos: es decir, que sus átomos no mantienen su identidad a lo largo del tiempo sino que se transforman en otros elementos a la vez que se emiten partículas subatómicas. El radón tiene tres isótopos radiactivos naturales: <sup>222</sup>Rn, <sup>220</sup>Rn y <sup>219</sup>Rn. El isótopo <sup>222</sup>Rn es el más importante por los riesgos radiológicos, que se citarán a continuación, y es al que nos referiremos en esta Memoria.

Por sus características gaseosas se ha dado mayor importancia a la concentración de este elemento en el aire, fundamentalmente en lugares cerrados y edificios, por el alto riesgo de desarrollar cáncer de pulmón que sus descendientes de corta vida ( $^{218}$ Po,  $^{214}$ Pb,  $^{214}$ Bi y  $^{214}$ Po) pueden provocar. Pero, también, presenta una alta solubilidad y se tiene constancia de que en diversos lugares existen importantes cantidades de este gas disuelto en aguas subterráneas que hace que incluso tengan que tomarse medidas especiales en cuanto al potencial riesgo de producir

Capítulo I Introducción

cáncer de estómago en la población consumidora de dichas aguas. Este hecho cobra especial importancia en las zonas rurales donde el agua que se utiliza para beber y en las tareas domésticas se obtiene de pozos, fuentes o manantiales, por tanto aguas de origen subterráneo, y son utilizadas de forma inmediata para el consumo humano o para el riego, no siendo, en algunos casos, este intervalo de tiempo suficiente para prevenir posibles riesgos. En este Trabajo de Grado se describe un método de determinación de radón disuelto en aguas de manantial utilizando la técnica del centelleo líquido.

El capítulo II de la presente memoria se ha dedicado a este elemento radiactivo natural, en el cual, se ha repasado brevemente la historia de su descubrimiento. Para intentar analizar los posibles riesgos, antes mencionados, que elevadas concentraciones de radón pueden provocar en la población, se describe, en este capítulo, cómo se origina, sus características físicas y cuáles son las fuentes de producción. Además, se han añadido otras aplicaciones en las que se utiliza este radionúclido.

La técnica empleada para la determinación de este gas es la del centelleo líquido. El proceso de centelleo líquido, así como sus componentes y principales inconvenientes (principalmente el fondo) se describen en el capítulo III de esta memoria. También se tratan, de forma breve, los pasos de transferencia de energía, desde la cesión de la energía de la partícula incidente hasta su conversión en pulso de luz. El capítulo siguiente, capítulo IV, está dedicado al equipo de medida que se ha empleado, el espectrómetro de ultra-bajo fondo Quantulus 1220<sup>TM</sup> LKB-Wallac. En este capítulo, se describen con detalle su funcionamiento, los elementos y circuitos que lo integran, un estudio previo de su calibración y los dos programas informáticos que se han utilizado para medida de patrones y muestras, y para el análisis de resultados y espectros obtenidos. En el capítulo V se describe el método de determinación de radón en muestras acuosas. El procedimiento es muy simple, no precisa una preparación de muestras tediosa, y además permite una determinación rápida de los niveles de radón disuelto en agua. Los primeros resultados obtenidos con muestras ambientales podrían calificarse de satisfactorios. AlgunaS de las muestras ambientales ya medidas y el procedimiento de toma de dichas muestras se exponen en el capítulo VI. Finalmente, las principales conclusiones de los diferentes estudios hechos para la determinación de radón en agua se exponen en el capítulo VII de esta memoria.

## Capítulo II.

## El radón

## II.1. HISTORIA

En el año 1896 el profesor francés Henri Becquerel trabajaba en el estudio de la fluorescencia, coloración amarillo-verdosa que presentan ciertas sustancias sometidas a la luz solar, e intentaba relacionarla con los rayos X, descubiertos por Roentgen un año antes. A finales de febrero de 1896 hubo días nublados y Becquerel no pudo exponer las sales de uranio con las que estaba trabajando, a la luz del sol y las guardó, al lado de una placa fotográfica, en espera de que mejorase el tiempo.

Unos días más tarde, cuando se dispuso a retomar sus experimentos, observó que la placa estaba impresionada. Llegó a la conclusión de que la sal emitía una radiación hasta entonces desconocida. Esta emisión era continua y espontánea, a diferencia de los rayos X que sólo se originaban cuando se sometía a una elevada diferencia de potencial a un tubo que contenía un gas a muy baja presión.

Así mismo, esta nueva radiación llamó la atención de Marie Curie, que llevó a cabo experimentos que demostraron que otros elementos, como el torio, también emitían esta radiación. Los esposos Curie comprobaron que la intensidad de las radiaciones emitidas por el uranio y el torio eran mucho menores cuando tenían los elementos aislados que cuando estaban formando parte de los minerales (usaban pechblenda, un mineral de uranio). Por lo tanto, la pechblenda debía contener un elemento o elementos responsables de esa actividad tan elevada. Y así fue como descubrieron el polonio (nombre dado en recuerdo del país natal de Marie Curie), elemento unas 400 veces más activo que el uranio. Posteriormente, junto con Bémont, consiguieron aislar una sal de un elemento un millón de veces más activo. Comprobaron que el

comportamiento químico de este elemento era similar al bario pero, con masa atómica de 226. Denominaron a este nuevo elemento *radio*; Marie Curie llamó *radiactivas* a las sustancias que emitían los rayos de Becquerel y *radiactividad* al fenómeno responsable.

En 1900, los esposos Curie observaron que en las proximidades de un preparado de radio el aire se hacía radiactivo. Rutherford y Soddy se encargaron de estudiar e interpretar esta emanación del radio. Consiguieron aislar esta emanación y descubrieron que la intensidad de la misma disminuía con el tiempo. Llevaron a cabo diversos experimentos que conducían a un fenómeno: la aparición y reforzamiento de las líneas espectrales del helio (ya se conocían los espectros de los gases por los trabajos de Bunsen y Kirchhoff). Luego, a medida que disminuía la intensidad de la emanación, aumentaba la intensidad de las líneas espectrales del helio. Parecía que la emanación se transformaba en helio.

Este hecho tenía coherencia con la hipótesis planteada unos años antes por Rutherford quien afirmaba que las partículas alfa, partículas subatómicas, eran átomos de helio doblemente ionizados, y así lo demostró al someter una cierta cantidad de emanación, en un tubo de vacío, a una diferencia de potencial. El tubo se iluminó y en el espectro aparecieron las líneas del helio que se intensificaban con el paso del tiempo: la emanación era responsable de la emisión de partículas alfa las cuales se transformaban en átomos de helio por captura de dos electrones. Pero, una cuestión quedaba todavía por resolver ¿Cuál era la naturaleza de esa emanación?

En 1908, Ramsay y Gray, con ayuda de la balanza ideada por Ramsay, determinaron la masa atómica de la emanación, a la que habían denominado *niton*, y encontraron que era el más pesado de los gases hasta entonces conocidos, aproximadamente con el valor de 222. El nuevo elemento había adquirido la identidad dentro del conjunto de los elementos químicos. Fue, a partir de 1923, cuando empezó a utilizarse el término *radón*.

## II. 2. CARACTERÍSTICAS

### II. 2. 1. PROPIEDADES FÍSICAS

En estado líquido y gaseoso, el elemento químico radón es incoloro, presentando una coloración rojo-anaranjada en estado sólido debido a defectos cristalinos originados por la desintegración de sus átomos. En condiciones de presión atmosférica normal (760 mm de Hg), la temperatura de ebullición es de –62°C y la de fusión de –71°C. Como se aprecia, hay muy poca diferencia entre ambas. Comparando estos valores con los del xenón, oxígeno y nitrógeno, se advierte que es un gas relativamente fácil de licuar. Esta facilidad de condensación está relacionada con la solubilidad de los gases en agua y otros disolventes. Las solubilidades de radón (a 20°C) en agua, aire y tolueno son de 0,225, 1 y 12,5, respectivamente (Prichard and Gesell, 1977).

Una de las propiedades más interesantes del radón, desde el punto de vista de la determinación de su concentración en aire, es la facilidad con que es adsorbido por ciertos sólidos, entre los que cabe destacar el carbón de coco activado. Esta adsorción depende de la temperatura y la presencia de otros gases fácilmente condensables, como el vapor de agua en la atmósfera.

## II. 2. 2. ISÓTOPOS

El radón es el elemento químico de número atómico 86. Se conocen tres isótopos de este elemento en la Naturaleza, el <sup>222</sup>Rn, el <sup>220</sup>Rn o torón y el <sup>219</sup>Rn o actinón. Los nombres torón y actinón tienden a usarse cada vez menos, según las recomendaciones de la IUPAP, denominándose a estos isótopos con el nombre radón seguido del número másico del isótopo. En esta memoria al denominar la palabra radón nos referimos siempre al isótopo <sup>222</sup>Rn.

El <sup>222</sup>Rn tiene un periodo de 3,825 días (Browne and Firestone, 1986) y se origina en la desintegración del <sup>226</sup>Ra, descendiente a su vez del <sup>238</sup>U (Figura II.1). El <sup>220</sup>Rn tiene un periodo de 55 segundos y procede de la desintegración del <sup>232</sup>Th. El <sup>219</sup>Rn tiene un periodo mucho menor, de tan sólo 4 segundos y se origina en la cadena de desintegración del <sup>235</sup>U. Por este motivo, el <sup>222</sup>Rn y <sup>219</sup>Rn se encuentran en los minerales de uranio y el <sup>220</sup>Rn en los de torio, en consecuencia, estos tres isótopos no se pueden considerar como una mezcla natural. Si se encuentran mezclados, es de forma arbitraria y debido a que sus progenitores se encuentran juntos en la corteza terrestre. Si se considera una mezcla de ellos, por los cortos períodos de desintegración del torón y del actinón, resulta que en un minuto, el <sup>219</sup>Rn habrá desaparecido prácticamente y una hora después, lo hará el <sup>220</sup>Rn. Por lo tanto, transcurrido el breve período de tiempo de una hora sólo se hallaría presente el <sup>222</sup>Rn. Por este motivo este isótopo es el más importante y el más estudiado por su toxicidad.

## II. 3. GÉNESIS

Como ya se ha mencionado, el radón es un gas noble (el más pesado), incoloro e inodoro. Se origina en la desintegración del  $^{226}$ Ra y, a su vez, el  $^{222}$ Rn es radiactivo, emite una partícula  $\alpha$  y se origina polonio según la transformación:

$$^{222}_{86}Rn \rightarrow ^{218}_{84}Po + ^{4}_{2}He$$

La cadena de desintegración a la que pertenece el  $^{222}$ Rn y sus descendientes es la serie radiactiva del  $^{238}$ U.

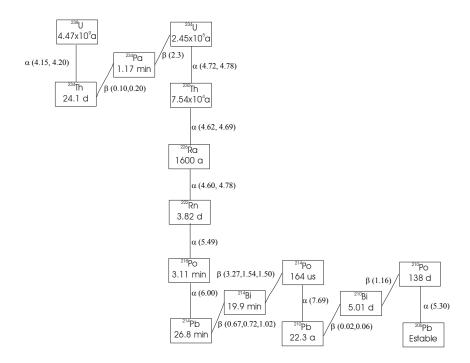


Figura II.1. Cadena de desintegración del  $^{238}$ U. Los períodos y las energías  $\alpha$  y  $\beta$  (en MeV) de los radionúclidos se ha tomado de Browne y Firestone (1986).

El radón, por su carácter de gas inerte, se encuentra libre en la Naturaleza, originándose en aquellos lugares donde existan minerales de uranio o radio. El uranio se encuentra repartido de forma bastante uniforme en la corteza terrestre, siendo su concentración de unas pocas partes por millón (ppm). El radio se encuentra en los minerales de uranio con una concentración mucho menor (del orden de las diezmillonésimas). En definitiva, el radón se va a encontrar en el seno de todos los materiales que contengan uranio.

La mayoría de los materiales utilizados por el hombre proceden, directa o indirectamente, de la corteza terrestre por lo que contienen este radionúclido natural en mayor o menor concentración. En concreto, los materiales usados para la construcción son fuentes de radón. Por este motivo en el interior de las viviendas podemos encontrar concentraciones de radón superiores a las de la atmósfera.

#### II. 4. FUENTES

Como se ha dicho en el apartado anterior, los materiales de la corteza terrestre que contienen minerales de uranio o radio son fuentes de radón. Por su naturaleza gaseosa, el radón posee una gran movilidad y emigra desde los lugares de origen, a través de poros y grietas, hasta la superficie y de ahí pasa a formar parte de la atmósfera. La superficie terrestre constituye una fuente superficial de radón por el fenómeno que se conoce como exhalación. Una vez en la atmósfera, se mezcla con los demás componentes del aire y se distribuye por toda ella debido a los agentes meteorológicos (viento, movimientos convectivos).

Las aguas superficiales (océanos, ríos, lagos) tienen concentraciones de radio muy bajas, por lo que la exhalación en la superficie de las mismas es de dos a tres órdenes de magnitud inferior a la de los continentes (Garzón Ruipérez, 1992). Por el contrario, las aguas subterráneas, en su recorrido a través del terreno y una vez acumuladas en los acuíferos, entran en contacto con el radón. Este gas es bastante soluble en agua, lo que explica que las concentraciones de radón en aguas de este tipo puedan llegar a alcanzar valores muy elevados, siempre en función de las características hidrogeológicas del terreno. Sin entrar en profundidad en temas geológicos, las concentraciones encontradas en zonas graníticas son muy superiores a las encontradas en suelos de otro tipo (Hess et al., 1978). La emisión de radón procedente de las aguas subterráneas representa un 25% de la tasa de exhalación continental (Garzón Ruipérez, 1992). En muchas zonas, principalmente rurales, se utilizan aguas de origen subterráneo que emanan en pozos, fuentes o manantiales para consumo y usos domésticos. Las elevadas concentraciones de radón encontradas en algunas de estas aguas pueden originar un riesgo radiológico para la salud que podría hacerlas no recomendables para su consumo, o convendría tomar ciertas medidas de precaución. Las aguas destinadas al consumo de núcleos urbanos, aunque en su origen puedan poseer elevados contenidos de radón, a causa de la desintegración, aireación y tratamiento de aguas, al llegar al consumidor, los niveles de radón disminuyen considerablemente.

En el laboratorio, también hay que indicar que pueden conseguirse fuentes de radón de las disoluciones conteniendo diversos compuestos de radio. Esto puede utilizarse para calibrar los aparatos de medida.

#### II. 5. RIESGOS

La toxicidad del radón se debe a su radiactividad, mientras que la probabilidad de que se metabolice es muy pequeña por ser un gas inerte. Al ser un emisor alfa, el riesgo potencial surge cuando penetra en el organismo, ya sea por inhalación y pudiendo instalarse en las paredes del tracto respiratorio, o por ingestión, adhiriéndose a las paredes del tracto digestivo. Las consecuencias de esta penetración en el organismo humano son el aumento de riesgo de aparición de cáncer de pulmón, en el caso de la inhalación, o de cáncer de estómago por ingestión. No obstante, el radón en sí no presenta el más alto riesgo, sino que son sus descendientes sólidos de vida corta, también emisores alfa, el <sup>218</sup>Po y el <sup>214</sup>Po, los que se adhieren a esas superfícies. Las partículas alfa que emiten estos radionúclidos producen ionizaciones en la materia celular creando iones, radicales libres o bien rompiendo las moléculas (como la de ADN) por su enorme energía cinética, favoreciendo así la aparición del cáncer (Quindós et al., 1989; Garzón Ruipérez, 1992). Una fracción de radón puede atravesar los capilares sanguíneos y pasar al sistema circulatorio, llegando a otras partes del cuerpo.

### II. 6. APLICACIONES

Las aplicaciones más importantes del radón son:

- Como trazador de masas de aire.
- Como indicador de la estabilidad de la atmósfera.
- En balnearios, como terapia, siempre bajo prescripción médica y con dosis muy controladas.
- En la prospección de yacimientos radiactivos.
- En la predicción de terremotos.

# Capítulo III.

# El proceso de centelleo líquido

### III. 1. PRINCIPIOS GENERALES

En este capítulo, pasamos a describir la técnica empleada para la determinación de <sup>222</sup>Rn, así como sus elementos principales. La técnica de centelleo fue de las primeras utilizadas para la detección de radiación ionizante, y está basada en el aprovechamiento de la luz emitida por ciertas sustancias cuando son atravesadas por la radiación. Ya a principios del siglo pasado Cookes y Rutherford (Gómez Escobar, 1997) se valieron de esta técnica para sus experimentos, este último para la detección de partículas nucleares. Pero habría de esperarse hasta 1944, con la aparición de los tubos fotomultiplicadores, para que la técnica se usara de forma rutinaria. Se convirtió en una técnica que combina dos fenómenos físicos: la fluorescencia y el efecto fotoeléctrico.

Las primeras experiencias en centelleo líquido con disolventes aromáticos llegaron de la mano de Broser y Kallmann (1947) que fueron los primeros en usar solutos centelleadores (fluorescentes), disueltos en disolventes orgánicos, como detectores de radiación nuclear. Tres años más tarde, Ageno y colaboradores (1950) notificaron la producción de luz de centelleo producida por radiación  $\alpha$ ,  $\beta$  y  $\gamma$  en disoluciones de xileno y naftaleno. Rápidamente surgió el interés por esta técnica y comenzaron a publicarse numerosos artículos de diferentes autores (Kallmann, 1950; Reynolds et al.,1950). Aunque inicialmente esta técnica se desarrolló para la detección de emisores  $\beta$ , desde un principio, se supuso que también podría aplicarse a emisores  $\alpha$ . Los primeros en aplicarla a detección de partículas  $\alpha$  fueron Basson y Steyn en 1954 (Basson and Steyn, 1954), con eficiencias cercanas al 100%.

Pero la gran aplicación de esta técnica se ha realizado en los últimos veinte años, con las mejoras introducidas en los sistemas de detección, que dependen fundamentalmente de la configuración mecánico-óptica del detector. Estas mejoras se han orientado a conseguir una máxima reducción del fondo observado (como se explicará, este es uno de los grandes inconvenientes de esta técnica) y a la incorporación de circuitos electrónicos o discriminadores para separar los eventos producidos por una desintegración alfa de los producidos por una desintegración beta, hecho que ha favorecido su aplicación a espectrometría α.

El proceso de centelleo líquido es interesante para espectrometría  $\alpha$  por tres razones:

- $\star$  Tiene una geometría  $4\pi$ , al estar la muestra en disolución con el propio detector, y rodeada por los fotomultiplicadores, se evita en gran medida la autoabsorción de la misma.
  - Las eficiencias de recuento están cerca del 100%.
- ❖ El método de preparación de muestras es muy simple y, en general no requiere largos y tediosos procedimientos químicos.

No obstante, también presenta varios problemas que han limitado su empleo:

- Cuantificación del fondo, ya que no se conoce con exactitud cómo interacciona la radiación incidente sea  $\alpha$ ,  $\beta$  o  $\gamma$  con el cóctel de centelleo y se presenta el problema de caracterizar el elevado fondo observado.
- No hay un método de introducir el radionúclido de interés en el centelleador sin introducir al mismo tiempo elementos no deseados como agua, ácidos, sales, etc. que degradan la eficacia del centelleador y aumentan el grado de extinción de la muestra.
- La resolución espectral, en comparación con otras técnicas de medida de radiación, es pobre: entre 250 y 300 keV.

Como se ha mencionado antes, la gran aplicación de esta técnica a emisores alfa vino con la aparición de discriminadores electrónicos que, clasifican los impulsos según la forma de caída (como se verá en el Apartado III.3.4), en desintegraciones  $\alpha$  o  $\beta$ . Estas técnicas de separación de impulsos  $\alpha$ - $\beta$  son diversas y se denominan de forma variada según las casas comerciales:

- Pulse Shape Discrimination (PSD), en ORDELA Inc.
- Pulse Shape Analysis (PSA), en WALLAC Oy.
- Pulse Decay Analysis (PDA), en PACKARD INSTRUMENT Co.
- βeta-alpha Discrimination, en BECKMAN INSTRUMENT Co.

También se han mejorado mucho los métodos de preparación de centelleadores. Ya en los primeros trabajos para modificar los iniciales espectrómetros  $\beta$  de centelleo líquido (Hieber et al., 1976) se comprobó que la aplicación de una muestra acuosa con un centelleador que admita fase acuosa, no era apropiada si se busca el menor fondo, la mejor resolución espectral y separación de impulsos  $\alpha$ - $\beta$ . El desarrollo de los centelleadores extractores [disolución orgánica inmiscible en agua que contiene los elementos generales de un centelleador (como se explicará en el Apartado III.2.1) y un agente extractor específico para el radionúclido que se desea estudiar], ha contribuido a la aplicación de esta técnica para emisores alfa. Hoy en día, los estudios van encaminados a la mejora de estos extractores (McDowell and McDowell, 1994).

## III. 2. ELEMENTOS DE CENTELLEO LÍQUIDO

Como se ha descrito en la introducción de este capítulo, el centelleo líquido es una técnica que combina dos fenómenos físicos, la fluorescencia y el efecto fotoeléctrico. Por tanto, dos son los elementos principales: la sustancia fluorescente o soluto y el dispositivo encargado de recoger la luz emitida por el soluto y convertirla en impulso de tensión: el tubo fotomultiplicador (TFM). El soluto no se encuentra aislado, sino que forma parte de una disolución (junto con un disolvente), que se denomina cóctel de centelleo. Las características del cóctel de centello y algunos cócteles comerciales se describen en el Apartado III.2.1. La estructura y funcionamiento de un TFM se detallan en el Apartado III.2.3. El resto de los elementos necesarios (viales y cadena electrónica asociada) también serán descritos a continuación.

#### III. 2. 1. CÓCTEL DE CENTELLEO

El <u>cóctel de centelleo</u> es una disolución formada por uno o más solutos centelleadores en un disolvente orgánico (Figura III.1). A veces se añade algún otro componente, como detergente, alcohol o dioxano, para que el cóctel pueda aceptar fase acuosa y, así, formar mezclas homogéneas. Esta disolución debe contener una concentración mínima de moléculas que absorban luz (oxígeno, cloruros, cetonas,etc.) y un contenido alto en sustancias que emitan y transmitan luz para obtener, así, una respuesta óptima luminosa.



## Figura III.1. Cóctel de centelleo

El disolvente es el componente mayoritario del cóctel y es el que interacciona de modo directo con la partícula ionizante. Su función es la de disolver a los solutos primario y secundario y transferir la energía depositada por la radiación incidente a dichos solutos. Debe tener las siguientes cualidades (Thomson, 1991):

- \* Alta temperatura de inflamabilidad
- \* Baja presión de vapor
- \* Impermeabilidad a través de los viales
- \* Buena solubilidad en el soluto
- \* Alta eficiencia de recuento
- \* Baja fotoluminiscencia y quimiluminiscencia
- \* Resistente a las extinciones de color y química
- \* Baja toxicidad e irritabilidad
- \* Inodoro

Desde los inicios del uso de la técnica de centelleo líquido se planteó la utilización de compuestos aromáticos por su gran capacidad para aceptar y transferir energía. Entre los más usados están el tolueno y el xileno, pero son inmiscibles en agua. Como alternativas podemos encontrar el 1,2,4-trimetilbenceno (L'Annunziata, 1987) con un punto de inflamación de 49°C (en comparación con los 7°C del tolueno y 25-32°C del xileno) y que además, puede mezclarse con muestras acuosas. Otro conocido disolvente, también miscible en agua, es la combinación de dioxano y naftaleno; el naftaleno se utiliza como disolvente secundario que mejora la solubilidad del soluto en el primer disolvente: el dioxano. Pero todos estos disolventes son muy tóxicos. Actualmente se usa como disolvente más adecuado para centelleo líquido el diisopropilidennaftaleno (DIN) que presenta las características de un disolvente ideal, anteriormente descritas.

Las sustancias luminiscentes o solutos son los responsables de emitir los destellos que serán recogidos por los fotomultiplicadores. Estas sustancias deben ser muy solubles en el disolvente que los contenga.

Los solutos deben reunir las siguientes características:

- Coeficiente de conversión luminiscente elevado. La fracción de energía cedida por la partícula incidente que se convierte en energía luminosa debe ser lo más alta posible.
- <u>La constante de extinción luminiscente</u> debe ser lo más pequeña posible. El pulso luminoso sigue un comportamiento exponencial:

$$I = I_0 e^{-t/\tau}$$

donde  $I_0$  es la intensidad del máximo,  $\tau$  es la constante de extinción y t el tiempo de caída.

- Debe ser <u>transparente</u> a la propia luz emitida.
- Debe ser <u>químicamente estable</u> y no interaccionar con los demás componentes de la disolución y suficientemente soluble en las condiciones de trabajo.
- Su espesor debe ser, en lo posible, igual o superior al alcance máximo de las partículas incidentes, y poseer un número atómico lo más elevado posible.

La cantidad de luz producida, para una energía determinada, depende del soluto y de su concentración. Aumentando ésta se logra aumentar la intensidad de luz, pero sólo hasta un punto a partir del cual decrece debido al proceso de autoextinción. La concentración del soluto primario suele ser de 10<sup>-2</sup>M y, en cuanto a su composición suelen estar constituidos por compuestos orgánicos fluorescentes. El más común es el PPO<sup>1</sup>; otros solutos empleados son:

PBD: emite a elevada longitud de onda y posee buena eficiencia luminosa, pero no resulta muy soluble y tiene un alto coste.

PMP: mejora la eficiencia de contaje y es bastante soluble.

P-terfenilo: muy utilizado en los comienzos de la técnica, por su estabilidad química, buena eficiencia y bajo coste, pero fue sustituido por su escasa solubilidad a baja temperatura.

Butil-PBD: resulta ser el mejor, por su alta eficiencia luminosa, gran resistencia a la extinción, muy buena solubilidad y de precio semejante al PPO.

٠

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Nomenclatura: P = fenilo, O = oxazol, B = bifenilo, D = Oxidiazol y M = metilo.

En ocasiones, se añade un segundo soluto que se emplea para desplazar las longitudes de onda emitidas por el soluto primario a valores más adecuados para los fotocátodos de los TFMs. La transferencia de energía del disolvente al soluto secundario es poco probable, pues la concentración de este segundo soluto es muy pequeña,  $10^{-4}$  M. Un soluto secundario muy común es el POPOP (p-di 2 (5 feniloxazolil) benceno) y el dimetil-POPOP, de mayor solubilidad que el primero y, por tanto, más empleado.

Las compañías comerciales distribuyen una amplia variedad de cócteles basados en las diferentes clases de disolventes. Cada compañía acostumbra a presentar unos diagramas de flujo en los que el usuario puede ver el comportamiento de cada tipo de cóctel en muestras de distinta composición. La utilización de uno u otro tipo vendrá determinada, en todo caso, por una evaluación previa de los parámetros de contaje (fondo, eficiencia, figura de mérito), que más interesen al usuario. A continuación se citan algunos cócteles comerciales:

COMPAÑÍA	CÓCTEL
BECKMAN	READY-SOLV CP, READY-SOLV EP, READY-SOLVHP,
	READY-SOLV HP/b, READY-SOLV MP.
LKB-WALLAC	OPTIPHASE HISAFE II (gel), OPTIPHASE HISAFE III (gel),
	OPTISCINT HISAFE.
NEN (NEW ENGLAND NUCLEAR)	AQUASOL, AQUASOL-2, AQUASSURE, ATOMLIGHT,
	BIOFLUOR, HEMOS, PSS-007, NEF-957A.
PACKARD	ULTIMA GOLD, EMULSIFIER-SAFE, INSTA-GEL, OPTI-FLUOR,
	INSTA-FLUOR, PICO-FLUOR 15 y 40.
SCHARLAB	NORMASCINT.
ZINSSER ANALYTIC(UK)LDT	QUICKSZINT 100, QUICKSZINT 120, QUICKSZINT 360,
	QUICKSZINT400, QUICKSZINT 400/400A.
NATIONAL DIAGNOSTICS	RADSCINT STRACTIF.
ETRAC LABORATORIES	RADONS, URAEX, RADAEX, THOREX, POLEX, STRONEX,
	ALPHAEX.

En la relación anterior se han incluido cócteles que forman una mezcla homogénea con la disolución que contiene el (los) radionúclido(s) en estudio, como el Insta-Fluor y, cócteles que no se mezclan con la disolución, sino que, se forman dos fases. Este segundo tipo de cócteles pueden presentarse en forma de gel (como el OptiPhase II y III o el Insta-Gel) o en fase líquida, en este caso, la fase centelleadora extrae el(los) radionúclido(s) dejando otros posibles radionúclidos en la matriz acuosa. El principio de extracción consiste en la transferencia de los iones de un metal (o pares de iones) de la fase acuosa a la fase orgánica no miscible (cóctel). Las sustancias extractivas más utilizadas, son las aminas primarias, aminas terciarias, ácido sulfónico, ácido neo-carboxílico, ácido diakyl-fosfórico y el éter crown (dicyclohexano-18-crown-6). Una revisión de los métodos extractivos, así como los tipos de extractores ha sido realizada por McDowell y McDowell (1994). Los avances realizados en la preparación de cócteles de centelleo, ha permitido desarrollar cócteles específicos para distintos radionúclidos. Algunos de los cócteles extractores comerciales específicos para radón y otros radionúclidos como uranio, torio, radio y polonio se citan a continuación:

- ⊗ <u>Cócteles específicos para radón</u>: basados en extraer el radón en una fase inmiscible con agua y específica para este elemento: PSS-007(NEN), NEF-957A(NEN), RADONS®(ETRAC), NE-233, RADSCINT STRACTIF (NATIONAL DIAGNOSTIC).
- ⊗ <u>Otros cócteles específicos</u>: para uranio URAEX<sup>®</sup>(ETRAC), para radio RADAEX<sup>®</sup>(ETRAC), para torio THOREX<sup>®</sup>(ETRAC), para polonio POLEX<sup>®</sup>(ETRAC), para estroncio STRONEX<sup>®</sup>(ETRAC) y, para emisores alfa en general, ALPHAEX<sup>®</sup>(ETRAC).

#### III. 2. 2. VIALES

La mezcla centelleadora y la muestra radiactiva se introducen en viales o recipientes de tamaño y forma tipificados. Estos viales deben disponer de cierre hermético, ser transparentes a la luz emitida, resistentes a la acción disolvente de líquidos orgánicos y con muy baja radiactividad intrínseca.

Se fabrican de vidrio, polietileno y de teflón-cobre. Los primeros presentan un alto fondo debido al  $^{40}$ K que contienen. Los segundos poseen la ventaja de tener muy baja radiactividad intrínseca y mejor difusión de la luz, pero presentan el problema de la electricidad estática, como se verá más adelante, y la penetración de la disolución en las paredes. Aunque la resolución en espectrometría alfa es mejor en los viales de polietileno, la separación  $\alpha$ - $\beta$  empeora (Yang et al.,1992). No obstante, se comercializan viales de tereftalato de polietileno (PET, Wheaton) que no presentan estos inconvenientes. Para medida de bajos niveles de fondo se suelen emplear los viales de teflón-cobre, que mejoran la resolución de medida, pero su principal inconveniente es su alto coste.

#### III. 2. 3. TUBOS FOTOMULTIPLICADORES

El fotomultiplicador es el dispositivo conversor de la luz emitida desde el interior del vial en un impulso de tensión. Está integrado por:

- una <u>ampolla cilíndrica de vidrio</u> (ver Figura III.2) en la que se ha hecho el vacío. En la parte interna de una de sus bases se encuentra el <u>fotocátodo</u>, aleación de antimonio, cesio y potasio, en forma de capa muy fina semitransparente que absorbe fotones y emite electrones.
- <u>óptica de entrada</u>, formada por un electrodo de enfoque que recolecta los fotoelectrones y los dirige al primer dinodo.
- <u>dinodos</u>, serie de electrodos en disposición geométrica conveniente y polarizados respecto al fotocátodo a tensión positiva creciente (tensión interdinódica de unos 100 V).
- <u>ánodo</u>, encargado de recolectar el flujo de electrones y transmitir el impulso eléctrico correspondiente.

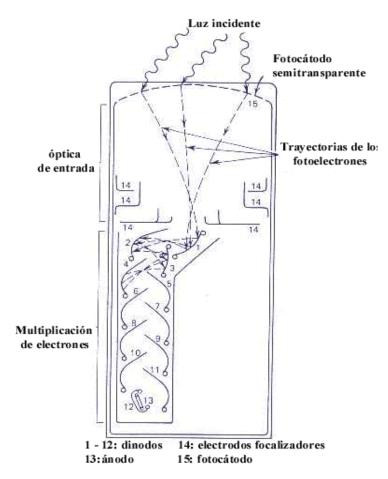


Figura III. 2. Esquema de un fotomultiplicador

Al incidir la luz sobre el fotocátodo se emite un flujo de electrones por efecto fotoeléctrico en la misma dirección y sentido que la luz incidente. Los electrones que salen son acelerados por el campo eléctrico y concentrados en el primer dinodo, donde se produce, por emisión secundaria, un número variable de electrones. La ganancia del primer dinodo es fundamental para obtener un buen número de electrones secundarios. El proceso de multiplicación se repite en cada dinodo recolectándose en el ánodo un nº total de electrones igual a:

$$n_T = n_k \prod_{i=1}^N g_i$$

donde

n<sub>k</sub>, número de electrones incidentes,

N, número total de dinodos, y

g<sub>i,</sub> ganancia en cada dinodo.

La ganancia en corriente es variable, en función de la tensión de polarización, nº de dinodos y naturaleza de los mismos. Los valores de ganancia más usuales están entre 10<sup>5</sup>-10<sup>7</sup>, la intensidad de la corriente final es proporcional a la intensidad de los fotones emitidos por la muestra. La proporcionalidad entre la intensidad del pulso (altura) y la de los fotones emitidos es esencial cuando los contadores de centelleo se usan como espectrómetros.

### III. 2. 4.- CADENA ELECTRÓNICA

El esquema general, y que es común a todos los detectores de centelleo líquido, es el siguiente:

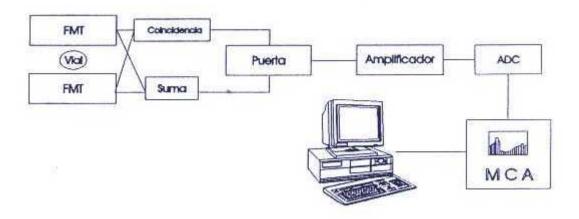


Figura III.3 Esquema general de un detector de centelleo líquido y de la cadena electrónica asociada

El número de fotomultiplicadores suele ser de dos, pues sólo aquellos impulsos que sean recibidos simultáneamente en ambos fotocátodos serán procesados, para ello se dispone de la unidad de coincidencia. Con este dispositivo se consigue reducir el fondo procedente del ruido electrónico, generalmente debido al efecto termoiónico del fotocátodo. Este hecho afecta, principalmente, a espectros β de baja energía.

La unidad de suma se incorpora para evitar la diferencia de intensidad de impulsos según el lugar dentro del vial donde tenga lugar la cesión de energía de la partícula incidente. Antes de pasar al siguiente elemento, la señal es amplificada y modelada. Para ello, se emplean los amplificadores, que producen una señal proporcional a la entrada y la modelan conforme a los parámetros de tiempo que permiten su procesamiento por un analizador multicanal. La amplificación puede ser lineal o logarítmica dependiendo del tipo de detector. En nuestro trabajo se ha utilizado el espectrómetro de ultra-bajo fondo Quantulus 1220<sup>TM</sup> de la casa comercial Wallac (la descripción del equipo se detalla en el capítulo IV), en el cual la amplificación es de tipo logarítmico, con lo que se consigue un rango de representación del espectro más amplio (ver Apartado IV.1.3).

El último componente común de la cadena electrónica es el analizador multicanal (MCA), situado a la salida del amplificador. Consta de un convertidor analógico-digital (ADC) y una memoria de almacenamiento. La misión del MCA es clasificar los impulsos en función de su amplitud y obtener el espectro o histograma. Como se explica en el capítulo siguiente, el Quantulus 1220<sup>TM</sup> dispone de dos analizadores multicanales programables que permiten, mediante la selección de parámetros, almacenar los impulsos de la muestra y fondo que más interesen al usuario.

## III. 3. MECANISMOS DE CONVERSIÓN ENERGÍA-LUZ

Las partículas  $\alpha$ , al atravesar un medio material, interaccionan fundamentalmente por medio de colisiones inelásticas y producen una ionización intensa a lo largo de su trayectoria, excitando, en este caso, las moléculas del cóctel de centelleo. Por la geometría del detector  $(4\pi)$  la eficiencia de detección es del 100%, lo que asegura que toda la energía, o prácticamente toda, se deposita dentro del vial. Brevemente y sin entrar en detalles, que supondrían profundizar en las teorías cuánticas de transferencias de estados excitados, a continuación, se explican los pasos de transferencia de la energía depositada por la partícula ionizante emitida desde la disolución radiactiva al soluto, conversión en luz y recogida de la misma por los TFMs.

La energía cedida al medio se utiliza en aumentar la energía térmica de las moléculas de disolvente (componente mayoritario). También parte de ella se emplea en crear pares de ionelectrón, radicales libres y fragmentos moleculares. De la forma en la que éstos liberen su energía depende la eficiencia luminosa. Una menor eficiencia o rendimiento lumínico puede deberse, en parte, a la gran concentración de moléculas excitadas, principalmente a lo largo de la trayectoria de la partícula ionizante, que interaccionan con otros productos que no transmiten la energía a las moléculas de soluto disipándose. Este fenómeno se conoce como extinción por ionización. El fenómeno de extinción, posibles causas y tipos de extinción se explican en el Apartado III.4.

Siguiendo con los pasos de transferencia, el siguiente escalón es la transferencia de la energía absorbida por el disolvente al soluto, que emitirá luz al desexcitarse.

La transferencia de energía del disolvente al soluto se realiza mediante un proceso no reversible. Es muy importante la concentración de soluto, del orden de  $10^{-2}$  M. Si disminuye la concentración también lo hace la eficiencia luminosa y si aumenta puede producirse reabsorción de fotones emitidos. Varios son los modelos que intentan explicar esta transferencia, los tres más importantes son (Chalzel, 1977):

El modelo de Birks-Conte postula que la transferencia de energía de excitación del solvente al soluto se efectúa mediante colisiones moleculares.

El modelo de Voltz está basado en una mezcla entre el fenómeno de colisión y la interacción dipolo-dipolo.

El modelo del radio sugiere una transferencia por colisión, pero con un radio molecular efectivo que es tres veces más grande que el radio molecular real.

Chalzel defiende que la interacción dipolo-dipolo es la que produce principalmente la transferencia de energía.

La interacción soluto-soluto también es posible aunque, al tener muy poca concentración, es poco probable. En las soluciones centelleadoras, donde sólo hay un soluto primario, la

transferencia de energía soluto-soluto es monoenergética e irreversible. Si la solución posee más de un soluto, el soluto primario excitado puede ceder su energía a las moléculas del soluto secundario, en una transferencia irreversible, lo que permite adecuar la longitud de onda de la señal luminosa al intervalo de operación del tubo fotomultiplicador.

El soluto, al desexcitarse, emite un impulso de luz. Todo pulso de luz de centelleo posee una componente frontal y otra de cola. La mayor parte de luz se produce en la componente frontal o rápida, y es debida a desexcitación de un estado singlete (del orden

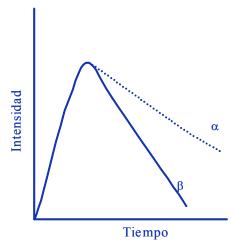


Figura III. 4. Forma de pulso producido por una partícula  $\alpha$  y  $\beta$ .

de los nanosegundos); es la *fluorescencia*. La componente de cola o retrasada es el resultado de una desexcitación de estado triplete (orden de segundos); es la *fosforescencia*. Sólo un 10% de la energía cinética del electrón contribuye a la formación de moléculas o dímeros en estado singlete.

Cuando la radiación incidente es gamma, rayos X, beta o electrones Compton, se producen principalmente excitaciones de estados singletes. Este tipo de radiación contribuye a la componente frontal, mientras que protones y partículas  $\alpha$  lo hacen más a la componente de cola, dando un pulso de centelleo más largo. En la Figura III.4 se aprecia, esquemáticamente, la diferencia de los tiempos de caída de pulsos para eventos producidos por una desintegración  $\alpha$  o por una  $\beta$ . Esta diferencia de forma de caída del pulso es el fundamento de los discriminadores  $\alpha$ - $\beta$  de los espectrómetros de centelleo líquido.

## III. 4. FENÓMENO DE EXTINCIÓN

La extinción ("quenching") en medida de emisores de partículas α por centelleo líquido se refiere a cualquier interferencia en los pasos de transferencia de energía entre disolvente y soluto, con la consiguiente disminución de producción de luz. Esta reducción se debe a motivos físico-químicos diversos y que generan los distintos tipos de extinción:

**Extinción química**: mala transferencia de la energía del disolvente al centelleador por falta de un mecanismo efectivo, generalmente por presencia de moléculas que disipan su energía en modo rotacional o vibracional, y producen calor y no emisión de luz. Como moléculas extintoras químicas se encuentran: agua, oxígeno, metales pesados, compuestos de cloro y alcohol.

**Extinción por color**: cuando la luz es absorbida antes de llegar al fotocátodo, por la presencia de sustancias que absorben en las longitudes de onda en las que emite el soluto. Estas longitudes de onda se corresponden con el azul y ultravioleta cercano, principalmente.

Extinción por ionización: debido a las altas concentraciones de moléculas ionizadas o fragmentos moleculares alrededor de la trayectoria de la partícula ionizante, que interfieren en el proceso de transferencia de energía. Estas moléculas ionizadas impiden la transferencia de energía a partículas productoras de luz. Este fenómeno ocurre principalmente cuando la partícula incidente es  $\alpha$ .

**Extinción por adsorción**: relacionada con la adsorción de energía por las paredes del vial, o bien por material en suspensión en la mezcla cóctel-muestra en el centelleador, que provoca la aparición de colas y picos desplazados en el espectro.

Extinción de inclusión: este fenómeno es el menos mencionado y se produce cuando los átomos emisores  $\alpha$  o  $\beta$  quedan dentro de una partículas sólida o coloide. Aunque a simple vista la disolución parezca limpia, debemos sospechar de la presencia de estos coloides cuando la eficiencia  $\alpha$  no esté en torno al 100% y aparezcan picos desplazados en el espectro.

La extinción afecta a la eficiencia del proceso de detección, así como a la resolución espectral y temporal, modificando la posición del espectro alfa (desplazamiento a energías más bajas). El fenómeno de extinción tiende a disminuir la diferencia de tiempos de caída entre los

eventos producidos por una desintegración  $\alpha$  y una  $\beta$ , afectando a la separación de impulsos. El principal problema lo plantea la extinción química, que no es fácil de eliminar y, por ello, se tiende más a cuantificarla. Se hace necesario una calibración de la eficiencia en función de la extinción. Los métodos más empleados para su cuantificación son:

## a) Método del patrón interno

Consiste en medir la muestra antes y después de la adicción en ella de un patrón de actividad conocida y que se supone no altera la extinción. Se calcula después la eficiencia de recuento. Los inconvenientes de este método son el consumo de patrón y la pérdida de la muestra problema tras añadirle el patrón.

## b) Método de la razón de canales

En este método se analizan dos zonas de un espectro y la relación entre ellos nos da un índice de extinción. Esa razón se relaciona con la eficiencia de contaje gracias a una curva previa de calibrado de la eficiencia frente a razón de canales. La desventaja de este método es que requiere una elevada actividad en las muestras o tiempos de contaje altos.

### c) Método del patrón externo

El fundamento de este método consiste en colocar una fuente externa gamma al lado del vial que se está midiendo. Esta fuente producirá electrones Compton, este espectro Compton de la muestra se verá deformado en mayor o menor grado en función de la extinción. La ventaja de este método es su rapidez, pues se utilizan fuentes gamma intensas y no destruye la muestra.

La firma LKB-Wallac utiliza una fuente externa de <sup>226</sup>Ra, aunque en los nuevos equipos incorpora una fuente de <sup>152</sup>Eu. La casa comercial Packard utiliza una fuente de <sup>133</sup>Ba y espectrómetros lineales, denominando tSIE (Transformed Spectral Index of the External Standard) al parámetro de extinción (Grau Carles, 1993).

El procedimiento habitual consiste en tomar la posición final del espectro Compton por ser el que presenta la ventaja de ser independiente del volumen de la muestra. El Quantulus LKB-Wallac calcula este punto final como el punto en el canal donde el 99% del espectro integrado del <sup>226</sup>Ra queda bajo él (ver la definición de SQP(E) en el Apartado IV.2.2).

## III. 5. PROBLEMA DEL FONDO

Uno de los principales problemas que presenta la técnica del centelleo líquido es el elevado fondo observado. Afortunadamente, hoy en día, los detectores de centelleo líquido poseen elementos que permiten reducir estas cuentas no deseadas y que pueden provocar medidas poco precisas en muestras ambientales con poca actividad. Por ello, es muy importante tener bien caracterizado el fondo de nuestro sistema.

Las principales fuentes de fondo son:

A) <u>De la propia muestra</u>: procesos de desexcitaciones de moléculas que han absorbido la energía liberada en reacciones químicas. Este fenómeno se conoce con el nombre de *quimiluminiscencia* y tiene especial importancia cuando se realizan medidas de tritio. Según los estudios realizados por Kalbhen (1980) y Takiue y colaboradores (1984), el espectro de fotones de quimiluminiscencia se localiza en el rango de las energías del tritio, por lo que habrá que tener presente este fenómeno cuando se trabaje con este radionúclido.

Otros fenómenos que pueden interferir en la medida son la *fosforescencia* o *fotoluminiscencia*, debido a la excitación de las moléculas de soluto al ser expuesto el cóctel a una fuente de luz, principalmente por rayos ultravioleta; es por ello que dichos cócteles de centelleo deben guardarse en lugares preservados de la luz y a temperaturas no muy elevadas. Se recomienda introducir las muestras unos 30 minutos en la oscuridad del equipo detector antes de su medida (McDowell and McDowell, 1994).

Otra fuente de error proviene de la descarga de *electricidad estática* en los viales de polietileno como se indicó anteriormente. Este fenómeno ocurre con más frecuencia en climas secos y calurosos; para evitar este problema, ciertos autores como Horrocks y Kolb (L'Annuziata, 1987) proponen limpiar los viales, antes de su medida, con un paño húmedo.

El método utilizado para evaluar la quimiluminiscencia y la electricidad estática se realiza mediante la preparación de fondos estándares, esto es patrones preparados en el laboratorio con agua destilada y cóctel de centelleo, en las mismas condiciones en las que posteriormente se medirán las muestras experimentales.

Estos tres fenómenos descritos generan eventos de un solo fotón, mientras que en el proceso de centelleo se emiten fotones de forma isotrópica, siendo detectados por ambos fotomultiplicadores en coincidencia, a diferencia del destello de un solo fotón que es detectado por uno de los fotomultiplicadores y es clasificado como fenómeno aleatorio, no interesante y desechado del recuento.

- B) <u>Componente externa</u>: representa un 68% del fondo total (Passo y Kessler, 1993) y puede deberse a cuatro contribuciones:
  - 1. El propio detector, ruido electrónico procedente de los fotomultiplicadores y de la cadena electrónica. Influye en bajas energías.
  - 2. La radiactividad intrínseca de los materiales del detector, principalmente debido al <sup>40</sup>K.
  - 3. La radiación cósmica.
  - 4. La radiactividad ambiental.

# Capítulo IV.

# EQUIPO DE MEDIDA

## IV.1. DESCRIPCIÓN GENERAL DEL QUANTULUS 1220<sup>TM</sup>

El equipo de medida utilizado para las determinaciones de radón en muestras de agua, se denomina Quantulus  $1220^{TM}$ . Éste es un sistema detector de centelleo líquido especialmente diseñado para medidas de muestras de baja actividad, tanto α como β, fabricado por la casa LKB-Wallac (Finlandia). Las dimensiones de este espectrómetro son de 156 cm de altura, 101 cm de ancho y 92 cm de fondo con un peso aproximado de 1000 kg (ver Figura IV.1). Fue un sistema inicialmente ideado para emisores β pero, gracias a las mejoras introducidas en la resolución energética y a la incorporación de un circuito electrónico que diferencia la caída de los impulsos α de los β-γ, se ha extendido su uso a la medida de emisores α. El electrónico es denominado por esta casa comercial Pulse Shape Analysis (PSA). Dos han sido los objetivos básicos del diseño del aparato:

- conseguir una reducción máxima de fondo (uno de los principales inconvenientes de la medida por centelleo líquido) y
- asegurar la estabilidad del sistema durante medidas de largo tiempo

Para alcanzar ambos objetivos, tanto los materiales empleados en la fabricación de equipo como los sistemas mecánicos y electrónicos que lo integran, están estudiados para disminuir al máximo el fondo, además, diversas pruebas se realizaron en el aparato para asegurar la estabilidad de todos sus componentes en medidas de muestras de largo tiempo. La reducción de

fondo se consigue mediante la incorporación de un **blindaje activo** y un **blindaje pasivo**. La constitución de estos dos blindajes y su funcionamiento se explicarán, más detenidamente, en el próximo apartado.

El Quantulus 1220<sup>TM</sup> incorpora dos analizadores multicanales programables cuyas configuraciones permiten el almacenamiento de impulsos que mejor convenga al usuario para su posterior análisis. Cada multicanal está dividido en dos partes, pudiendo almacenar simultáneamente cuatro espectros diferentes para cada muestra con 1024 canales cada uno.

El sistema portamuestras está constituido por tres bandejas con capacidad para 20 viales en cada una de ellas. El orden de medida lo establece el usuario y el cambio de muestras se hace automáticamente sin necesidad de estar presente. Este sistema mecánico está formado por rieles que desplazan las bandejas y sitúan la muestra sobre un elevador que, a su vez, la coloca entre los tubos fotomultiplicadores del detector principal. También, está diseñado para evitar fricción entre las bandejas durante el cambio de muestras.

El equipo se controla desde un ordenador con un soporte informático bajo el entorno Windows (Programa WinQ) en el que se seleccionan fácilmente los parámetros de medida (orden, posición y tiempo de cada muestra, ciclos y repeticiones, valor del discriminador de fondo y del discriminador de impulsos  $\alpha$ - $\beta$ ). El fabricante del equipo ha puesto en funcionamiento un programa de análisis de espectros ( $Easy\ View$ ) de sencillo manejo, que permite una rápida visualización de los espectros y un tratamiento estadístico de datos.



Figura IV.1. Espectrómetro de centelleo líquido Quantulus  $1220^{TM}$ 

### IV. 1. 1. REDUCCIÓN DEL FONDO

Como ya se ha mencionado, uno de los principales inconvenientes de la técnica de centelleo líquido es el alto fondo observado. El espectrómetro Quantulus 1220<sup>TM</sup> reduce este efecto indeseado en las muestras, sobre todo de baja actividad.

El blindaje pasivo está constituido, como puede apreciarse en la Figura IV.2, por un bloque asimétrico de plomo de 630 kg, más grueso en su parte superior, para apantallamiento de la radiación cósmica. Este espesor superior es de 20 cm, mientras que en otras direcciones varía entre 7 y 11 cm para atenuación proveniente de la radiación gamma. Está recubierto, en su interior, por una capa de cadmio, para absorber los rayos X producidos por reacciones de fluorescencia en el plomo y los neutrones térmicos, en el caso de que el equipo se instalara en las proximidades de un acelerador de partículas. Lleva, además, una capa de cobre para absorber los rayos X originados en el cadmio o en el plomo en reacciones de fluorescencia provocadas por la radiación de fondo ambiental.

El blindaje activo está compuesto por una cavidad asimétrica rellena de líquido de centelleo y dos tubos fotomultiplicadores exteriores a ella. Este blindaje activo también se denomina **detector de guarda**. Éste, se encuentra instalado dentro del blindaje pasivo y en su interior se localizan los tubos fotomultiplicadores del detector principal (como se ve en la Figura IV.2). Estos tubos fotomultiplicadores principales no se sitúan en el eje de la cavidad, sino que están desplazados hacia abajo para obtener una mayor protección frente a la radiación cósmica incidente por la parte superior. La idea de envolver al detector principal con líquido de centelleo es tratar de evitar la contribución de fondo originado por efecto Cherenkov de partículas cósmicas rápidas.

La función del blindaje activo es la siguiente: la radiación ionizante (radiación gamma, cósmica) deja trazas al atravesar la materia; estas trazas provocan destellos en el líquido de centelleo del blindaje activo y son detectados por los tubos fotomultiplicadores del detector de guarda; se genera una señal lógica en este detector, cuya conversión analógico-digital puede ser inhibida o bien, ser almacenada en la segunda mitad del analizador multicanal para su posterior sustracción.

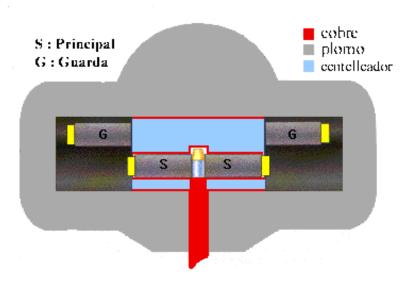


Figura IV. 2. Blindajes activo y pasivo

Como se ha descrito en el Apartado III.5; las fuentes de fondo que contribuyen a sus componentes externa e interna son varias. El equipo dispone de los siguientes recursos para reducir al máximo dichas componentes:

- Unidad de ionización para eliminar la electricidad estática de la superficie de los viales. El diseño de las bandejas portamuestras se ha pensado para reducir al máximo la fricción entre éstas y durante su desplazamiento en la medida.
- # Unidad tipo Peltier libre de ruido como instrumento de refrigeración.
- # Unidad supresora de ruido de radiofrecuencia.
- ₩ Unidad de coincidencia que permite seleccionar un nivel alto o bajo (High o Low Coincidence Bias). Para isótopos de altas energías se selecciona el nivel alto (High) de manera que los pulsos con altura inferior a la seleccionada no son almacenados. Esta opción es muy útil en el análisis de <sup>14</sup>C, cuando se utilizan viales de vidrio, para reducir el efecto del <sup>40</sup>K.

Como puede observarse en la figura de la estructura interna (Figura IV.2), el Quantulus  $1220^{TM}$  posee dos tubos fotomultiplicadores para el detector principal y otros dos para el de guarda. La razón de esta duplicación es que los fotomultiplicadores, incluso en total oscuridad, producen impulsos de fondo debido al efecto termoiónico del fotocátodo.

Los tubos fotomultiplicadores deben estar bien acoplados ópticamente con la muestra para evitar pérdidas de fotones. Para ello se ha recubierto el sistema formado por los fotomultiplicadores y el vial con un plástico reflector que redirecciona los fotones hacia el tubo. Pero debido a los mecanismos de cambio automático de muestras, hay una capa de aire inevitable entre el vial y el plástico colector que produce pérdidas de luz y, por tanto, un aumento en la anchura de los picos.

### IV. 1. 2.- FUNCIONAMIENTO

Para cada par de tubos existe una unidad de coincidencia, de manera que sólo aquellos pulsos que se reciban simultáneamente por el par de fotomultiplicadores, dentro del tiempo de resolución, serán almacenados. De esta manera se reduce al máximo el fondo procedente del ruido electrónico que se genera al azar, salvo una pequeña fracción de coincidencia accidental.

Antes de ser transformados por el convertidor analógico-digital, estos pulsos coincidentes son sumados en la unidad de adición de impulsos (ver Figura IV.3), de manera que la intensidad de la señal eléctrica de salida es proporcional a la energía de la partícula ionizante (como se verá la transformación que realiza el Quantulus 1220<sup>TM</sup> es logarítmica y no lineal). Con esto, independientemente del lugar donde se produzca la cesión de energía dentro del vial, y aún cuando la intensidad recibida en ambos tubos sea distinta, la suma total es la misma para partículas con igual energía. En la Figura IV. 3 se muestra el circuito de lógica de impulsos.

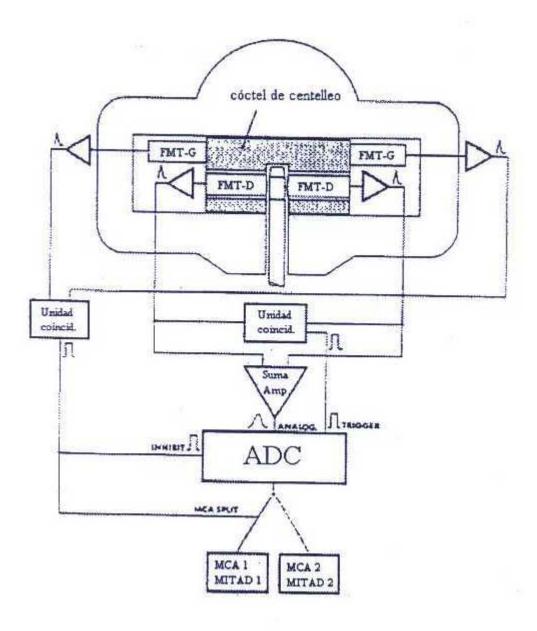


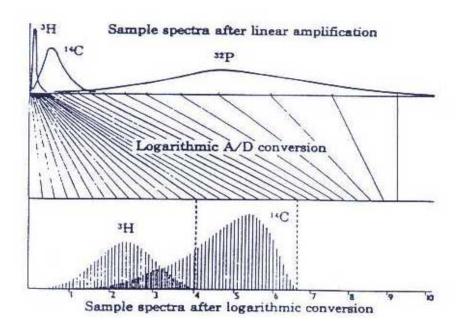
Figura IV. 3. Unidad de coincidencia y de suma de impulsos

#### IV. 1. 3. DOBLE ANALIZADOR MULTICANAL

Para alcanzar un alto grado de precisión en los datos y una reducción de fondo adecuada deben tenerse en cuenta no sólo los parámetros referentes a la estadística de recuento, sino también aquéllos relacionados con el entorno del aparato, tales como variaciones en el flujo cósmico, contaminación debido a la manipulación de muestras o acumulación de radón en la sala donde esté instalado.

La quimiluminiscencia, la electricidad estática, la estabilidad de las muestras, las variaciones en la eficiencia de recuento durante los largos períodos de medida de muestras de baja actividad, la presencia del blindaje activo, cuya eficiencia afecta a los resultados, son variables que se deben controlar y caracterizar lo mejor posible, para no contabilizar destellos no provenientes de las muestras. Todo esto sólo se consigue usando múltiples analizadores multicanales programables, que presentan una mejora en la validación de datos frente a los multicanales convencionales.

El Quantulus 1220<sup>TM</sup> incorpora dos analizadores multicanales divididos en dos mitades, que permiten registrar simultáneamente cuatro espectros con una resolución de 1024 canales cada uno, clasificados como SP11, SP12, SP21 y SP22 (ver Apartado IV.2.1). Estos espectros se presentan en escala logarítmica, con lo que se consigue un rango más amplio de canales que en la representación lineal, como se aprecia en la Figura IV.4.



igura IV.4. Transformación logarítmica realizada por el Quantulus 1220<sup>TM</sup>

Mediante el programa informático asociado (*WinQ*) se puede seleccionar la combinación más adecuada de una serie de parámetros que regulan los circuitos de tratamiento y procesamiento de las señales. De esta manera, el usuario determina qué impulsos serán convertidos en señal digital. Los parámetros que pueden combinarse son:

ADC INPUT: selecciona la señal analógica que será convertida en digital. Se pueden convertir: los pulsos analógicos del fotomultiplicador derecho del detector principal (R), del izquierdo (L), ambos sumados (LRSUM), del detector de guarda derecho (GR), del guarda izquierdo (GL) o la suma de ambos (GSUM).

ADC TRIGGER: selecciona de entre los posibles impulsos preseleccionados por el ADC INPUT, los que realmente serán convertidos por el ADC. Las condiciones que se pueden imponer son: sólo los impulsos del detector principal derecho (R), sólo los del izquierdo (L), ambos en coincidencia (L\*R), cualquiera de ellos o ambos (L+R), los del derecho y el izquierdo en coincidencia o los retrasados del izquierdo en coincidencia con los del derecho (DCOS=L\*R+DL\*R), sólo los del detector de guarda derecho (GR) o izquierdo (GL) o ambos en coincidencia (G). La opción DCOS es muy importante pues permite eliminar la quimiluminiscencia de la muestra (ver Figura IV.5).

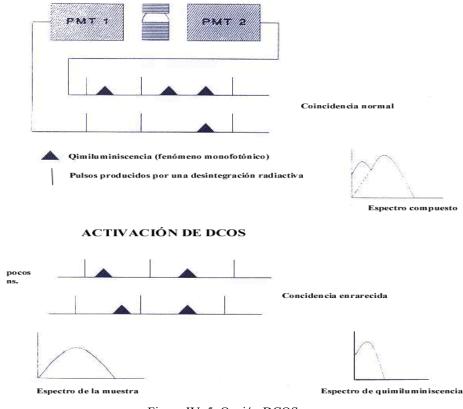


Figura IV. 5. Opción DCOS

INHIBIT: selecciona la señal lógica que no será convertida ni almacenada. Se puede inhibir: ningún pulso (N), activar o no el comparador de amplitud de impulsos (PAC o NPAC), los impulsos del detector de guarda (G), los coincidentes del detector principal (L\*R), activar el analizador de forma de pulsos (PSA). Puede elegirse una combinación tipo G+PAC, que inhibiría la señal del detector de guarda o del PAC o ambas.

MEMORY SPLIT: es una señal lógica que dirige los impulsos transformados a una u otra mitad de los analizadores multicanales. Si se cumple el criterio elegido para el MEMORY SPLIT, el puso se almacena en la segunda mitad. Los criterios que pueden elegirse son: siempre en la primera mitad (N), activar o no el comparador de amplitud de impulsos (PAC o NPAC), los impulsos del detector de guarda (G), los coincidentes del detector principal (L\*R), activar el analizador de forma de pulsos (PSA). Al igual que en el caso del INHIBIT, puede elegirse una combinación tipo G+PAC; con este criterio el pulso se almacenaría en la segunda mitad del MCA.

Un estudio más amplio sobre los parámetros que pueden seleccionarse en los analizadores multicanales del Quantulus 1220<sup>TM</sup> puede encontrarse en el trabajo de Pujol Terés (1992).

#### IV. 1. 4. CIRCUITO PSA

**PSA:** Pulse Shape Analysis es el dispositivo electrónico que analiza la forma del pulso registrado y permite separar las señales emitidas por la muestra en las que proceden de una desintegración alfa de las que proceden de una desintegración beta, en función de la componente retrasada del pulso (como se indicó en el Apartado III.3).

Los valores que puede tomar dicho discriminador varían desde 1 hasta 256, y es elegido por el usuario. Por tanto, es conveniente hacer una calibración previa del valor que va a utilizarse en las medidas de las muestras. La importancia de esta calibración radica en que este circuito es el que determina qué impulsos son considerados  $\alpha$  y cuáles  $\beta$ . La calibración realizada para el procedimiento que se describe en esta memoria, se describe en el Apartado V.2.3.

Espectro de

#### IV. 1. 5. CALIBRACIÓN EN ENERGÍA

Hablar de calibración en energía en sistemas de centelleo líquido es muy relativo, pues cada cóctel se comporta de forma diferente y la extinción de cada muestra desplaza los espectros de manera distinta. Sería más acertado hablar de calibración en energía de cada muestra. En el procedimiento de determinación de radón en muestras acuosas (capítulo V) se ha empleado un solo tipo de cóctel de centelleo y, por ello, se ha realizado un estudio de la calibración en energía del espectrómetro. Como ya se ha comentado en el Apartado IV.1.3, la conversión analógica-digital que realiza el doble analizador multicanal del espectrómetro Quantulus 1200<sup>TM</sup> es de tipo logarítmico, luego se espera una dependencia de la energía incidente de la partícula con los canales del tipo

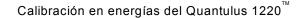
$$Ln(E) = a + b*canal$$

Para realizar la calibración en energías, se prepararon diferentes muestras patrón en el laboratorio. Para ello, se tomaron 10 mL de cóctel extractor RADONS® (ETRAC Lab.Inc.), que es el cóctel de centelleo utilizado en este trabajo, y 10 mL de fase acuosa (la explicación de la elección de estas cantidades se realiza en el capítulo V) con una determinada cantidad de una disolución estándar de <sup>226</sup>Ra de actividad conocida. Se esperó 21 días para que el <sup>222</sup>Rn y descendientes de corta vida alcanzaran el equilibrio secular (Gómez Escobar, 1997) y se midieron en el espectrómetro. El espectro obtenido para una de las muestras patrón aparece en la Figura IV.6. Para obtener la curva de calibración en energías se tomaron los picos monoenergéticos del <sup>222</sup>Rn (5489,66 keV), <sup>218</sup>Po (6002,55 keV) y <sup>214</sup>Po (7687,09 keV) (Browne and Firestone, 1986). Ejemplos de dos calibraciones diferentes correspondientes a dos muestras distintas se presentan en la Figura IV.7.



Figura IV. 6. una muestra de <sup>226</sup>Ra en el que pueden observarse los picos del <sup>222</sup>Rn, <sup>218</sup>Po y <sup>214</sup>Po.

Las rectas de regresión encontradas para cada fuente patrón se muestran en la Figura IV.7. En ambas expresiones se dan los valores, con sus errores, obtenidos del ajuste y los coeficientes de correlación de cada regresión. Los valores de estos coeficientes muestran la linealidad entre las dos variables representadas, logaritmo de la energía frente al canal del máximo de los picos monoenergéticos de los tres radionúclidos utilizados para la calibración en energías.



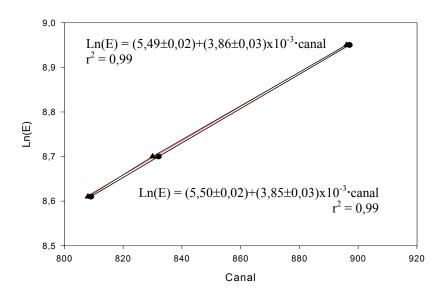


Figura IV.7. Rectas de regresión para la calibración en energías de dos muestras patrón diferentes

Luego, la relación encontrada entre la energía y el canal, para los dos patrones preparados con el cóctel de centelleo RADONS<sup>®</sup> viene establecida por la expresión

Ln(E) = 
$$(5.50 \pm 0.02 + (3.86 \pm 0.03) \times 10^{-3}$$
·canal

#### IV. 2. MODO OPERATIVO

El Quantulus 1220<sup>TM</sup> se controla mediante el programa informático *WinQ*, en el que se seleccionan los grupos de parámetros de medida que viene establecidos en protocolos. Cada grupo de parámetros incluye un modo interno de contaje.

El *WinQ* es un menú de herramientas de funcionamiento que opera bajo Windows con un diseño de pantallas fáciles de manejar por el usuario. Además de este programa informático, la firma Wallac ha comercializado un programa de análisis y tratamiento de datos de los espectros registrados en los analizadores multicanales del Quantulus 1220<sup>TM</sup>, tras las medida de cada muestra. Este programa se denomina *Easy View*.

En los apartados que siguen a continuación, se ha querido mostrar las posibilidades de opciones, no todas por resultar bastante extenso, y cuadros de diálogos más utilizados de ambos programas informáticos.

# IV. 2. 1. PROGRAMA INFORMÁTICO WINQ

La ventana principal del programa WinQ tiene dos opciones: USERS y COUNTERS.

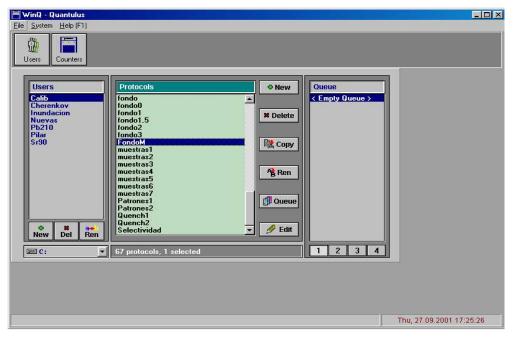


Figura IV. 8. Ventana principal del programa WinQ

La Figura IV.8 corresponde a la ventana de la opción USERS de las dos que dispone el programa *WinQ*. Como puede apreciarse, está dividida a su vez en tres subventanas o campos. Se explicará, a continuación, la información y los parámetros que se puede establecer en cada uno de estos campos.

#### ♠ Ventana USERS

El primer campo que aparece, desde la izquierda, es el de <u>Users</u> que permite introducir el nombre o identificación de los usuarios del equipo y, así, no confundir los datos almacenados en el disco duro. Seleccionando una de las identidades, aparecen, en el campo siguiente (<u>Protocols</u>) los protocolos (se explican, a continuación) que dicho usuario ha introducido. Las identidades se pueden añadir nuevas identidades, borrarlas o renombrarlas.

En el campo <u>Protocols</u> se da nombre a los grupos de parámetros o ensayos que se van a medir, es decir, un número de viales con la misma configuración de MCAs, separador o no de impulsos, ciclos, etc., determinados por el usuario. Cuando se introduce un nuevo protocolo (New) se abre el cuadro de diálogo del <u>Editor de Protocolos</u> (ver Figura IV.9) que consta de tres apartados:

General Parameters

MCA y Windows Settings

Sample Parameters

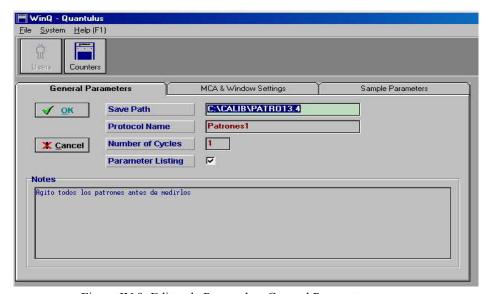


Figura IV.9. Editor de Protocolos, General Parameters

Como puede apreciarse en la Figura IV.9, en <u>General Parameters</u> se introducen el directorio y la carpeta en la que se almacenarán los espectros (ver Apartado IV.2.3, Almacenamiento de datos), nombre del protocolo a medir, nº de ciclos que se repetirá dicho protocolo (cada muestra puede, además, repetirse hasta 99 veces) y, si se desea o no, el listado de los parámetros. Hay, también, una casilla para escribir cualquier tipo de anotación que crea conveniente el usuario.

<u>MCA y Windows Settings</u> (Figura IV.10), permite establecer las configuraciones de los analizadores multicanales y las ventanas de contaje.

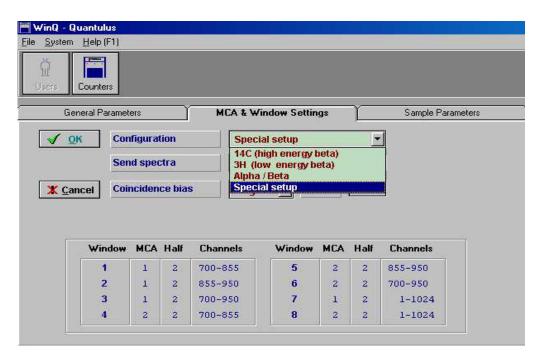


Figura IV. 10. Editor de Protocolos, ficha MCA y Windows Settings

En este apartado, el usuario condiciona los pulsos que serán almacenados y en cuál de los cuatro espectros simultáneos. Estos cuatro espectros se corresponden con los impulsos almacenados en cada mitad de los multicanales, así, el SP11 corresponde con los que están almacenados en la primera mitad del primer multicanal, SP12, los de la segunda mitad, SP21, los impulsos almacenados en la primera mitad del segundo multicanal y el SP22 los de la segunda mitad del segundo multicanal. Existen tres configuraciones predeterminadas: 14C, 3H, Alpha/Beta y Special setup. Sin entrar en detalle en cada una de estas configuraciones, diremos que:

14C (high energy  $\beta$ ): está indicada para medida de <sup>14</sup>C o emisores  $\beta$  de energía alta.

**3H** (low energy  $\beta$ ): está indicada para <sup>3</sup>H y emisores  $\beta$  de baja energía. El objetivo es monitorizar los pulsos coincidentes que se produzcan de manera aleatoria y puedan causar problemas en el rango de las bajas energías e interferencias con las emisiones del tritio.

**Alpha/beta:** Con esta selección sólo los eventos coincidentes provenientes de la muestras serán los que se almacenen. Al activar el discriminador de forma de pulso, los que superen dicho valor serán dirigidos a la 2ª mitad del primer MCA (SP12) (son los impulsos procedentes de una desintegración α), mientras que el SP11 corresponderá a las desintegraciones β. El segundo multicanal almacena en el SP21 los impulsos que se producen en ainticoincidencia en el detector de guarda y en el SP22 los impulsos en coincidencia.

**Special setup:** El usuario selecciona libremente la combinación de los parámetros de entre los que permiten los MCAs (Apartado IV.1.3). Para las medidas de radón en muestras de agua se seleccionó la siguiente combinación (Figura IV. 11):

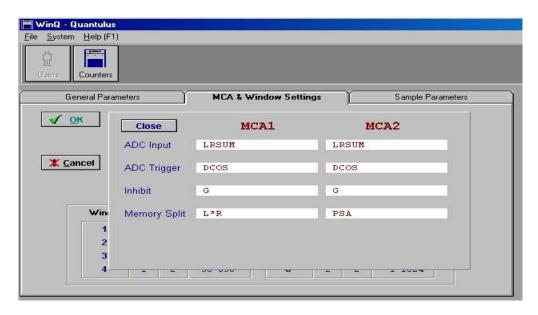


Figura IV.11. Configuración de MCAs para radón en agua

SP11: se registran los impulsos coincidentes aleatorios de la muestra, quimiluminiscencia.

SP12: registra todos los eventos registrados en los detectores principales, el espectro  $\alpha+\beta$ .

SP21: almacena impulsos procedentes de desintegraciones β.

SP22: registra el espectro  $\alpha$  de la muestra. Este espectro es el que interesa, por ser el radón emisor  $\alpha$ ; también se registran las emisiones de sus descendientes el <sup>214</sup>Po y <sup>218</sup>Po.

Una vez programados los analizadores multicanales se guardan los cambios realizados pulsando la opción "OK". Además, en la ficha de <u>MCA & Window Settings</u> se establece qué espectros, SP11, SP12, SP21, SP22, S (espectro de la fuente externa de <sup>226</sup>Ra), o todos, serán almacenados. Según la configuración elegida se podrá introducir, o no, el valor del PSA deseado. El discriminador de fondo (Coincidence Bias) puede elegirse alto (High) o bajo (Low). Se recomienda el uso del discriminador alto para medida de emisores alfa y beta energéticos (<sup>14</sup>C). El discriminador de fondo bajo está indicado para emisores beta poco energéticos, como el <sup>3</sup>H.

Por último, se pueden seleccionar ocho ventanas de contaje, pudiendo definir el MCA, mitad del MCA y canales de cada una de las ventanas, según los radionúclidos que se van a medir. Para el radón, se seleccionaron dos ventanas de interés en el SP22, una ventana que engloba las emisiones del radón y descendientes [700-950] y una segunda en el pico aislado del <sup>214</sup>Po [855-950], como se muestra en la Figura IV.12.

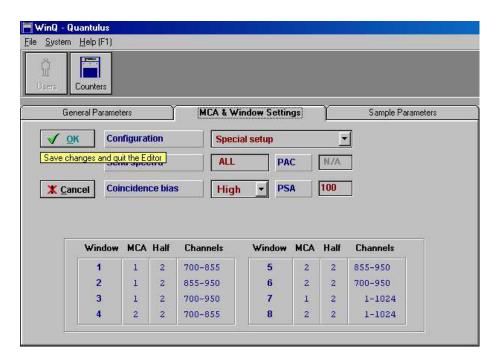


Figura IV. 12. Ventanas de contaje

En la tercera ficha del editor de protocolos, ficha <u>Sample Parameters</u> (Figura IV.13) se introduce el **ord**en, **pos**ición (de 1 a 60), **id**entificación de la muestra, tiempo de medida (**ctime** en minutos), limite en el nº de cuentas en ese ciclo o repetición (**counts**, el rango es de 1 a 10<sup>10</sup>, o N, sin límite), el límite de cuentas acumulado (**cuents**, también de 1 a 10<sup>10</sup> o N, sin límite), si se

alcanza este valor la muestra no se medirá en futuros ciclos o repeticiones, **mcw** es la ventana del multicanal si se ha señalado, **rep**eticiones, el e**st**ándar externo, fuente externa de radio, seleccionando sí (Y), se medirá durante el tiempo elegido (**stime** en minutos) al lado de la muestra; de este modo calcula el parámetro de extinción de la muestra o SQP(E) (ver Apartado III.2.3), en **stms** se indica el nº de veces que se mide el estándar externo en cada ciclo.

Pueden introducirse hasta 24 órdenes distintos. En la parte inferior aparece la información sobre el tiempo total acumulado.

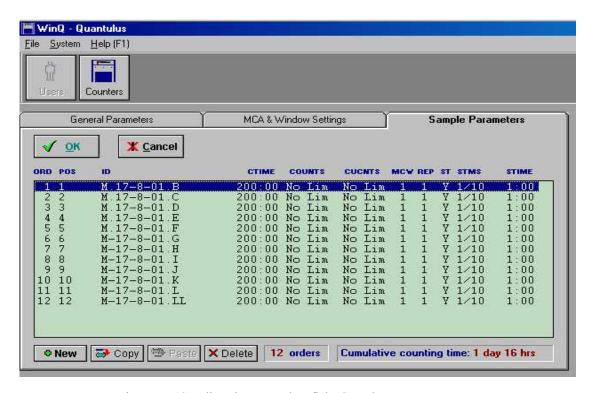


Figura IV.13. Editor de Protocolos, ficha Sample Parameters

El tercer campo de la ventana USERS corresponde a **Queue** (Figura IV.8), el usuario selecciona el orden de medida de protocolos. Cada vez que se termina la medida de uno de ellos, el espectrómetro comienza con el siguiente, según el orden establecido en este campo. Aparece el nombre del protocolo y el usuario al que pertenece. Si hubiera más de un equipo conectado al mismo terminal aparecerían las colas de los protocolos de cada uno de los espectrómetros sin más que señalar 1, 2, 3 ó 4.

Se ha visto ya la primera de las opciones de la ventana principal del *WinQ*, se pasará a explicar la segunda opción o ventana COUNTERS, la ventana que da información a tiempo real sobre el estado de la medida, espectro de la muestra, así como los protocolos que están en cola para medirse.

#### Ventana COUNTERS

Esta opción contiene, como puede apreciarse en la parte inferior de la Figura IV.14, cuatro ventanas: **Queue**, **Live**, **Term** y **View**.

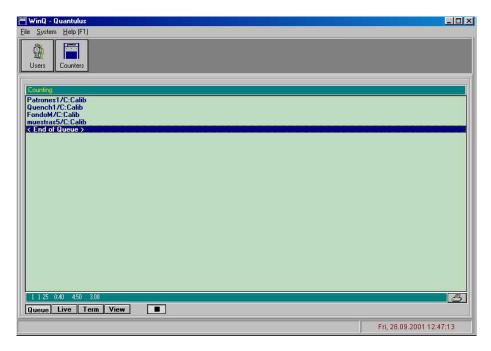


Figura IV. 14. Ventana Counters

En la ventana: **Queue** (cola) (Figura IV.14), aparece la lista de protocolos en el orden de medida establecido por el usuario. Aunque el contador esté midiendo se pueden añadir más protocolos, siempre detrás del que está en curso. Si se pulsa sobre **Live** (tiempo real), podemos ver el espectro de la muestra en tiempo real. Además, se puede acceder a cualquiera de los cuatro espectros, SP11, SP12, SP21, SP22 o ventanas de contaje seleccionadas. En la barra de estado, parte inferior de la ventana, muestra la repetición, ciclo, posición, cuentas en la ventana 1 y las de la ventana 2 según se han definido en las configuraciones de los MCAs. En la ventana **Term** (Terminal), se da información sobre el estado de la medida (Figura IV.15).

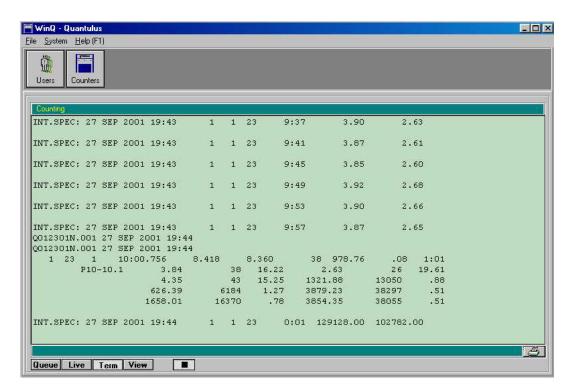


Figura IV.15. Imagen de la ventana **Term** de la opción COUNTERS

Por último, en la ventana View se accede a un menú con 4 opciones:



<u>Registry</u>: se accede al fichero de texto REGISTRY.TXT. Este fichero se crea al iniciar una medida y en él se editan todos los parámetros del protocolo (configuraciones de MCA, ventanas, muestras), fecha y hora de inicio de la medida, los ficheros asociados a cada muestra (ver Apartado IV.2.3), así como cualquier incidencia durante la medida.

<u>Log</u>: permite ver el listado de las últimas medidas realizadas con el aparato; por orden cronológico aparece el usuario, nombre del protocolo y fecha y hora de inicio.

Open File: da acceso a cualquier fichero de texto en el disco duro del ordenador.

<u>Cancel</u>: termina el diálogo de la ventana View.

# IV. 2. 2. CORRECCIÓN DE LA EXTINCIÓN

El equipo dispone de una fuente patrón externa de <sup>226</sup>Ra de 370 kBq de actividad. Con ella se irradia la muestra y se registra el espectro que se origina por efecto de los electrones Compton generados en su interior. Dicho espectro se desplazará tanto más hacia la zona de bajas energías cuanto mayor sea la extinción que presenta dicha muestra. Como ya se ha indicado, este desplazamiento se cuantifica midiendo el punto final del espectro por ser el que más varía para pequeños cambios en el grado de extinción. Este punto, Standard Quench Parameter (External) (en adelante SQP(E)) en la firma Wallac, es el canal para el cual el 99% del espectro Compton del <sup>226</sup>Ra queda bajo él (ver Figura IV. 16). Este punto presenta además la ventaja de que apenas varía para distintos volúmenes de centelleador. Con esta definición, un valor alto de dicho parámetro significa que en la muestra hay poca presencia de sustancias que producen extinción; en cambio, un valor bajo indicaría presencia elevada de dichas sustancias extintoras.

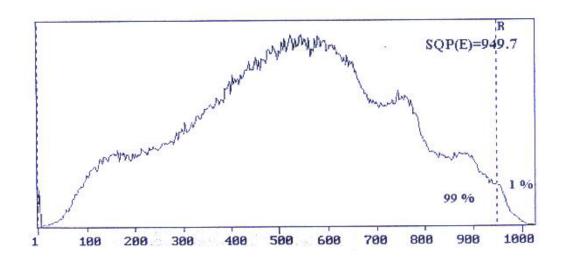


Figura IV. 16. Espectro del estándar externo

# IV. 2. 3. ALMACENAMIENTO DE DATOS

Al iniciar la medida, se crea automáticamente el directorio indicado en la ventana General Parameters (Figura IV. 9). Al mismo tiempo, también se crea el REGISTRY.TXT en dicho directorio. Cada vez que termina la medida de un vial se crea un fichero con la siguiente estructura: QOOPPRRE.CCC. La letra Q es común a todos, OO es el orden de medida de la muestra dentro del protocolo (de 1 a 99), PP es la posición que ocupa (de 1 a 60), RR es el número de la repetición, de 1 a 99, E indica si se trata de un fichero de datos perteneciente a la medición de una muestra (en ese caso, toma la notación N), o si pertenece al espectro Compton debido a la irradiación con el patrón externo para determinar el grado de extinción de la muestra (en ese caso tomará la notación S); la extensión CCC hace referencia al número del ciclo de medida (de 1 a 999). Todos éstos, son ficheros ASCII de aproximadamente 11 kB de tamaño.

Esta forma de almacenar los datos en distintos directorios, permite una estandarización de los nombres de los ficheros creados por los contadores, de manera que el usuario sólo tiene que especificar el nombre del protocolo para acceder a ellos.

#### IV. 2. 4. PROGRAMA DE ANÁLISIS DE ESPECTROS *EASY VIEW*

Al abrir el programa de análisis de espectros, aparece una ventana principal que está dividida a su vez en cuatro campos (Figura IV.17).

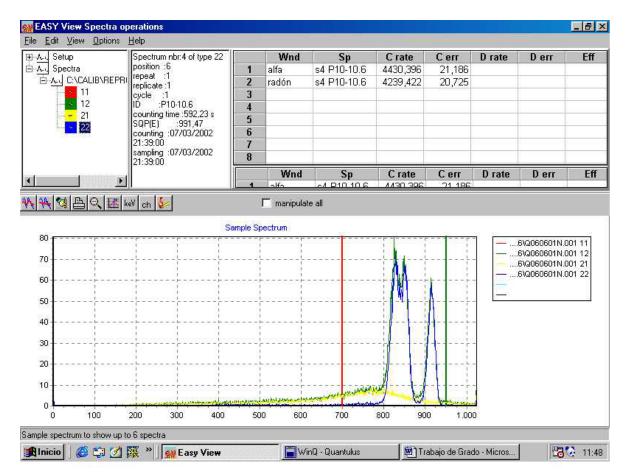


Figura IV.17. Ventana principal del programa Easy View

En la Figura IV.17 se muestra un espectro de una de las muestras preparadas con el procedimiento de determinación de radón en agua que se describe en el capítulo V. Una vez que ha finalizado la medida, se puede visualizar el archivo creado con los datos del espectro con ayuda del programa *Easy View*. Para ello, en la opción <u>File</u> se selecciona "open file" y se abre el cuadro de diálogo donde aparecen los directorios y subdirectorios del disco duro (C:), o de la unidad de disquetera (A:). En el gráfico de la figura aparecen los cuatro espectros SP11, SP12, SP21 y SP22 que se han almacenado de la muestra. Se pueden visualizar todos o sólo el que desee el usuario. Esta información aparece en la subventana superior izquierda. En la subventana contigua, aparecen los datos sobre la muestra: posición, ciclos y repeticiones, identificación,

tiempo de contaje, parámetro SQP(E), fecha y hora de medida y fecha y hora de preparación (esta información la introduce el usuario). En la ventana contigua a la anterior, parecida a una hoja de cálculo, aparece el número de cuentas total del espectro seleccionado (canales 1-1024) o de la ventana seleccionada. En esta hoja se pueden hacer diferentes tratamientos de.

Las opciones de la ventana de la Figura IV.17 son:

<u>File</u>: como ya se ha indicado permite abrir un espectro, imprimirlo y establecer las opciones de impresión.

<u>Edit</u>: se despliegan tres opciones: borrar, copiar el área del espectro y pegarlo en otras aplicaciones (como Word, Excel o Paint) o copiar el área como fichero bitmap.

<u>View</u>: permite definir las ventanas. Seleccionando <u>Windows definitions</u> aparece una nueva ventana: *Windows Settings* (ver Figura IV. 18) en la que podemos elegir los canales de la ventana, el espectro, si se liga o no a otro espectro, fondo, DPM de referencia para hacer correcciones por desintegración al pasar tiempo desde la preparación hasta la medida, volumen de la muestra y corrección de período de semivida. Los resultados aparecen en la hoja de cálculo y puede ser en CPM, CPS, cuentas, DPM ó TU (tritium unities).

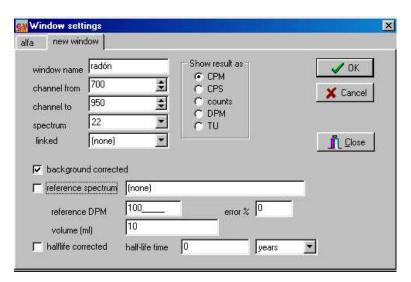


Figura IV.18. Imagen de la opción View, cuadro diálogo Windows Settings

**Options**: permite hacer varios cálculos estadísticos como suma de espectros, marcador de "outliers", representación en forma de histogramas o de nube de puntos con la media y

desviación estándar, cálculo de MDC, cambio de unidades de Bq L<sup>-1</sup> a pCi L<sup>-1</sup>, cálculo de la figura de mérito, datación por <sup>14</sup>C o estandarización DPM.

Help: Menú de ayuda para el usuario.

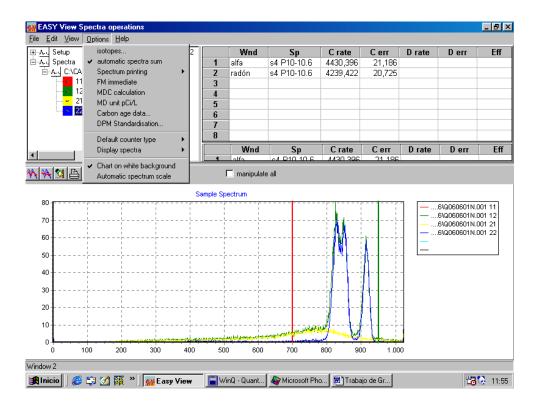


Figura IV. 19. Ventana principal con la ventana Options desplegada

# Capítulo v

# DETERMINACIÓN DE RADÓN EN AGUA

# V. 1. INTRODUCCIÓN

El método que a continuación se propone para la determinación de radón en muestras acuosas está basado en la técnica de medida de **centelleo líquido** (a la que hemos dedicado el capítulo III de la presente memoria). Como ya se ha comentado, los primeros en utilizar solutos o sustancias centelleadoras disueltos en disolventes orgánicos fueron Broser y Kallman (1947). Tras los avances realizados con estos disolventes aromáticos para detección de radiación nuclear, Prichard y Gesell (1977) fueron los primeros en emplear tolueno para determinaciones de radón en agua, por la alta solubilidad de este radioelemento en él (el radón presenta una solubilidad 50 veces mayor en tolueno que en agua). Desarrollaron un método de determinación de radón en aguas muy extendido hoy en día entre los procedimientos usados normalmente para este fin. Las diferencias entre unos autores y otros están en el tipo de cóctel y las características de los equipos de medida utilizados. En el procedimiento que aquí se describe, el equipo de medida utilizado es el espectrómetro de centelleo LKB-Wallac Quantulus 1220<sup>TM</sup>, descrito en el capítulo IV, y, como cóctel de centelleo, se ha empleado RADONS® (ETRAC Lab. Inc.), consistente en una mezcla de naftaleno y tolueno como disolventes y dos agentes extractores específicos para radón (amina primaria y terciaria).

Debido a la singularidad del cóctel extractor empleado, las muestras no precisan un tratamiento químico preliminar. Para la determinación de la concentración de radón disuelto en agua, basta con una primera medida de la muestra, procurando que ésta se realice con el menor intervalo de tiempo posible desde su recogida. Se realiza una segunda medida de la misma

muestra a los 21 días para estudiar el contenido de radio. Esta espera es la estimada como adecuada para asegurar que el radón que se observa procede del <sup>226</sup>Ra (se alcanza el 96% del equilibrio secular que se establece entre ambos) y que el <sup>222</sup>Rn inicial en exceso ha desaparecido.

Los viales empleados han sido de polietileno de baja difusión y de vidrio con poco contenido en <sup>40</sup>K con una capa de corcho recubierta de aluminio en la tapa, ambos de 20 mL de capacidad y de la casa PACKARD.

El método de medida de radón en muestras de agua utilizando extractores específicos ya fue empleado anteriormente con éxito en nuestro laboratorio (Gómez Escobar et al.,1996b) obteniendo diferentes resultados según el cóctel empleado, pues cada centelleador tiene unas condiciones óptimas de medida diferentes.

El objetivo de este método es, mediante su aplicación directa a muestras ambientales, la determinación de la concentración de radón en aguas subterráneas que emanan en pozos, fuentes y manantiales.

Este procedimiento se presentó en la 14<sup>th</sup> Radiochemical Conference, celebrada en Marianské Lázně (República Checa) en abril de este año y, el primer artículo que de él se deriva, está en proceso de publicación (Galán López et al., 2002).

#### V. 2. CALIBRACIÓN Y PUESTA A PUNTO

Antes de la recogida y medida de muestras ambientales, se deben realizar pruebas en el laboratorio para buscar y luego aplicar las mejores condiciones de medida y de trabajo. La primera de las pruebas fue optimizar la relación cóctel-muestra, esto es, encontrar el volumen adecuado de cada fase, acuosa y orgánica, para utilizar en las determinaciones de radón.

Para la elección de la mejor relación cóctel-muestra se aplicó, en primer lugar, el criterio de conseguir el mejor resultado (mínimo) para la actividad mínima detectable (MDA), definida por Currie (1968) y utilizada por varios investigadores (Spaulding and Noakes, 1993):

$$MDA(Bq/L) = \frac{L_D}{VT\varepsilon 60}$$

donde

 $L_D = 2,71 + 4,65\sqrt{\mu_B}$ , límite inferior de detección, siendo  $\mu_B = C_B T$ , con  $C_B$  la tasa de fondo y T el tiempo de medida (en minutos) tanto del fondo como de la muestra

V, volumen de muestra

ε, eficiencia de recuento

60, factor de conversión de segundos a minutos.

Una vez obtenidos los resultados de la MDA para las distintas relaciones cóctel-muestra, se aplicó, como segundo criterio, el del máximo del Factor de Mérito (FM) que se define como:

$$FM = \frac{\varepsilon^2}{C_R}$$

siendo,  $\varepsilon$  y  $C_B$  definidos como antes.

Con estas dos cantidades optimizadas aseguramos las mejores condiciones de medida, ya que la primera nos da un límite inferior para cualquier resultado (por debajo del cual no podemos asegurar si la muestra tiene actividad o no), y la segunda nos proporciona la situación en el que el sistema experimental consigue una mayor eficiencia respecto a un menor fondo.

Una vez establecida la relación cóctel-muestra, se procedió a estudiar la estabilidad y la variación de la extinción de las muestras con el tiempo. También se estudiaron otras características tales como la estanqueidad o difusión de radón a través de la pared de los viales, el valor óptimo del PSA para conseguir la separación de impulsos α-β más adecuada y la variación del fondo y la eficiencia con la extinción. Una vez seleccionadas las condiciones de trabajo (relación cóctel-muestra, valor del PSA, estanqueidad de los viales) la preparación y medidas sucesivas de varios patrones permitieron verificar la reproducibilidad del método. Todos los estudios realizados para encontrar las condiciones óptimas de medida, antes de su aplicación a muestras ambientales, se desarrollan, a continuación.

#### V. 2. 1. MEJOR RELACIÓN CÓCTEL-MUESTRA

En nuestro caso, trabajamos con un cóctel de centelleo inmiscible en agua y tratamos de determinar la relación más adecuada entre los volúmenes de la fase acuosa y la fase orgánica siempre considerando que la suma de ambas es fija e igual a 20 mL, capacidad del vial utilizado para todas nuestras determinaciones. El método de preparación de fuentes consiste en añadir, en el vial, una cierta cantidad de centelleador y, a continuación agua hasta completar los 20 mL. Para la medida de los fondos se utilizó agua destilada como fase acuosa, y para la de los patrones se añadió, al agua destilada, una disolución estándar de <sup>226</sup>Ra de 272 ± 4 Bq mL<sup>-1</sup> procedente del CIEMAT y recalibrada en nuestro laboratorio. Se utilizaron pipetas regulables con boquillas de plástico desechables tanto para la preparación de fuentes como para la toma de muestras ambientales, procurando introducir el agua por debajo de la línea del líquido de centelleo, para que la transferencia del radón de la fase acuosa a la fase orgánica sea mayor y haya menos pérdidas por evaporación. Al utilizar un cóctel con un aceite orgánico como base disolvente, ambas fases quedan separadas como se esquematiza en la Figura V.1.

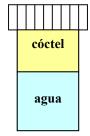


Figura V.1. Vial y separación de fases para la determinación de <sup>222</sup>Rn

Las fuentes patrón, así elaboradas, se introdujeron en el espectrómetro con un tiempo de medida de 200 minutos (salvo las fuentes patrón, que se midieron durante menos tiempo, por tener la disolución patrón bastante actividad). El tiempo de espera entre la preparación de las fuentes patrón y su medida fue de 21 días, una vez que se ha alcanzado el 96% del equilibrio secular entre el <sup>226</sup>Ra y <sup>222</sup>Rn, y el radón inicial ha desaparecido. Los fondos también se midieron pasado este tiempo de espera.

Para decidir qué tipo de vial se iba a emplear, si polietileno o vidrio, se prepararon patrones estándar en ambas clases de viales y se procedió a su medida. A modo de ejemplo, se muestran en la Figura V.2 los espectros obtenidos al utilizar un tipo de vial u otro.

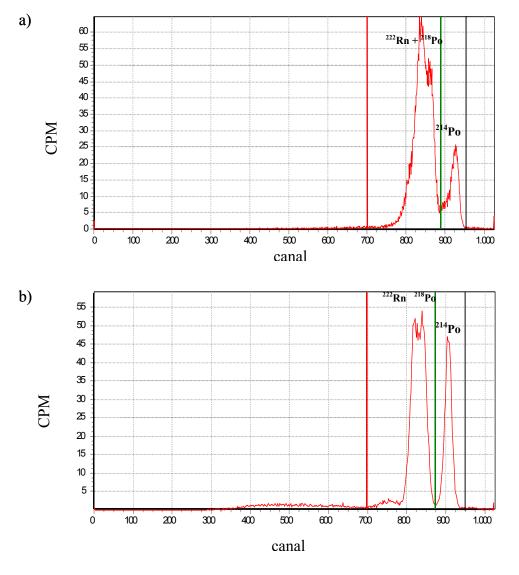


Figura V.2. Espectros de un patrón. a) vial de vidrio, b) vial de polietileno

En los espectros de la Figura V.2, aparecen tres picos, el primero de ellos, situado en el canal de menor valor, corresponde al <sup>222</sup>Rn, con una energía de 5 489,66 keV, el segundo pico corresponde a su hijo, el <sup>218</sup>Po, con una energía de 6 002,55 keV y el último corresponde a la emisión del <sup>14</sup>Po de 7 687,09 keV. En la Figura, se pueden apreciar las dos ventanas de contaje que se seleccionaron antes de la medida, una con los canales [700-950] que engloba las tres emisiones de partículas alfa antes mencionadas, y otra que corresponde sólo a la emisión del <sup>14</sup>Po, en los canales [890-950]. Debido a sus cortos períodos, en los espectros de las muestras aparecerán estas tres emisiones, hecho que hay que tener en cuenta en los análisis de espectros y cálculos de eficiencias.

Como puede apreciarse, en el primer espectro, correspondiente a un vial de vidrio, aparece un solo pico con muy poca resolución para el <sup>222</sup>Rn y el <sup>218</sup>Po, en cambio en el espectro del vial de polietileno se consigue mejor resolución para los picos de estos dos radionúclidos. La eficiencia de recuento es similar para uno y otro caso. Por presentar mejor resolución en energía y ser más económicos, se decidió utilizar los viales de polietileno para este procedimiento.

Decidido el tipo de vial, se procedió a evaluar el fondo que, como ya se ha mencionado, es uno de los principales problemas que presenta la técnica de centelleo líquido. Se prepararon en el laboratorio distintos fondos patrón añadiendo a los distintos volúmenes de cóctel de centelleo, introducidos en los viales, los complementarios de agua destilada como fase acuosa. Pasados 21 días, los fondos se midieron durante 200 minutos.

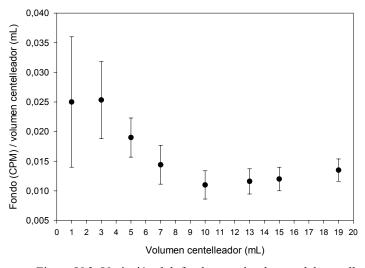


Figura V.3. Variación del fondo con el volumen del centelleador

En la Figura V.3 se ha representado el número de cuentas de fondo por minuto y por mL, con error de 1σ, frente al volumen de centelleador. Cada uno de los puntos se corresponde con una relación cóctel-muestra preparadas. Se aprecia en la gráfica, que el número de CPM/mL presenta el menor resultado para la relación de 10 mL de cóctel y 10 mL de fase acuosa, pero sin que haya grandes diferencias con respecto a las otras relaciones. A la vista de estos primeros resultados, se puede ir acotando la cantidad de cóctel y muestra acuosa que determinará la relación óptima. Prestaremos más atención al comportamiento de las relaciones 7:13, 10:10, 13:7 y 15:5 (el primer número indica la cantidad de cóctel y el segundo la cantidad de agua, todo ello en mL). El siguiente paso es estudiar la eficiencia de recuento para las distintas relaciones elegidas.

Para evaluar la eficiencia de contaje de partículas alfa se prepararon, con las mismas relaciones que los fondos anteriores, varios patrones con actividad conocida (se añadió 100 µL de la disolución estándar de <sup>226</sup>Ra), se agitaron vigorosamente para favorecer le paso del radón de la fase acuosa a la fase orgánica (Prichard and Gesell, 1977), y se realizó una primera medida en el espectrómetro Quantulus 1220<sup>TM</sup>. El tiempo de medida en este caso fue de 10 minutos por tener la disolución bastante actividad. Se realizó una segunda medida de estas fuentes patrón a los 21 días de preparación. Los resultados obtenidos de esta segunda medida, para la ventana alfa, se muestran en la Figura V.4. En ella se observa el incremento de la eficiencia con la cantidad de cóctel extractor (al aumentar el número de moléculas de cóctel aumentan los átomos de radón atrapados en esta fase). Los valores de las eficiencias de recuento representadas se han calculado referidas al <sup>222</sup>Rn. Debido al corto período de los descendientes del <sup>222</sup>Rn, el <sup>218</sup>Po y el <sup>214</sup>Po, estos tres radionúclidos alcanzan el equilibrio secular en 3-4 h (Kitto, 1994). Por este motivo, tanto en patrones y fondos (medidos a los 21 días desde su preparación) como en muestras ambientales (medidas en el menor intervalo posible desde su recogida, pero siempre pasado este tiempo de establecimiento del equilibrio secular), se visualizan los tres picos de estos radionúclidos en los espectros resultantes y, se obtienen eficiencias de recuento máximas del 300% si se consideran las tres emisiones alfas. Como en este procedimiento estamos interesados en la determinación de <sup>222</sup>Rn, los resultados de eficiencia, MDA y FM están referidos a este único radionúclido.

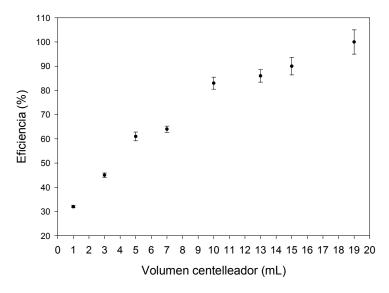


Fig. V.4 Variación de la eficiencia con el volumen de centelleador

Una vez obtenidos la eficiencia y el nivel de fondo para cada una de las relaciones, hay que elegir la que se va a utilizar en las determinaciones, pues como se muestra en las Figuras V.3 y V.4 las condiciones cambian según se decida por una u otra relación cóctel-muestra. Para ello, se aplicaron los dos criterios antes mencionados que relacionan las variables fondo y eficiencia.

El primero de los criterios aplicados para elegir la mejor relación cóctel-muestra acuosa fue el de obtener el *menor valor para la Actividad Mínima Detectable*. Para cada una de las relaciones preparadas (patrón y fondo) se calculó el valor de esta función. Los resultados obtenidos se muestran en la Figura V.5. Puede observarse el aumento de esta función a medida que consideramos mayor volumen de cóctel (pues aumenta el fondo). Bien es cierto que, para las relaciones desde la 1:19 a la 10:10 no se aprecia una diferencia significativa de los valores de la MDA. El valor más bajo se obtiene para la relación 1:19 (ver tabla V.1) pero, esta relación es la que, a su vez, presenta menor eficiencia. Se llega a una situación de compromiso en la que hay que discutir las ventajas e inconvenientes de cada una de las relaciones preparadas en función de los resultados obtenidos para el fondo, la eficiencia y MDA o, como en este caso, aplicar un segundo criterio.

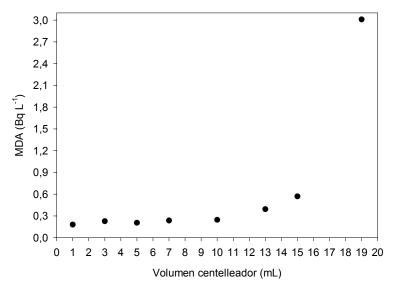


Figura V. 5. Variación de la MDA con el volumen de centelleador

Antes de tomar la decisión de qué relación es la más adecuada para el procedimiento, se aplicó como segundo criterio el del *máximo de la función Factor de Mérito*, definido en la introducción de este capítulo. Para cada una de las relaciones preparadas se calculó el valor de esta función y los resultados se han representado en la gráfica V.6.

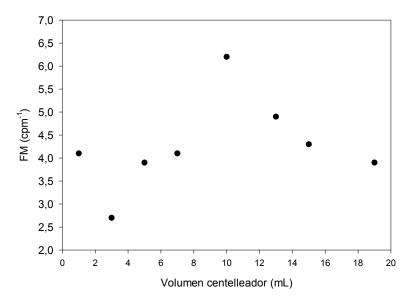


Fig. V. 6. Variación de la función Factor de Mérito con el volumen de centelleador

En la figura puede apreciarse que el valor más elevado corresponde a la relación 10:10 cóctel-muestra. Por tanto, basándonos en el valor de MDA obtenido, la figura de mérito (FM), nivel de fondo y la eficiencia de recuento (ver tabla V.1), decidimos utilizar la relación 10:10 como la más adecuada para la determinación de radón en muestras de agua utilizando un cóctel de centelleo extractor y viales de polietileno de baja difusión. Esta relación coincide con la que utilizan otros autores (Barnett and McKlveen; 1992, Chereji, 1992; Kitto, 1994; Gómez Escobar et al., 1996b).

FONDO (cpm)	PATRÓN	EFICIENCIA (%)	MDA (Bq L <sup>-1</sup> )	Factor de Mérito (cpm <sup>-1</sup> )
$0,025 \pm 0,011$	P1-19	32 ± 1	0,180	4,1
$0,076 \pm 0,020$	P3-17	45 ± 1	0,227	2,7
$0,095 \pm 0,016$	P5-15	61 ± 2	0,209	3,9
$0,101 \pm 0,023$	P7-13	64 ± 2	0,237	4,1
$0,111 \pm 0,024$	P10-10	83 ± 3	0,248	6,2
$0,152 \pm 0,028$	P13-7	86 ± 3	0,393	4,9
$0,187 \pm 0,031$	P15-5	90 ± 4	0,570	4,3
$0,258 \pm 0,036$	P19-1	100 ± 5	3,009	3,9

Tabla V. 1. Valores de la eficiencia y MDA para diferentes patrones

En la tabla V.1 se muestran los resultados obtenidos de eficiencia (en la ventana alfa), MDA y FM para cada una de las relaciones considerando sólo la emisión del <sup>222</sup>Rn. Se han incluido, también, los niveles de fondo resultantes de la medida de los fondos patrón preparados. A la vista de los resultados expuestos en dicha tabla, puede apreciarse que la que presenta el menor valor de MDA (el primero de los criterios aplicados), es la relación 5:15 (en realidad es la 1:19, pero en esta relación la separación de fases presenta anomalías y muy baja eficiencia), pero la eficiencia de recuento, para esta relación 5:15, dista de los valores típicos para espectrometría α mediante centelleo líquido (recordemos que son cercanas al 100%). Según el segundo criterio aplicado, el máximo para la función FM, corresponde a la relación 10:10. Por este motivo y, como ya se ha dicho antes, esta ha sido la relación cóctel-muestra elegida, obteniendo un valor de MDA bastante aceptable (ver Apartado V.4, Comparaciones del método) de 0,248 Bq L<sup>-1</sup> y una eficiencia de recuento del 83% para la determinación de <sup>222</sup>Rn disuelto en agua.

#### V. 2. 2. ESTABILIDAD DE LA RELACIÓN ELEGIDA

Una vez seleccionada la mejor relación cóctel-muestra para nuestro procedimiento (10:10), se prepararon fuentes patrón con esta relación y se procedió al estudio de su estabilidad a lo largo del tiempo. En primer lugar, se hicieron repetidas medidas de un fondo preparado con agua destilada como fase acuosa. Las medidas continuas permitieron seguir el comportamiento de la relación pero, además, sirvieron para hacer un seguimiento del sistema de medida, como estudio de la estabilidad de todo el sistema de detección.

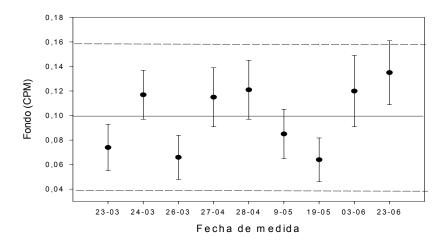


Figura V.7. Evolución del fondo en la ventana [700-950]

En la gráfica V.7 se representan los niveles de fondo observados para la ventana [700-950] que corresponde a las emisiones del  $^{222}$ Rn y descendientes. La línea continua representa la media de estos valores y las discontinuas la desviación de  $1\sigma$ . El nivel de fondo medio fue  $0,10\pm0,06$  cpm. Estas medidas son, además, indicadores de la estabilidad del sistema de medida ya que las oscilaciones en el nivel del fondo se deben a oscilaciones meramente estadísticas.

Del mismo modo, se prepararon, por duplicado, fuentes patrón con esta relación y se hicieron medidas continuadas para verificar la reproducibilidad del método y, por otra parte, estudiar el crecimiento de la actividad del radón. Los resultados de estas medidas, para uno de estos patrones se muestran en la Figura V.8. En esta figura se observa la evolución de la actividad del radón desde primeras horas de su preparación hasta pasados 5 meses y cuya tendencia se ha ajustado a una función exponencial creciente que reproduce el crecimiento teórico de la actividad del radón. Este primer ajuste (a continuación se mostrará otro realizado con más fuentes patrón),

permite concluir que la difusión del radón a través del vial es, si la hay, muy pequeña, prácticamente nula.

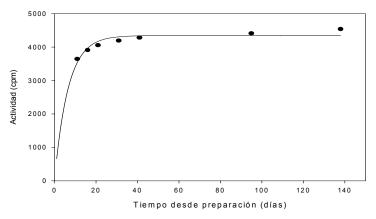


Figura V.8. Evolución de la actividad del radón

Con objeto de verificar la reproducibilidad del método y la difusión del radón a través del vial, se prepararon diversos patrones, según el método anteriormente descrito, y se procedió a realizar una serie de medidas continuas. Además, se decidió estudiar si el hecho de agitar o no los patrones tras la preparación influye en el proceso de extracción del <sup>222</sup>Rn de la fase acuosa a la fase orgánica. En procedimientos análogos (Kitto, 1994) se describe una dependencia inversa del tiempo de establecimiento del equilibrio secular entre radón y descendientes con la intensidad de la agitación inicial. Dicha agitación es beneficiosa en las primeras horas pero, una vez alcanzado el equilibrio secular entre radón y descendientes de corta vida, puede ser contraproducente pues puede producirse una transferencia de los descendientes a la fase acuosa, debiendo esperar de nuevo a que se reestablezca el equilibrio. Para verificar esta influencia de la agitación en el proceso de extracción para el cóctel empleado, se agitaron tres de los patrones (P1, P2 y P3), dejando otros dos (P4 y P5) sin agitar tras su preparación, ni antes de cada medida. En la gráfica V.9 se muestra la evolución de la actividad desde las primeras horas de preparación hasta pasados 41 días.

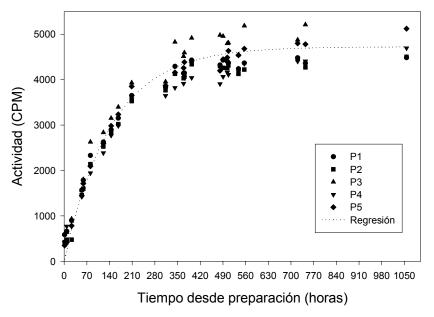


Figura V.9. Evolución de la actividad de un patrón con la relación elegida

En esta gráfica, la línea discontinua representa el ajuste a la función

$$F(t) = A(1 - e^{-Bt}),$$

donde

- A, actividad inicial
- B, constante de desintegración radiactiva experimental
- t, tiempo transcurrido entre la preparación y la medida del patrón.

Los valores obtenidos del ajuste son  $A=4014\pm63$  cpm y  $B=0,18\pm0,014$  días<sup>-1</sup>. El valor obtenido de A puede ser comparado con la actividad calculada teniendo en cuenta la actividad añadida de patrón y que alcanza el equilibrio secular, que es  $A_p=4005\pm63$  cpm. El periodo puede ser calculado mediante la relación T=ln2/B, con lo cual se obtiene  $3,82\pm0,11$  días, valor que podemos comparar con el encontrado en tablas de datos nucleares  $3,825\pm0,004$  días (Browne and Firestone, 1986).

Podemos concluir que el crecimiento de la actividad de los patrones sigue la tendencia de la exponencial creciente teórica y, por tanto, se puede asegurar que la difusión del radón a través del vial es prácticamente nula. Además, el hecho de agitar o no los patrones tras su preparación no parece influir de forma significativa en el crecimiento de la actividad. No obstante, en los sucesivo, las muestras preparadas, tanto fuentes patrón como muestras ambientales, se agitaron tras su preparación.

A la vez que se midió la actividad de los patrones y fondos preparados, también se determinó para cada muestra patrón, el grado de extinción a través del parámetro SQP(E). Con los resultados obtenidos se estudió su evolución temporal. Los valores de este parámetro en función del tiempo (en horas) desde la preparación de dichos patrones se muestran en la Figura V.10. Como puede verse, el SQP(E) varía, para un mismo patrón, de una a otra medida y, además presenta tres caídas bruscas que se repiten en todos los patrones, tanto los que se agitaron como los que no se agitaron tras la preparación. Estos descensos pueden deberse a cambios en las condiciones del cóctel, generalmente por la formación de coloides y microcristales, o al equipo de medida (recordemos que el espectrómetro da el grado de extinción de la muestra). Como se ve en la Figura V.10, los descensos del valor del SQP(E) se producen en la misma medida, esto hace pensar más en un valor erróneo dado por el equipo. Un estudio de este fenómeno puede conducir a resultados interesantes, pero hasta el momento no se ha realizado. Se ha representado además, en la Figura V.11, la evolución temporal de la eficiencia de recuento de estos patrones (mismos símbolos). Comparando ambas gráficas, se puede apreciar que las oscilaciones en el valor del SQP(E) para cada patrón no conlleva descenso de la eficiencia de recuento. Recordemos que si el valor del SQP(E) disminuía eso significaba una mayor presencia de moléculas extintoras y por tanto una disminución del número de fotones en el fotocátodo y que implica a un descenso en la eficiencia de recuento.

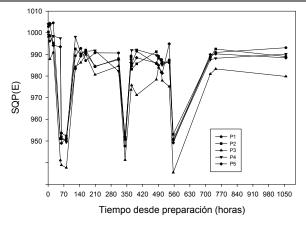


Figura V.10 Evolución del parámetro SQP(E)

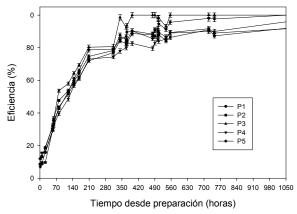


Figura V.11 Evolución de la eficiencia de recuento

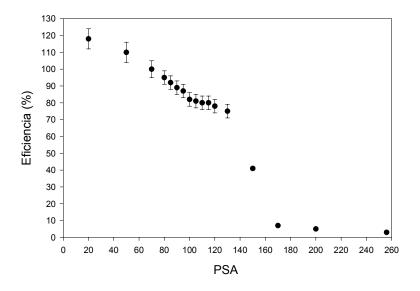
Por las Figuras V.10 y V.11 puede deducirse que para el cóctel empleado hay factores que influyen en el parámetro SQP(E) pero que no afectan a la eficiencia. Este comportamiento anómalo de la función SQP(E), en relación a la eficiencia, ya ha sido descrito para otros centelleadores extractores. (Vera Tomé et al., 1999; Lozano et al., 2000).

El interés por mostrar las evoluciones temporales de la eficiencia y el SQP(E) se debe a que en la bibliografía consultada, varios autores establecen una dependencia funcional entre la eficiencia de recuento y el grado de extinción de la muestra (y se espera un comportamiento similar en el tiempo). Las curvas de calibración consultadas han sido de tipo logarítmico (Gómez Escobar, 1996b) y lineal y cuadrática (Grau Carles, 1993), dependiendo del nucleido usado en la calibración. Pero, en el cóctel extractor empleado en este procedimiento de determinación de radón en agua, se ha observado un comportamiento constante de la eficiencia frente al SQP(E) en el rango de valores de las muestras ambientales recogidas. En el Apartado V.2.5 se explica, con más detalle, este hecho.

#### V. 2. 3. EVALUACIÓN DEL PSA

Se realizó un estudio de la función PSA (Pulse Shape Analysis) de la que dispone el detector. Como se explicó en el capítulo III.1, en la técnica de centelleo líquido, uno de los principales inconvenientes es la presencia del fondo  $\beta$ - $\gamma$ . La completa eliminación de este continuo no es posible, pues esta fuente de radiación  $\beta$ - $\gamma$  está, a menudo, en la propia cadena de desintegración del núcleo que se está estudiando. Pero una mejora considerable para espectrometría  $\alpha$ , se alcanza con la utilización de este dispositivo electrónico, que clasifica los impulsos provenientes de la muestra, según su tiempo de caída, en eventos provocados por una desintegración  $\alpha$  o por una desintegración  $\beta$ . Es, por tanto, muy importante tener bien determinado el valor del discriminador  $\alpha$ - $\beta$  dada su influencia en el nivel de fondo y en la actividad de la muestra, y se hace necesaria una calibración en este sentido.

Para encontrar el valor óptimo del discriminador, se prepararon muestras patrón a partir de la disolución estándar de <sup>226</sup>Ra, y fondos. Se midió una fuente patrón y un fondo con distintos valores del PSA. Los resultados obtenidos son similares para todos los patrones por lo que, en la Figura V.12, sólo se representa los valores obtenidos para la eficiencia de uno de ellos.



Figura

V. 12 Variación de la eficiencia con el PSA

En la Figura V.12 aparece el comportamiento de la eficiencia de recuento frente al discriminador de impulsos  $\alpha$ - $\beta$ . Se observan valores de eficiencias superiores al 100% para valores de PSA inferiores a 60, esto se debe a que, al tener el PSA estos valores bajos, las

partículas  $\beta$  más energéticas de los descendientes del radón emisores  $\beta$ , el <sup>214</sup>Pb y el <sup>214</sup>Bi, superan el discriminador y son contadas como partículas  $\alpha$ . Además, se aprecia que en el intervalo de valores de PSA entre [80-120] la eficiencia presenta un comportamiento bastante estable. Como puede apreciarse en dicha figura, en el intervalo de valores de PSA [80-120], se varió este discriminador de 5 en 5 unidades pues, en trabajos realizados con anterioridad en el laboratorio, el PSA utilizado era 100 (Gómez Escobar, 1996b). Por eso, se ha prestado mayor interés a este rango de valores.

Para buscar el mejor valor de PSA que pueda utilizarse en el procedimiento, se procedió a evaluar la variación de la función MDA con el discriminador y, aplicar de nuevo, el criterio de obtener el menor valor para dicha función. La variación de la MDA con el PSA se representa en la Figura V.13. Como puede observarse, la MDA aumenta a medida que se incrementa el valor del PSA, pues, aunque el nivel de fondo es menor a mayores valores de PSA, la eficiencia disminuye.

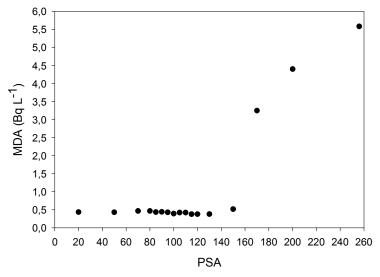


Figura V.13 Variación de la MDA con el PSA

Como también puede apreciarse, en el intervalo de [80-120] para el PSA, las variaciones de MDA son muy pequeñas. Para poder apreciar mejor estas variaciones de la MDA, en la Figura V.14 se ha ampliado esta zona de la gráfica.

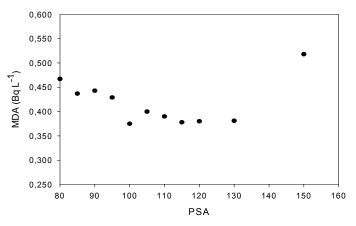


Figura V. 14 Variación de la MDA con el PSA [entre 80 y 160]

Los valores de MDA obtenidos para el rango de valores de PSA entre 80 y 120 están muy próximos y la diferencia entre el valor más elevado de MDA, obtenido para PSA 80, y el menor valor, obtenido para PSA 100, es inferior al 10%. Aplicando el criterio del mínimo de esta función obtenemos el valor de PSA 100. Antes de tomar la decisión final para el valor del PSA, recurrimos, de nuevo, al criterio del máximo para el Factor de Mérito. Los valores obtenidos del FM frente al PSA se representan en la Figura V.15, donde se observa que el valor máximo corresponde con el PSA 100.

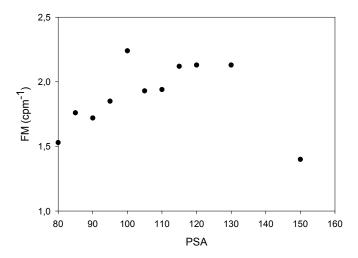


Figura V.15. Variación del FM con el PSA

Aplicando ambos criterios de optimización, resulta un valor de PSA 100. Este valor coincide con el utilizado por otros investigadores.

#### V. 2. 4. POSIBLE INTERFERENCIA DE OTROS RADIONÚCLIDOS

Debido a la composición del cóctel, que contiene dos agentes neutros (amina primaria y amina terciaria) extractores superiores para radón (Etrac Lab., Inc.), se espera que sólo el radón pase de la fase acuosa a la fase orgánica. Como el procedimiento se aplica a muestras ambientales, en las que habrá presente otros elementos radiactivos, se prepararon diversos patrones con otras disoluciones estándar de <sup>229</sup>Th y de U natural. Para ambas disoluciones se obtuvo una interferencia en la ventana del radón [700-950] inferior al 5%. No es un porcentaje elevado, pero tampoco despreciable. Un estudio con otras disoluciones, siempre que se disponga de ellas y sea posible, se realizará en lo sucesivo.

#### V. 2. 5. CURVA DE CALIBRACIÓN

Como ya se ha indicado en el Apartado III.4, la extinción puede provocar en una muestra una reducción bastante importante de la eficiencia de recuento. La relación entre la eficiencia y el grado de extinción, parámetro SQP(E) (recordemos que a mayor extinción el valor del SQP(E) disminuye) permite obtener la **curva de calibración** del detector. La curva de calibración de la eficiencia frente al SQP(E) es la que posteriormente dará la eficiencia de las muestras ambientales.

Para evaluar la influencia de la extinción en la eficiencia, se prepararon diversas fuentes patrón con distintos grados de extinción. Para ello, se añadieron, a la disolución acuosa formada por 10 mL de agua destilada y 100 μL de la disolución estándar de <sup>226</sup>Ra, distintas cantidades de tetracloruro de carbono (agente extintor utilizado) y, se completaron, los 20 mL de capacidad del vial, con 10 mL de RADONS<sup>®</sup>. Los valores obtenidos para la eficiencia de recuento 21 días tras la preparación de estos patrones con distintos grados de extinción, se muestran en la Figura V.15.

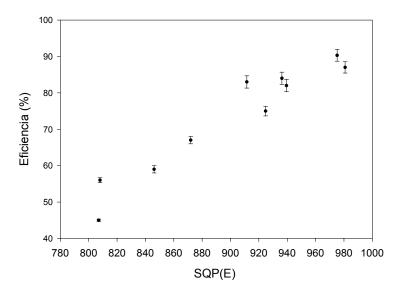


Figura V.15. Variación de la eficiencia con el grado de extinción

Como puede apreciarse en la Figura V.15, la eficiencia varía de forma importante a valores de SQP(E) bajos, es decir, a mayor presencia de moléculas extintoras en la muestra, pero para valores de SQP(E) superiores a 900, la influencia de la extinción en la eficiencia de recuento no es tan acusada. Se intentó ajustar la curva de calibración de la Figura V.15 a varias

funciones, tipo lineal, logarítmico, cuadrático, pero en todos ellos el criterio de minimizar  $\chi^2$  dio resultados poco satisfactorios. No obstante, el procedimiento se aplicó a diversas muestras ambientales y en todas ellas, el valor del SQP(E) fue superior a 900, valor a partir del cual la eficiencia no presenta una variación tan pronunciada con el grado de extinción. Por este motivo, se prepararon nuevas fuentes patrón con valores de SQP(E) en el rango [900-1000] (en este caso se utilizó muy poca cantidad, inferior a 30  $\mu$ L, de agente extintor). Los resultados obtenidos para estas nuevas fuentes patrón se muestran en la tabla V.2. Puede observarse que la eficiencia presenta un valor que puede considerarse constante para el rango de valores de SQP(E) de [900-1000], en el cual se encuentran las muestras posteriormente medidas. El valor medio para la eficiencia, con  $1\sigma$  de error, fue de  $(84 \pm 4)\%$ .

PATRÓN	SQP(E)	EFICIENCIA
P1	911,53	83±2
P2	924,76	75±1
Р3	936,27	83±2
P4	939,46	82±2
P5	962,15	86±3
P6	969,89	86±3
P7	970,31	82±3
P8	973,58	85±3
P9	975,21	89±4
P10	976,31	83±3
P11	980,83	83±3
P12	982,01	90±4

Tabla V. 2. Valores de la eficiencia para distintos grados de extinción

Se decidió continuar el estudio de este fenómeno en aguas ambientales, por tener mayor presencia de algas y microorganismos que pudieran afectar a la eficiencia. Para ello, de algunos pozos y fuentes se tomaron de dos a tres muestras y, al llegar al laboratorio se añadió a una de ellas un alícuota de la misma disolución de radio utilizada para los patrones del procedimiento. Se esperó 21 días y se realizó una 2ª medida de estos patrones preparados con muestras ambientales.

A continuación se calculó la eficiencia de recuento teniendo en cuenta el tiempo transcurrido entre la primera y la segunda medida y la actividad inicial de la muestra (de la medida del vial en el que no se había añadido disolución de radio).

Los valores de la eficiencia obtenidos con los patrones preparados con agua destilada y con matriz de muestra ambiental se representan en la Figura V.16. La línea continua representa el valor medio de la eficiencia de recuento obtenida para este procedimiento y calculada a partir de los valores medidos con los patrones y las muestras ambientales. Las dos líneas discontinuas representan la desviación de  $2\sigma$ . Puede observarse que todas las eficiencias calculadas están en el intervalo  $2\sigma$  de error del valor medio. Además, todos los valores de SQP(E) en las muestras ambientales se encuentran en el rango de [900-1000] (como ya se había comentado) y, en su mayoría, son superiores a los valores de los patrones. Por tanto, para el procedimiento de determinación de radón en aguas usando 10 mL de un cóctel extractor específico y viales de polietileno de 20 mL de capacidad, la eficiencia total media obtenida, con  $1\sigma$  de error, es del (91  $\pm$  5) %. Este valor resultad de los cálculos para la eficiencia total, considerando las eficiencias de recuento de estos patrones, con sus errores, y posibles pérdidas en la toma y preparación de los mismos.

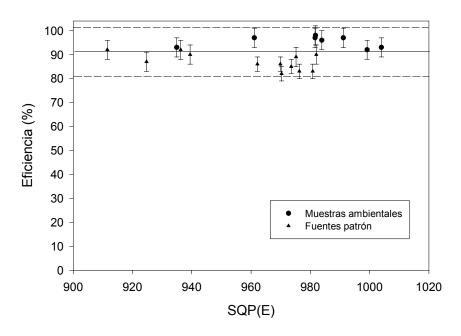


Figura V.16 Eficiencia frente al SQP(E)

### V. 3. CHEQUEO DEL MÉTODO

Una vez establecidas las características del método: relación cóctel-muestra, tiempo de medida de las muestras, valor de MDA y nivel de fondo, eficiencia del método y valor de PSA, se hace necesario chequear el mismo antes de su aplicación a muestras acuosas ambientales. Este chequeo se ha realizado comparando los resultados con los obtenidos por otra técnica muy diferente, consistente en la medida de los descendientes del <sup>222</sup>Rn por espectrometría gamma. Este procedimiento ha sido anteriormente empleado en nuestro laboratorio para la determinación de <sup>222</sup>Rn en aguas subterráneas, utilizando detectores de Ge (Martín Sánchez et al., 1995) y ha sido, asimismo, utilizado por otros investigadores con detectores de NaI (Danali-Cotsaki and Margomenou-Leonidopoulou, 1993). Para tal fin, se ha determinado la actividad del <sup>222</sup>Rn en tres muestras de agua subterránea, tanto mediante nuestro procedimiento por centelleo líquido como por la técnica de espectrometría gamma que a continuación se detalla.

Las aguas procedentes de estos tres puntos fueron recogidas en recipientes tipo Marinelli de un litro (aunque fueron llenadas hasta el máximo de su capacidad, 1,2 L) y selladas herméticamente en el momento de la recogida. Posteriormente, una vez en el laboratorio, se midieron directamente en un detector de Ge hiperpuro tipo n, rodeado por un blindaje de hierro. Se tuvo especial precaución en que el tiempo transcurrido entre la recogida de la muestra y la primera medida fuera lo más corto posible, para evitar así, la pérdida de actividad de <sup>222</sup>Rn y, consecuentemente, de estadística en el espectro. Varias medidas adicionales se realizaron en diferentes días desde la fecha de recogida. Todas las medidas fueron realizadas con un tiempo de 72000 s, siendo los espectros gamma correspondientes trasferidos a un PC y almacenados para su análisis. El <sup>222</sup>Rn se determinó a partir de las emisiones gamma de 295,2 y 351,9 keV del <sup>214</sup>Pb, el cual se encuentra en equilibrio secular con el <sup>222</sup>Rn debido al reducido valor de su período de semidesintegración (26,8 ± 0,9 min). De las dos determinaciones para cada muestra, se eligió, en cada caso, aquella que resultó con menor incertidumbre en el valor de la actividad.

Como es procedente, se registró un espectro de fondo correspondiente a la medida de un recipiente Marinelli vacío. El área neta del fotopico correspondiente a las emisiones gamma del <sup>214</sup>Pb, tanto de fondo como de las muestras, fue determinada mediante el código de análisis de espectros *GammaVision*. La concentración de actividad del <sup>222</sup>Rn se determinó mediante la siguiente expresión

$$CA(t=0) = \frac{(C-F)}{E_f \cdot I \cdot V} \frac{\lambda}{(e^{-\lambda l_2} - e^{-\lambda l_1})},$$

donde

C, nº de cuentas netas correspondientes al fotopico considerado en el espectro de la muestra

F, nº de cuentas netas correspondientes al fotopico en el espectro de fondo

E<sub>f</sub>, eficiencia del sistema de detección correspondiente a la energía del fotopico E<sub>i</sub>

I, intensidad de la emisión

V, volumen de la muestra (1,2 L)

t<sub>1</sub>, tiempo de inicio de medida

t<sub>2</sub>, tiempo final de medida.

Esta expresión tiene en cuenta que el intervalo de medida de la muestra (20 h) es comparable con el período de semidesintegración del <sup>222</sup>Rn (3,82 d), por lo que no es posible dar una actividad media en dicho intervalo de detección. Con el fin de asegurar que no ha existido escape de radón en el recipiente Marinelli, los valores obtenidos para la actividad de <sup>214</sup>Pb o <sup>214</sup>Bi en los diferentes días de medida se ajustaron a un función de decrecimiento exponencial, verificando que el coeficiente exponencial corresponde con la constante de desintegración radiactiva del <sup>222</sup>Rn.

En la tabla V.3, se recogen las concentraciones de actividad obtenidas en los tres puntos seleccionados, tanto mediante nuestra técnica como por la descrita en este apartado. Como puede observarse, las desviaciones relativas para todos los casos son inferiores al 5%. Esto pone de manifiesto que el procedimiento de determinación de radón en muestras de agua que se ha puesto a punto y que se describe en este Trabajo de Grado, es válido para su aplicación a muestras ambientales.

Id. Muestra	Centelleo líquido	Espectrometría gamma
Fuentes del Trampal	$11,6 \pm 0,6$	$11,1 \pm 0,7$
Fuentes del Trampal (duplicado)	$11,4 \pm 0,6$	
Los Riscos	$445 \pm 23$	439 ± 22
Los Riscos (duplicado)	$439 \pm 23$	
Balneario de Valdefernado	$251 \pm 13$	$258 \pm 14$

Tabla V.3. Comparación de concentración de actividad de <sup>222</sup>Rn (Bq L<sup>-1</sup>)

### V. 4. COMPARACIONES DEL MÉTODO

En este apartado se han querido comparar los resultados obtenidos con el procedimiento de determinación de radón mediante la técnica del centelleo líquido (equipo Quantulus 1220<sup>TM</sup> LKB-Wallac) en muestras de agua usando un cóctel extractor específico para dicho radionúclido y, viales de PE de baja difusión de 20 mL. Para 10 mL de fase orgánica y fase acuosa hemos obtenido una MDA de 248 mBa L<sup>-1</sup> y una eficiencia total de (91 ± 5) % para el <sup>222</sup>Rn disuelto en agua, con 0,111 cpm de fondo en un tiempo de medida de 200 min. Como en la bibliografía consultada los autores publican sus resultados de eficiencia y MDA teniendo en cuenta las tres emisiones alfa del radón y descendientes de vida corta, para poder comparar los resultados de este procedimiento, debemos dar estos valores referidos a los tres radionúclidos. Con lo cual, en nuestro procedimiento se ha obtenido una MDA de 83 mBq L<sup>-1</sup> y una eficiencia total de (272 ± 14)%. Podemos, así, comparar estos resultados con los obtenidos por otros autores usando la misma técnica de centelleo líquido, pero otro tipo de cócteles y equipos de medida. Así, los valores más bajos de la MDA en la bibliografía consultada se corresponden con los obtenidos por Bem y colaboradores (1994) con 1,5 mBq L<sup>-1</sup> y una eficiencia global de 279 %, usando un cóctel de centelleo a base de tolueno y naftaleno (equipo: Packard 2500 TRA-B). Gudjonsson y Theodorsson (2000) obtuvieron 8 mBq L<sup>-1</sup> para la MDA, con un equipo diseñado por ellos mismos. Schönhofer (1984 y 1992) con el mismo equipo que el utilizado en nuestro procedimiento obtuvo una MDA de 40 mBg L<sup>-1</sup> con el cóctel PSS-007H (NEN). El mismo valor para la MDA, 40 mBq L<sup>-1</sup>, lo obtuvo Hamada (2000) con un equipo Packard. Gómez Escobar y colaboradores, (1996b) obtuvieron el valor de 230 mBg L<sup>-1</sup> con el cóctel HEMOS (NEN), mientras que Barnet y Mcklveen (1992) usando el mismo cóctel HEMOS pero un equipo Beckman (LS1800) obtuvieron 750 mBq L<sup>-1</sup>. Además, Chereji (1992) con el cóctel NE-233 (NEN) y un equipo de Nuclear Enterprises, LTd consiguió 400 mBq L<sup>-1</sup> como mejor valor para la MDA, y fondos bastante elevados de 45 cpm.

Pero podemos ir más allá y comparar los resultados con los obtenidos mediante otras técnicas usadas para la determinación de radón, la más utilizada es la de centelleo sólido con detectores de ZnS. Chereji (1992) hizo una comparación de estas dos técnicas obteniendo mejores resultados para centelleo sólido (100 mBqL<sup>-1</sup> para la MDA y 3 cpm de fondo). También

Wardasko y colaboradores (1986) emplearon la técnica de centelleo sólido, obteniendo una MDA de 25 mBq L<sup>-1</sup>. Por último, Tai-Pow y colaboradores (1992) con cámara de ionización E-PERM obtuvieron un valor de MDA de 40 mBq L<sup>-1</sup>.



## Capítulo vi

### APLICACIÓN A MUESTRAS AMBIENTALES

Seleccionadas ya las condiciones de medida (relación cóctel-muestra acuosa, PSA), estudiada la estanqueidad de los viales, determinado el fondo y calibrada la eficiencia en función de la extinción, estamos preparados para la medida de muestras ambientales. Primero, hay que precisar el método de recogida de muestras, teniendo muy presentes las características del radionúclido. El <sup>222</sup>Rn es un gas (fácil evaporación) y tiene un corto período de semidesintegración (3,82 días). Por tanto, en menos de 4 días la concentración ya se ha reducido a la mitad y esto obliga a que el tiempo desde su toma hasta su medida debe ser el menor posible. En ocasiones, por lejanía de los puntos de muestra al sistema de detección, la medida no se realiza, a veces, en el mismo día, problema que queda solucionado con las pertinentes correcciones posteriores en las actividades de las muestras y los errores asociados a estas correcciones.

El procedimiento de toma de muestras ambientales consiste en añadir 10 mL de muestra acuosa a los ya existentes de cóctel de centelleo en el vial. Para la toma del agua se utilizaron pipetas de 5 mL con boquillas desechables de plástico, pues permiten una entrada más suave del fluido. Se realizaron pruebas de dos métodos para añadir el agua dentro del vial, el primero introduciendo la punta de la boquilla dentro del cóctel de centelleo y un segundo método sin sumergir la punta ya que así parecen existir mayores pérdidas del <sup>222</sup>Rn disuelto en agua. Estas pruebas condujeron a una mejor eficiencia para las muestras en las que se había sumergido la punta. Se decidió entonces continuar con los muestreos introduciendo siempre la punta (Gómez

Escobar, 1997). El vertido del agua y cierre inmediato del vial deben hacerse lo más rápido posible para evitar posibles escapes de radón.

De todos los puntos de muestreo, clasificados en fuentes, pozos y manantiales, se midió además el pH del agua. Se anotó cualquier tipo de incidencia, como retirada de algas o presencia de materia en suspensión, sobre todo de aquellos puntos donde se había observado que se utilizan poco (mal olor, abundantes algas) y de los que se había cogido muestra para preparar los patrones ambientales. También se anotaron en la ficha de muestras, observaciones como uso de cubo, proximidad a población, a cultivos, a rutas de comunicación, etc..

En las páginas siguientes se muestran algunas de las aplicaciones llevadas a cabo dentro del Proyecto de Investigación que estamos realizando para determinar las concentraciones de radón disuelto en aguas de manantiales de Extremadura. Se muestra una foto del punto de recogida, ficha con los datos del muestreo (lugar, fecha y hora, anotaciones) y el espectro medido de dicha muestra.

El cálculo de la actividad de cada muestra se ha realizado con las correcciones oportunas de tiempo transcurrido entre la hora de toma y la hora de medida de la muestra, siguiendo el decrecimiento exponencial de la actividad. Una vez medida la muestra, el resultado de la actividad, dado en CPM por el programa de análisis de espectros *Easy View*, se pasó a unidades de Bq L<sup>-1</sup>, usando la expresión

$$A(BqL^{-1}) = \frac{CPM}{V * 60}$$
 con  $CPM = CPM_{medida} - fondo$ 

Por tanto, usando la propagación de errores (Bevington, 1969), la incertidumbre asociada a la concentración de radón en la muestra es

$$\sigma_{A} = A \left( \frac{\sigma_{CPM}}{cpm} + \frac{\sigma_{fondo}}{fondo} \right)^{1/2}$$

Finalmente, la concentración de actividad de la muestra en el momento de su recogida se obtiene a partir de la expresión

$$A_0(BqL^{-1}) = A(BqL^{-1}) \cdot e^{\lambda t}$$
 y  $\sigma_{A_0} = \sigma_A$ 

donde

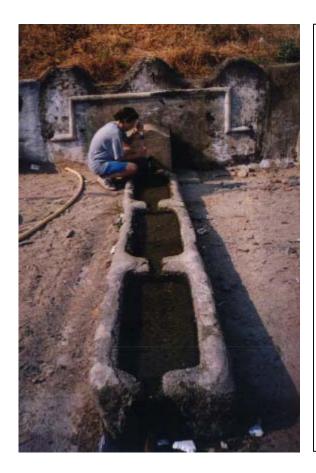
A actividad de la muestra tras su recogida

 $\lambda$  constante de desintegración radiactiva del  $^{222}$ Rn

t tiempo transcurrido entre la toma y la medida final de la muestra

De las primeras aplicaciones del procedimiento a muestras ambientales, los niveles de radón obtenidos comprenden un rango bastante amplio de 0,5 a 500 Bq L<sup>-1</sup>(Martín Sánchez et al., 2002). La continuación de la aplicación de este método permitirá establecer los niveles de radón presentes en las aguas de manantiales de la Comunidad Autónoma de Extremadura.

## FICHAS DE MUESTRAS AMBIENTALES



# Identificación de la muestra: M030701.U

Fecha y hora de recogida: 03/07/01 18:40:00 Fecha y hora de medida: 05/07/01 12:20:00

SQP(E): 981,55

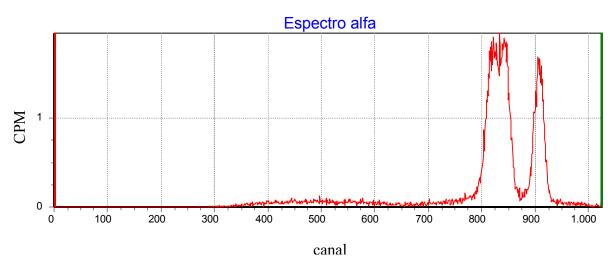
PH: 7

Pozo: **F. Del Rebollo** Municipio: Marchagaz

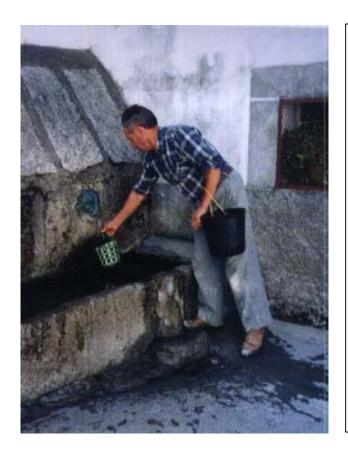
Coordenadas: 29 T 0731868

UTM 4460887

Observaciones: del caño



Identificación de la muestra	Actividad (CPM)	Concentración radón (Bq L <sup>-</sup>
M030701.U	209±1	131±12



# Identificación de la muestra: M170301.C

Fecha y hora de recogida: 17/07/01 12:10:00 Fecha y hora de medida: 19/07/01 0:57:00

SQP(E): 983,45

PH: 7

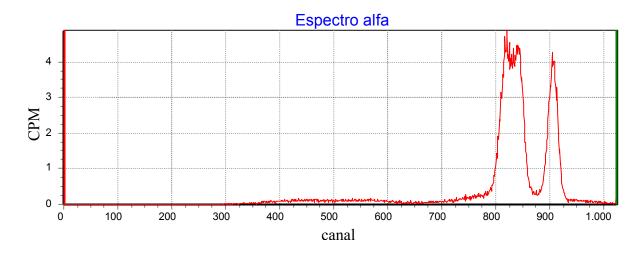
Pozo: F. Los Leones

Municipio: Baños de Montemayor

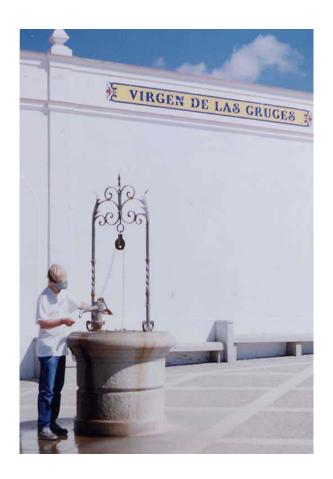
Coordenadas: 29 T 0258989

UTM 4467581

Observaciones: Del caño. Consumida por la población.



Identificación de la muestra	Actividad (CPM)	Concentración radón (Bq L <sup>-1</sup> )
M170701.C	475±2	298±27



# Identificación de la muestra: M100501.X

Fecha y hora de recogida: 10/05/01

17:10:00

Fecha y hora de medida: 12/05/01 22:34:00

SQP(E): 988,83

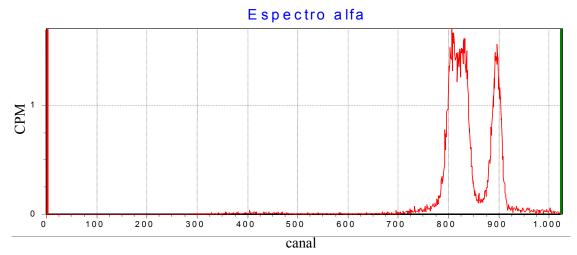
PH: 6,5

Pozo: F. Ermita de las Cruces

Municipio: Don Benito Coordenadas: 5°52′43′′.5

38°53′19′′.5

Observaciones: Uso del cubo. Fuente de bomba antigua.



Identificación de la muestra	Actividad (CPM)	Concentración radón (Bq L <sup>-1</sup> )
M100501.X	$176 \pm 1$	$108 \pm 6$



# Identificación de la muestra: M150601.D

Fecha y hora de recogida: 15/06/01 10:05:00 Fecha y hora de medida: 17/06/01 8:41:00

SQP(E): 993,37

PH: 6,5

Pozo: **Casa Las Merlinas** Municipio: Puebla de Sancho

Pérez

Coordenadas: 5°52′43′′.5

38°53′19′′.5

Observaciones: Uso del cubo.



Identificación de la muestra	Actividad (CPM)	Concentración radón (Bq L <sup>-1</sup> )
M150601.D	$41,3 \pm 0,5$	25 ± 1

## Capítulo VII.

## Conclusiones

En esta memoria, correspondiente al Trabajo de grado, se ha descrito un procedimiento para la determinación del gas radón disuelto en muestras acuosas mediante la técnica de centelleo líquido y usando un cóctel específico extractor para este radionúclido. De los resultados obtenidos en su aplicación a varias muestras ambientales se puede concluir satisfactoriamente que es un procedimiento válido para este tipo de muestras y aplicable a un gran número de ellas. Para los estudios llevados a cabo antes de su aplicación a muestras ambientales, las conclusiones más relevantes pueden resumirse en:

- 1. De la puesta a punto de un método de determinación de <sup>222</sup>Rn en muestras acuosas, rápido y de fácil preparación de muestras, que consiste en añadir la muestra a una cierta cantidad de cóctel de centelleo en un vial, se concluye que el tiempo estimado para la preparación de cada muestra (y patrones en el laboratorio) es inferior a un minuto. La determinación de <sup>222</sup>Rn se realiza en la medida inmediata de la muestra, mientras que una segunda medida, 21 días después, permite obtener el <sup>226</sup>Ra presente en la muestra.
- 2. El tipo de vial más conveniente, por presentar una mejor resolución en energía, es el de polietileno de baja difusión de 20 mL de capacidad. Este tipo de viales presenta, además, la ventaja de ser más económicos frente a los de vidrio del mismo volumen.
- 3. Los estudios realizados para optimizar la relación cóctel-muestra acuosa demostraron que la que conduce a un valor menor de la MDA y un valor máximo para el FM es

### Capítulo VII

### Conclusiones

la relación 10:10. Esta relación es la utilizada en la mayoría de los procedimientos para determinación de radón disuelto en agua por centelleo líquido, consultados en la bibliografía.

Para el cóctel específico extractor RADONS<sup>®</sup> se ha alcanzado un valor de MDA de 0,248 mBq L<sup>-1</sup> para <sup>222</sup>Rn con tiempos de medida de 200 minutos.

- 4. Los estudios de reproducibilidad, realizados con varios patrones, demostraron un comportamiento análogo en todos ellos. Por lo tanto, el procedimiento es altamente reproducible. Además, las medidas continuas de estos patrones permitieron estudiar el crecimiento de la actividad del <sup>222</sup>Rn y concluir que, si hay difusión de radón a través del vial, ésta es despreciable. Este hecho se justifica con el ajuste a la función exponencial creciente que reproduce el periodo de semidesintegración de dicho radionúclido. Las experiencias realizadas mostraron, además, que la agitación de la muestra no es determinante para favorecer la extracción del radón de la fase acuosa a la fase orgánica.
- 5. La estabilidad, tanto del sistema de detección como de la relación cóctel-muestra elegida está asegurada por los resultados obtenidos de las medidas continuas de patrones y fondos preparados para tal fin.
- 6. Se ha explicado que, en el proceso de centello líquido se consiguen unas condiciones más favorables de medida si se emplea la separación  $\alpha$ - $\beta$  que facilita el sistema de medida. Los criterios de optimización de encontrar el valor mínimo para la MDA y valor máximo para el FM condujeron a un valor de PSA de 100. Además, en la evaluación de la eficiencia frente al PSA se encontró un comportamiento que puede considerarse constante para la eficiencia en el valor de PSA elegido. Por otra parte, al trabajar con emisores alfa conviene elegir un valor alto de este discriminador.
- 7. La extinción de la muestra es un factor muy importante pues afecta en la eficiencia de recuento. En este procedimiento se ha observado una influencia de la extinción en la eficiencia para valores de SQP(E) (parámetro interno del sistema de medida que está relacionados con la extinción de la muestra) inferiores a 900. Sin embargo, en el rango [900-1000], en el cual se encuentran las muestras ambientales, la eficiencia presenta un comportamiento que puede

#### Capítulo VII

### Conclusiones

considerarse constante. Los estudios con patrones preparados con agua destilada y con muestra ambiental, revelaron este comportamiento constante de la eficiencia con el SQP(E), con lo cual se ha calculado una eficiencia total media para el procedimiento con un valor de  $(91 \pm 5)\%$  para la determinación de  $^{222}$ Rn disuelto en agua.

- 8. Por otra parte, el estudio de la evolución temporal de la eficiencia y del SQP(E) en varios patrones demostró que hay ciertos factores (cambios en las condiciones del cóctel, anomalías durante la medida, pequeñas perturbaciones en el equipo de medida, etc.) que influyen en el parámetro SQP(E) pero que no afectan a la eficiencia. Un seguimiento de este fenómeno podría aclarar este comportamiento que puede considerarse anómalo.
- 9. Se ha realizado la validación de este método con la comparación de resultados de tres muestras medidas con la técnica de espectrometría gamma, técnica muy empleada en nuestro laboratorio. Los resultados obtenidos, de dicha comparación, revelaron que las desviaciones de los valores obtenidos mediante la técnica de centelleo líquido y la espectrometría gamma son inferiores al 5 %. Esta conclusión nos lleva a validar este procedimiento como método de determinación de la actividad de radón en matrices acuosas ambientales.
- 10. Por último, la continuación de esta investigación permitirá obtener una caracterización de los niveles de radón en manantiales de Extremadura con la posible realización de un mapa de riesgo para este radionúclido.

Capítulo VII Conclusiones

### Capítulo VIII

### Bibliografía

- M. Ageno, M. Chiozzofto and R. Querzoli. "Scintillations in liquids and solutions", Phys. Rev. 79 (1950) 720.
- J.M. Barnett and J.W. McKlveen. "The measurement of <sup>222</sup>Rn in drinking water by low-level liquid scintillation counting", J. Radioanal. Nucl. Chem., Art. 161 (1992) 357.
- J.K. Basson and J. Steyn. "Absolute alpha standardization with liquid scintillators" Proc. Phys. Soc. London Sect. A, 67 (1954) 297.
- H. Bem, Y.Y.Y. Bakir and F. Bou-Rabee. "An improved method for low-level <sup>222</sup>Rn determination in environmental waters by liquid scintillation counting with pulse shape analysis", J. Radioanal. Nucl. Chem., Lett. 186 (1994) 119.
- P . Bevington. "Data Reduction and Error Analysis for the Physical Sciences". (Ed. McGraw-Hill, New York, 1969).
- I. Broser and H. Kallmann. "Uber den elementarprozess der lichtanregung in leucht-stoffen durch alpha-tielschen, schnelle elektronen und gamma-quanten II", Z. Natur-forschg., 2a (1947) 642.
- E. Browne and R.B. Firestone. "Table of radioactive isotopes". Ed. V. Shirley (John Willey & Sons, New York, 1986).
- A. Chalzel. "The role of the dipole-dipole interaction in the energy transfer process in aromatic solutions", J. Chem. Phys. 67 (1977) 4735.
- I. Chereji. "<sup>222</sup>Rn (<sup>226</sup>Ra) determination in water by scintillation methods", J. Radioanal. Nucl. Chem., Lett. 165 (1992) 263.
- L.A. Currie. "Limits for qualitative and quantitative determination", Anal. Chem., 40 (1968) 586.

### Capítulo VIII Bibliografía

- S. Danali-Cotsaki and G. Margomenou-Leonidopoulou. "<sup>222</sup>Rn in Greek spa waters: Correlation with rainfall and seismic activities", Health Phys. 64 (1993) 605.
- M. Galán López, A. Martín Sánchez y V. Gómez Escobar. "Optimal conditions for assaying radon in water by liquid scintillation", (submitted for publication).
- L. Garzón Ruipérez. "Radón y sus riesgos" (Servicio de Publicaciones, Universidad de Oviedo, 1992).
- V. Gómez Escobar. "Desarrollo y puesta a punto de diferentes procedimientos para la medida de nucleídos emisores alfa por centelleo líquido". Tesis Doctoral (UEx, 1997).
- V. Gómez Escobar, F. Vera Tomé, J.C. Lozano y A. Martín Sánchez. "Determination of <sup>222</sup>Rn and <sup>226</sup>Ra in aqueous samples using a low-level liquid scintillation counter", Appl. Radiat. Isot. 47 (1996b) 867.
- A. Grau Carles. "Métodos de corrección de la extinción" en *Metrología de radionucleídos mediante técnicas avanzadas de espectrometría por centelleo líquido* (CIEMAT, 1993).
- I.G. Gudjonsson and P. Theodorsson. "A compact automatic low-level liquid scintillation system for radon-in water measurement by pulse pair counting", Appl. Radiat. Isot. 53 (2000) 377.
- H. Hamada. "Estimation of groundwater flow rate using the decay of radon in a well", J. Environ. Radioact. 47 (2000) 1.
- C.T. Hess, R.E. Casparius, S.A. Norton and W.T. Brutsaert. "Investigation of natural levels of Radon-222 in groundwater in Maine for assessment of related health effects", Nat. Radiat. Environ. (1978) 529.
- R. Hiebert, H. Ide and H. Boyd. "Low background plutonium assaying using a modified commercial liquid scintillation detector and sample changer", Health Phys. 32 (1976) 311.
- D.A. Kalhben, in "Liquid scintillation counting, recent applications and development", C.T. Peng, D.L. Horrocks and E.L. Alpen, eds. (Academic Press, 1980) pp. 273.
- H. Kallmann. "Scintillation counting with solutions", Phys. Rev. 78 (1950) 621.
- M.E. Kitto. "Characteristics of liquid scintillation analysis of radon in water", J. Radioanal. Nucl. Chem., Art. 185 (1994) 91.
- L'Annunziata, M. F. "Radionuclide Tracers" (Academic Press, London, 1987).
- J.C. Lozano, V. Gómez Escobar and F. Vera Tomé. "A new device for dynamic sampling of radon in air", Rev. Sci. Instrum. 71 (2000) 3065.

### Capítulo VIII Bibliografía

- A. Martín Sánchez, F. Vera Tomé, R.M. Orantos Quintana, V. Gómez Escobar and M. Jurado Vargas. "Gamma and alpha spectrometry for natural radioactive nuclides in the spa waters of Extremadura (Spain)", J. Environ. Radioact. 28 (1995) 209.
- A. Martín Sánchez, M. Galán López, V. Gómez Escobar, M.P. Rubio Montero, L.M. González Méndez, M. Bermejo Solera y M. Jurado Vargas. "Measurements of <sup>222</sup>Rn dissolved in waters from spas, wells and springs" (submitted for publication).
- W.J. McDowell and B. L. McDowell. "Liquid scintillation alpha spectrometry" (CRC Press, Boca Raton, 1994).
- C. Passo and M. Kessler. "The essentials of alpha-beta discrimination" (Packard Instrument Co., 1992).
- H.M. Prichard and T.F. Gesell. "Rapid measurements of <sup>222</sup>Rn concentrations in water with a commercial liquid scintillator counter", Health Physics, 33 (1977) 577.
- L. Pujol Terés. "Estudi del sistema detector de centelleig liquid Quantulus 1220<sup>TM</sup> per a la mesura de l'activitat de triti, alfa global i beta global en mostres d'aigua". Tesis de Licenciatura (Universitat Autònoma de Barcelona, 1992).
- L.S. Quindós, J. Soto, P.L. Fernández, E. Villar, G. Newton, J.J. Peña, M. Gálvez y J. Arteche. "Radón, principal fuente de radiación natural", Rev. Española de Física, 3, 2 (1989) 22.
- G.T. Reynolds, F.B. Harrison and G. Salvini. "Liquid scintillation counters", Phys. Rev. 78 (1950) 488.
- F. Schönhofer. "Determination of Radon-222 and Radium-226 in mineral water and drinking water- a survey in Austria" Analyst 114 (1984) 1345.
- F. Schönhofer. "Measurement of Ra-226 in water and Rn-222 in water and air by liquid scintillation counting", Radiat. Prot. Dosim. 45 (1992) 123.
- J.D. Spaulding and J.E. Noakes. "Determination of <sup>222</sup>Rn in drinking water using an alphabeta liquid scintillation counter" en *Liquid scintillation spectrometry 1992*, J.E. Noakes, F. Schönhofer y H.A. Polach, eds. (Radiocarbon, Arizona, 1993) 373.
- J. Tai-Pow, J. Lee, J.M. Bitanga and K. Gilmer. "The determination of disolved radon in water supplies by the E-PERM system (Electret ionization chamber)", Appl. Radiat. Isot. 43 (1992) 95.
- M. Takiue, M. Hayashi, T. Natake and Ishikawa, H., Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. 219 (1984) 192.

### <u>Capítulo VIII</u> Bibliografía

- J. Thomson. "Di-ispropylnaphtalene a new solvent for liquid scintillation counting", en *Liquid scintillation counting and organic scintillators*, H.H. Ross, J.E. Noakes y J.D. Spaulding, eds. (Lewis Publishers, Michigan, 1991) 19.
- F. Vera Tomé, J.C. Lozano and V. Gómez Escobar. "Determination of <sup>222</sup>Rn in air by alpha liquid scintillation using solvent extraction" Nucl. Instr. Meth. A425 (1999) 589.
- T. Wardaszko, D. Grzybowska and J. Nidecka. "<sup>222</sup>Rn and <sup>226</sup>Ra in fresh waters: measurement method and results", Nucl. Instr. Meth. B17 (1986) 530.
- D. Yang, Y. Zhu and S. Mobius. "Rapid method for alpha counting with extractive scintillator and pulse decay analysis", α-β Application note, ABA-002 (Packard Instrument Co., 1992) 1.

<u>Capítulo VIII</u> <u>Bibliografía</u>