

R. 492

UNIVERSIDAD DE SEVILLA

FACULTAD DE FISICA

UNIVERSIDAD DE SEVILLA FACULTAD DE FISICA SECRETARIA
29-10-83
ENTRADA N.º 618



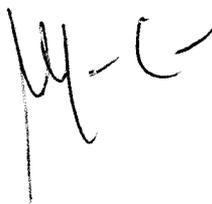
MEDIDA DE ACTIVIDADES ALFA Y BETA EN MUESTRAS AMBIENTALES
CON UN DETECTOR PROPORCIONAL Y DETECCION DE ^{99}Tc

Memoria presentada por
Manuel García León
para optar al grado de
Doctor en Ciencias Físicas

Manuel García León

MANUEL GARCÍA LEÓN, Catedrático de Universidad de la Universidad de Sevilla, doy mi autorización para que mi Tesis Doctoral sea consultada o fotocopiada si es oportuno.

Sevilla a 25 de octubre de 2000

A handwritten signature in black ink, consisting of a stylized 'M' followed by a horizontal line and a 'G', representing Manuel García León.

Fdo.: Manuel García León

AGRADECIMIENTOS

Agradezco, en primer lugar, al Prof. G. Madurga sus orientaciones, ideas y constante estímulo que han sido fundamentales para realizar este trabajo.

Al Dr. E. Holm y a J. Rioseco agradezco la amable acogida en el Radiofysiska Institutionen de la Universidad de Lund, Suecia, así como sus continuas discusiones e ideas que hicieron muy provechosa mi estancia.

Agradezco al Dr. J. A. González del Laboratorio de Baja Actividad de la ETSIM de Madrid sus orientaciones en mis primeros pasos en la medida de muestras ambientales. Y al Dr. C. Piazza del Departamento de Química Física de la Universidad de Sevilla su inapreciable colaboración en buena parte de esta Tesis, sin la cual no habría podido llevarse a cabo.

Estoy muy agradecido a E. García Montaña, no sólo por su inestimable ayuda en este trabajo y en la confección de la Memoria, sino además, por su sincera amistad que tanto ha contribuído a la consecución de esta Tesis.

Agradezco a F. Sánchez Doblado y al Servicio de Medicina Nuclear del Hospital Universitario de Sevilla las facilidades dadas para obtener los generadores de ^{99}Mo - $^{99\text{m}}\text{Tc}$.

A R. García Tenorio, J. M. Ramírez y J. Díaz debo agradecer el interés mostrado, y la magnífica ayuda prestada, a la hora de confeccionar esta Memoria.

Agradezco, en fin, a M. T. Vivancos su cuidada mecanografía. Y a todos los compañeros del Departamento en general por haber sabido crear un ambiente muy adecuado para el trabajo.

DEPARTAMENTO DE FISICA ATOMICA Y NUCLEAR

Facultad de Física, Universidad de Sevilla, Sevilla

GONZALO MADURGA LACALLE, Catedrático Director del Departamento de Física Atómica y Nuclear de la Facultad de Física de la Universidad de Sevilla

CERTIFICO

que la presente Memoria sobre la " Medida de las actividades α y β en muestras ambientales con un detector proporcional y detección de ^{99}Tc " ha sido realizada por Manuel GARCIA LEON para optar al grado de Doctor en Ciencias Físicas.

Y para que conste, en cumplimiento de la legislación vigente, presento ante la Facultad de Físicas de esta Universidad la referida tesis doctoral firmando el presente certificado a veintinueve de Octubre de 1983.

Gonzalo Madurga L.

A Pilar

INDICE

I.	INTRODUCCION.....	1
II.	REVISION DE LA PROBLEMÁTICA DEL RECUENTO DE BAJO FONDO Y SUS APLICACIONES	
	II.1. Conceptos preliminares.....	3
	II.2. Fondo.....	8
	II.3. Detectores proporcionales en recuento de bajo fondo.....	13
III.	RECUENTO DE RADIACION β CON UN DETECTOR PROPORCIONAL DE FLUJO DE GAS	
	III.1. Descripción de nuestro equipo para medida de bajas actividades.....	18
	III.2. Muestras patrón utilizadas y geometría de recuento.....	20
	III.3. Curvas características del detector.....	25
IV.	RECUENTO DE RADIACION α Y DE RADIACION α Y β SIMULTANEAMENTE CON UN DETECTOR PROPORCIONAL DE FLUJO DE GAS	
	IV.1. Muestras usadas y geometría de recuento.....	43
	IV.2. Recuento de partículas α con nuestro detector.....	46
	IV.3. Un posible método de recuento simultáneo	
	IV.3.1. Base del método.....	75
	IV.3.2. Comprobación del método.....	79
	IV.3.3. Radiactividad α y β total del río Guadalquivir.....	83
V.	DETERMINACION DE ^{99}Tc EN MUESTRAS AMBIENTALES	
	V.1. Introducción.....	101
	V.2. El método de detección	
	V.2.1. Procedimiento químico.....	103
	V.2.2. Medida de actividades.....	132
	V.3. Algunos resultados.....	144
VI.	CONCLUSIONES.....	163
	BIBLIOGRAFIA.....	165

INTRODUCCION

A partir de los años cincuenta, cuando comienza el vertido de productos de fisión al medio ambiente, la medida de radiactividad artificial en la Naturaleza deja de ser un problema puramente académico para convertirse en una necesidad inmediata.

Desde entonces, ha sido cada vez más importante la aplicación a este problema, y el consiguiente avance, de las técnicas de medidas de bajas actividades, muy útiles por otra parte en muchos problemas de Física Nuclear.

El amplio rango de aplicación de las técnicas de recuento de bajo fondo se presenta en la Sección II de esta Memoria, así como algunos conceptos preliminares que nos sitúan en la problemática tratada.

En nuestro Laboratorio hemos iniciado una línea de trabajo en la medición de muestras ambientales, centrándonos especialmente en la detección de ^{99}Tc .

En la Sección III describimos el equipo básico experimental usado. Con un conjunto de emisores β bien calibrados, hemos observado el comportamiento de nuestro detector de flujo de gas con la radiación β , relacionando dicho comportamiento con la energía máxima del espectro ($E_{\text{máx}}$) de una manera sistemática. Estos resultados han sido publicados en las Actas de dos Congresos Internacionales (García León et al. 1982a, García León et al. 1982b).

Se espera que nuestro detector responda con impulsos cuantitativamente diferentes ante las partículas α , densamente ionizantes, y ante las β , menos ionizantes. Sin embargo, experimentalmente se observan interferencias entre estos dos tipos de cuentas, especialmente cuentas en el canal β , producidas por emisores α . En la Sección IV se analiza cuantitativamente esta situación, se buscan sus raíces físicas y se establece un procedimiento para medir simultáneamente radiactividad α y β . Lo aplicamos a muestras de agua del río Guadalquivir, y damos el valor de dichas actividades en diversos puntos del mismo y en diversas épocas de los años 1981 y 1982. En las Actas del Simposio de Inverness, Escocia (García León y García Montaña 1982) y en Anales de Física (García León et al. 1983b) se ha publicado parte del trabajo reseñado en esta Sección.

En la Sección V presentamos un método de detección de ^{99}Tc , emisor β , en la Naturaleza. En el Instituto de Radiofísica de la Universidad de Lund y en colaboración con E. Holm y J. Rioseco hemos desarrollado un proceso radioquímico para concentrar el ^{99}Tc en muestras ambientales y lo hemos aplicado a la medida de ^{99}Tc en aguas marinas procedentes del Polo Norte y costa norte noruega. Este trabajo está descrito en dos publicaciones (Rioseco et al. 1983, Holm et al. 1983). En Sevilla, hemos calibrado nuestro detector para el ^{99}Tc y, aprove-

chando los resultados de las Secciones III y IV, damos un método de identificación del mismo en la muestra final obtenida (García León et al. 1983a). Y con la colaboración de C. Piazza del Departamento de Química Física, hemos ampliado el rango de aplicabilidad del proceso radioquímico para estudiar barros procedentes de la depuradora de aguas de Valencia (con lo que proponemos otro método de preconcentración de ^{99}Tc en aguas naturales), muestras vegetales en un ejercicio de intercomparación que convalida, una vez más, nuestro método y muestras de filtros atmosféricos, tomados durante los años 1965 a 1967 en Sevilla. Con ello ampliamos el escaso número de datos de concentración de ^{99}Tc en la atmósfera y en la Naturaleza en general.

La Sección VI nos sirve para resumir todos estos resultados y presentarlos como conclusiones.

SECCION II

REVISION DE LA PROBLEMATICA DEL RECUESTO DE BAJO FONDO Y SUS APLICACIONESII.1 Conceptos preliminares.

Se habla de recuento de bajo fondo (LLC) cuando se miden pequeñas concentraciones de radionúclidos por observación directa de su desintegración radiactiva. No está fijado un límite de actividad por debajo del cual se necesiten técnicas de LLC. En general, se suele decir que hay que acudir a ellas, cuando las técnicas convencionales de detección no dan resultados con precisión razonable. Y ello ocurre si las tasas de recuento que se obtienen son de ~ 1 cuenta por minuto (cpm).

Las técnicas de LLC se aplican principalmente a la detección de radiac-tividad en la Naturaleza. Y ya sea a partir de isótopos radiactivos naturales o artificiales, se puede obtener una información amplia de muchos procesos que se dan en élla. En la Tabla II.1, tomada de Oeschger y Wahlen (1975), se muestran tales aplicaciones. A estas hay que añadir la frecuencia del uso de técnicas de LLC en el estudio de procesos raros en Física Nuclear. Cabe men-cionar la medida de semividas grandes de procesos radiactivos como fisión es-pontánea, doble desintegración β , desintegración por captura electrónica, también la determinación de esquemas de desintegración, identificación de neu-trinos solares, etc. De la Tabla II.1 hay que destacar, por fin, la necesidad de técnicas de LLC, cada vez más sensibles, en la detección de radioisótopos artificiales en el medio ambiente. Un estudio minucioso de la dispersión de dichos radioisótopos con la Naturaleza se convierte día a día en una necesi-dad social mayor.

La aplicación correcta de LLC requiere la unión de dos condiciones: un buen sistema de medida de radiactividad y la optimización de un sistema de muestreo y preparación de muestras adecuado al problema específico de que se trate. Para evaluar la calidad de un sistema de LLC se introduce lo que se llama la Figura de Mérito (FOM). En general se define como (ICRU 1972)

$$FOM = \frac{1}{T} \quad (II.1)$$

donde T es el tiempo mínimo de recuento combinado de la muestra y el fondo que se requiere para obtener una precisión dada en la tasa de recuento neta (S) de la muestra. Entendemos por fondo al conjunto de cuentas que no provie-

Tabla II.1

Campo	Temas	Isótopos
Rayos Cósmicos (RC)	<p>Flujos y espectros de RC galácticos y protones solares energéticos.</p> <p>Tasas de erosión de muestras lunares y "ablation" de meteoritos.</p> <p>Gradiente radial en la intensidad RC solares.</p> <p>"Gardening" lunar y efecto de superficie.</p> <p>Edades de irradiación(junto a isótopos estables).</p>	<p>Isótopos con diferentes $T_{1/2}$ en Luna y meteoritos; perfiles de profundidad. Por ej., ^{37}Ar, ^7Be, ^{56}Co, ^{54}Mn, ^{55}Fe, ^{22}Na, ^{60}Co, ^{39}Ar, ^{59}Ni, ^{81}Kr, ^{36}Cl, ^{26}Al, ^{10}Be, ^{53}Mn, (^{129}I, ^{244}Pu).</p>
Polvo Cósmico	<p>Tasa de flujo global.</p> <p>Historia de la irradiación del sistema solar.</p>	<p>^{53}Mn, ^{59}Ni y ^{26}Al medidas en muestras de hielo y sedimentos.</p>
Fenómenos Atmosféricos	<p>Interacción de RC con atmósfera.</p> <p>Historia de RC.</p> <p>Modulación de RC(ciclo solar, campo magnético terrestre).</p> <p>Intercambio atmosférico.</p> <p>Comportamiento del vapor de agua en la atmósfera.</p> <p>Comportamiento de aerosoles en la atmósfera.</p>	<p>Isótopos producidos por RC en la atmósfera, hidrosfera, biosfera y litosfera: ^{32}P, ^{33}P, ^{37}Ar, ^7Be, ^{35}Si, ^{22}Na, ^3H, ^{39}Ar, ^{32}Si, ^{14}C, ^{81}Kr, ^{36}Cl, ^{26}Al, ^{10}Be, ^{55}Fe, ^{85}Kr, ^{90}Sr, ^{137}Cs y otros artificiales; isótopos del Rn.</p>

Problemas cuyo estudio se basa en la detección de radiactividad, natural o artificial, y que requieren técnicas de LLC.

Tabla II.1

Campo	Temas	Isótopos
Oceanografía	Intercambio mar-aire. Mezcla y circulación en océanos. Comportamiento de trazadores.	^7Be , ^3H , ^{39}Ar , ^{32}Si , ^{14}C , ^{55}Fe , ^{90}Sr , ^{137}Cs ; ^{222}Rn , ^{226}Ra y otros de las series de U y Th.
Hidrología	Discusión cuantitativa de sistemas hidrológicos. Fechado de aguas subterráneas, mezclas en lagos.	^3H , ^{85}Kr , ^{39}Ar , ^{32}Si , ^{14}C , (^{234}U , ^{238}U).
Glaciología	Fechado de glaciares e hielos polares: tasas de acumulación: comportamiento de impurezas.	^3H , ^{210}Pb , ^{39}Ar , ^{32}Si , ^{14}C , ^{36}Cl ; pro- ductos de fisión.
Fechado por ^{14}C	Arqueología, Paleobotánica, Geomorfología, Sedimentología.	^{14}C .
Fechado Geológico	Corteza terrestre.	$^{87}\text{Rb}/^{87}\text{Sr}$, $^{40}\text{K}/^{40}\text{Ar}$, $^{187}\text{Re}/^{187}\text{Os}$, U/Pb.

Problemas cuyo estudio se basa en la detección de radiactividad, natural o artificial, y que requieren técnicas de LLC.

Tabla II.1

Campo	Temas	Isótopos
Biología	Recorrido de trazadores radiactivos en organismos vivos. Medicina nuclear. Efectos radiológicos.	Radioisótopos artificiales.
Medio ambiente	Estudio del comportamiento de trazadores en la cercanía de centrales nucleares y plantas de reprocesamiento de combustibles. Niveles globales de radiactividad.	^3H , ^{14}C , isótopos de gases nobles, productos de fisión.

Problemas cuyo estudio se basa en la detección de radiactividad, natural o artificial, y que requieren técnicas de LLC.

nen de la muestra, y que interfieren en su recuento. Más adelante profundizaremos en su definición y origen. Para dar una expresión más detallada de FOM asumiremos que el límite a tal precisión viene determinado exclusivamente por el error poissoniano de recuento. Se excluyen de esta consideración fuentes de error tales como contaminaciones radiactivas de la muestra, condiciones de recuento inestables, etc.

Así la desviación standard en S es

$$\sigma_S = \left(\frac{S+B}{T_{S+B}} + \frac{B}{T_B} \right)^{1/2} \quad (\text{II.2})$$

siendo B la tasa de recuento de fondo, T_{S+B} , el tiempo de recuento de la muestra y T_B el del fondo.

Se puede demostrar que para una precisión dada de recuento, el tiempo combinado $T = T_{S+B} + T_B$ es mínimo si (Oeschger y Wahlen 1975)

$$\frac{T_{S+B}}{T_B} = \left(\frac{S+B}{B} \right)^{1/2} \quad (\text{II.3})$$

con lo que se tiene que

$$\text{FOM} = \frac{1}{T} = \frac{d^2 S^2}{(\sqrt{B} + \sqrt{S+B})^2} \quad (\text{II.4})$$

donde $d = \frac{\sigma_S}{S}$, es la desviación standard relativa de S.

La Ecuación II.4 tiene dos límites claros. Cuando $S \gg B$, B no afecta a σ_S y

$$\text{FOM} = d^2 S \quad (\text{II.5})$$

de manera que, desde el punto de vista estadístico, el sistema mejor es aquél con el que se obtiene S mayor. Si definimos una eficiencia de recuento, ϵ , como la relación entre el número de partículas detectadas y las emitidas es obvio que

$$S = \epsilon A \quad (\text{II.6})$$

siendo A la actividad de la muestra medida. Luego para una actividad fija, el mejor sistema es aquél de ϵ mayor, sin embargo, lo más frecuente en LLC es que $S \ll B$. En ese caso FOM puede tomar la siguiente expresión aproximada

$$FOM = d^2 \frac{S^2}{4B} \quad (II.7)$$

de lo que se deduce que FOM de un sistema se puede mejorar bien por reducción de B o un aumento de S. Este se puede lograr si aumentamos ϵ ó A, tomando una muestra mayor o mejorando nuestros métodos de preconcentración.

En resumen para obtener una FOM grande el sistema de detección ha de reunir dos condiciones: una eficiencia alta y un fondo bajo, condiciones en cierto modo contradictorias.

Dependiendo del radionúclido o radionúclidos a medir, su esquema de desintegración, tipo de radiación que emite, etc. se elegirá el detector apropiado, y esto lo veremos más adelante con cierto detalle. Pero a la vez la FOM puede aumentarse si la actividad presente en la muestra a medir aumenta. En ese sentido adquiere mucha importancia el tratamiento de la muestra. Siguiendo la línea de ICRU (1972), en primer lugar la muestra debe ser seleccionada de manera que represente fielmente el material de interés. Seguidamente el radionúclido o radionúclidos buscados han de extraerse de la muestra. Como, en general, no toda la cantidad de radionúclido o radionúclidos pasan a la fuente final, ha de hablarse de un rendimiento del proceso. Su conocimiento es esencial para determinar la actividad de la muestra primitiva.

Los procedimientos de extracción incluyen por lo general todos o algunos de los siguientes pasos: (1) preconcentración del o de los radionúclidos, ya sea por métodos físicos (evaporación, filtrado), químicos (calcinación, coprecipitación) o biológicos, (2) purificación química por separación de grupos de elementos o elementos simples, y eventualmente (3) selección o enriquecimiento isotópico.

Finalmente en la mayoría de los casos ha de hacerse una identificación o caracterización del radionúclido separado. En general, esta identificación se lleva a cabo a partir de las propiedades nucleares del elemento; semivida, energía y tipo de radiación emitida, relaciones genéticas entre elementos radiactivos, etc.

II.2 Fondo.

En el recuento de una muestra aparecen cuentas, que no se deben a las partículas que emite, e interfieren en su medida. De manera que si colocamos una muestra de actividad cero siguen apareciendo. El efecto de fondo es debido fundamentalmente a (Oeschger y Wahlen 1975, Delibrias y Rapaire 1967,

Loosli et al 1980).

- 1°) Radiación γ procedente de otras fuentes radiactivas próximas o presentes en el ambiente. En especial hay que citar la radiactividad natural contenida en los materiales de construcción del laboratorio o del mismo detector, por ejemplo descendientes del Rn, ^{40}K , etc.
- 2°) Radiación α , β ó γ de impurezas radiactivas en la misma sustancia detectora, ya sea gas, centelleador o semiconductor.
- 3°) Muones cósmicos que atraviesan el detector. Provocan ionización parecida a las partículas β y pueden confundirse con ella. Pueden producir radiación de frenado (Bremsstrahlung) o electrones energéticos que pueden influir en el fondo del detector.
- 4°) Componente nucleónica de la radiación cósmica, tales como protones y neutrones. Los protones se pueden detectar, lo mismo que los núcleos de retroceso que aparecen de colisiones de neutrones.
- 5°) Ruido electrónico en el sistema detector. Este depende del umbral de discriminación del aparato y de la temperatura a la que trabaje. En este apartado se puede hablar más generalmente de inestabilidades de la cadena electrónica ya que esta varía según el tipo de detector que se utiliza.

El fondo se puede reducir a límites bajos con la construcción de unos blindajes adecuados: pasivos y/o activos.

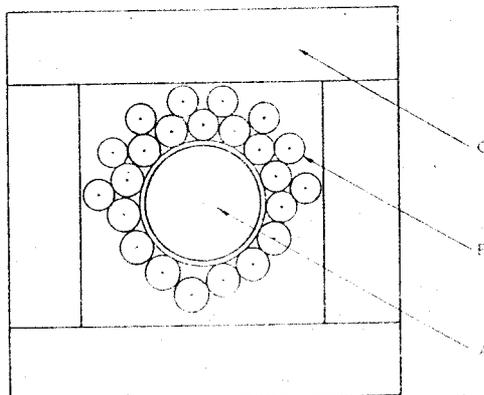


Figura II.1.- Sistema básico de LLC.

En la Figura II.1 se presenta un esquema típico de un sistema de bajo fondo. La idea original es de Libby y, con pequeñas modificaciones, se utiliza en muchos laboratorios (ver Figura II.2, obtenida de Koide 1980).

El detector A, detector principal, se rodea de una corona de detectores B, corona de guarda o de anticoincidencia. El conjunto se cubre con una capa de Pb de 10 cm de espesor en geometría 4π . Este blindaje, pasivo, sirve para absorber la radiación γ de baja o media energía que incide en el detector. La corona de detectores B constituye el blindaje activo o electrónico. Obviamente los muones cósmicos atravesarán con toda probabilidad el blindaje C y llegarán al detector A. Pero es muy probable que pasen por algún detector B. Si ello es así, se detectarán y, mediante un sistema de anticoincidencia, esa radiación, que también se detectará en A, no será contada (blindaje activo o electrónico).

Con este sistema de blindaje, el fondo se redujo al 1% del valor que tenía con el detector A desnudo (Libby 1967).

Se consiguen mejoras importantes en la reducción del fondo si se intercala una capa de Cu, entre el blindaje de Pb y los detectores (Fig. II.2). El objeto es detener los rayos X producidos por la interacción de los muones cósmicos con el Pb. También se usa un blindaje interior de unos 2-3 cm de Hg desfilado en un contenedor de plástico o acero inoxidable.

Es necesario sobre todo si el Pb usado es reciente y contiene todavía una cantidad apreciable de ^{210}Pb (emisor β^- , $T_{1/2} = 20$ a). Estos blindajes de Pb moderno presentan contribución de radiación de frenado debida a la desintegración de dicho isótopo.

Por último algunos autores (Delibrias y Rapaire 1967, Wogman y Lau 1981) recomiendan cubrir el bloque con parafina borada o polietileno. El objetivo es la absorción de neutrones de origen cósmico, que pueden dar lugar a activaciones en los materiales del contador. Y, para evitar la difusión de Rn ambiental en el interior del sistema, éste se introduce en una atmósfera de nitrógeno (Delibrias y Rapaire 1967).

Especial cuidado ha de tenerse en la elección de los materiales de construcción del laboratorio y su situación. Seleccionando el tipo de cemento usado en la construcción del laboratorio se puede reducir casi un factor 20 la componente γ de la radiación de fondo proveniente del ^{40}K y de la serie del U y el Th (Oeschger y Wahlen 1975).

Además, si el laboratorio se encuentra en el sótano de un edificio de

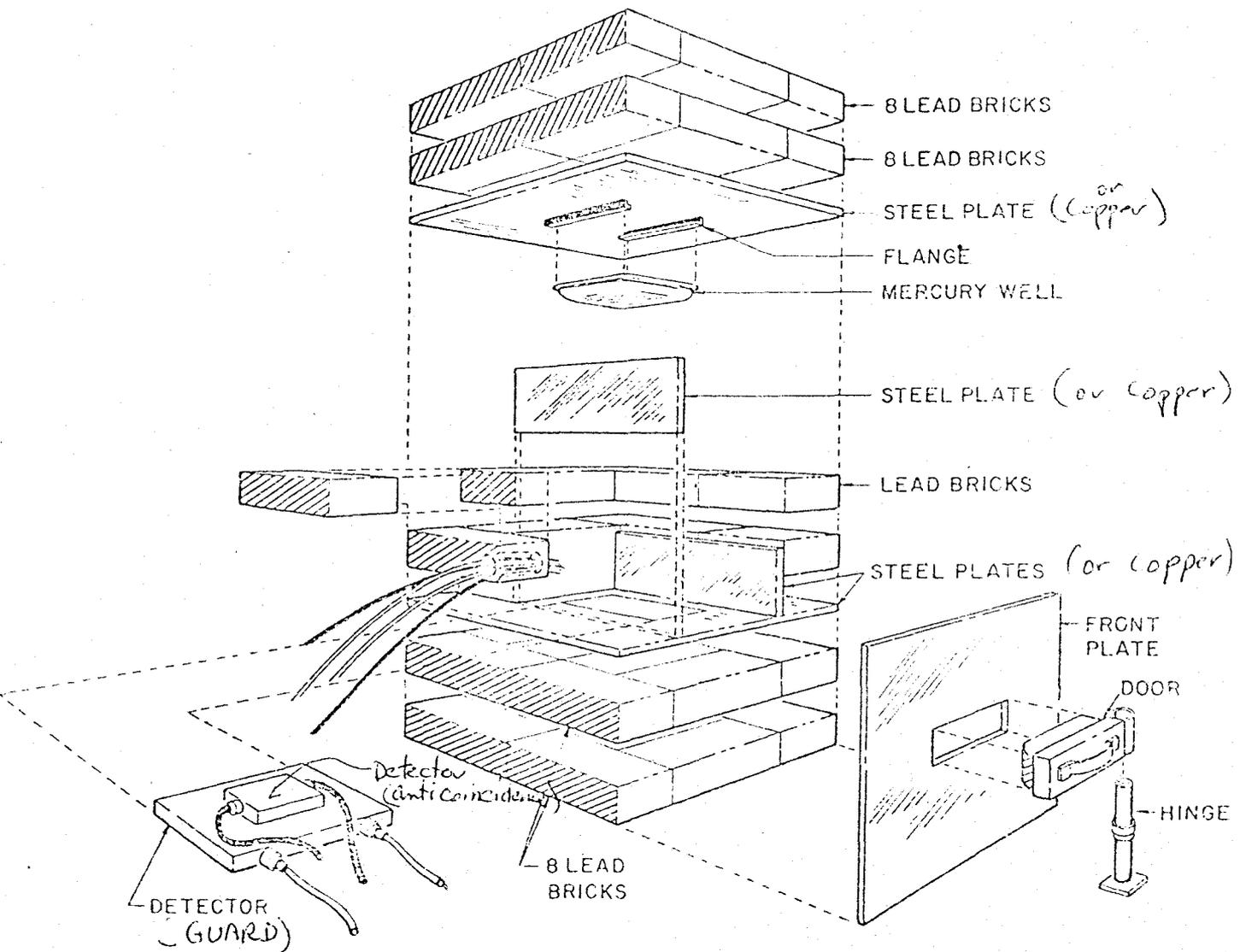


Figura II.2.- Versión más actual del sistema de la Figura II.1.

varios pisos, los efectos de la componente nucleónica y de baja energía de los rayos cósmicos se reducen apreciablemente. En cuanto a la componente muónica e inducida por muones, se reduce sólo en laboratorios subterráneos (Loosli et al. 1980, Oeschger et al. 1981). Dicha componente desaparece a una profundidad equivalente a 3000 m de agua. En este tipo de laboratorios hay, sin embargo, un aumento de la radiación γ del entorno, así como de Rn ambiental y polvos radiactivos. La solución es blindar el mismo laboratorio. De esta forma el fondo sería provocado fundamentalmente por las impurezas radiactivas en los materiales del detector y blindaje. Un estudio muy interesante sobre ellos ha sido hecho por Wogman y Laul (1980).

El fondo puede reducirse aun más utilizando los métodos de discriminación.

Por ejemplo, Loosli et al. (1967), utilizan el principio de anticoincidencia interna, válido para medir emisores β de baja energía (${}^3\text{H}$, $E_{\text{máx}} = 18.61 \text{ keV}$), y que forman parte del gas de llenado de un detector proporcional. El detector principal contiene una malla de pares de ánodos y cátodos en anticoincidencia. Si la radiación detectada es energética provocará impulso en más de un ánodo. Estos se rechazan puesto que se supone que la radiación de la muestra, con ser de baja energía, sólo dará impulso en un ánodo.

Otro método, también basado en la discriminación por el rango de la radiación a medir, se encuentra en Oeschger y Wahlen (1975).

Como el anterior sirve para distinguir cuentas producidas por ${}^3\text{H}$ o incluso ${}^{14}\text{C}$, que forman parte del gas de llenado de un detector proporcional de los electrones inducidos por la radiación γ en las paredes de los detectores.

El sistema, por ejemplo para ${}^{14}\text{C}$, consta de un tubo detector, en el que se ha introducido un cilindro de mylar, metalizado por las dos caras, concéntrico. El ánodo central y la superficie interior del cilindro de mylar forman el detector real. La superficie exterior del cilindro y la pared del tubo forman el detector de guarda. Si se elige un espesor apropiado para el cilindro de mylar, por ejemplo 7 mg/cm^2 , las partículas β procedentes del ${}^{14}\text{C}$ no pasarán al volumen de anticoincidencia. Sin embargo, los electrones producidos por interacción de la radiación γ con las paredes del tubo y el cilindro o el mismo gas, cruzarán los dos volúmenes y sus cuentas se rechazarán.

Una técnica aún más refinada para reducir el fondo, es el análisis del tiempo de subida de los impulsos (RTD) en detectores proporcionales (Mathieson y Harris 1970, Harris y Mathieson 1971). Dicha técnica se puede aplicar en de-

tectores de gas para α , rayos X y emisores β de energía baja o moderadamente baja, sin pérdida apreciable de eficiencia de recuento.

La base del método consiste en el hecho de que en un detector proporcional, el tiempo de subida de un impulso en el ánodo central depende de la extensión de la traza inicial de ionización. Los rayos X, electrones Auger o las partículas β provocan trazas de ionización cortas. En consecuencia, la señal en el ánodo tiene un tiempo de subida corto.

Por otra parte, los sucesos que contribuyen al fondo, tales como muones cósmicos, electrones Compton energéticos producen trazas largas y, aunque hayan depositado la misma energía, el tiempo de subida de la señal es mayor. Así pues, para un cierto isótopo dado, se puede construir un diagrama tiempo de subida del impulso en función de la altura del mismo (energía depositada), que servirá para distinguir el fondo de los sucesos verdaderos.

El método ha sido usado con éxito para muchos problemas (Oeschger et al. 1976, Schlotz 1980, Schlotz et al. 1980, Carmi et al. 1981, Maushart 1982, Budtz-Jorgensen y Knitter 1983). Y, en combinación con los otros ya explicados, da resultados verdaderamente interesantes. Así R. Schlotz et al. (1980) lo emplean para medir ^{71}Ge , obteniendo fondos de una cuenta por mes.

Se pueden citar otros procedimientos para reducir el fondo. Quizás, el más atractivo y con más futuro es el análisis de radiaciones en coincidencia. Con este método se obtienen buenas discriminaciones respecto del fondo y otros radionúclidos. Como ejemplo, se pueden citar la determinación de ^{226}Ra por coincidencias α - γ o la del ^{228}Ra por β - γ de su descendiente el ^{228}Ac (McCurdy y Mellor 1979) la determinación de ^{131}I por coincidencias β - γ (McCurdy y Hammel 1981), etc. También pueden apuntarse las ya clásicas aplicaciones a las determinaciones de ^{22}Na (Barton 1981) y ^{26}Al (Herpers et al. 1967, Herzog et al. 1977, Barton 1981), por coincidencias γ - γ de fotones de aniquilación.

II.3 Detectores proporcionales en LLC.

El uso de contadores proporcionales en la detección de radiación nuclear es ya antiguo. Las formas más primitivas fueron utilizadas por Rutherford y Geiger en 1908, para detectar partículas α . La extensión de estas técnicas a la detección de partículas β o γ data de los años posteriores a la segunda Guerra Mundial.

En cuanto a su aplicación a LLC, puede decirse que en muchos campos, aun hoy día, no son superados por otros tipos de detectores. Tales son los casos de la detección de rayos X, γ de baja energía, β de baja o media energía e

incluso de partículas α y β energéticas.

Tal como ya hemos expuesto, un buen sistema de LLC requiere un bajo fondo y una eficiencia de recuento alta. Con la experiencia adquirida en la fabricación de este tipo de detectores estas dos exigencias que parecen contradictorias, pueden ser satisfechas en un grado razonable. En el apartado anterior dedicado al fondo pueden encontrarse diversas maneras de reducirlo, muchas de ellas basadas en características de los detectores proporcionales. Hay que recordar, por otra parte, que en el esquema del contador Libby, Figura II.1, el detector A es proporcional.

En la búsqueda de sistemas con eficiencias de recuento altas, los detectores, proporcionales ofrecen muchas posibilidades.

Es fácil obtener geometrías de recuento, en las que el ángulo sólido muestra-detector sea 2π (Moore et al. 1980, McCurdy et al. 1980) ó 4π (Lowenthal et al. 1982), y eficiencias cercanas al 50 ó al 100% respectivamente. Con estas geometrías, ciertamente eficaces, se pueden construir sistemas de coincidencias, β - γ , β - γ - γ , etc., junto con detectores de INa, centelleadores de plástico o detectores de Ge(Li). Un ejemplo típico es el sistema de coincidencias $4\pi\beta$ - γ usado por Funck y Larsen (1983), para medir radionúclidos que se desintegran por emisión β o incluso captura electrónica, cuyo descendiente queda en un estado excitado.

En otra línea se puede encontrar el desarrollo progresivo de detectores de área grande, $\sim 1000 \text{ cm}^2$, (Kiefer et al. 1980), que permite medir externamente, muestras grandes pero extendidas, y por tanto, de espesor reducido.

Una ventaja muy importante de los detectores proporcionales es la posibilidad de utilizar la misma fuente como gas de llenado. Esta técnica es muy usada en la medida de emisores de rayos X, electrones Auger emisores β de baja energía. Si las muestras de dichos isótopos se contasen con detectores de recuento externo, sólo parte de la radiación emitida llegaría al volumen activo del detector, a causa de su corto alcance. Sin embargo, si mediante un procedimiento químico se puede formar un compuesto gaseoso de dicho isótopo, que pase, sólo o mezclado con otros gases, a formar parte del gas de llenado del detector, se alcanzan eficiencias de recuento de casi el 100%.

Ejemplos de aplicación de esta técnica son: gases tritiados para medir ^3H (Allen et al. 1966, Michell et al. 1979), metano, acetileno, benceno o dióxido de carbono para ^{14}C (Polach y Stipp 1967, Sayre et al. 1981), de amplia aplicación en fechado de muestras arqueológicas. También se ha usado recuento

interno para medir ^{37}Ar (Oeschger y Wahlen 1975), ^{39}Ar (Loosli et al. 1967) y ^{81}Kr (Oeschger y Wahlen 1975) en Ar y Kr atmosférico. Especial mención hay que hacer, aunque ya citada, a la medida de ^{71}Ge (Schlotz 1980, Schlotz et al. 1980) como Ge H_4 , en la búsqueda de neutrinos solares.

En el caso de isótopos de elementos de los que es difícil conseguir, o no existe, un compuesto gaseoso, se suele poner en íntimo contacto la muestra con el gas de llenado. Tal es el caso de la medida de ^{56}Co (Oeschger y Wahlen 1975). El Co aislado se electrodepositó en las paredes de un pequeño detector proporcional. La misma técnica fue usada por Labeyrie et al. (1975) para la medida de ^{55}Fe en sedimentos y aguas marinas.

Sin embargo, cuando se trata de medidas de fuentes sólidas β o α externas, los detectores proporcionales han de competir con otros, como por ejemplo los detectores de semiconductor o los de centelleo de plástico.

Los detectores de centelleo líquido pueden hacerles sombra, sobre todo, en la medida de emisores β de baja energía. En tales detectores, la muestra es mezclada o se le hace reaccionar químicamente con un centelleador, formando el "cóctel centelleante". El contacto muestra-detector es íntimo, y se consiguen eficiencias de hasta el 90%.

Aplicados a la medida de ^3H da muy buenos resultados; aunque Jouzel y Merlivat (1981) piensan en la superioridad frente a ellos de los detectores proporcionales. Sin embargo, T. Florkowski (1981), con el sistema ALOKA de los laboratorios de la IAEA, opina que el aumento del volumen de detección, el uso de buenos complejos centelleantes y de blindajes adecuados, pueden hacerlos competitivos.

Los detectores de centelleo líquido se han usado también para medir ^{14}C (Schotterer y Oeschger 1980, Polach 1980, Eichinger y Rauert 1981) aunque los resultados obtenidos no son, en ningún caso, superiores a los que se tienen con detectores proporcionales.

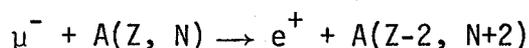
Por otra parte, el uso de tales detectores para la medida de otros radionúclidos como ^{59}Fe , ^{60}Co , ^{137}Cs , ^{103}Rh , etc., (Procházka y Jílek 1971) ^{90}Sr (Calisto et al. 1981), o a la medida de actividades totales β y α (Bogen y Welford 1971), no representa ningún avance respecto a los detectores proporcionales.

Los detectores de semiconductor han encontrado mucha aplicación a problemas de LLC. No hay más que pensar en la mejora de órdenes de magnitud en la resolución, que supone el uso de los $\text{Ge}(\text{Li})$ para espectrometría γ .

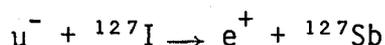
Para el caso de la detección de partículas β y α , hay que hablar de los detectores de barrera de Si (ssb).

Ya Walther et al. (1966) reconocieron la posibilidad de uso de los ssb en la medida de radiactividades β o α de bajo fondo. Desde ese momento hasta ahora se ha aplicado con no mucha intensidad para la detección de partículas β . Chaszczewska et al. (1967) miden ^{14}C y ^{90}Y , pero advierten hasta un 35% de pérdida de cuentas, debido a la retrodispersión de partículas β en el volumen activo del detector. Johnsen (1967) construye, con dos ssb, un detector de geometría de recuento de casi 4π . Si bien obtiene resultados de interés, duda de la validez de dichos detectores para la medida de emisores β de energía baja.

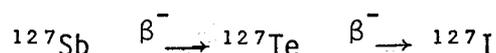
Más recientemente estos detectores se han usado en el estudio de las reacciones



En concreto, la reacción



con la posterior cadena radiactiva



es objeto del estudio de Abela et al. (1979).

Para determinar las pequeñas cantidades obtenidas de ^{127}Te , construyeron un detector de bajo fondo adecuado para medir el espectro β de ese núcleo. El detector principal es un ssb de 412 μm de espesor. Y, con un blindaje pasivo de 40 g/cm^2 de Hg, 2 cm de Pb y Fe y un detector de centelleo de plástico en anticoincidencia, logran reducir el fondo de 420 cuentas por hora, en la región de interés, a 6 cph.

Pinglot y Pourchet (1979) construyen un detector de bajo fondo, con un ssb, adaptado a la medida automática de gran cantidad de muestras, y lo aplican a la determinación de ^{90}Sr y ^{137}Cs en hielos polares (Pinglot 1981).

El detector, de 300 μm de espesor, se pone en anticoincidencia con un detector proporcional. El conjunto se blindo con 1 cm de Cu, 5 cm de Pb, 20 cm de Fe y 1 cm de Cd. Por otra parte, la sala de medidas tiene un recubrimiento interno de 10 cm de caliza libre de radiactividad. Además, el laboratorio incluye una protección de 3 m de tierra, y un blindaje nuclear equivalente a un espesor de 6 m de agua.

En esas condiciones, obtienen un fondo de unas 5 cph, con una eficiencia del 20% para el ^{90}Sr y del 33% para ^{40}K . Opinan los autores, que estas características serán mejoradas usando dos ssb en geometría casi 4π .

Así, en líneas generales, hoy por hoy, los detectores de ssb no son competitivos con los proporcionales, en lo que se refiere a detección de radiación β . Sin embargo, su buena resolución en energías, los hace casi insustituibles en estudios de espectrometría α .

Hay una extensísima bibliografía sobre la aplicación de detectores de ssb a la medida de emisores α . Un buen examen de las técnicas espectrométricas α con detectores de ssb se puede encontrar en Holm (1981).

SECCION III

RECuento DE RADIACION β CON UN DETECTOR PROPORCIONAL DE FLUJO DE GASIII.1 Descripción de nuestro equipo para medida de bajas actividades.

En la Figura III.1 presentamos un esquema de nuestro sistema. Una descripción más detallada del mismo ha sido realizada por E. García Montaña (1981).

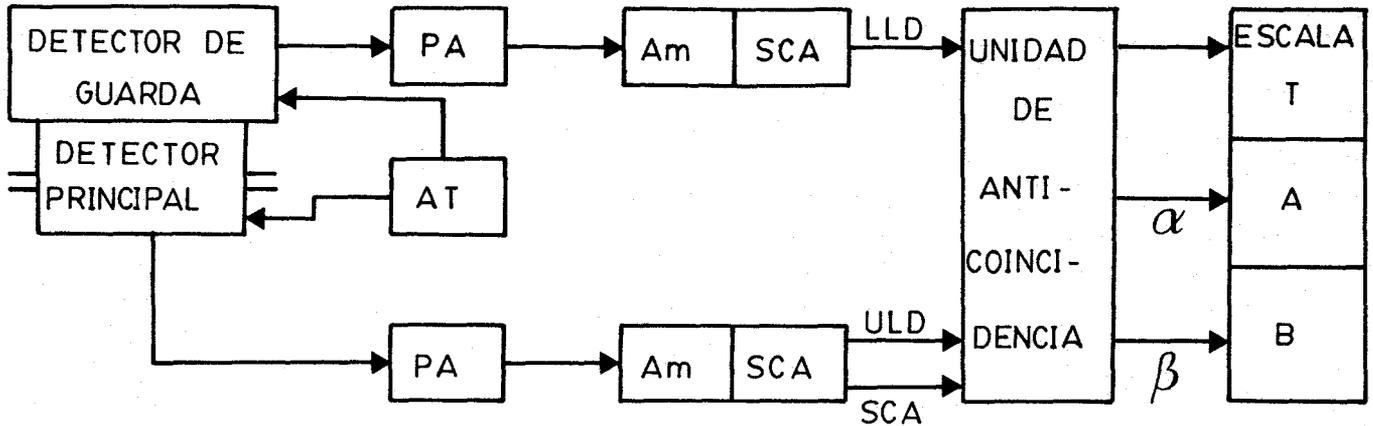


Figura III.1.- Esquema de nuestro detector.

Consta de dos detectores: el principal y el de guarda. El primero, encargado de realizar las medidas de actividad, es un detector proporcional de flujo de gas PR (90% argón + 10% metano). Es de forma cilíndrica con unos 6,4 mm de altura y 57 mm de diámetro. Su ventana, de formvar, tiene un espesor de 80 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$, lo que le permite el recuento de partículas poco penetrantes. Las paredes del detector forman el cátodo mientras que el ánodo es un alambre diametral simple.

El detector de guarda, también proporcional, es una cámara de paredes de aluminio ($14,6 \times 16,2 \times 1 \text{ cm}^3$) en la que el gas PR está confinado. El ánodo lo forman 4 alambres paralelos y el cátodo las paredes. De esta forma se consigue que el campo eléctrico sea bastante uniforme en toda la cámara. Su misión es la detección de radiación cósmica o γ de alta energía y forma parte del sistema de blindaje del contador.

Los dos detectores se polarizan con la misma fuente de alta tensión. Tanto uno como otro se conectan a dos cadenas electrónicas independientes que constan de: preamplificador, amplificador y un analizador de altura de impulsos

(SCA en la Figura III.1).

Cuando la radiación penetra en el volumen activo de los detectores ioniza el gas de llenado. La tensión aplicada provoca el movimiento de las cargas y, por tanto, una corriente eléctrica.

El preamplificador convierte la cantidad total de carga recolectada q_p , en un pulso de tensión de amplitud V_p . La sensibilidad a la carga del preamplificador está fijada en $47 \text{ mV}/10^6$ pares de iones, con lo que V_p conserva la información que contiene q_p .

El amplificador da forma gaussiana a dichos pulsos y los amplifica hasta una altura V_p . El factor de amplificación es regulable desde el exterior en potencias de 2 desde 4 hasta 128. Los pulsos gaussianos son comparados, en el analizador, con una tensión inferior LLD y una superior ULD seleccionables de 0 a 10 V. En realidad, en el caso de ULD lo que hacemos es fijar una tensión que se añade a LLD. Así, ULD define una ventana por encima de LLD. Si $LLD < V_p < LLD + ULD$ el analizador da, por la salida SCA, un pulso de 5V de amplitud y $500 \mu\text{s}$ de anchura a la escala de recuento B. Si $V_p > LLD + ULD$ sale un pulso de las mismas características por DISC a la escala A. En el detector de guarda se pone $ULD=0$, de manera que todos los pulsos salen por DISC.

En la práctica LLD se fija en los dos analizadores a $0,04 \text{ V}$ para evitar, con un margen de confianza alto, las interferencias por ruido electrónico.

El detector principal va protegido contra la radiación de fondo por un sistema de blindaje típico.

En primer lugar la radiación γ ambiente se atenúa con una capa de plomo de 10 cm de espesor en todas las direcciones. El interior de este blindaje va revestido de un espesor de cobre de unos 3 mm, para absorber los rayos X provocados por los rayos cósmicos en el plomo del mismo blindaje.

El entorno de plomo no puede detener la radiación cósmica o, en general, la ambiental de alta energía. Por ello se conecta el detector de guarda en anticoincidencia con el principal. Las señales procedentes del analizador principal son retardadas unos $15 \mu\text{s}$ en la unidad de anticoincidencias, mientras que las del analizador de guarda son procesadas inmediatamente. Cada una de estas últimas señales cierran durante $500 \mu\text{s}$ las salidas A y B de la unidad de anticoincidencia. A la vez, dicha unidad envía una señal a la escala de tiempo deteniéndola mientras esté bloqueado el recuento.

Así, el tiempo medido es "activo". Sólo las señales DISC (α) o SCA (β)

no acompañadas por una señal de guarda son enviadas a la escala A o B respectivamente, y contadas.

Además, nuestro equipo posee un sistema de protección contra la sobrecarga en el amplificador principal. En efecto, debido al alto poder ionizante de las partículas α , los pulsos que producen a la salida del amplificador son muy grandes. En casos extremos el amplificador puede tardar varios cientos de microsegundos en recuperarse de los efectos producidos por tales pulsos. Estos tienen salida a través del canal de la unidad de anticoincidencia y van a parar a la entrada A.

Para proteger la escala B, de falsas cuentas durante este período, las escalas de tiempo y de recuento son bloqueadas también durante 500 μ s, cada vez que se cuenta un pulso en A. Dado que el tiempo de recuperación de los amplificadores para pulsos bajos es de unos pocos microsegundos y que el equipo está destinado a muestras poco activas, no se bloquean las escalas cuando se cuenta una señal B.

III. 2 Muestras patrón utilizadas y geometría de recuento.

La respuesta del contador a la radiación β ha sido estudiada con un grupo de 6 muestras calibradas de emisores β , de la casa NEN (New England Nuclear) cuyas características se detallan en la Tabla III.1.

Los datos sobre la actividad y la fecha de calibrado han sido tomados de las hojas de calibración de NEN (1980). Los errores asignados por NEN a las actividades son la suma de los estadísticos y los sistemáticos. Aquellos están dados con una fiabilidad del 95%.

En cuanto a los valores de la semivida ($T_{1/2}$), energía media del espectro (\bar{E}) y energía máxima del mismo ($E_{\text{máx}}$), han sido tomados de "Radioactive Decay Data Tables" (Kocher 1981).

En las Figuras III.2, III.3 y III.4 presentamos los esquemas de desintegración de los radionúclidos citados. Con más detalle se pueden encontrar en "Tables of Isotopes" (Lederer 1978).

Como puede observarse todos los radionúclidos se desintegran por emisión β^- con una intensidad del 100%. En el caso del ^{36}Cl hay una pequeña probabilidad de desintegración vía captura electrónica (1,9%) o β^+ (0,0017%). De los datos de desintegración tomados de Kocher (1981) se deduce que estas dos vías sólo contribuyen con un electrón Auger-K de 2,1 keV. Para el ^{210}Bi hay una cierta probabilidad, casi despreciable, de desintegración α ($1,3 \times 10^{-4}\%$).

ESQUEMAS DE DESINTEGRACION

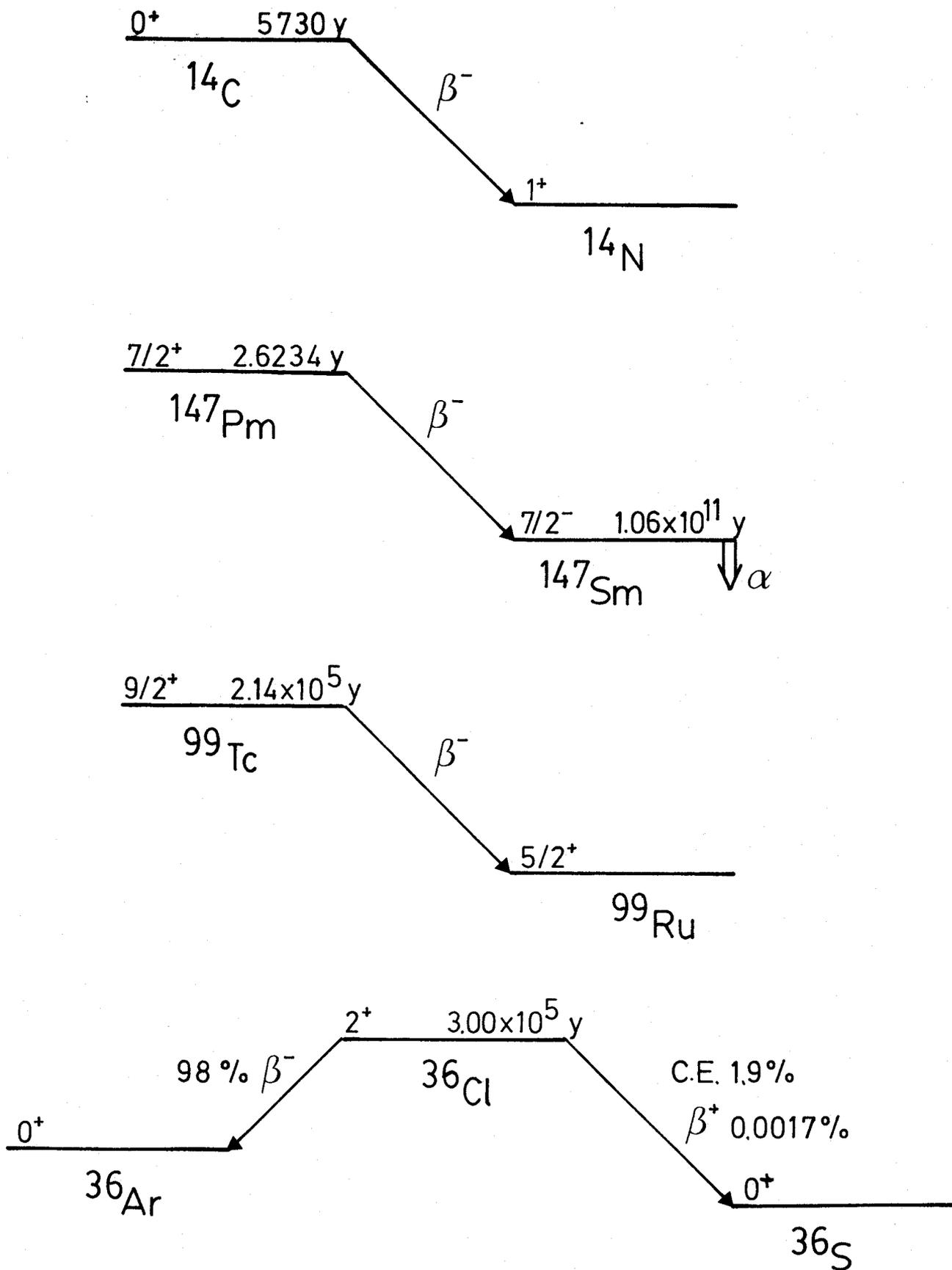


Figura III.2.- Esquemas de desintegración resumidos del ^{14}C , ^{147}Pm , ^{99}Tc y ^{36}Cl .

ESQUEMA DE DESINTEGRACION

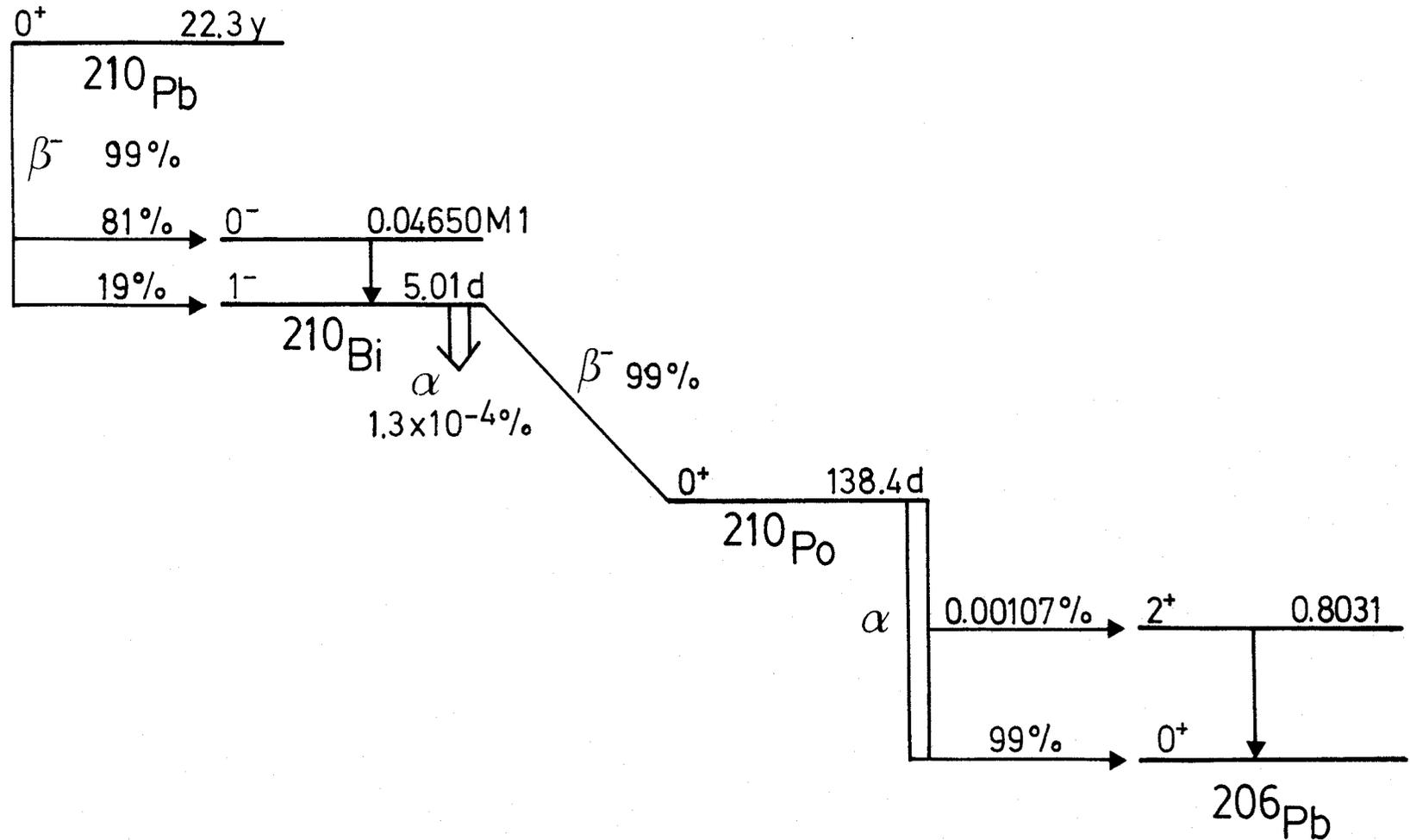


Figura III.3.- Esquema de desintegración resumido del ^{210}Pb .

ESQUEMAS DE DESINTEGRACION

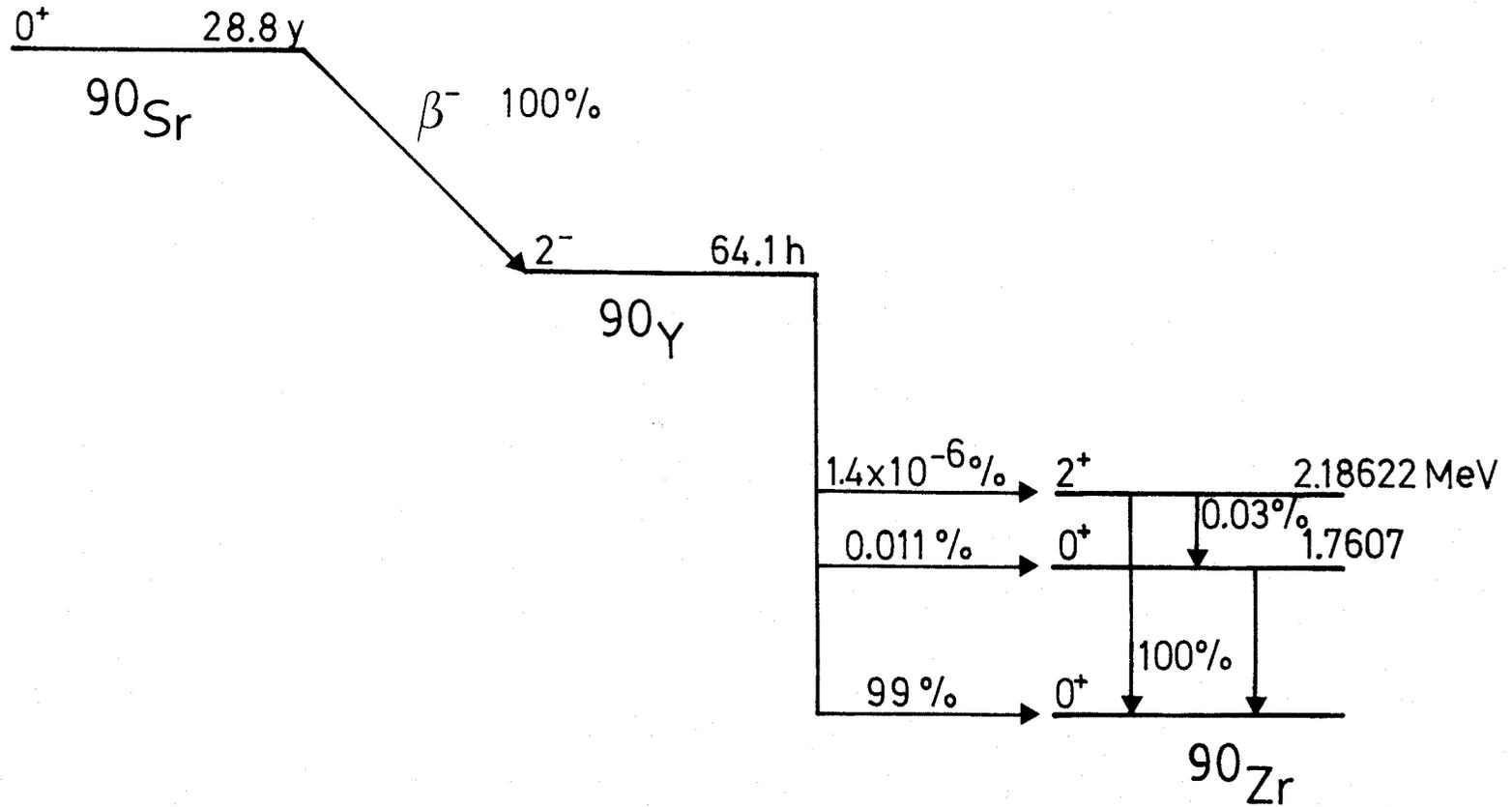


Figura III.4.- Esquema de desintegración resumido del $^{90}\text{Sr} + ^{90}\text{Y}$.



Tabla III.1

Núclido	Fecha de calibración	A (μCi)	$T_{1/2}$ (años)	\bar{E} (MeV)	$E_{\text{máx}}$ (MeV)
^{14}C	10-III-80	0,175 \pm 0,007	5730 \pm 40	0,0495	0,1565
^{147}Pm	5-IV-80	0,142 \pm 0,004	2,6234 \pm 0,0002	0,0620	0,2247
^{99}Tc	18-III-80	0,042 \pm 0,001	(2,13 \pm 0,05) $\times 10^5$	0,0846	0,294
^{36}Cl	22-III-80	0,0225 \pm 0,0005	(3,01 \pm 0,02) $\times 10^5$	0,2513	0,7096
^{210}Bi	2-IV-80	0,0195 \pm 0,0011	22,26 \pm 0,22	0,3890	1,161
$^{90}\text{Sr} + ^{90}\text{Y}$	27-XII-80	0,021 \pm 0,0005	28,6 \pm 0,3	0,196	0,546
				0,935	2,284

Datos de los emisores β usados en este trabajo. Están tomados de Kocher (1981).

En la Tabla III.1 se le asigna la semivida de su progenitor, el ^{210}Pb , (22,3a), del que es la muestra realmente. Y, dada la diferencia tan grande de semividas (para ^{210}Bi $T_{1/2} = 5,01\text{d}$), se encuentran en equilibrio secular. De manera que el ^{210}Bi tiene aparentemente la semivida del ^{210}Pb .

Lo mismo ocurre con el par $^{90}\text{Sr} + ^{90}\text{Y}$. El ^{90}Sr es un emisor β^- de $E_{\text{máx}} = 0,546$ MeV y $T_{1/2} = 28,6\text{a}$. Su descendiente, el ^{90}Y , se desintegra en un 99% de los casos también por emisión β^- con $E_{\text{máx}} = 2,284$ MeV. Su semivida es de 64,1h y se encuentra en equilibrio secular con el ^{90}Sr .

Las actividades vienen depositadas en un área activa de 5 mm de diámetro sobre una plancheta de acero de 0,25 mm (0,50 mm para ^{36}Cl) de espesor. La ventana de las muestras es de mylar aluminizado de 0,90 mg/cm². En el caso de la muestra de ^{210}Bi existen otras emisiones aparte de la propia de dicho radionúclido. En efecto: su descendiente, el ^{210}Po , emite partículas α de 5,305 MeV. Además el ^{210}Pb emite partículas β de baja energía, $E_{\text{máx}} = 0,017$ MeV (80,2%) y $E_{\text{máx}} = 0,063$ MeV (19,8%), aparte de una serie de electrones de conversión y fo-

tones (Kocher 1981). Para evitar la interferencia en el recuento del espectro β del ^{210}Bi de tales emisiones, la ventana es de $6,7 \text{ mg/cm}^2$. Obviamente esto va a afectar más que nada a la parte de baja energía de dicho espectro. Previsiblemente la absorción va a ser de algo más del 10% de las partículas emitidas hacia arriba (García Montaña 1981).

Por último todas las muestras están montadas sobre un cuerpo de aluminio y sus dimensiones externas son: 3,2 mm de altura y 25 mm de diámetro.

Para su recuento se colocan de forma que la parte activa queda a 6,3 mm de distancia del detector principal, centrándolas sobre su eje.

III.3 Curvas características del detector.

Con las fuentes descritas estudiamos la eficiencia del detector en función de la ganancia total del sistema G_s . Dicha magnitud tiene la expresión siguiente:

$$G_s = G_g \times G_p \times G_a \quad (\text{III.1})$$

donde $G_g = \frac{q_p}{Q_p}$ es la ganancia del gas, siendo Q_p el número de iones primarios formados en el contador por la partícula ionizante; $G_p = \frac{V_p}{q_p}$ es la sensibilidad a la carga del preamplificador y $G_a = \frac{V_p}{V_p}$, es la ganancia del amplificador. G_p , tiene un valor fijo, ya dado anteriormente, G_a puede fijarse desde el amplificador y G_g varía según la tensión aplicada al detector.

La eficiencia se calcula con la expresión

$$\epsilon = \frac{N - F}{A \times P} \quad (\text{III.2})$$

donde N es el número de cuentas por minuto que nos da la escala al medir la radiactividad de la muestra, F es el número de cuentas por minuto producidas por la radiación de fondo, A la actividad de la muestra en desintegraciones por minuto y P la probabilidad de que una desintegración de lugar a la radiación que estamos midiendo. Para todos los núclidos estudiados aquí es $P = 1$ excepto para ^{36}Cl y ^{210}Bi en los que vale 0,98 y 0,99 respectivamente.

Las medidas se realizaron con $\text{LLD} = 0,04 \text{ V}$ y $\text{ULD} = 10 \text{ V}$ en el analizador principal. (El valor de ULD se cambiará para medidas descritas en otra sección).

Partimos de $G_a = 4$, la más pequeña, y variamos G_s vía la alta tensión. En la Figura III.5 presentamos los valores de la eficiencia en función de la alta tensión para estas condiciones. Los errores relativos provenientes de la estadística de recuento y de la calibración, oscilan entre un 3% y 6% (tomando los

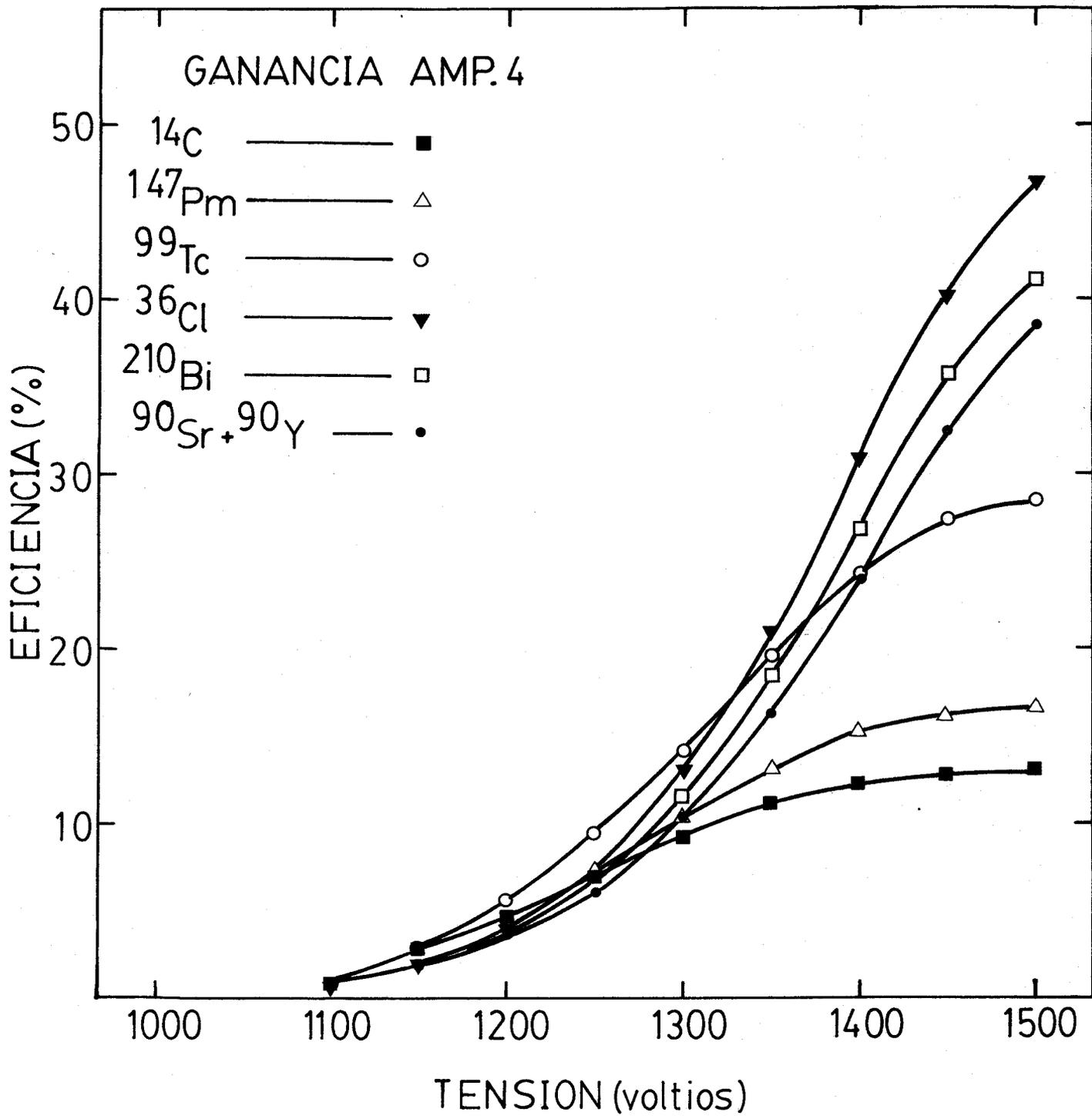


Figura III.5.- Curva eficiencia vs. tensión a $G_a=4$, para todos los radio-núclidos.

estadísticos con el 95% de fiabilidad) y por claridad no se han representado en la figura. Lo mismo se puede decir para las Figuras análogas siguientes.

Partimos de una tensión de 1000 V. A tensiones más bajas el campo eléctrico en el interior del detector es poco intenso. De modo que G_g es demasiado pequeña para que los impulsos producidos por la radiación β sean lo suficientemente altos, sobrepasen LLD y sean contados.

A medida que aumenta la tensión aumenta la eficiencia para todos los radionúclidos. Para tensiones altas (1300 - 1500 V) la eficiencia es mayor para los núclidos más energéticos, ya que la mayor parte de las partículas β que emiten dichos radioisótopos en la dirección del detector cruzan la ventana del mismo y, por tanto, van a ser contadas. Sin embargo, para tensiones comprendidas entre 1000 y 1300 V la eficiencia es mayor para el ^{99}Tc que para otros radionúclidos de espectro más energético. Esto invita a pensar que para estas ganancias no sólo hay que considerar el efecto de penetración de las partículas sino el de la densidad de ionización que producen a su paso por el detector. Así, aunque sea mayor la fracción de partículas β de radioisótopos energéticos que penetran en el detector, la densidad de ionización que producen es pequeña. Por el contrario, atraviesan la ventana menos partículas β procedentes del ^{99}Tc pero por tener menor energía ionizan más densamente dando lugar a impulsos cuya altura supera LLD.

A partir de 1400 V la eficiencia ya casi se estabiliza para radionúclidos menos energéticos, acercándose al "plateau". Esto nos dice que casi todos los impulsos producidos tienen altura, V_p , suficiente como para ser contados, es decir, entramos en la zona de máxima eficiencia. Para los espectros más energéticos necesitamos una G_a mayor ya que los electrones rápidos ionizan menos al atravesar el detector.

En el caso del par $^{90}\text{Sr} + ^{90}\text{Y}$ la curva representada es $\frac{1}{2} \epsilon$ en realidad (o alternativamente podemos decir que se ha tomado $P = 2$ en la Ecuación III.2), ya que por cada desintegración del Sr se emiten dos partículas β . Esto no es más que un criterio dado que siendo los espectros del ^{90}Sr y del ^{90}Y de energías tan distintas (0,546 MeV y 2,284 MeV, respectivamente) deben comportarse diferentemente en cada zona de tensiones. Cabe esperar que para bajas tensiones las partículas β del ^{90}Y contribuyan comparativamente menos que las del ^{90}Sr y, para altas sí lo hagan aunque, probablemente, no al 50%.

Si aumentamos G_a en un factor 2 los plateaus se desplazan unos 70V, lo mismo que el efecto del ^{99}Tc antes mencionado. Para tensión fija por ejemplo 1450 V dentro de los plateaus alcanzados, la eficiencia para los núclidos poco

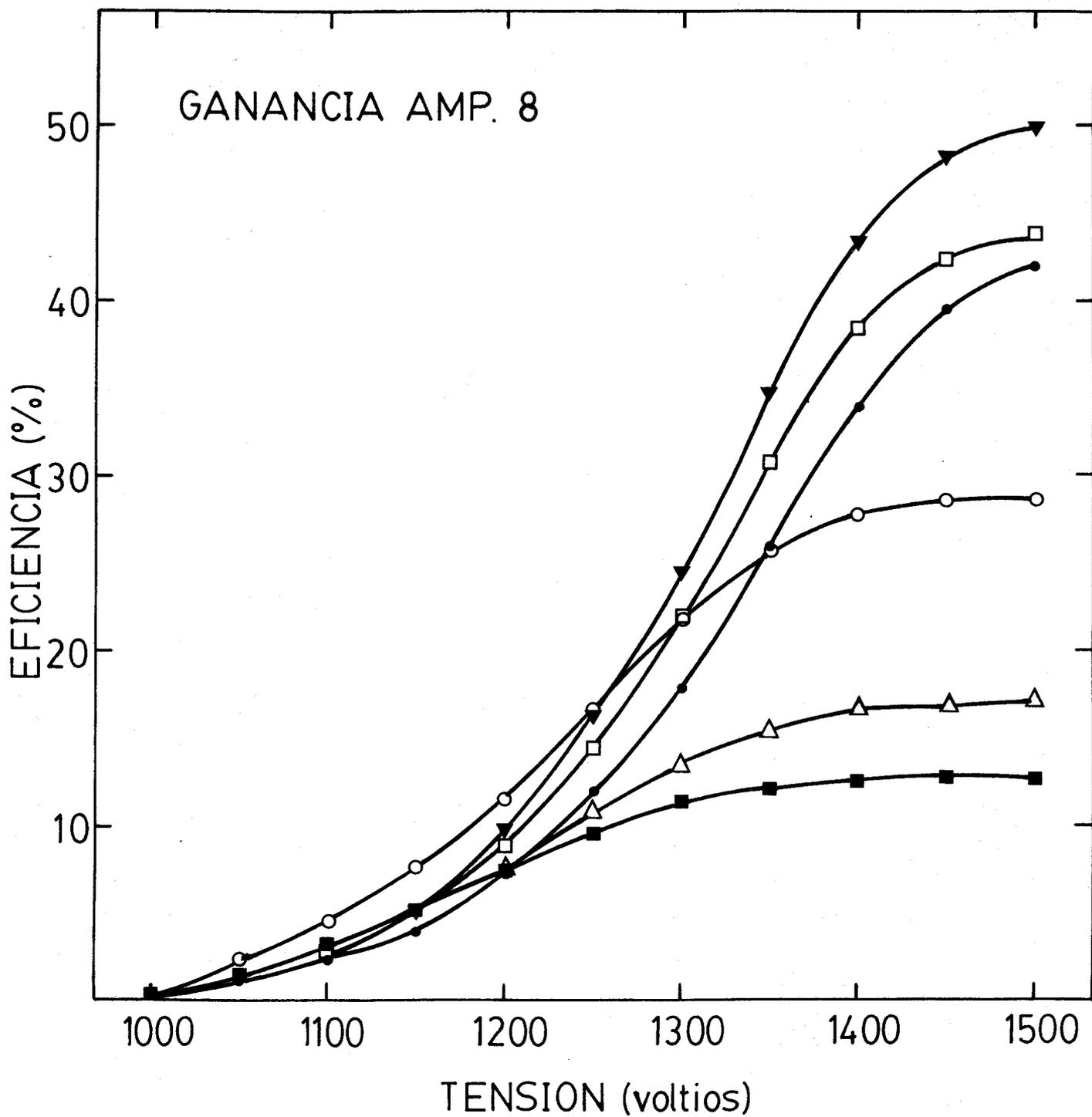


Figura III.6.- Curva eficiencia vs. tensión a $G_a=8$, para todos los radio-núclidos.

energéticos no varía prácticamente. En el caso del ^{210}Bi , ^{36}Cl y $^{90}\text{Sr} + ^{90}\text{Y}$ aumenta significativamente: todavía no se ha alcanzado el plateau.

Con $G_a=16$ (Fig. III.7) se obtienen los plateaus para todos los radioisótopos. De nuevo el efecto del ^{99}Tc se ha desplazado unos 80 V a la izquierda lo que confirma la interpretación que le dimos más arriba.

En el caso del ^{36}Cl obtenemos una eficiencia algo mayor del 50%. Por pura consideración geométrica este resultado no es lógico. Y, aunque su magnitud es comparable al error experimental también se da en otros laboratorios (González 1980, Sánchez-Mayoral 1983). Tal aumento de ϵ ha de atribuirse al efecto de los electrones de retrodispersión fundamentalmente. Este puede ser tan alto como un 38% según Knop y Paul (1968).

Este efecto influye en el recuento de todos los isótopos. La influencia no es la misma debido a que los electrones retrodispersados tendrán menor o mayor energía según el isótopo del que se trate. En función de ello tales electrones tendrán mayor o menor poder de penetración en el aire, ventana de la muestra o del detector y serán o no contados. Desde ese punto de vista cabría esperar una mayor eficiencia para el ^{210}Bi . Hay que recordar, sin embargo, que el espesor de la ventana de la muestra de ^{210}Bi es de 6 mg/cm^2 frente a $0,90 \text{ mg/cm}^2$ de todas las demás. Es previsible que el efecto de absorción sobre los electrones de retrodispersión sea mayor.

En cuanto al par $^{90}\text{Sr} + ^{90}\text{Y}$ cabe hacer la siguiente reflexión: siendo una mezcla de dos espectros no es fácil predecir su comportamiento. Ahora bien, puede pensarse que, a estas ganancias, el introducir el factor 2 en los electrones que van hacia arriba es correcto pero, probablemente no lo sea para los retrodispersados. En cierto modo, hay una infravaloración de ϵ . En conjunto echamos de menos la disponibilidad de emisores beta con semivida larga y que tengan un espectro simple con energías máximas entre 0,3 y 0,7 MeV.

Si se comparan las Figuras (III.5) a (III.7) vemos que dentro de la precisión experimental, cada una coincide con la otra si la trasladamos horizontalmente unos 70 V por cada factor 2 en la ganancia. Cualitativamente se entiende porque la tensión aplicada actúa sobre G_g , ganancia del gas, variando el factor de multiplicación de iones mientras que la ganancia del amplificador G_a actúa en el paso $v_p \rightarrow V_p$. Dentro del rango de los valores examinados se puede decir que un aumento de unos 70 V en la tensión de polarización del detector principal induce en G_g un aumento equivalente al que induce un factor 2 en G_a .

De la Figura III.7 se pueden sacar algunas consecuencias generales.

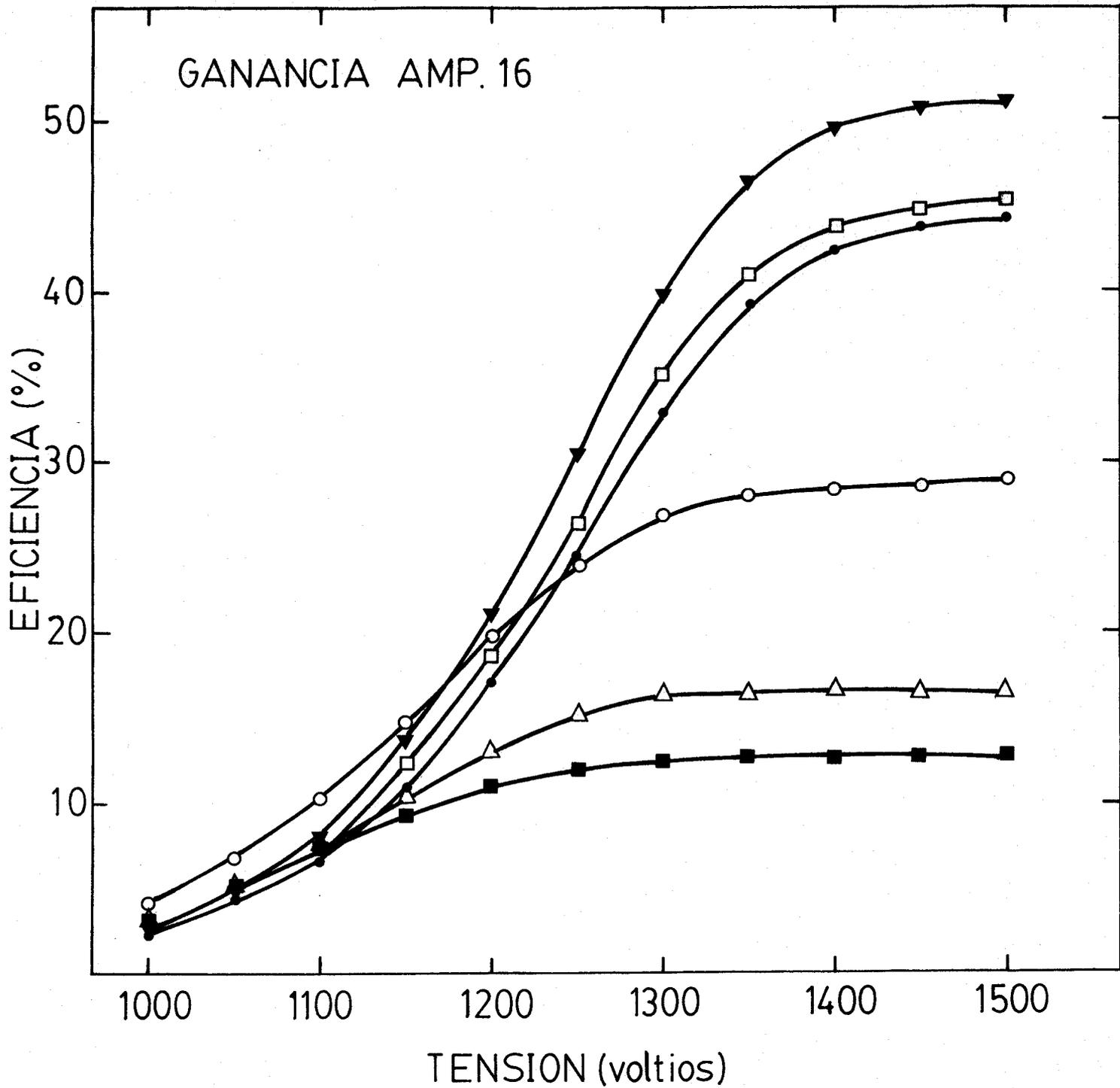


Figura III.7.- Curva eficiencia vs. tensión a $G_a=16$, para todos los radio-núclidos.

Como era de esperar las partículas β de baja energía alcanzan su plateau a una tensión más baja, aunque su eficiencia máxima es más pequeña. En efecto, para tensiones bajas sólo los pulsos producidos por betas de baja energía superan el LLD del analizador principal, mientras que sólo para tensiones más altas los pulsos de betas más energéticas son suficientemente altos como para ser contados. En otras palabras con una tensión baja es esencial la densidad de ionización producida y, por tanto, sólo betas lentas se cuentan: por el contrario con un valor más alto de la tensión aplicada, todas las betas que cruzan la ventana son contadas aunque produzcan ionización mínima. Consecuentemente, las curvas se entrecruzan ya sea en la figura comentada o en las anteriores. Esto sugiere que tales curvas renormalizadas cada una a su valor en 1450 V pueden dar información sobre la energía del espectro .

En la Figura III.8 mostramos dicha renormalización hecha con curvas de la Figura III.7.

Se observa que los isótopos cuyo espectro tiene energía máxima ($E_{\text{máx}}$) más baja comienzan su plateau a una tensión más baja. Este efecto es claro para ^{14}C , ^{147}Pm , ^{99}Tc , y ^{36}Cl con $E_{\text{máx}} = 156,5, 224,7, 293,6$ y $709,6$ keV respectivamente. Por otra parte, no se observa una diferencia apreciable entre las curvas de eficiencia relativa del ^{36}Cl y ^{210}Bi ($E_{\text{máx}} = 1161$ keV, pero con ventana más gruesa). El caso del $^{90}\text{Sr} + ^{90}\text{Y}$, siendo interesante desde el punto de vista ecológico, no es relacionable con los demás debido a ser suma de dos espectros de energías muy distintas.

Para visualizar estos resultados hemos representado en la Figura III.9, $E_{\text{máx}}$ (en escala logarítmica) como función de la tensión, AT, a la que se alcanza el 50% de la eficiencia del plateau (a 1450 V). Los cuatro primeros puntos se ajustan bien a una línea recta:

$$\log E_{\text{máx}} = 0,010535 \text{ AT} - 13,22 \quad (\text{III.3})$$

$E_{\text{máx}}$ en MeV, con un coeficiente de correlación $r = 0,9997$.

A la vista de estos resultados consideramos la posibilidad de estimar $E_{\text{máx}}$ de un emisor β con un detector proporcional de flujo de gas standard, y consiguientemente la eficiencia para dicho emisor. En nuestro sistema el límite a este método se puede establecer sobre unos 700 keV, siendo la posición del comienzo del plateau sensiblemente la misma para energías más altas. Esta limitación es debida en esencia al espesor del detector principal. Con tal geometría la ionización total producida por partículas de 700 a 1000 keV parece no ser distinguible.

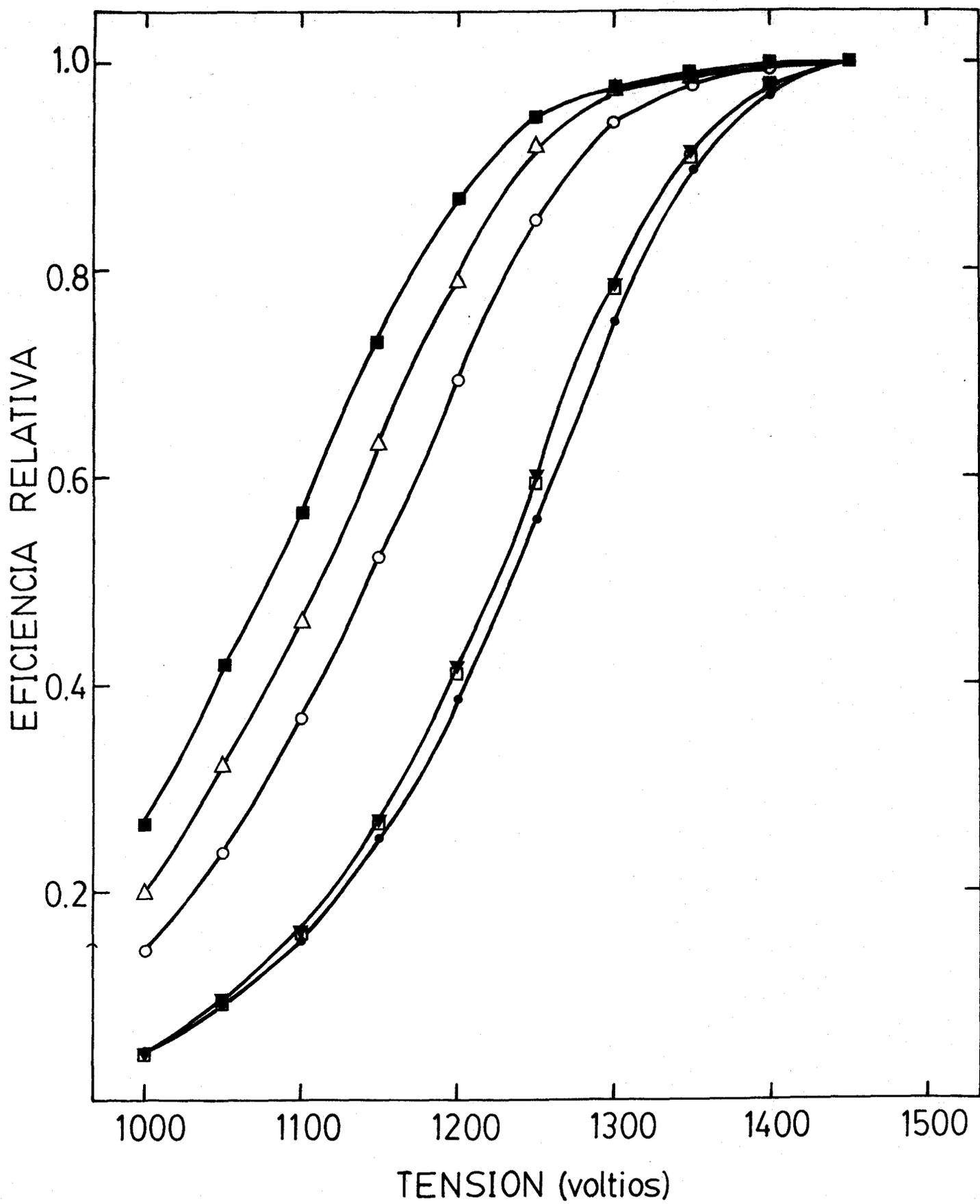


Figura III.8.- Curvas de la Figura III.7 renormalizadas a su valor a AT=1450 V.

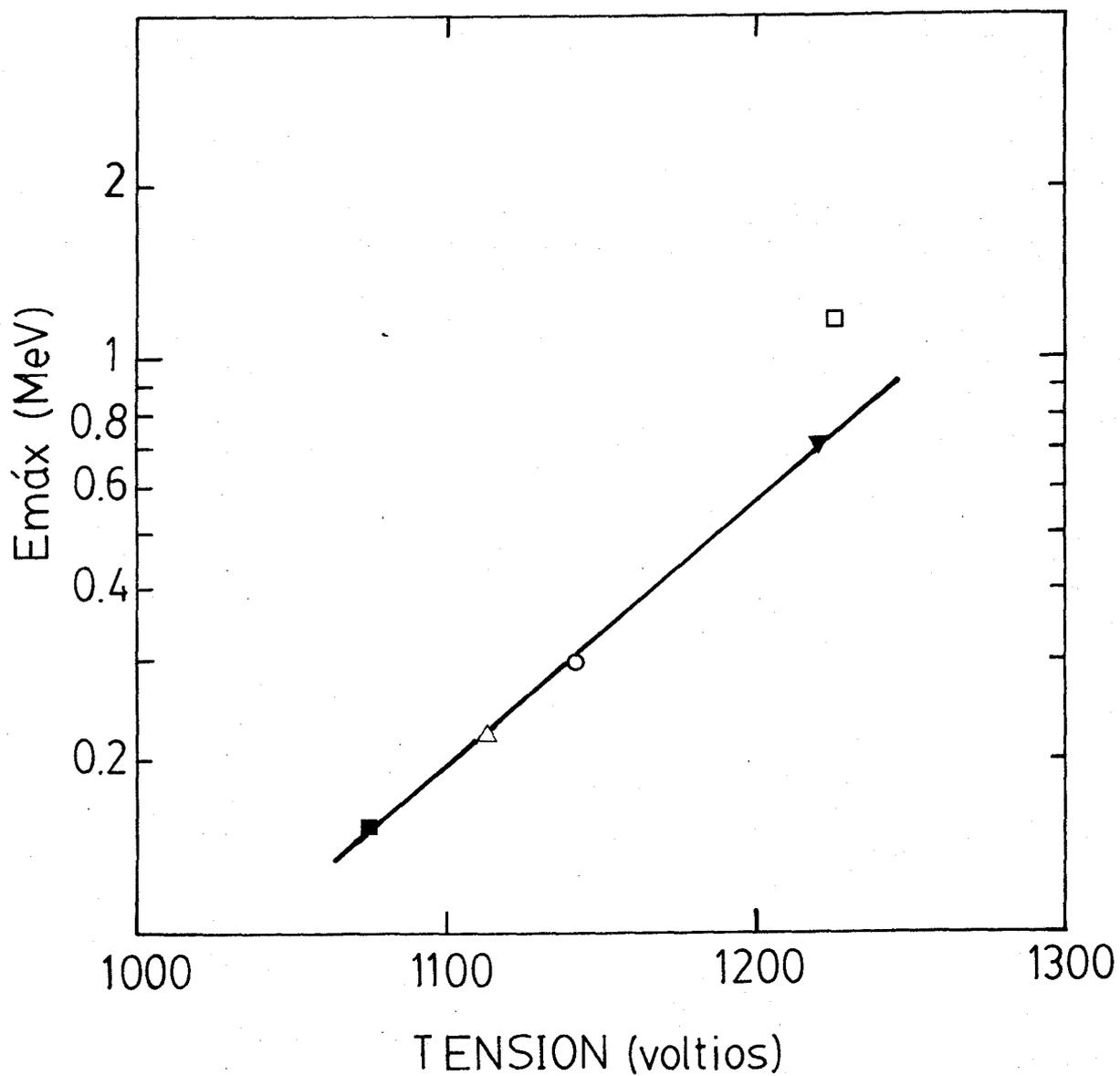


Figura III.9.- Valor de la tensión a la que cada curva de la Figura III.8 alcanza un valor de 0,5, en función de la $E_{m\acute{a}x}$ de cada isotopo.

Esto se ilustra con las Figuras III.10 a III.15 donde se representan los espectros de impulsos producidos por nuestro grupo de muestras en el contador. Los espectros se obtuvieron con un analizador multicanal sencillo de 1024 canales al que se conectó la salida del amplificador del detector principal. La tensión de polarización era de 1450 V y la ganancia de amplificación 16.

De las Figuras se pueden entresacar dos aspectos. En primer lugar, la indistinguibilidad de los espectros de ^{36}Cl y ^{210}Bi . En segundo lugar, que los emisores menos energéticos provocan impulsos más altos, lo que corrobora la interpretación de las curvas III.5 a III.7 dada más arriba. En cualquier caso nuestro contador no sirve como espectrómetro y hay que advertir que las Figuras III.10 a III.15 sólo dan una imagen del espectro β continuo no fácil de interpretar.

El procedimiento descrito para obtener $E_{\text{máx}}$ tiene el defecto de requerir muchas medidas antes de encontrar la tensión a la que se alcanza el 50% de la eficiencia en 1450 V. Esto puede ser verdaderamente tedioso en el caso de recuento de muestras muy poco activas. Para evitar este problema proponemos un corte vertical de la Figura III.8.

Dos de estos cortes se representan en la Figura III.16. La curva 1 da, en escala logarítmica, (eficiencia a 1200 V)/(eficiencia a 1450 V) en función de $E_{\text{máx}}$ y la curva 2 da (eficiencia a 1100 V)/(eficiencia a 1450 V) frente a $E_{\text{máx}}$.

Las curvas se dibujan para ayudar a la interpretación y no tienen significado analítico. Claramente se necesitan datos entre 300 y 700 KeV para determinarlas precisamente. Desafortunadamente son difíciles de encontrar fuentes patrón puras β de tales energías. Además, las que existen tienen una semivida muy corta como para que sea práctico planear un experimento con ellas en un laboratorio donde no existen instalaciones para la producción de isótopos.

De todas formas con estos resultados se demuestra la posibilidad de estimar $E_{\text{máx}}$ de un emisor β desconocido con un contador proporcional de flujo de gas standard a partir de la forma del plateau (García León et al. 1982a). Y, de la relación entre $E_{\text{máx}}$ y la eficiencia de recuento del detector se puede deducir directamente la actividad de la muestra usada (García León et al. 1982b).

Una ampliación de estos resultados requiere los siguientes pasos:

- Obtener más datos para ampliar la Figura III.16 con fuentes β de energías comprendidas entre 300 y 700 KeV y con muestras de energías más altas. Para la aplicación del método a casos reales preferimos la curva 1 para evitar muy bajos niveles de cuentas.

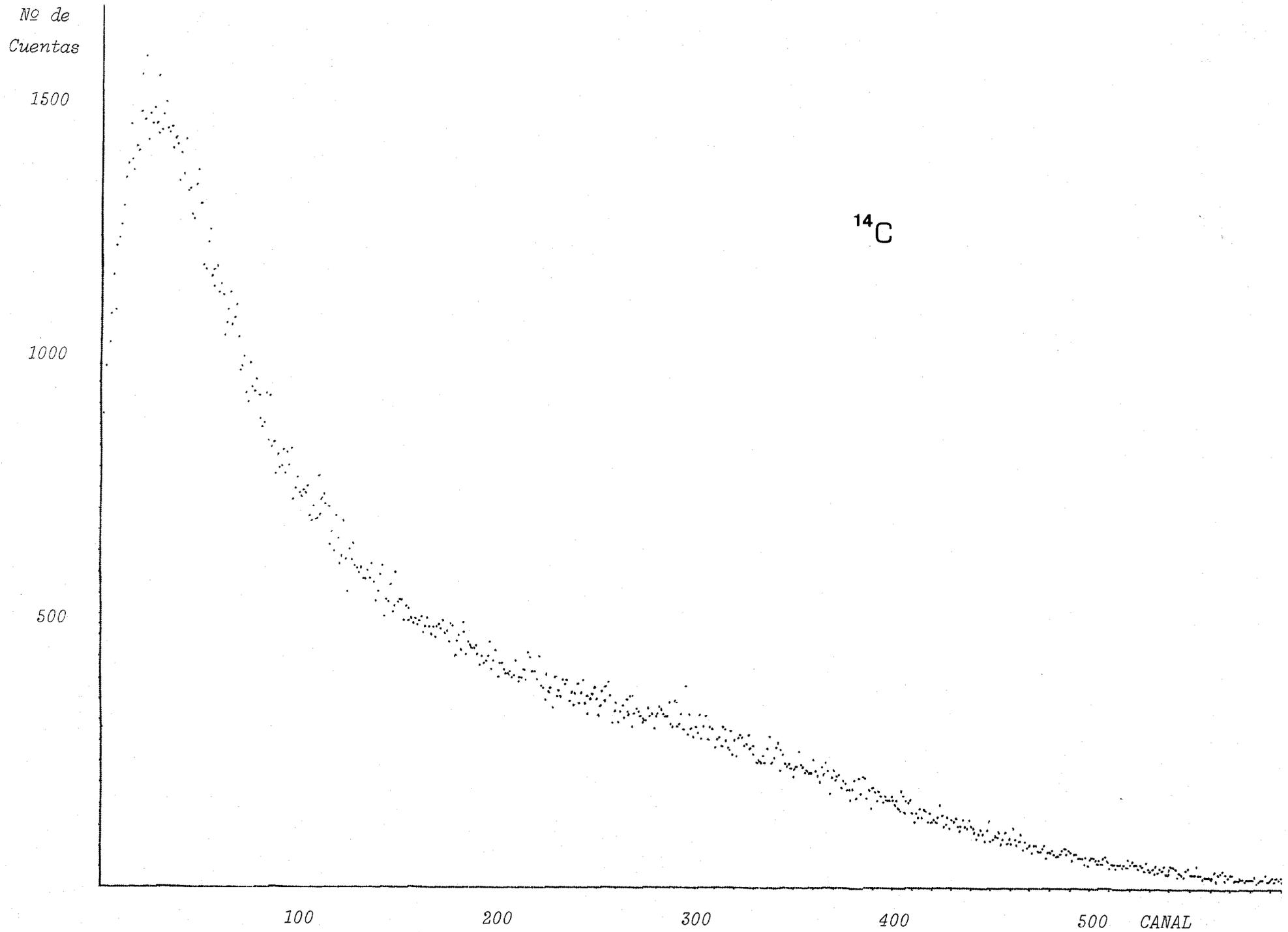


Figura III.10.- Espectro de ^{14}C tomado con nuestro detector proporcional con AT=1450V.

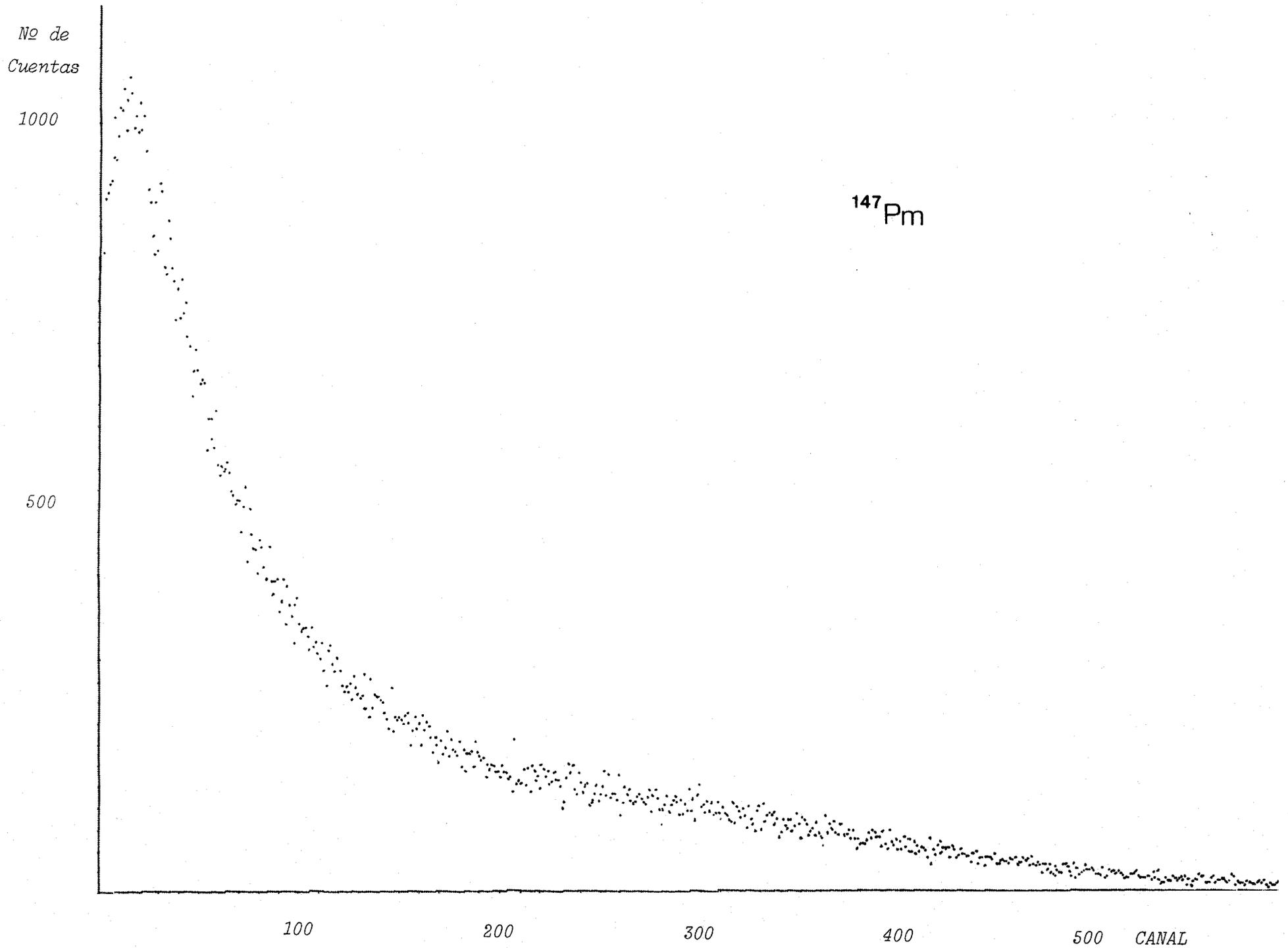


Figura III.11.- Espectro de ^{147}Pm tomado con nuestro detector proporcional con AT=1450V.

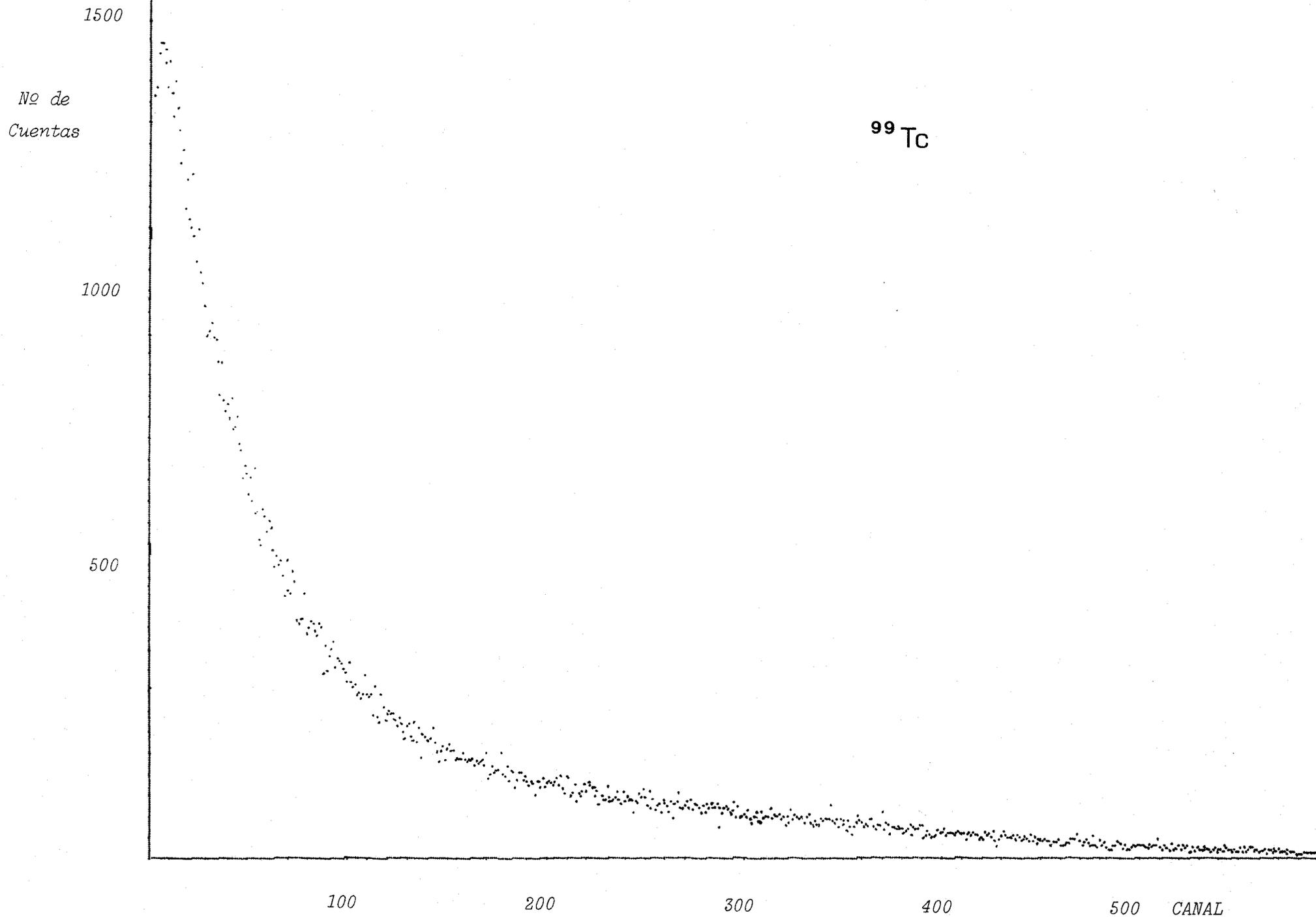


Figura III.12.- Espectro de ^{99}Tc tomado con nuestro detector proporcional con AT=1450V.

No de
Cuentas

2000

1000

^{36}Cl

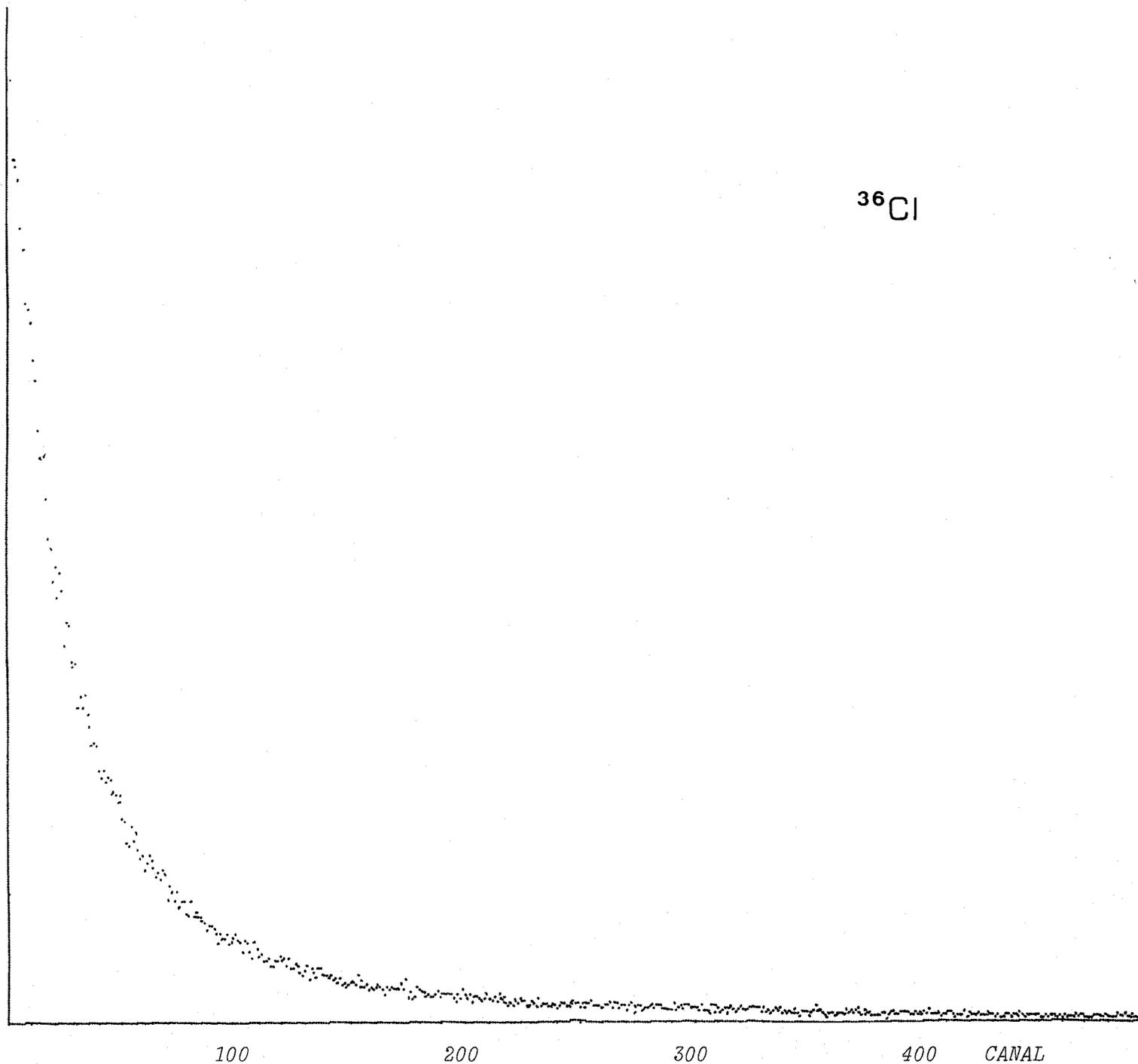


Figura III.13.- Espectro de ^{36}Cl tomado con nuestro detector proporcional con AT=1450V.

No de
Cuentas

1500

1000

500

^{210}Bi

100

200

300

400

CANAL

Figura III.14.- Espectro de ^{210}Bi tomado con nuestro detector proporcional con AT=1450V.

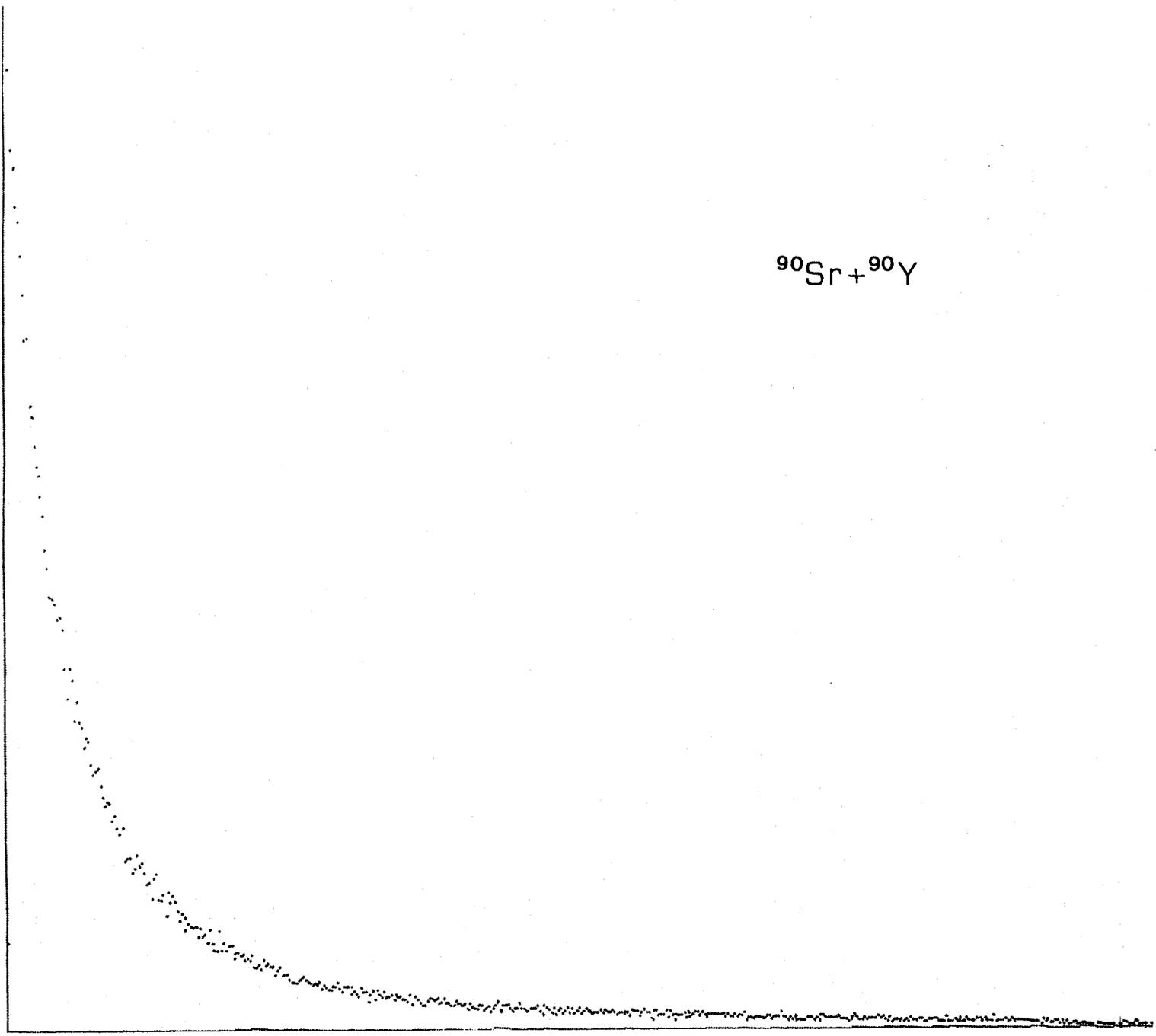
No de
Cuentas

3000

2000

1000

$^{90}\text{Sr} + ^{90}\text{Y}$



100

200

300

400

CANAL

Figura III.15.- Espectro de $^{90}\text{Sr} + ^{90}\text{Y}$ tomado con nuestro detector proporcional con AT=1450V.

- Una cuidadosa consideración de la curva de calibración eficiencia frente a $E_{\text{máx}}$ a una tensión dada (por ejemplo 1450 V) revela que aquella varía rápidamente para bajas energías y lentamente, o incluso no significativamente, para energías más altas. Así, con un mayor número de muestras se podría encontrar una relación empírica (gráfica o incluso analítica) que pueda determinar con poca ambigüedad la eficiencia del contador a 1450 V a partir de la relación entre las eficiencias a 1200 y a 1450 V.
- Extender este método a mezclas de varios espectros relacionando, si fuese posible, la eficiencia de recuento para la mezcla con el valor medio ponderado de las energías máximas de los espectros. Si esto fuese así cabe pensar en aplicar el método al caso de muestras de isótopos β desconocidos, como usualmente se encuentran en trabajos de radiactividad en la naturaleza. Así, se podría sustituir la medida de radiactividad β total como única información previa a un análisis químico de dichas muestras. Más aún, es probable que, con un conocimiento previo de la posición de la muestra o de parte de ella se pueda hacer un cálculo de su actividad β total y de la de cada uno de sus componentes. Esto evitaría tediosas separaciones radioquímicas, cuando no se necesite una gran precisión al estimar la concentración de los radioisótopos en el medio natural del que se trate.

En la Sección V veremos un ejemplo de aplicación de estos resultados al caso de la identificación de un emisor β separado químicamente de muestras reales (García León et al. 1983a).

Es de esperar que estos resultados dependan del dispositivo experimental, especialmente del espesor del detector principal y de la distancia de la muestra a la ventana del detector.

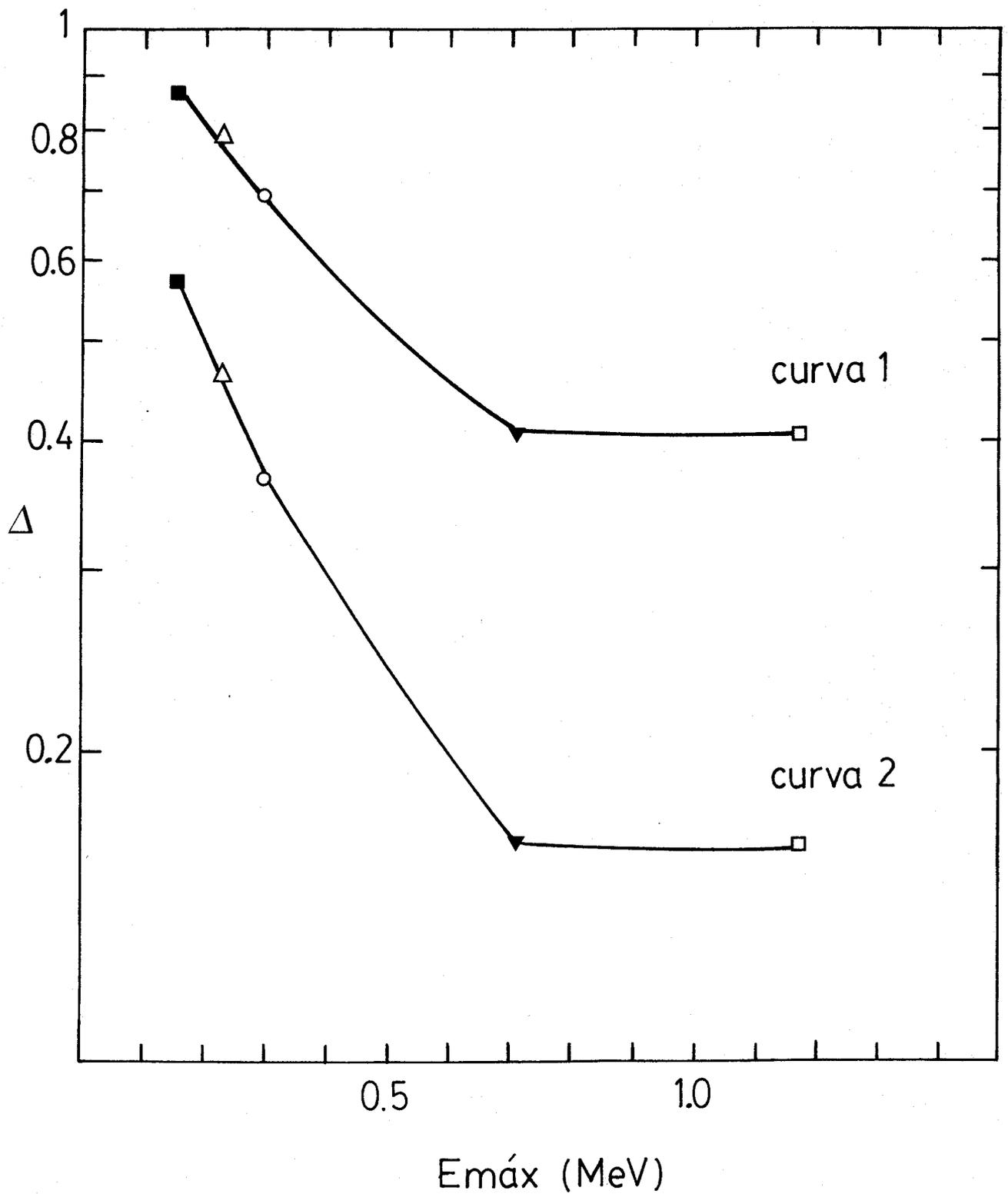


Figura III.16.- Valor en función de la $E_{\text{máx}}$ de cada isótopo de: (eficiencia a 1200V)/(eficiencia a 1450V), curva 1 y de (eficiencia a 1100V)/(eficiencia a 1450V), curva 2.

SECCION IV

RECUESTO DE RADIACION α Y DE RADIACION α Y β SIMULTANEAMENTE CON UN DETECTOR PROPORCIONAL DE FLUJO DE GAS.IV.1 Muestras usadas y geometría de recuento.

Para estudiar la respuesta de nuestro detector a la radiación α , hemos usado los siguientes radioisótopos: ^{241}Am , ^{239}Pu . Una relación de las partículas que emiten se muestra en las Tablas IV.1 y IV.2. Los datos han sido tomados del libro D.C. Kocher (1981). A continuación se describen las características de cada una de ellas.

 ^{241}Am EL

Consiste en una muestra de ^{241}Am , electrodepositada sobre platino. Su actividad es de 65 nCi, en el 16 de Febrero de 1981. Nos ha sido proporcionada por New England Nuclear. Las dimensiones de la muestra son de 25 mm de diámetro global, 3,2 mm de altura, con una superficie activa de 10 mm de diámetro. Dada su actividad, es la muestra que más hemos usado. La geometría fuente-detector lograda con ella la tomamos como referencia para las demás. La distancia fuente-detector es de 6,3 mm.

 ^{241}Am EV

Esta muestra ha sido preparada por nosotros a partir de una solución patrón, obtenida de Amersham.

La actividad, al día 1 de Mayo de 1978, era de 0,547 μCi de ^{241}Am en 5 ml de 0,5 M HCl. Estos 5 ml se mezclaron con un litro de agua destilada, que se aciduló ligeramente con NO_3H , dando lugar a 1005 ml de disolución con una actividad total de 0,543 μCi en 1983, es decir, 1199 dpm/ml.

De la última solución se tomó 1 ml que se evaporó sobre una plancheta de acero inoxidable de 2,3 cm de diámetro. La inhomogeneidad de la fuente era manifiesta, quedando la mayor parte del residuo en los bordes. La superficie era de $\sim 1,8$ cm de diámetro.

En todas las medidas que se realizaron con ella, se procuró que la distancia fuente-detector fuese igual a la obtenida con ^{241}Am EL.

 ^{239}Pu EL

Tanto esta muestra como la siguiente se han construido a partir de una solución patrón original de 5 ml. Estos se disolvieron en un litro de agua ligeramente acidulada. La solución patrón original, obtenida de Amersham

Tabla IV.1

 ^{239}Pu ($T_{1/2} = 24131 \text{ a}$)

Radiación	Energía (keV)	Intensidad (%)
electrón de conversión	7,39	19,0
e.c.	8,33	0,18
Auger	9,89	3,5
e.c.	16,93	2,8
e.c.	24,46	0,11
e.c.	29,86	4,78
e.c.	33,14	1,00
e.c.	46,07	1,32
e.c.	50,18	0,49
$\alpha 1$	5104,6	11,5
$\alpha 2$	5142,9	15,1
$\alpha 3$	5155,4	73,3
Rayos X	13,6	4,4
173 fotones γ	$E_{\gamma}(\text{media})=112,9$	$\Sigma I_{\gamma}=0,05 \%$

Datos de desintegración de ^{239}Pu , tomados de Kocher (1981).

tenía 0,577 μCi en el 1 de Enero de 1979. En la actualidad, al 1 de Marzo de 1983, tenemos una actividad de 1274 dpm/ml.

La muestra fué preparada por R. García-Tenorio (1983), según el método de electrodeposición de Talvitie (1972). El depósito se hizo sobre una plancheta de acero inoxidable de 2 cm de diámetro, y la superficie activa fue de 12 mm de diámetro. En este caso, la distribución del depósito fue muy homogénea, con lo que sí tiene pleno sentido el hablar de superficie activa. De nuevo, las medidas se hicieron a la misma distancia fuente-detector que las del ^{241}Am EL.

Tabla IV.2

^{241}Am

($T_{1/2} = 432,2 \text{ a}$)

Radiación	Energía (keV)	Intensidad (%)
electrones de conversión	3,92	16,1
Auger	10	31
e.c.	10,78	14,8
e.c.	20,30	1,6
e.c.	20,62	5,5
e.c.	21,00	9,1
e.c.	27,48	5,0
e.c.	33,13	0,89
e.c.	37,01	0,59
e.c.	37,11	30,9
e.c.	37,70	3,2
e.c.	49,84	0,33
e.c.	53,81	7,6
e.c.	58,04	2,69
e.c.	76,54	0,27
e.c.	93,25	0,104
$\alpha 1$	5388	1,4
$\alpha 2$	5443,0	12,8
$\alpha 3$	5485,7	85,2
$\alpha 4$	5512	0,20
$\alpha 5$	5544,3	0,34
Rayos X	13,9	43
$\gamma 2$	26,35	2,4
$\gamma 5$	33,21	0,11
$\gamma 12$	59,54	35,9
137 fotones γ	$E_{\gamma}(\text{media})=69,2$	$\Sigma I_{\gamma}=0,18 \%$

Datos de desintegración de ^{241}Am , tomados de Kocher (1981).

^{239}Pu EV

La muestra se construyó evaporando 1 ml de la solución final de 1005 ml, ya descrita con anterioridad, sobre una plancheta de acero inoxidable. El efecto de inhomogeneidad también apareció y las dimensiones de la fuente son iguales a las de ^{241}Am EV.

IV. 2 Recuento de partículas α con nuestro detector.

Para estudiar la respuesta de nuestro detector, hemos medido los plateaus con muestras α .

Para cada ganancia de amplificación, G_a , fija, variamos la ganancia gaseosa variando la tensión.

Las medidas las realizamos con LLD = 0,04 V y ULD = 0 V en el analizador principal. De manera que las cuentas aparecen en el canal A de la escala del contador.

En la Figura IV.1 presentamos el plateau obtenido con $G_a = 4$ y la muestra ^{241}Am EL. El rango de tensión va de 500 V a 1500 V. Los errores entran dentro del tamaño de los puntos, recuérdese que la muestra es bastante activa.

El recuento es significativo a partir de los 700 V. A esta tensión, G_s es lo suficientemente grande como para que los impulsos provocados por las partículas α se cuenten. A partir de los 800 V y, hasta los 1100 V, se obtiene una zona bastante plana o plateau, zona de eficiencia máxima para partículas α .

Sin embargo, a partir de esos 1100 V crece de nuevo la tasa de recuento. No existe interpretación a priori de ese segundo plateau. No obstante, la imagen que se obtiene es la típica en un detector proporcional, cuando se cuentan muestras mixtas de radiación α y β (Knoll 1979). En estos casos la aparición del segundo plateau, plateau $\alpha + \beta$, tiene una interpretación inmediata: ya que las partículas β producen una ionización menor, necesitan una mayor G_s para ser contadas. Y, siendo el espectro β continuo, los plateaus β no son tan planos como los plateaus de radiación α , que, por el contrario, tiene espectro discreto.

Ese no es el caso, puesto que nuestra muestra, ^{241}Am EL, es emisor α . Sin embargo, la similitud de ese segundo plateau con los obtenidos para radiaciones β , en la Sección II, es evidente.

En la Figura IV.2, la ganancia de amplificación se aumenta en un factor 2: $G_a = 8$. El plateau α se extiende ahora desde aproximadamente 600 V hasta los 1000 V. El segundo plateau comienza unos 60 a 70 V antes. En ese sentido, sigue la misma evolución que los plateaus β anteriormente obtenidos. Y esto se comprueba

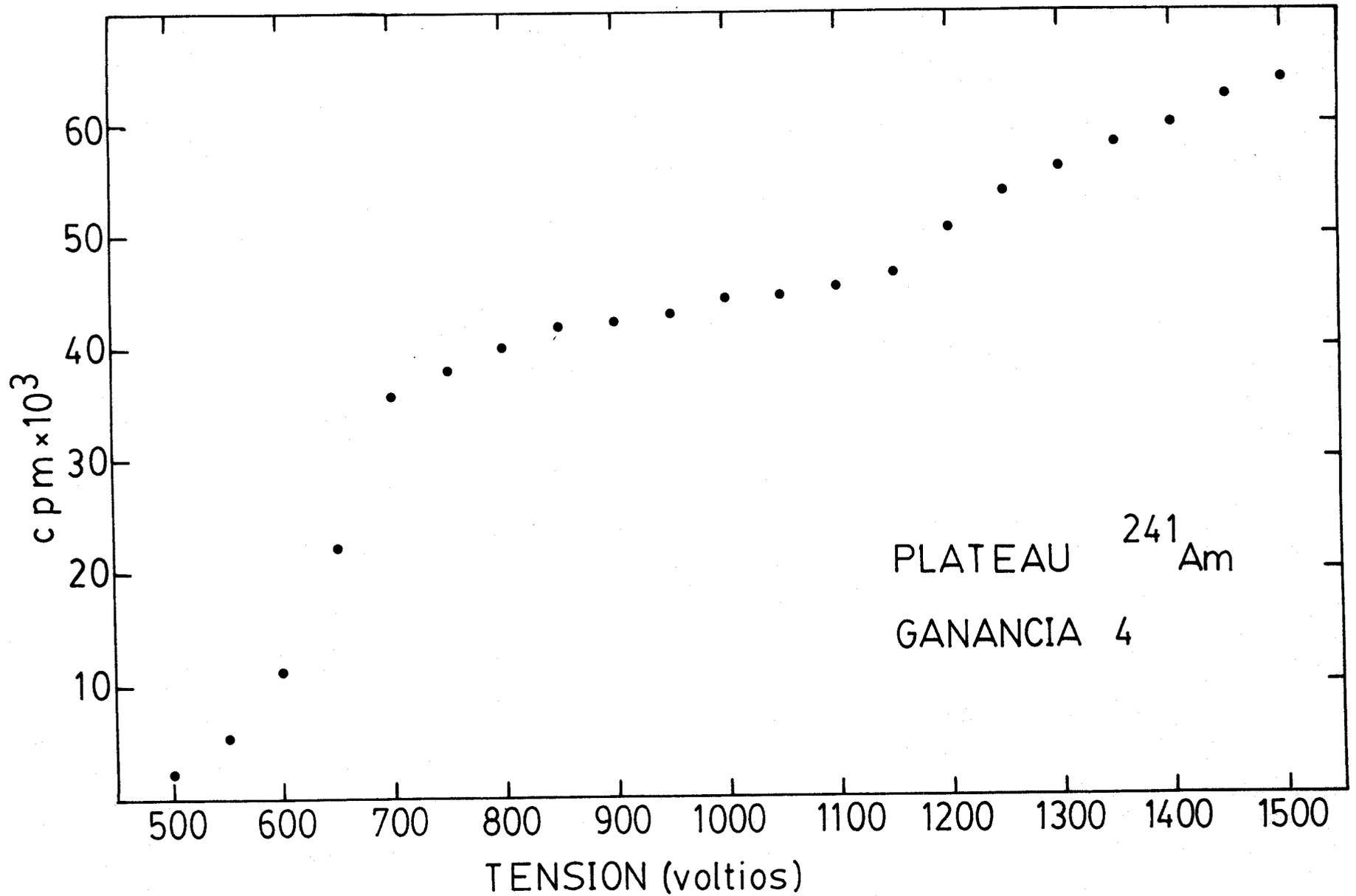


Figura IV.1.- Plateau para ²⁴¹Am a G_a=4.

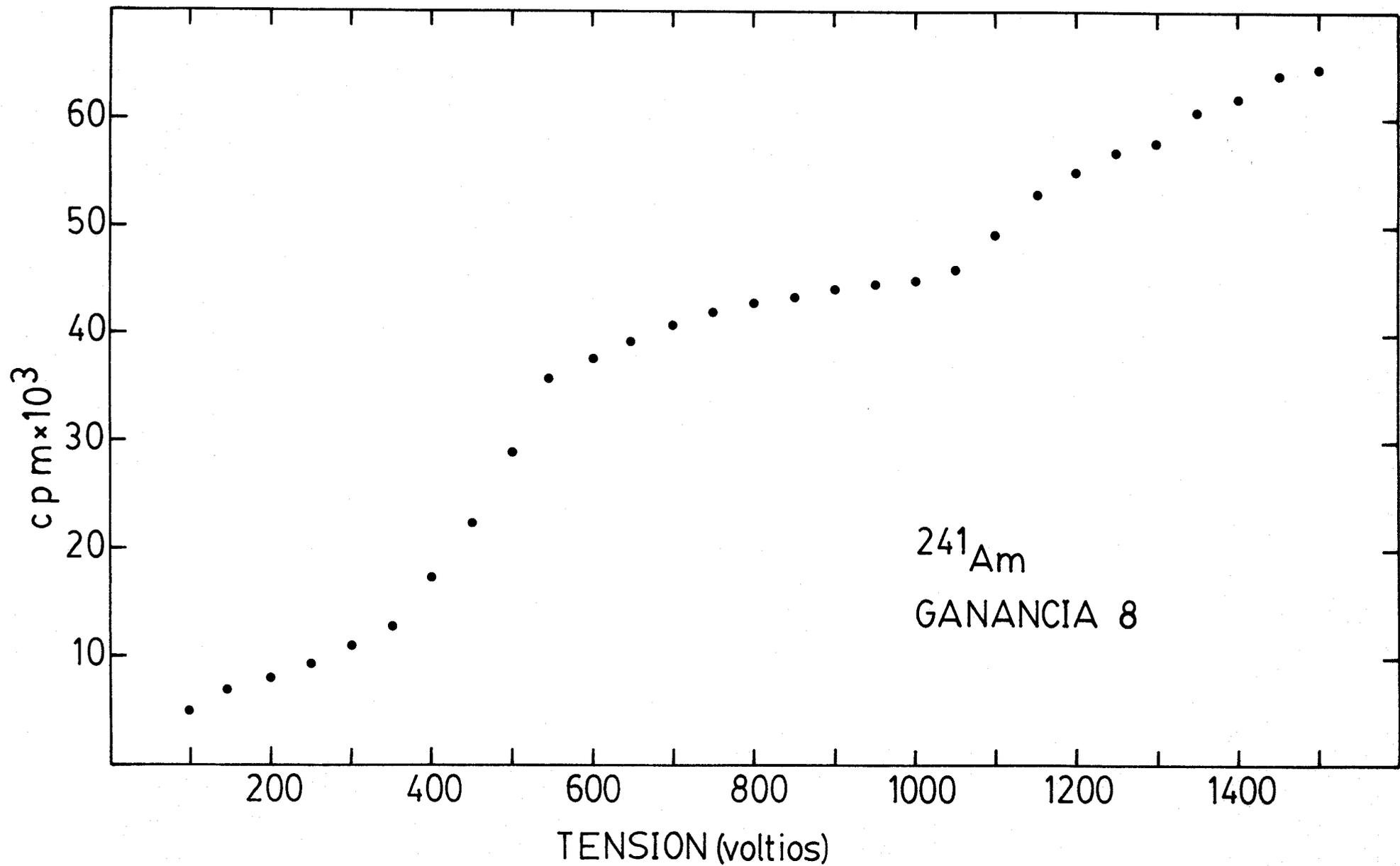


Figura IV.2.- Plateau para ^{241}Am a $G_a=8$.

también en la Figura IV.3, donde $G_a = 16$. En ella podemos ver cómo ese segundo plateau se ha desplazado también de 60 a 70 V. En cuanto al plateau α , se extiende desde 950-1000 V hasta debajo de 400 V. De manera que, al contrario del segundo plateau, su desplazamiento no es sistemático.

Como un efecto adicional se nota, para $G_a = 16$, una caída en la tasa de recuento de 1450 a 1500 V. Esta caída, en términos relativos, vale $(2,17 \pm 0,39)\%$. Y, si aumentamos la ganancia a $G_a = 32$ (Fig. IV.4), alcanza un valor del $(20,35 \pm 0,59)\%$.

Gale y Peaple (1962) atribuyen este efecto a una sobrecarga de los amplificadores, producida por los impulsos que provienen de partículas α . Si ocurre así, al impulso positivo de salida le sigue, durante un tiempo, una parte negativa. En este período la sensibilidad del equipo para impulsos pequeños baja, y muchos impulsos bajos se pierden. Lógicamente, como concluyen tales autores, ha de esperarse que los efectos de sobrecarga aumenten con la tasa de recuento.

Aunque nuestro equipo cuenta con un sistema de seguridad contra esa sobrecarga (paralización de las escalas durante $500 \mu s$ cada vez que sale un impulso α), el efecto de caída aparece y depende de la ganancia de amplificación.

La existencia del segundo plateau ya fue notada, precisamente, por estos autores (Gale y Peaple 1962).

El contador utilizado por ellos es de flujo de gas y realiza recuento interno en régimen proporcional. Opinan tales autores que dicho aumento en la tasa de recuento no se puede asociar a cuentas espúreas producidas por efecto de sobrecarga electrónica. Por otra parte, tampoco a impurezas β presentes en la muestra. De hecho, encuentran que el exceso de cuentas en el 2° plateau, para una muestra de ^{210}Po (emisor α puro, $T_{1/2} = 138,4$ d), permanece relativamente constante durante el decaimiento de la muestra. Más aún, realizando medidas de absorción, encuentran que la energía efectiva de esa radiación, que se asimila a β , es menor de 25 keV. Por tanto, la magnitud del efecto dependerá del espesor de la fuente. Pero, con una muestra poco espesa, el exceso en la tasa de recuento es aproximadamente igual a la tasa de recuento de partículas α ; de lo que deducen que se puede atribuir a electrones producidos en el soporte de la fuente por el 50% de partículas α que viajan hacia el mismo, y no entran directamente en el volumen activo del detector.

La interpretación a partir de rayos δ , retrodispersados en el soporte de la fuente, es aceptada más tarde por Aggarwal et al. (1978). Estos autores utilizan también un detector de recuento interno.

Pero, si se estudia la teoría de producción de rayos δ se pueden encontrar

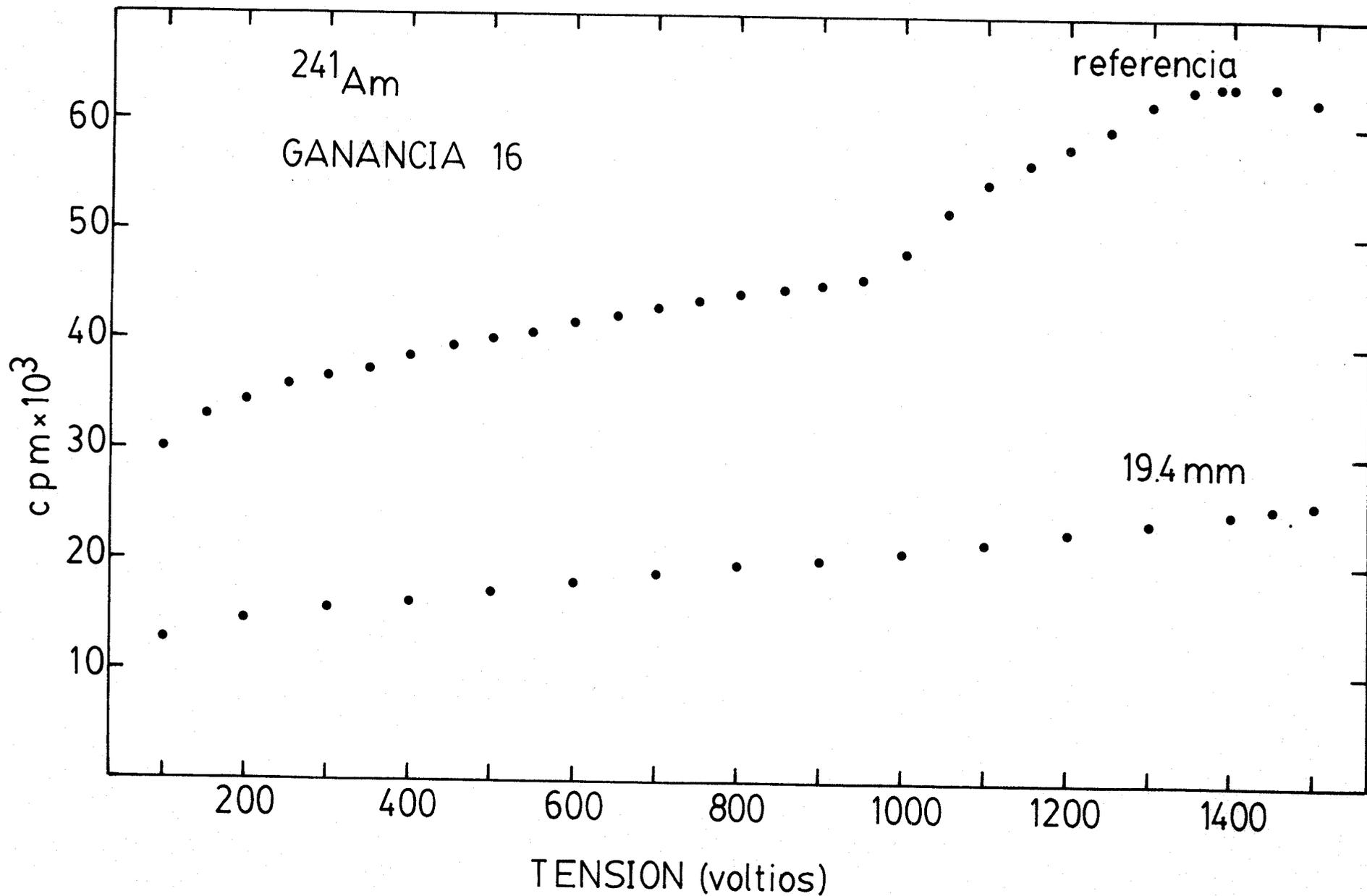


Figura IV.3.- Plateau para ^{241}Am , situado a la distancia de referencia y a 19,4 mm, a $G_a = 16$.

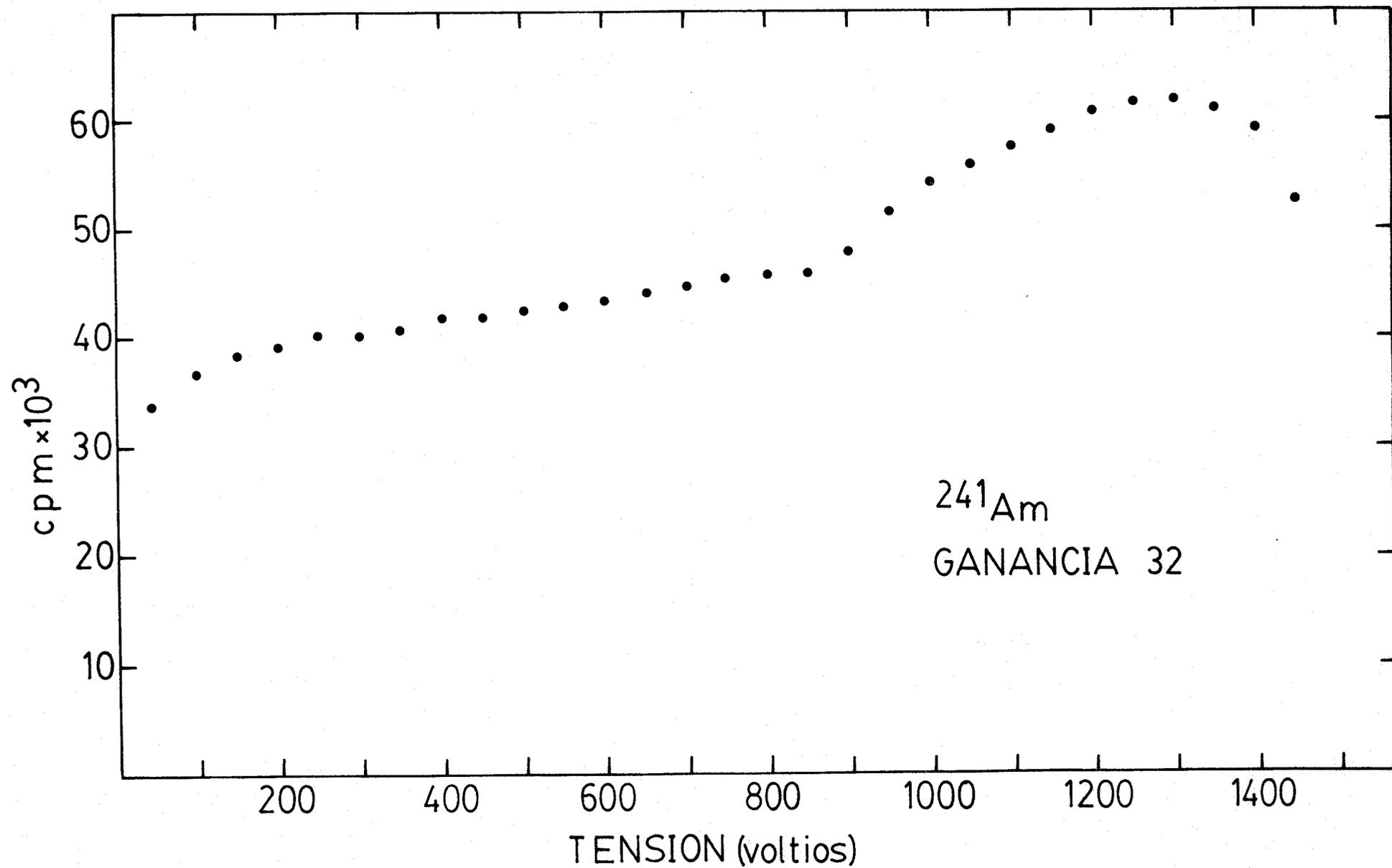


Figura IV.4.- Plateau para ²⁴¹Am a $G_a = 32$.

algunas dificultades.

En efecto, el ángulo, Ψ , con que sale el electrón en el sistema laboratorio se puede relacionar con la energía, W , del mismo a través de la expresión (Sternheimer 1961).

$$W = 2 m v^2 \cos^2 \Psi \quad (\text{IV.1})$$

donde m es la masa del electrón y v la velocidad de la partícula incidente. De aquí se puede deducir que el rayo δ aparece con energía máxima, $W_{\text{máx}}$, cuando $\Psi=0$. En ese caso, y si suponemos que la energía, E , la partícula incidente de masa M es

$$E = \frac{1}{2} M v^2 \quad (\text{IV.2})$$

obtendremos que

$$W_{\text{máx}} = 4 \frac{m}{M} E \quad (\text{IV.3})$$

siendo $W = 0$ cuando Ψ alcanza su máximo valor de 90° .

Además, la sección eficaz diferencial, $d\sigma$, para encontrar un rayo δ entre Ψ y $\Psi+d\Psi$ es

$$d\sigma = \frac{2\pi e^4 z^2}{m^2 v^4} \frac{\text{sen} \Psi}{\cos^3 \Psi} d\Psi \quad (\text{IV.4})$$

donde z es el número atómico de la partícula incidente.

De estos resultados se deduce que el mecanismo propuesto por Gale y Peaple (1962) para explicar el segundo plateau no es satisfactorio.

Ciertamente, es probable que tales electrones pasen al detector puesto que su trayectoria no es una recta. Incluso que tales rayos δ primarios provoquen, en el soporte de la muestra, rayos δ secundarios (Sternheimer 1961), y éstos sí pasen al volumen activo del detector. De todas maneras, parece poco pausable el suponer que el conjunto de todos estos hechos provoquen un aumento de casi el 100% de la tasa de recuento.

Pero, si pensamos en el caso de recuento externo, nuestro caso, la interpretación es aún más complicada.

En efecto, supongamos que todos electrones δ salen con la misma energía, $W_{\text{máx}}$, dada por la Ecuación IV.3. Si tomamos la energía de las partículas α del ^{241}Am como 5,4 MeV, $W_{\text{máx}}$ será ~ 3 keV.

Por otra parte sabemos que la relación entre el alcance medio, R_0 , de los electrones en función de su energía, E , viene dado por (Evans 1955)

$$R_0 \text{ (mg/cm}^2\text{)} = 412 E^n \quad (\text{IV.5})$$

con

$$n = 1,265 - 0,0954 \ln E \quad (\text{IV.6})$$

E viene en MeV y puede valer de 0,01 a 3 MeV.

Para $E = 10 \text{ keV}$, tenemos que $R_0 = 0,2 \text{ mg/cm}^2$. Aunque este es un valor medio en torno al cual puede haber una amplia fluctuación, sin embargo por ejemplo para electrones de hasta 5 keV, Labeyrie et al. (1975) encuentran que un espesor de $0,5 \text{ mg/cm}^2$, los para totalmente.

Nuestra fuente se sitúa a 6,3 mm bajo la ventana del detector que, como sabemos, tiene un espesor másico de $80 \mu\text{g/cm}^2$. Si la densidad del aire es de $1,3 \text{ mg/cm}^3$, los 6,3 mm equivalen a $0,82 \text{ mg/cm}^2$.

Así pues, difícilmente los electrones producidos en el soporte de la muestra pueden alcanzar el detector. Aun más, recuérdese que hemos supuesto la situación más favorable, que el electrón tenga su máxima energía, pero no la más realista.

Evidentemente la partícula α producirá rayos δ a su paso por el aire. Es probable que tales electrones entren en el volumen activo del detector y sean contados. Sin embargo, la ionización a la que da lugar no será distinguida por el detector de la producida por la misma partícula α . Así pues, el impulso provocado es único.

Kiefer y Maushart (1972) proponen que este efecto, para el caso de recuento externo, se debe a que hay partículas α , procedentes de la muestra que tienen sólo parte más corta de su recorrido en el contador. Y así provocan una ionización comparable a la producida por la radiación β .

Nuestros resultados no confirman dicha hipótesis.

En efecto, definimos el "Crosstalk α ", C_α , como el cociente entre el número de cuentas en la escala B y el de la escala A, ambos corregidos por fondo, cuando se mide un emisor α :

$$C_\alpha = \frac{N_B - F_B}{N_A - F_A} \quad (\text{IV.7})$$

donde N_A , F_A , N_B y F_B es el valor del número de cuentas y el fondo en los canales A y B respectivamente.

El valor de C depende de muchos factores como veremos, entre ellos, del

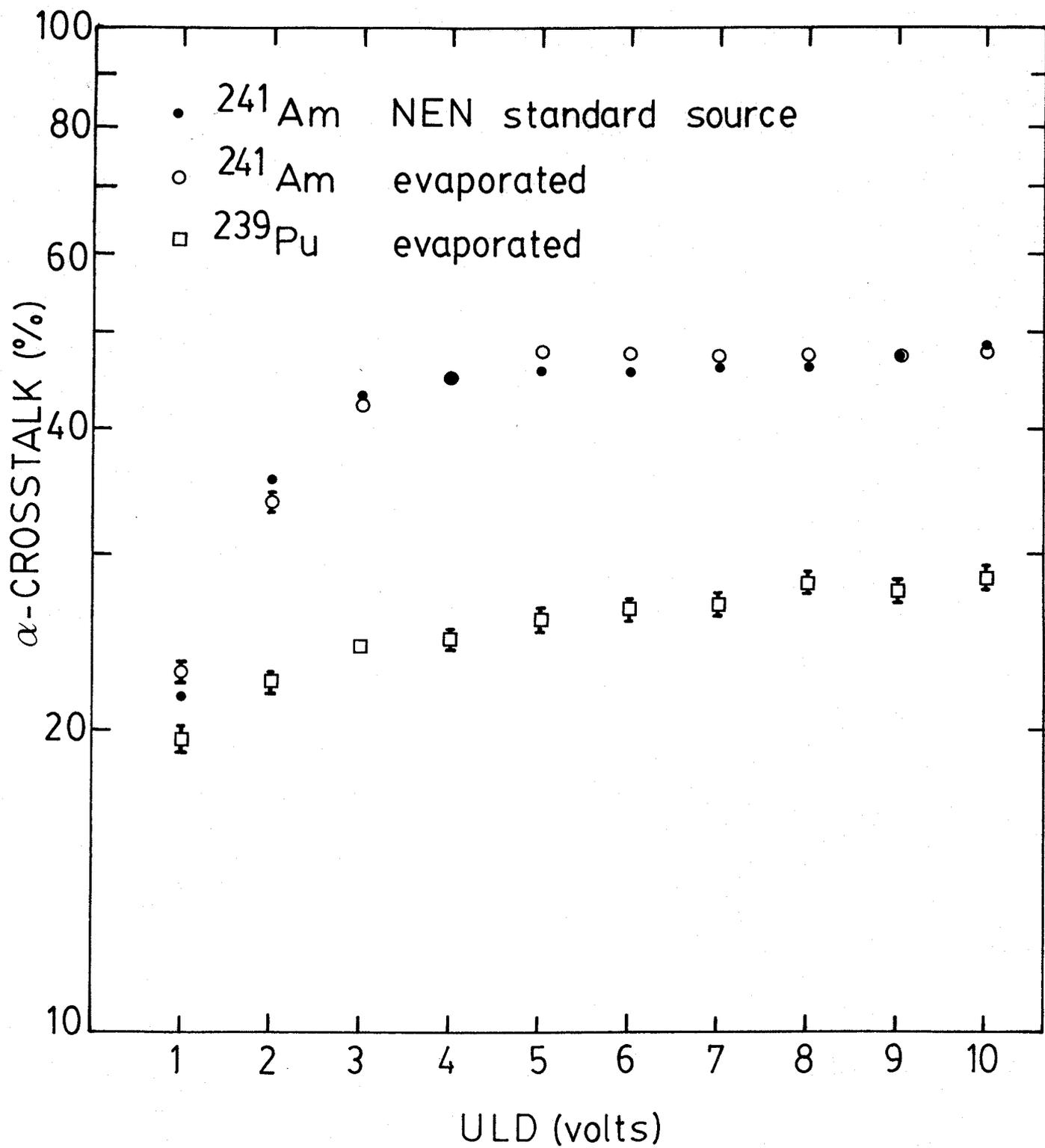


Figura IV.5.- Factor de Crosstalk α vs. ULD para las muestras ^{241}Am EL,
 ^{241}Am EV y ^{239}Pu EV.

valor de ULD en el detector principal, como se ve en la Figura IV.5. Las medidas se realizaron con $G_a = 16$, $AT = 1450$ y $LLD = 0,04$ V.

La muestra utilizada es la standard ^{241}Am EL. Se observa cómo se alcanza un valor constante de $\sim 47\%$ entre los 5 y los 9 V. Esto sugiere la existencia de un grupo de impulsos bajos de amplitudes distribuidas uniformemente hasta casi 5 V, no hay impulsos entre 5 y 10 V, y los altos comienzan a partir de los 10 V. Con la muestra ^{241}Am EV se obtienen resultados muy similares, como se ve en la misma Figura 5, aunque los valores de C_α son más imprecisos. Ello se debe a su menor actividad. La no influencia del soporte de la fuente, la actividad y forma de preparación de la muestra se confirma con la Figura IV.6. En ella mostramos el plateau obtenido con $G_a = 16$ para la muestra ^{241}Am EV. La relación entre el número de cuentas a 1450 V y a 800 V es $1,469 \pm 0,028$, mientras que para la muestra ^{241}Am EL, Figura IV.3, es $1,439 \pm 0,006$.

Tales valores se pueden considerar equivalentes dentro de los errores experimentales.

Para confirmar nuestra hipótesis, de la existencia de dos grupos de impulsos bien separados, obtuvimos la distribución de impulsos con un analizador multicanal.

La memoria de nuestro analizador consta de 1024 canales, utilizables en su totalidad, o bien en dos partes independientes de 512 canales cada una. Hemos utilizado una ganancia de conversión analógico digital de 1024 canales/8V, pero también son posibles 512 c/8V y 2048 c/8V. Los espectros se obtienen conectando el amplificador principal al analizador.

En la Figura IV.7 se muestra el espectro obtenido con la muestra ^{241}Am EL. La tensión de trabajo era de 1450V y la ganancia de amplificación 16.

El espectro se distribuyó en 1024 canales. Sin embargo, a partir del canal 600 (~ 5 V) no se observaron impulsos en un número significativo. Esto confirma la fuerte separación entre este grupo de impulsos (de 0 a 5 V) y, el otro, que, previsiblemente, tiene amplitudes > 8 V. De hecho no aparecen en la pantalla del analizador. Esa fuerte separación es la que induce a pensar que sólo los impulsos del último grupo son los que se deben directamente a partículas α .

En la Figura IV.8 se muestra un espectro tomado en las mismas condiciones, pero para la muestra ^{241}Am EV. El aspecto es cualitativamente análogo pero existe mayor dispersión estadística en los datos, debida a la baja actividad de la muestra.

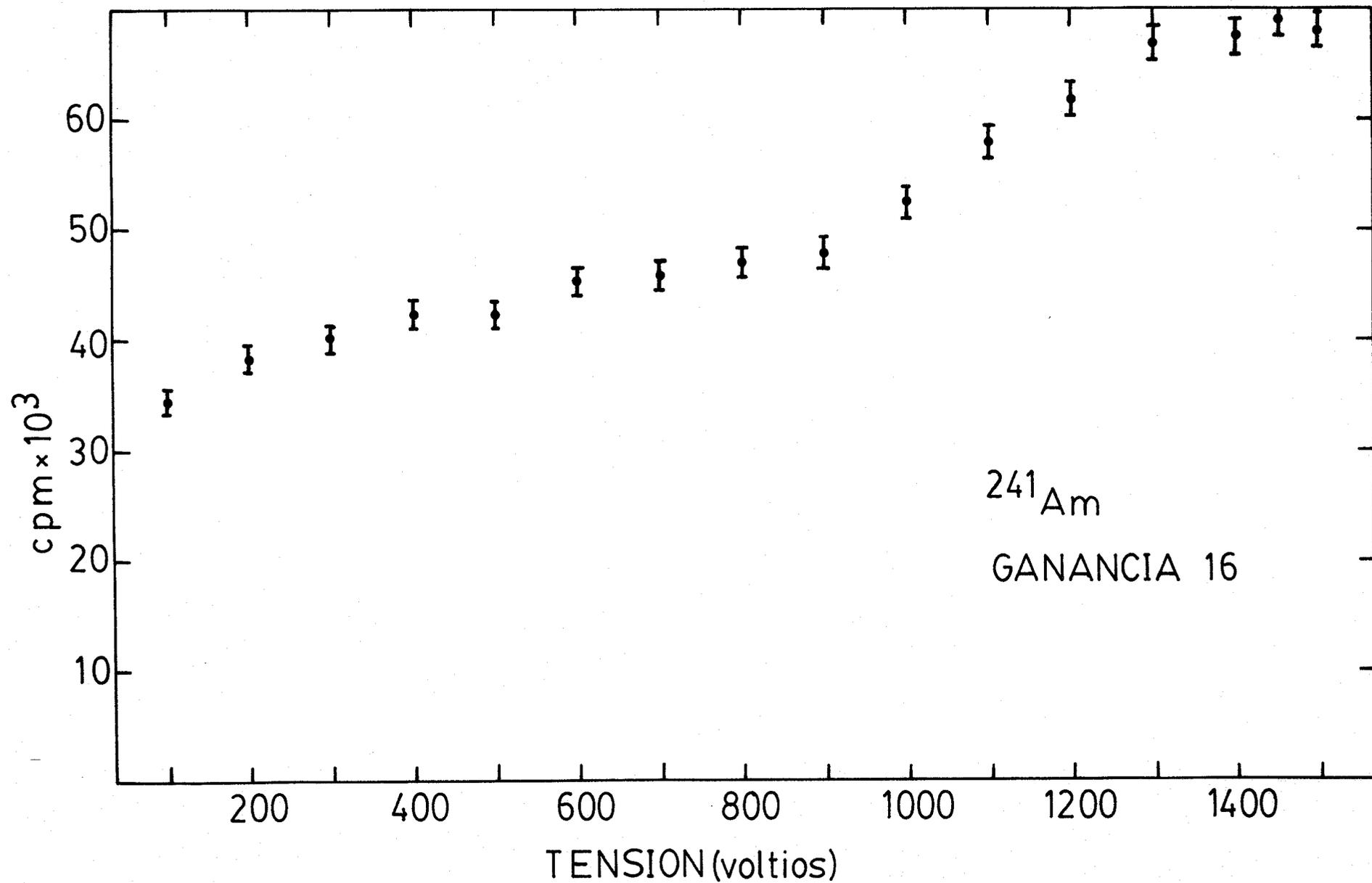


Figura IV.6.- Plateau para ^{241}Am a $G_a=16$, obtenido con la muestra ^{241}Am EV. Los errores se representan como 2σ .

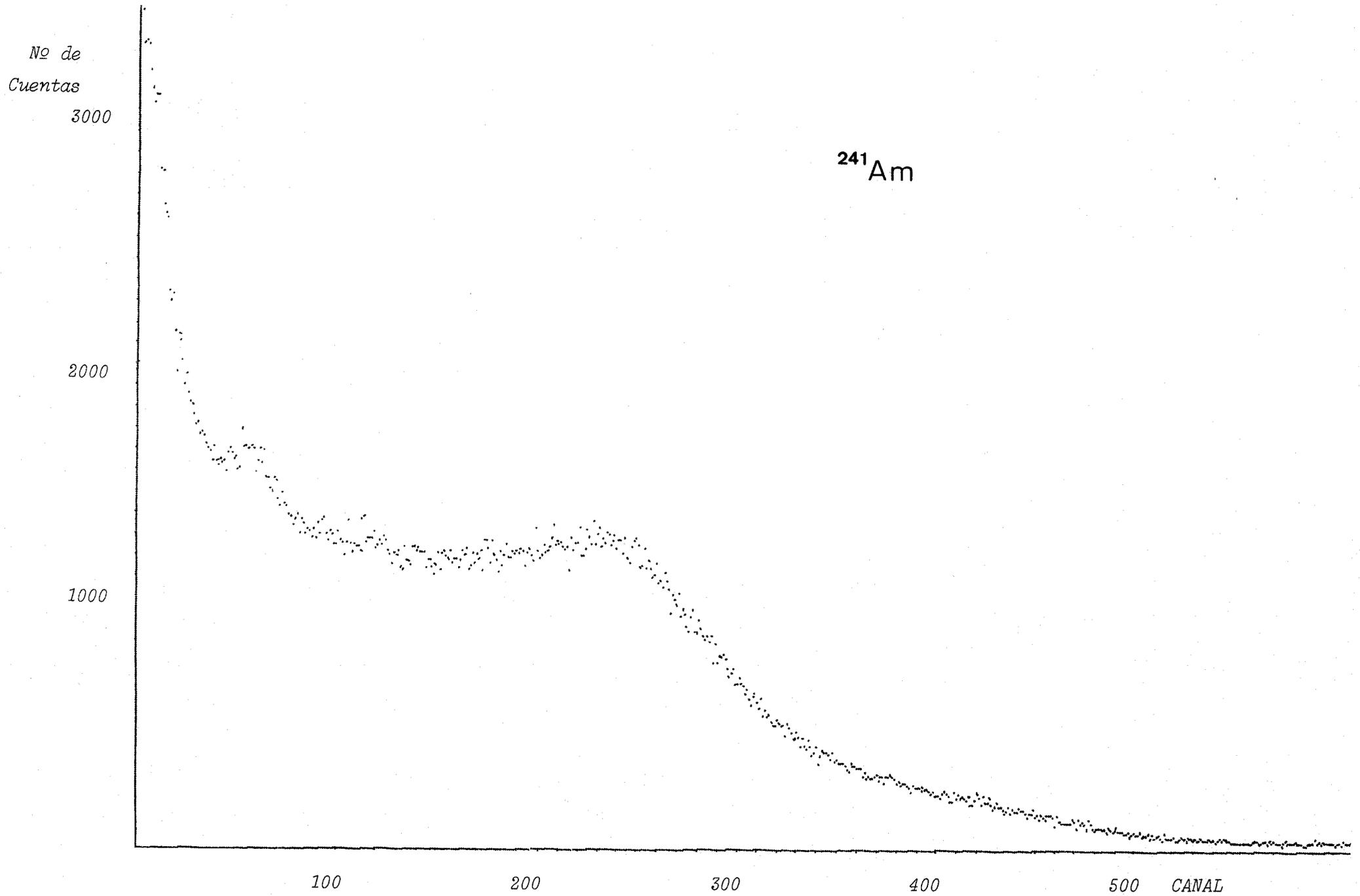


Figura IV.7.- Espectro de ^{241}Am obtenido con nuestro detector a una tensión de 1450V.

No de
Cuentas

600

400

200

^{241}Am

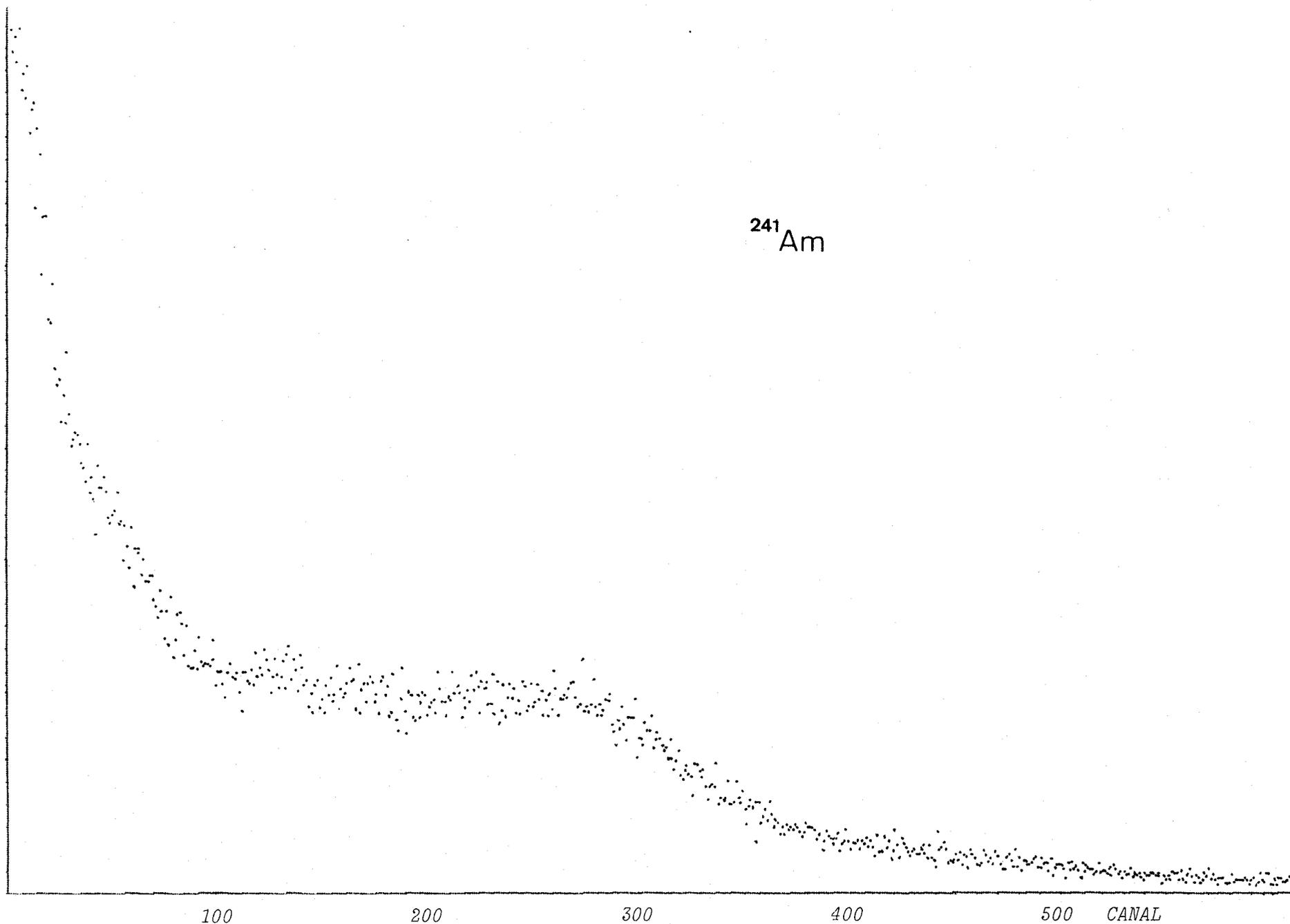


Figura IV.8.- Espectro de ^{241}Am a 1450V., obtenido con la muestra ^{241}Am EV.

Para estudiar la forma del segundo grupo de impulsos, obtuvimos espectro con $G_a = 16$ pero a una tensión de 1100V.

En la Figura IV.9 mostramos los resultados obtenidos con la muestra ^{241}Am EL. De la zona de impulsos bajos sólo se ve la cola final debido a que el canal 0 está sin duda desplazado algunas centésimas de voltio. En la Sección anterior vimos que un desplazamiento de unos 70 V en la AT aplicada equivalía a un factor 2 en la ganancia total. Al bajar de 1450 a 1100 V se puede esperar una disminución del tamaño de los impulsos en un factor $\sim 2^5 = 32$. Y la caída del número de impulsos débiles, que en las Figuras IV.7 y IV.8 estaba hacia el canal 300 ($\sim 2,4$ V) ahora corresponderá a impulsos de $\sim 0,075$ V.

En cuanto al grupo de impulsos altos, se observa un pico fuertemente asimétrico, que cae lentamente hacia la zona de mayor energía. Esta forma se puede interpretar con las siguientes consideraciones.

En la Figura IV.10 se muestra la curva de densidad de ionización producida por las partículas α a lo largo de su recorrido. Como se puede ver, la mayor densidad de ionización se obtiene al final del mismo.

Una estimación del alcance de las partículas α se obtiene con la relación empírica de Geiger (CEA 1973):

$$R \text{ (cm)} = a E^{1,5} \quad (\text{IV.8})$$

donde a es una constante característica del medio (0,32 para el aire) y E viene expresado en MeV.

Si tomamos la energía de las partículas α del ^{241}Am como $\sim 5,4$ MeV, el rango obtenido es $R = 4,02$ cm. Dado que la distancia fuente-detector es de 0,63 cm, las partículas que inciden perpendicularmente sobre él, al recorrer menos distancia, provocarán un impulso menor que las que inciden oblicuamente, ya que éstas tienen un recorrido más largo y más densamente ionizante dentro del detector.

Se puede pensar, por tanto, que la forma del pico obtenido es la siguiente: el aumento súbito corresponde a los impulsos α provocados por las partículas que inciden perpendicularmente y que, previsiblemente, son los impulsos más bajos que pueden provocar las partículas; la distribución siguiente corresponde a impulsos producidos por todas las demás partículas que inciden oblicuamente.

El espectro presentado en la Figura IV.11 confirma esta idea. Sobre la muestra, ^{241}Am EL, se colocó una placa de hierro con un agujero en su centro,

No de
Cuentas

6000

4000

2000

²⁴¹Am

200

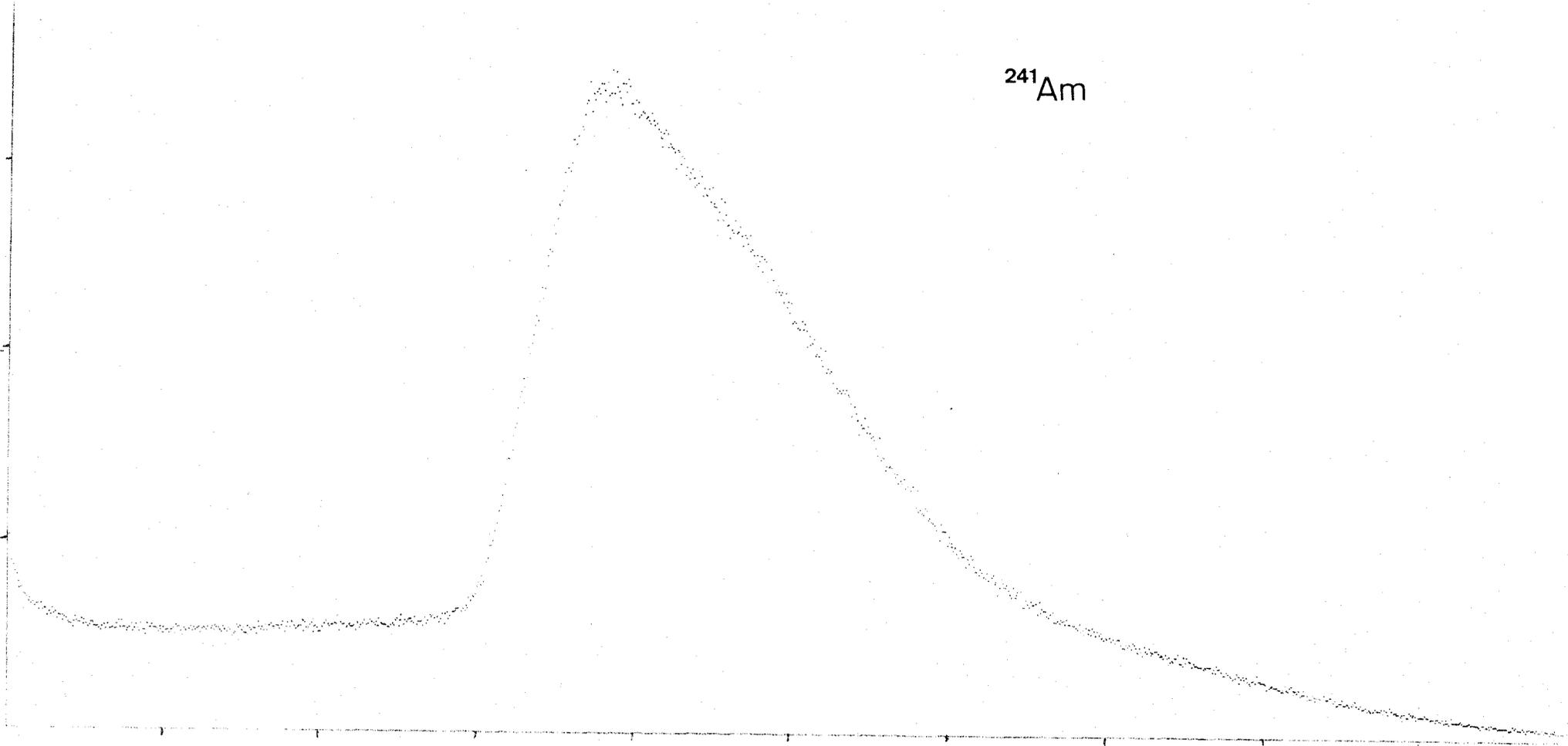
400

600

800

CANAL

Figura IV.9.- Espectro de ²⁴¹Am a 1100 V.



de manera que sobre el detector sólo incidiesen partículas α perpendicularmente. En la Figura IV.12 se da una idea del dispositivo empleado.

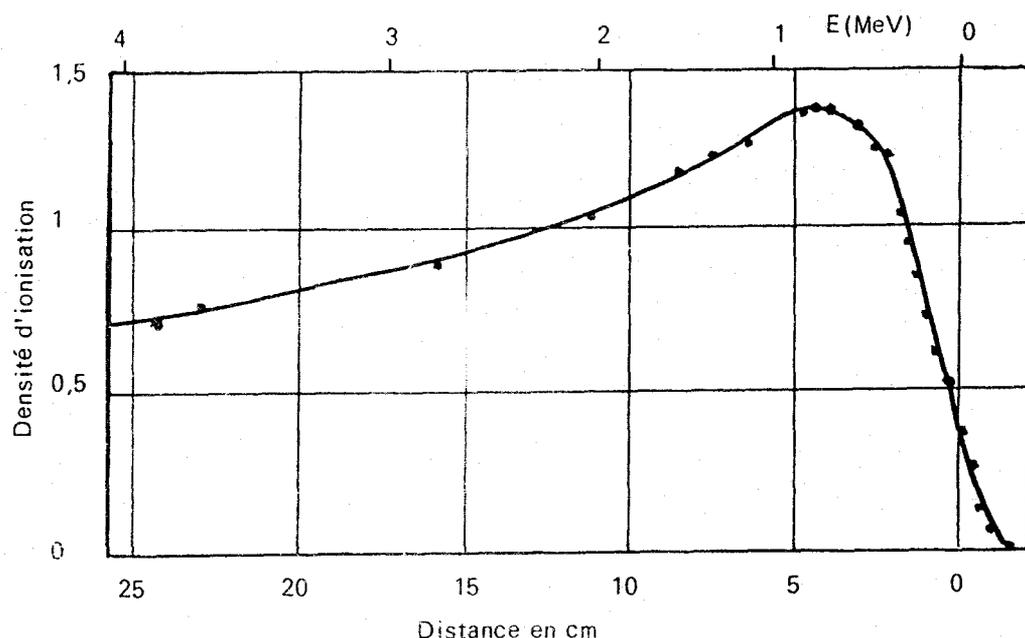


Figura IV.10.- Densidad de ionización a lo largo de la trayectoria de un haz de partículas α de 5,3 MeV (^{210}Po). Tomada de CETAMA(1973).

El pico obtenido aparece centrado en el máximo del de la Figura IV.9 y desaparece la caída lenta del mismo. Esto demuestra que tales impulsos de mayor altura corresponde a las partículas α que no inciden perpendicularmente al detector. Como puede observarse ello está en abierta contradicción con la hipótesis de Kiefer y Maushart (1971) que implicaría una continuidad entre el grupo de impulsos altos y el de los bajos.

En la Figura IV.13 esta idea se confirma. Mostramos tres espectros tomados manualmente. Las medidas se hicieron con $\epsilon_a = 16$ y una tensión de 1150 V. El valor de ULD en el analizador del detector principal se mantuvo a 0,2 V mientras que el LLD lo variamos de 0,04 a 8 V. Los espectros se presentan normalizados a su valor en LLD = 0,04.

Se observa la misma imagen que en las Figuras IV.9 y IV.11.

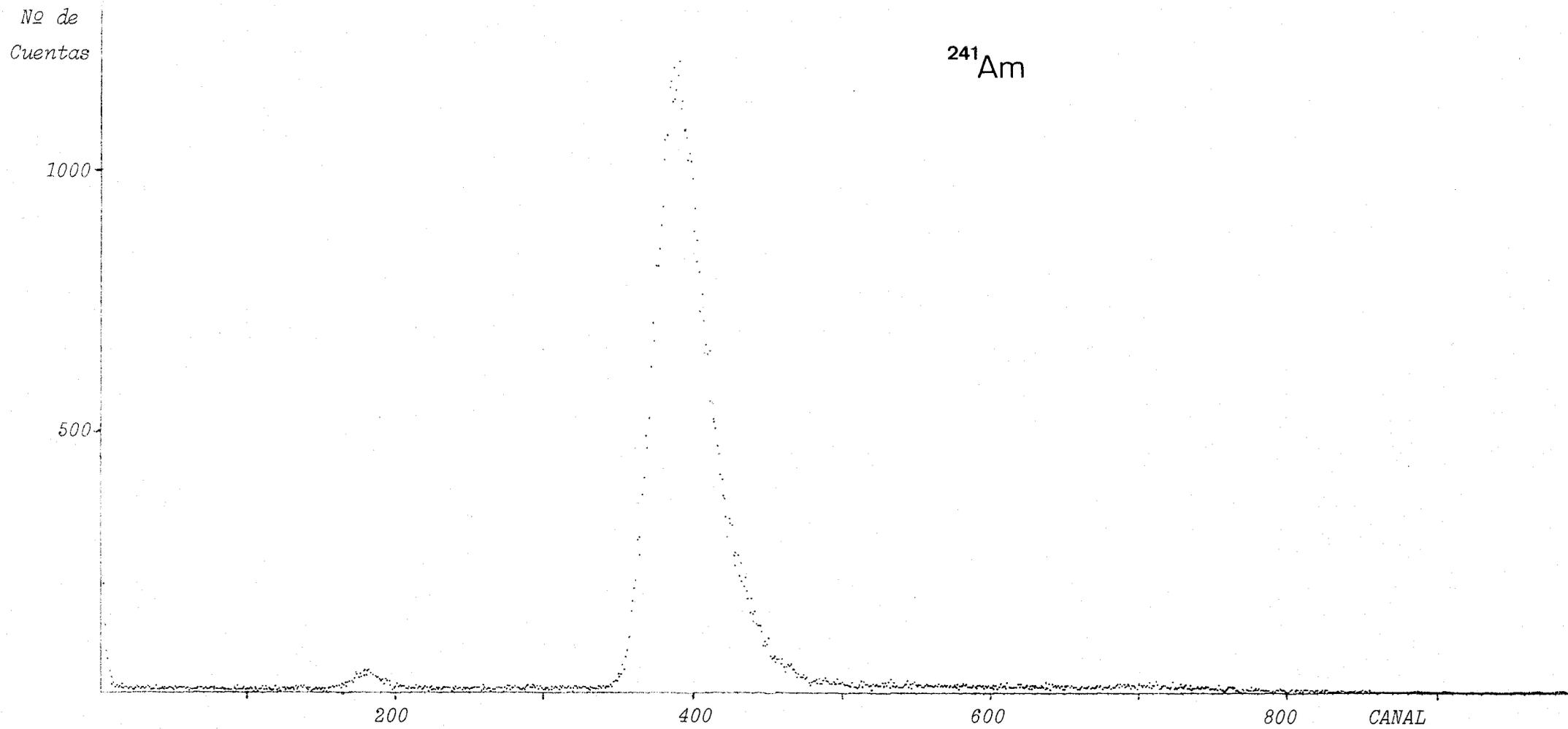


Figura IV.11.- Espectro de una muestra de ^{241}Am colimada, tomado a 1100 V.

DISPOSITIVO DE COLIMACION

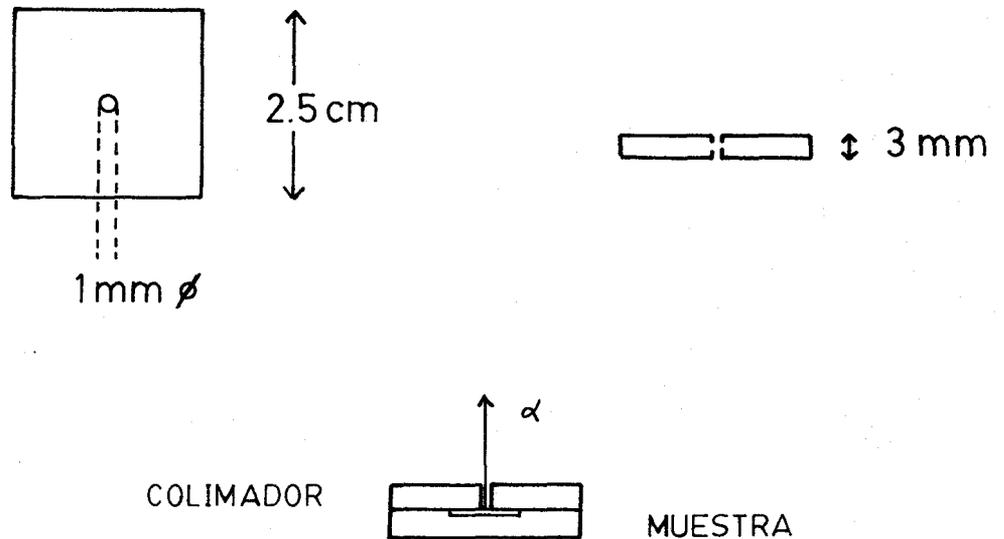


Figura IV.12.- Dispositivo usado para colimar las partículas α emitidas por el ^{241}Am . Con él se han obtenido los resultados presentados en las Figuras IV.11, IV.13 y IV.18.

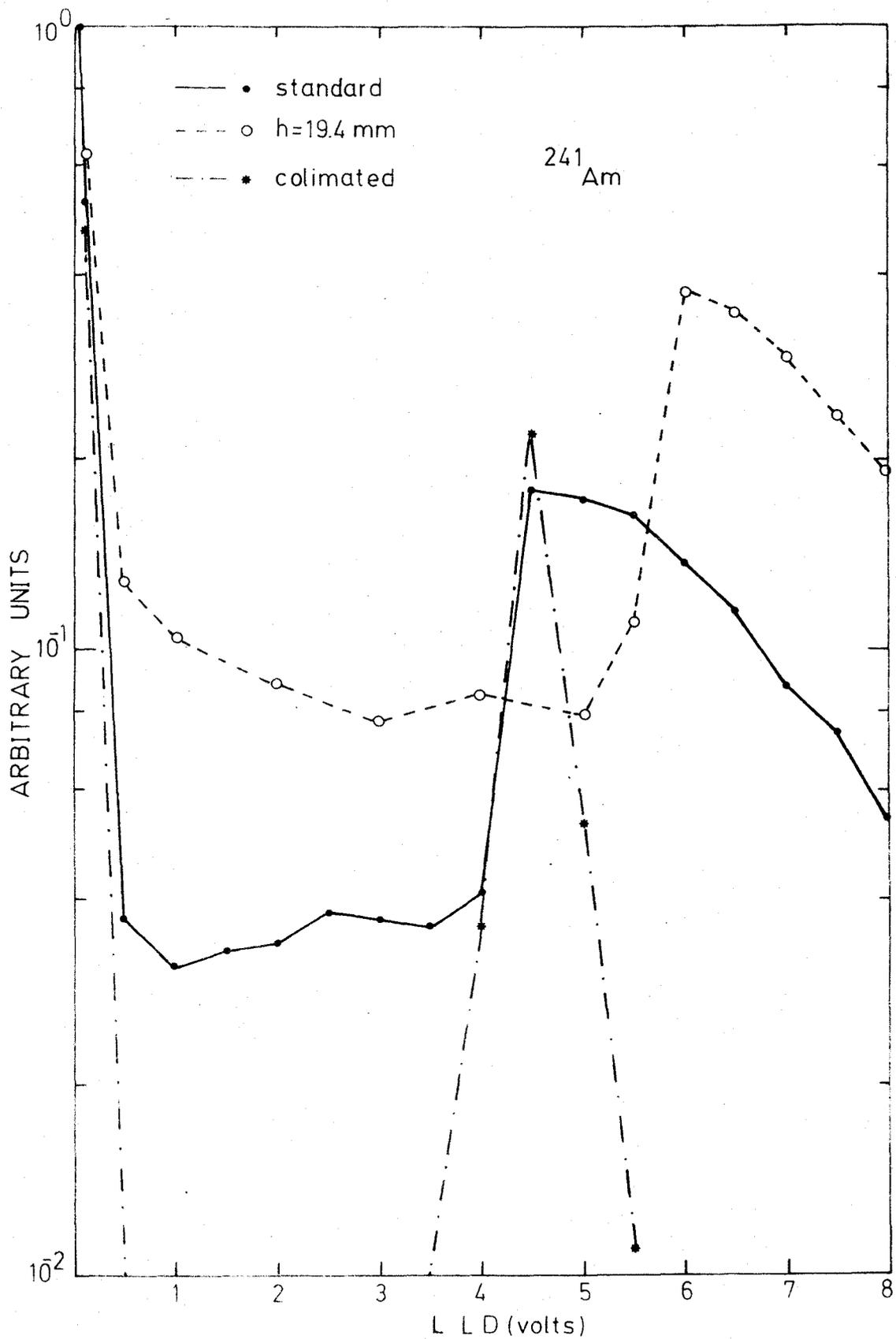


Figura IV.13.- Espectros de ^{241}Am tomados manualmente a una tensión de 1150V. Se presentan normalizados a su valor a LLD= 0,04V y en los casos de: distancia de referencia, con y sin colimación, y a 19,4 mm.

Se confirma la existencia de un pico α fuertemente asimétrico. Además, se observa como cuando se colima el haz se obtiene un pico más estrecho centrado en el comienzo del pico α . Pero cuando se hace el espectro a una distancia de 19,4 mm, la posición del pico se desplaza 1,5 V más adelante. Esto nos indica que llegando las partículas α al detector con mayor camino recorrido provocan ionización mayor.

Otro grupo de impulsos se agrupa en una zona muy estrecha del espectro: de 0,04 a 0,5 V. La importancia relativa del pico α respecto de él parece que no cambia, o cambia ligeramente, cuando interponemos el colimador a una muestra a la distancia standard. Corresponde probablemente a (parte de) la meseta que aparece en los 300 primeros canales de las Figuras IV.7-IV.8 (La parte izquierda de éstas parece suprimirla el Analizador Multicanal cuando la AT del detector es más baja, como hemos indicado).

Hay un tramo intermedio un factor 5 más bajo que el pico α : de 0,5 a 4 V, en el caso de la distancia de referencia, o a 5 V para 19,4 mm. Para la fuente colimada este tramo intermedio baja a intensidad prácticamente de fondo, lo que sugiere que las partículas responsables no siguen trayectorias rectas perpendiculares: tal vez sean electrones lentos que siguen trayectorias tortuosas y difícilmente pasan el colimador. Pero cuesta creer que esos electrones lleguen a ionizar casi tanto como las partículas alfa.

Cuando la fuente está más alejada, a 19,4 mm, el pico de baja energía se reduce en un factor 2 a 3 comparado con el pico α y la zona intermedia. Ello se explicaría si una fuerte contribución al mismo viniera de los abundantes fotones y rayos X del ^{241}Am (81% de energías entre 14 y 60 keV), ya que, el número de fotones disminuye exponencialmente con la distancia sin que se hagan más ionizantes los que sobrevivan.

De nuestros resultados se desprende que la aportación mayor al segundo plateau proviene de partículas distintas de las α .

En la Figura IV.3, ya mostrada, presentamos el plateau obtenido con la muestra ^{241}Am EL a una distancia de 19,4 mm.

La identidad del segundo plateau se pierde prácticamente por la característica que acabamos de comentar: menor importancia del grupo de impulsos débiles. Si hay un aumento del número de cuentas con la tensión pero no un cambio brusco a partir de los 1000 V ni una pendiente relativa tan fuerte como a la distancia de referencia. La relación entre el número de cuentas a 1450 V y el de 800 V es de $1,280 \pm 0,02$, mientras que para la distancia de referencia es de

Tabla IV.3

h (mm)	R_{α} (%)	crosstalk α (%)
2	$34,3 \pm 0,7$	$55,2 \pm 0,2$
4	$31,3 \pm 0,7$	$49,8 \pm 0,2$
6	$28,0 \pm 0,7$	$45,6 \pm 0,2$
8	$25,4 \pm 0,5$	$41,1 \pm 0,2$
10	$22,7 \pm 0,5$	$37,3 \pm 0,2$
12	$20,4 \pm 0,4$	$33,5 \pm 0,2$
15	$17,3 \pm 0,4$	$30,6 \pm 0,2$
18	$14,8 \pm 0,3$	$28,4 \pm 0,2$
21	$12,6 \pm 0,3$	$26,8 \pm 0,3$
25	$10,3 \pm 0,2$	$25,4 \pm 0,3$
30	$7,7 \pm 0,2$	$26,1 \pm 0,3$
32	$5,5 \pm 0,1$	$32,0 \pm 0,4$
35	$3,0 \pm 0,1$	$46,6 \pm 0,7$
37	$0,6 \pm 0,3$	$212,4 \pm 5,2$

Rendimientos de recuento α y factor de Crosstalk para ^{241}Am , en función de la distancia muestra-detector, $R_{\alpha} \sim 0$ a partir de los 39 mm.

$1,439 \pm 0,006$. Al acercar la fuente aumenta la contribución relativa de los impulsos débiles.

Un detalle interesante de retener es la ausencia de efecto de sobrecarga de 1450 a 1500 V. Ello puede deberse a que disminuye el número de partículas que provocan impulsos pequeños al entrar al detector, de acuerdo con lo ya apuntado.

Los resultados de la Figura IV.3 concuerdan con los presentados en la Tabla IV.3, tomada de M.I. Gallardo (1982). En ella se presentan los valores de la eficiencia de recuento, y del Crosstalk α , en función de la distancia muestra-detector. La muestra usada fue la ^{241}Am EL, perfectamente calibrada, con lo que los valores obtenidos para R_{α} son fiables.

El factor Crosstalk α disminuye con la distancia muestra-detector, hasta que la eficiencia α empieza a bajar más deprisa, ~ 30 mm. Entonces, el Crosstalk sube. Esto demuestra la influencia en el segundo plateau, de radiaciones

ligadas al esquema de desintegración del ^{241}Am (Tabla IV.2). Hay que pensar en rayos X y fotones blandos que siguen contándose, aunque en menor número, mientras que las partículas α ya no llegan al detector.

La influencia del esquema de desintegración del isótopo α aparece más claramente al medir los plateaus del ^{239}Pu .

En la Figura IV.14 presentamos dichas curvas obtenidas con la muestra ^{239}Pu EV. Se han medido tres plateaus con $G_a = 4,8$ y 16 .

El comportamiento del plateau α es muy similar al obtenido con ^{241}Am . En cuanto al segundo plateau ya no aparece tan claramente. Sólo con $G_a = 16$ es perfectamente distinguible del plateau α . La relación entre el número de cuentas a 1450 V y a 800 V es, para $G_a = 16$, $1,237 \pm 0,027$, menor, aunque compatible, con el obtenido con ^{241}Am a $19,4$ mm.

Parece que el segundo plateau comienza a los 1200 V, aunque dados los errores experimentales, esta afirmación hay que hacerla con reservas. Se puede pensar que ha habido un desplazamiento de la ganancia total del detector. Es muy probable que sea así, puesto que las curvas se midieron unos nueve meses después que las de ^{241}Am . De todas maneras las conclusiones van a ser las mismas.

En efecto, en la Figura IV.5 se muestra el factor de Crosstalk α para ^{239}Pu . La muestra utilizada fue de nuevo, la ^{239}Pu EV.

Su valor es notablemente menor que el de ^{241}Am , 28% como máximo, y crece más suavemente con ULD.

En la Figura IV.15 tenemos el espectro de impulsos de la muestra ^{239}Pu EV, tomado con nuestro analizador multicanal y a una tensión de 1450 V. El aspecto es muy distinto al del ^{241}Am (Figura IV.7 ó IV.8). El grupo de impulsos bajos no tiene una forma tan característica como las del ^{241}Am sino que recuerda cualitativamente un espectro de fondo como el que se muestra en la Figura IV.16.

Como ya comentamos la mayoría de los impulsos de fondo se agrupan en los primeros canales. Obviamente el espectro de ^{239}Pu es cuantitativamente distinto del de fondo, pero cualitativamente bastante parecido. Hay mayor número de cuentas por cada zona del espectro y una caída más lenta de las mismas, conforme el número de canal aumenta. En cualquier caso, no se da la individualización del grupo que se tiene con ^{241}Am .

De esto se puede comprender como la subida del factor de Crosstalk es más

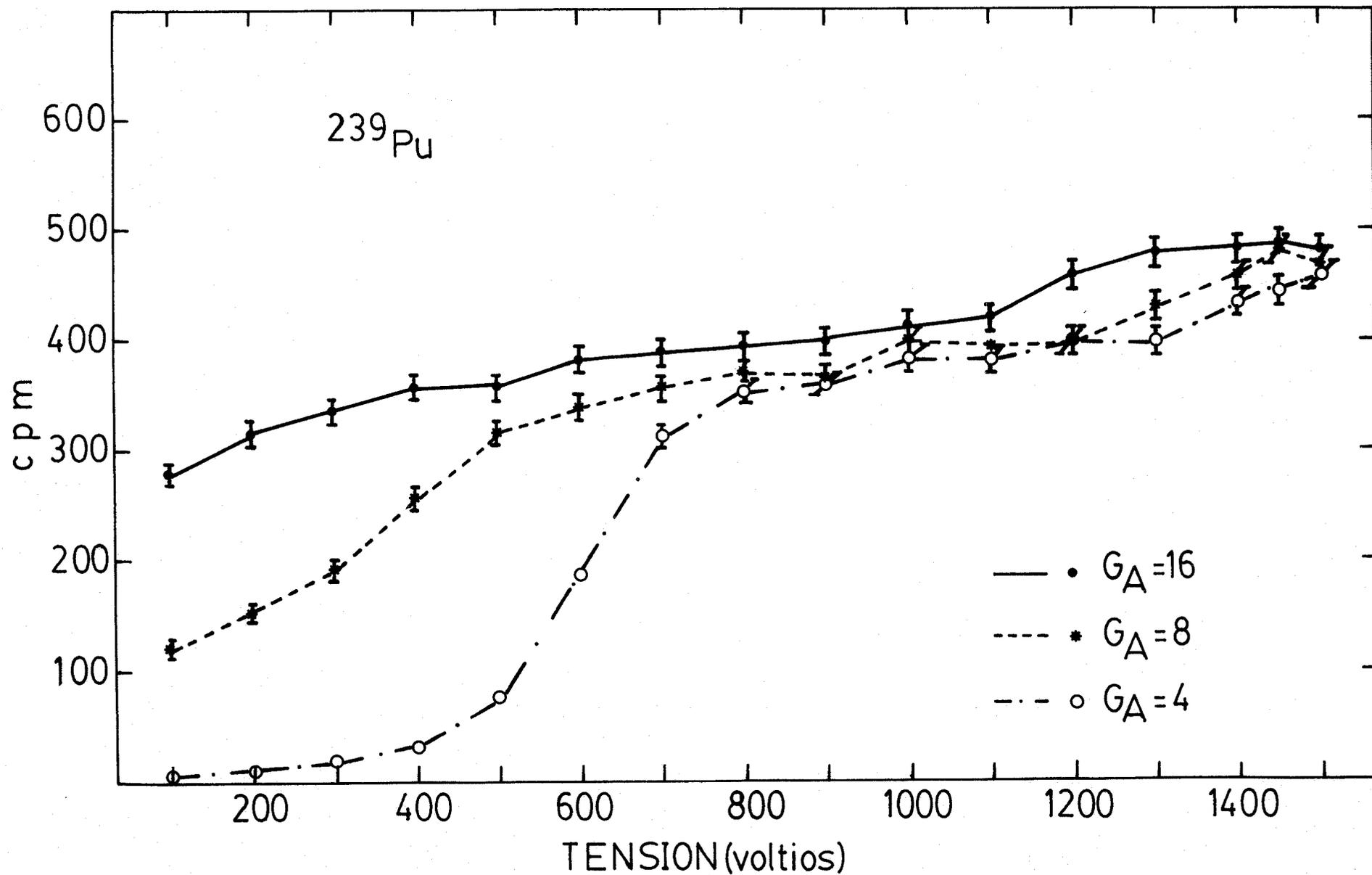


Figura IV.14.- Plateaus para ^{239}Pu a $G_a=4,8$ y 16 . Los errores se representan como 2σ .

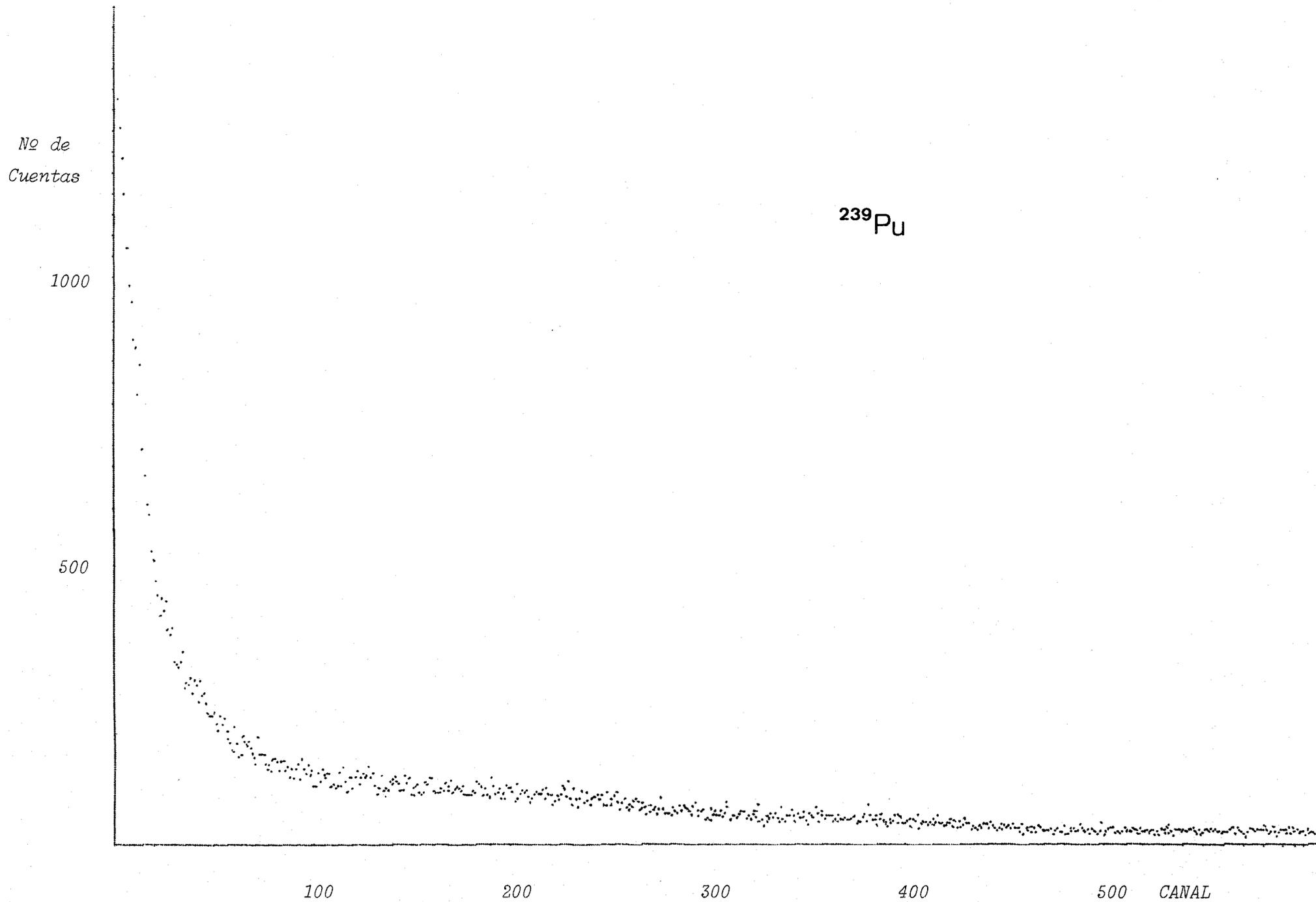


Figura IV.15.- Espectro de ^{239}Pu obtenido con nuestro detector a una tensión de 1450V.

No de
Cuentas

200

100

Fondo

100

200

300

400

500 CANAL

Figura IV.16.- Espectro de fondo a 1450V.

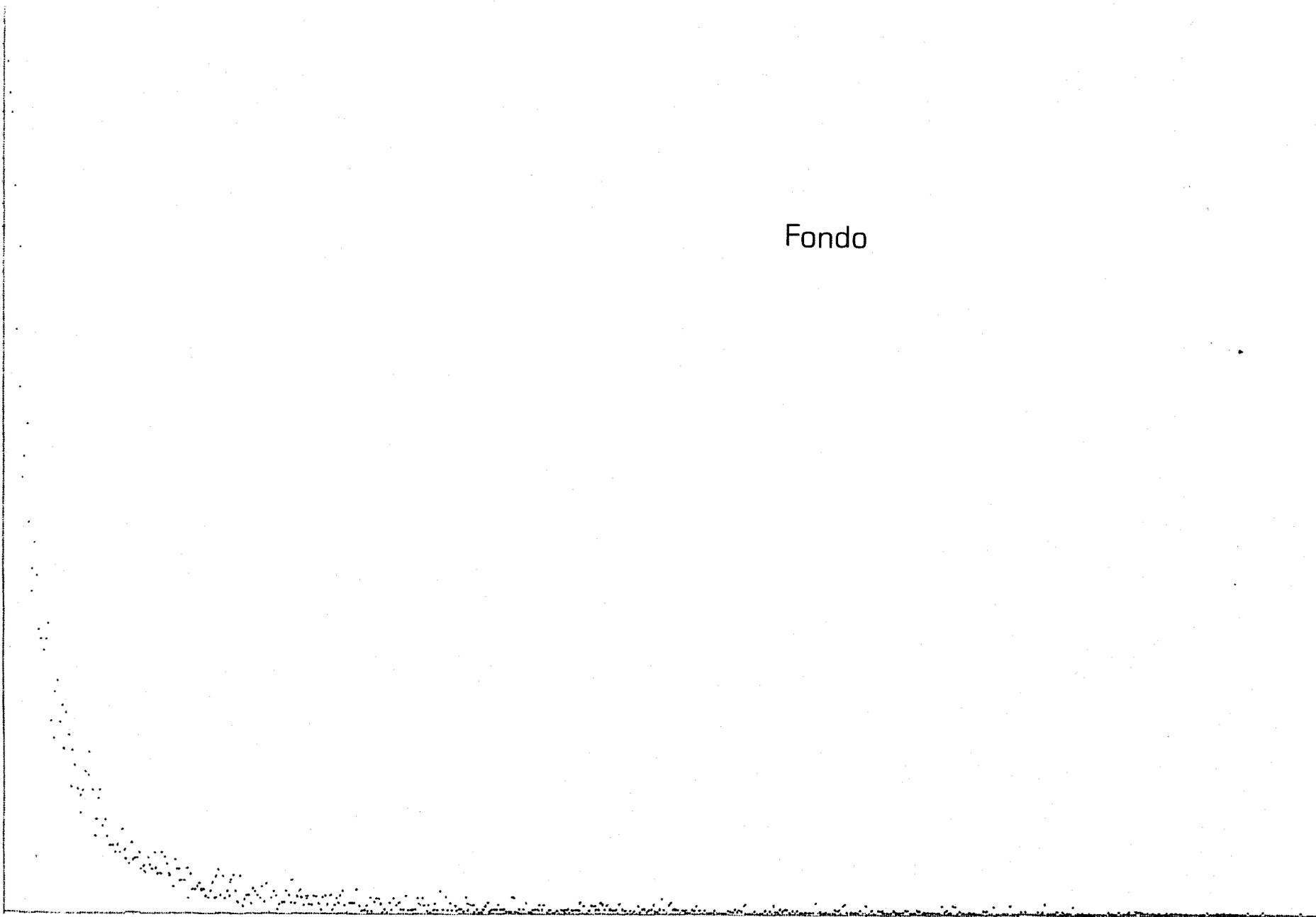


Tabla IV.4

Energía (keV)	Alcance (mg/cm ²)
20	0,68
30	1,51
40	2,61
50	3,96
60	5,51
70	7,26
90	11,27

Alcance de electrones en función de su energía. Espesor de aire a la distancia de referencia: 0,82 mg/cm².

lenta.

El pico α se muestra en la Figura IV.17. Se obtuvo con una tensión de 1100 V y la muestra ^{239}Pu EL. Dada la baja actividad de la misma, se observa una fuerte dispersión estadística en el número de cuentas, pero la forma del pico es, en todo, similar a la del ^{241}Am .

Hay que comentar que los espectros se obtienen directamente del amplificador del detector principal. Por tanto, el efecto de blindaje del detector de guarda desaparece.

En resumen, la aparición del segundo plateau está estrechamente ligada al esquema de desintegración del emisor α . Su importancia depende del número de electrones de conversión, rayos X e incluso fotones γ blandos, que acompañen a la emisión de partículas α . Estas son las razones fundamentales aunque no hay que desechar otro tipo de fenómenos.

En efecto, en la Tabla IV.4 se dan los alcances para electrones calculados con las Ecuaciones (IV.5) y (IV.6). También damos el espesor de aire que han de atravesar las partículas emitidas desde la fuente, cuando está a la distancia de referencia. Según la Tabla, sólo electrones de más de 20 keV tendrían probabilidad de llegar al detector. Y allí, dependiendo de la energía que lleven, provocar un impulso lo suficientemente grande como para ser contado. Sin embargo hay que recordar que el alcance real de los electrones, especialmente de los pocos energéticos, presenta grandes fluctuaciones en torno al alcance medio. Así electrones de energía bastante inferior a 20 keV tienen cierta proba

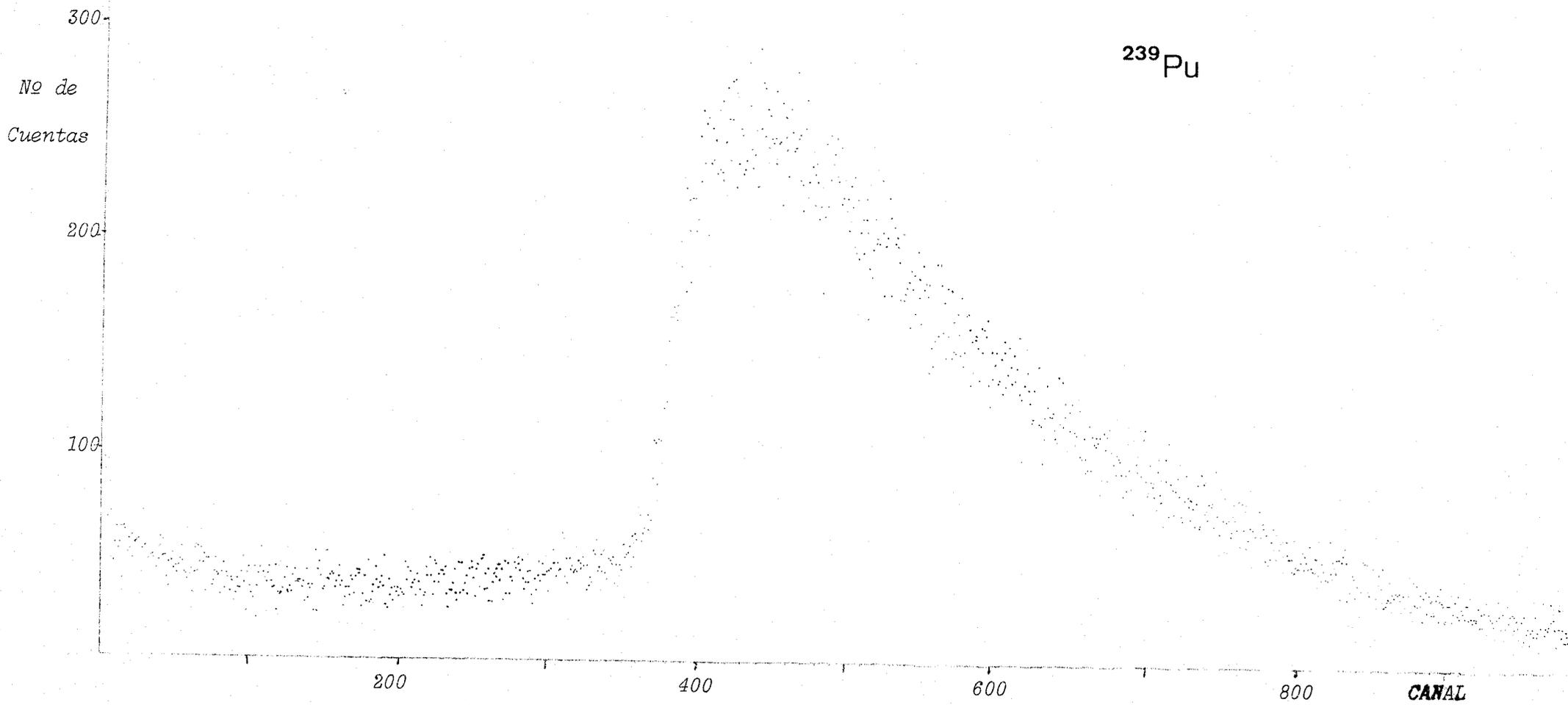


Figura IV.17.- Espectro de ^{239}Pu (muestra ^{239}Pu EL) a 1100 V.

bilidad de llegar.

Si combinamos estos resultados con los esquemas de desintegración mostrados en las Tablas IV.1 y IV.2, es evidente que con el ^{241}Am se obtendrá un factor de Crosstalk mayor. En cuanto al ^{239}Pu , si usamos las intensidades de los electrones de conversión de $E > 20$ keV y de los rayos X de 13,6 keV, obtenemos un valor de $\sim 12,1\%$.

Es poco razonable pensar que el 25% restante de electrones, con energía inferior a 20 keV (la mayoría de ellos no llegan a 8 keV), tenga una fuerte contribución al Crosstalk como para llegar al 28% observado en la Figura IV.5. Tampoco es posible atribuir los impulsos débiles a partículas alfa retrodispersadas, sin más: una partícula α de 5,15 que rebote sobre un núcleo de Pt sale todavía con 4,95 MeV y, según vemos en la Figura IV.10, después de recorrer ~ 1 cm de aire todavía le queda energía para atravesar el espesor del detector ionizando incluso más que una partícula α que haya ido directa al detector. Muy al contrario, de los resultados presentados en la Figura IV.18 se puede aventurar otro papel para tales partículas.

En dicha figura se da el plateau obtenido con la muestra ^{241}Am EL colimada a una $G_a = 16$. La primera observación es que, dentro de los errores experimentales, la zona α del plateau es mucho más plana que la de la Figura IV.3. Esto puede indicar que partículas con trayectoria no perpendicular al detector contribuyen también al plateau α de aquella. Si observamos la Figura IV.13, parece claro que este hecho se puede relacionar con la desaparición práctica de los impulsos intermedios; grupo de 0,5 V a ~ 4 V. Ya advertíamos que era poco probable que tal grupo de impulsos se debieran a electrones ya que, aunque tuviesen trayectorias tortuosas y desapareciesen con la colimación, no parece que puedan dar lugar a impulsos casi iguales a los de las partículas α . Pero no se puede descartar que tal grupo se relacionan con partículas α retrodispersadas. Al colimar, la probabilidad de que tales partículas alcancen el detector disminuye enormemente. Y, dado que el ángulo con que salen retrodispersadas es variable, se puede entender esa continuidad de impulsos medios hasta el pico propiamente α .

También hemos realizado medidas de absorción en el plateau $\alpha+\beta$, con papeles de $\sim 6\text{mg/cm}^2$, y la muestra ^{241}Am EL. Utilizando dos de ellos, se puede decir que las partículas α serán totalmente absorbidas, así como los electrones y la mayoría de los rayos X. En cuanto a los fotones de 59,54 keV, hemos comprobado con un detector de INa (Tl) 3×3 , que no sufrían prácticamente absorción. Las medidas realizadas dan una eficiencia de nuestro detector para tales foto-

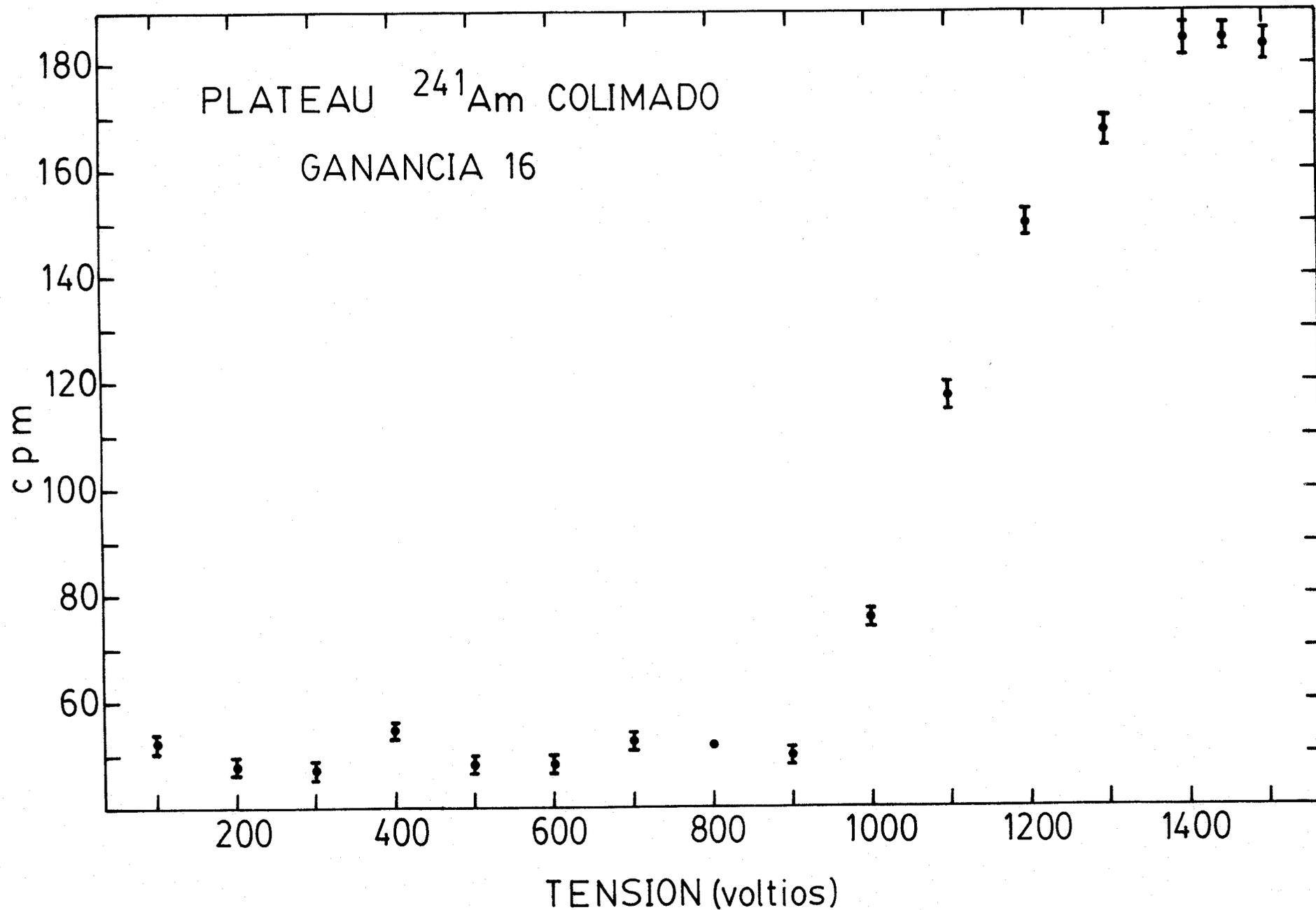


Figura IV.18.- Plateau de ^{241}Am estando colimada la muestra.

nes, a la distancia de referencia, de $\sim 2\%$. Si la intensidad de emisión de los fotones es del 35,9%, Tabla IV.2, su contribución al plateau $\alpha+\beta$ es como mucho del 0,7%, frente a una eficiencia en el plateau α de $\sim 28\%$. Tal contribución es poco significativa frente al $\sim 47\%$ de Crosstalk presentado en Figura IV.5 para ^{241}Am .

En definitiva, no se pueden descartar fenómenos de producción de rayos X o incluso rayos δ en el viaje de la partícula α al detector, o mejor, desde la salida de la partícula α de la fuente, vaya o no al detector.

Parece también, que la importancia de la contribución al segundo plateau de cada uno de los fenómenos reseñados, depende de las condiciones de recuento, especialmente las geométricas y, sobre todo, es muy difícil de cuantificar.

IV.3 Un posible método de recuento simultáneo de radiación α y β .

En este apartado, aprovechamos los resultados obtenidos en el anterior y proponemos un método de recuento simultáneo de radiactividades α y β totales.

La información que se obtiene al medir en el medio ambiente radiactividad α y β total, no ligadas a algún isótopo específico, es bastante limitada. Fundamentalmente porque los datos que se obtienen son difíciles de interpretar. Tiene, sin embargo, aplicaciones interesantes que no requieren grandes medios materiales.

Como medida preliminar, sirve para estimar la necesidad de un análisis más detallado de una muestra, elegir su tamaño, etc. (Lawrence Berkeley Lab. 1976). También como control sistemático de la contaminación ambiental, en lugares donde no existe un peligro inmediato de ella (Garland et al. 1971). Incluso existen aplicaciones tan curiosas como la estimación del "tiempo de residencia estratosférica" a partir de la disminución de la actividad de la nieve polar en función de su antigüedad, que se corresponde con la profundidad (Pourchet y Pinglot 1979).

La actividad α y β total se miden, en general, por separado, en detectores distintos.

Existe otro método, no tan convencional, que aprovechando la posibilidad de distinguirlas por la altura de los impulsos en detectores proporcionales, las mide simultáneamente.

IV.3.1 Base del método.

Las partículas α , debido a su menor velocidad y mayor carga, ionizan más

que las β al atravesar el volumen de nuestro detector. Se espera que los impulsos producidos por las partículas α tengan una amplitud mayor que los producidos por las β . De manera que, si se elige un buen valor de ULD en el analizador principal, queden por encima los impulsos procedentes de las partículas α y, por debajo, los procedentes de partículas β .

Pero, si se trabaja a una ganancia total óptima para contar a la vez partículas α y β , por ejemplo $AT = 1450$ V y $G_a = 16$, sabemos que aparecen impulsos de baja altura, confundibles con los β , cuando se cuentan muestras α . Y hemos estudiado la distribución de tales impulsos y localizado donde se agrupan: de 0 a 5 V en el caso de nuestras condiciones de recuento, $AT = 1450$ V y $G_a = 16$ (Figura IV.5).

Veamos ahora cómo se distribuyen los impulsos provocados por las partículas β . Para ello definimos un Crosstalk β como el cociente

$$C_{\beta} = \frac{N_A - F_A}{N_B - F_B} \quad (\text{IV.9})$$

cuando se mide un emisor β puro.

En la Figura IV.19 presentamos el valor de C_{β} en función de ULD, para diversos emisores β , medido a una tensión de 1450 V y $G_a = 16$.

Como era de esperar C_{β} es mayor para los emisores β menos energéticos. Esto confirma la interpretación que dimos a la detección de partículas β en la Sección anterior. Y está de acuerdo con la información que se obtiene en las Figuras III.10 a III.15 de la Sección anterior, sobre los espectros de dichos isótopos.

Los datos de la Figura IV.19 tienen errores relativos (no representados por razones de claridad) que van desde el 9% ($^{90}\text{Sr}+^{90}\text{Y}$) hasta el 5% (^{14}C) en la zona de ULD altas, y desde el 2% (^{210}Bi) hasta el 1% (^{14}C) para valores bajos de ULD.

La geometría de recuento fue la misma que la usada con el ^{241}Am , excepto para el ^{40}K . Esta fuente se construyó a partir de ClK , tiene más superficie activa y se contó a 2 mm más lejos de la ventana del detector. Dada la baja actividad de esta fuentes los errores en C_{β} fueron algo mayores: $\sim 10\%$ para ULD altas y $\sim 4\%$ para valores bajos.

Con estas muestras de ^{40}K se estudió el valor de C_{β} variando su espesor másico. Según nuestros resultados el valor del Crosstalk β no varía significa-

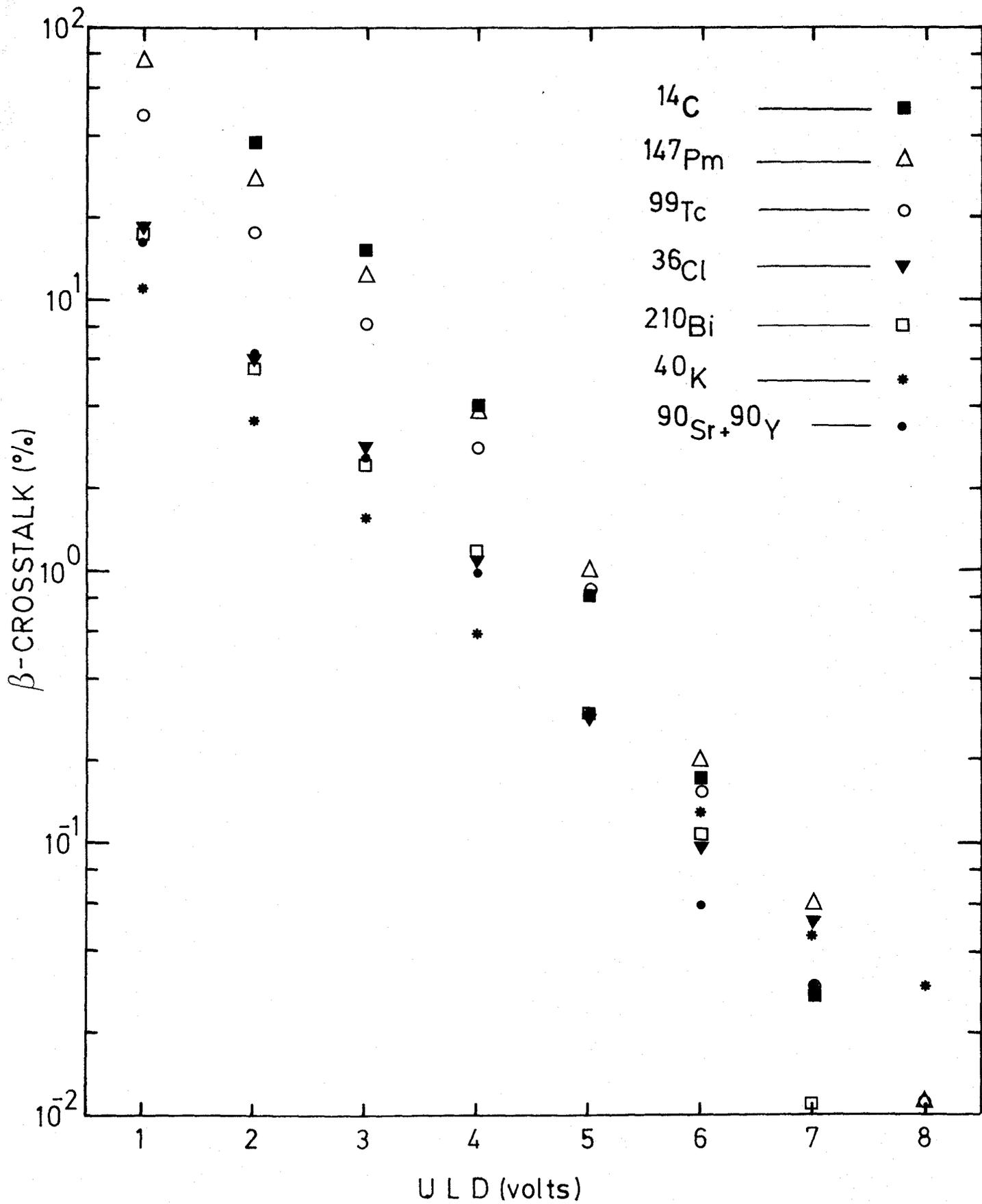


Figura IV.19.- Factor de Crosstalk β vs. ULD para todos los emisores β .

tivamente en un rango de espesor que va de 0,8 a 138 mg/cm²

De la Figura comentada se deduce que $C_\beta < 1\%$ para todos los isótopos si ULD = 5 V. En el caso de los más energéticos, por ejemplo el ⁴⁰K que usaremos más tarde para calibrar, vale $\sim 0,3\%$.

Así, según los resultados de las Figuras IV.5 y IV.19 tomamos las siguientes condiciones de trabajo para la medida de radiactividad α y β total: AT = 1450 V, $G_a = 16$ y ULD = 5 V. De esta manera el valor de $C_\beta = 0,003$ para emisores β más energéticos, los esperables en muestras ambientales, y se puede ignorar su efecto mientras no tengamos una actividad β muy superior a la α . Por el contrario, el Crosstalk α sí debe tenerse en cuenta a menos que la actividad α sea muy inferior a la β . Pero, con una corrección adecuada, es posible obtener la medida simultánea y diferenciada de ambas actividades, incluso con una relación α/β grande, como veremos en el apartado siguiente.

Con estos resultados podemos plantear las Ecuaciones que nos van a dar una medida correcta de las actividades α y β .

Sean N_A y N_B , el número total de cuentas por minuto, cpm, registrados en la escala A y B. Al fondo de las misma, también en cpm, le llamamos F_A y F_B . Por último, el número de cuentas por minuto provocadas directamente por partículas α en la escala A, y por partículas β en la B, serán n_α y n_β respectivamente.

De acuerdo con las definiciones de C_α , donde se suponen $n_\beta = 0$, y de C_β , donde $n_\alpha = 0$, se tiene que:

$$N_A = n_\alpha + F_A + C_\beta n_\beta \quad (\text{IV.10})$$

$$N_B = n_\beta + F_B + C_\alpha n_\alpha \quad (\text{IV.11})$$

y el número de impulsos debidos a las α en A y las β en B separadamente será:

$$n_\alpha = N_A - F_A - C_\beta (N_B - F_B) \quad (\text{IV.12})$$

$$n_\beta = N_B - F_B - C_\alpha (N_A - F_A) \quad (\text{IV.13})$$

Se han suprimido en ambas expresiones un denominador, $1 - C_\alpha C_\beta$, lo que introduce un error por defecto de $\approx 0,15\%$ perfectamente despreciable en este tipo de medidas.

IV. 3.2. Comprobación del método.

Vamos a estudiar hasta qué punto son válidos los resultados anteriores, para aplicarlos a la medida de pequeñas radiactividades α y β en aguas ambientales.

En primer lugar, veamos la necesidad de la corrección por Crosstalk α , para determinar actividades β en presencia de actividades α comparables o mayores.

Para convertir el número n_β en actividad β , tenemos que conocer el rendimiento β de nuestro detector, R_β . En otras palabras el tanto por ciento de partículas β que siendo emitidas por la fuente son contadas. Si la actividad de una fuente β es A_β tenemos que:

$$R_\beta = \frac{n_\beta}{A_\beta} \quad (\text{IV.14})$$

(Por sencillez de escritura suponemos englobado en A_β el factor de intensidad P , que puede ser menor que 1 si la emisión β no es el único modo de desintegración, o incluso mayor que 1 si al radionúclido en cuestión va asociado en cadena otro emisor β).

Hemos construido muestras de diferentes A_β y medido R_β en función del espesor másico de las mismas. La calibración se ha hecho con ^{40}K por su fácil disponibilidad en el CLK natural y por tener una energía media, 400 keV, parecida al $^{90}\text{Sr} + ^{90}\text{Y}$, que es uno de los principales protagonistas en radioactividad ambiental.

Las muestras se construyeron disolviendo CLK en agua destilada. Distintas alícuotas de la solución total se evaporaron a sequedad, primero en un cristallizador y, por último, sobre planchetas de acero inoxidable. El método de preparación se puede encontrar en Harley (1982). Dado que conocemos la actividad específica del K natural, si sabemos la cantidad de CLK, tendremos la actividad β de la muestra obtenida.

En la Figura IV.20 damos R_β en función del espesor másico de las muestras. Los valores que se obtienen van del 41% al 35% en el rango de espesores mostrados ($<20 \text{ mg/cm}^2$). Esa variación tan pequeña se explica porque el ^{40}K tiene un espectro β relativamente energético (ver Sección III).

Los errores relativos de las medidas van del 3% para las muestras menos activas, y más finas por consiguiente, al 0,5%. Los errores presentados en la Figura son, sin embargo, el doble de estos, es decir, 2σ . En la estimación del

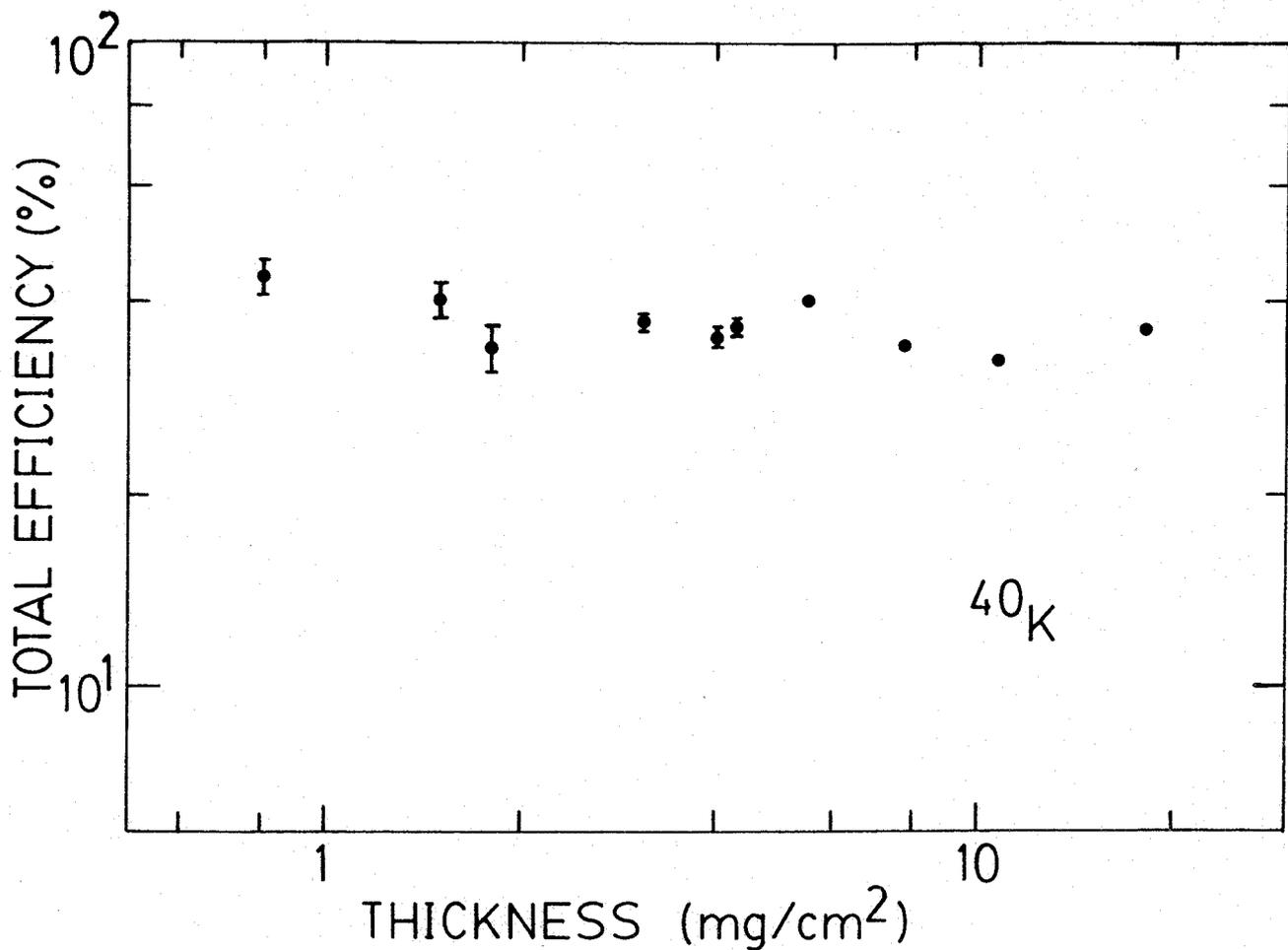


Figura IV.20.- Rendimiento de recuento β vs. espesor de las muestras de ClK.
Los errores se presentan como 2σ .

error sólo se ha tenido en cuenta la estadística de recuento y los márgenes de error en las mediciones de volúmenes y masas.

De todas maneras se observa en la Figura comentada una fluctuación superior a lo tolerado por estos errores. Como veremos en el apartado siguiente, la atribuimos a desigualdades no controladas en el proceso de preparación de las muestras.

Hemos estudiado la dependencia de C_{α} con el espesor de las muestras. En la Figura IV.21 se dan los resultados. Las medidas se realizaron con muestras de ²⁴¹Am previamente diluido en aguas del río Guadalquivir. De manera que el responsable de la absorción de las partículas α fuese principalmente el mate-

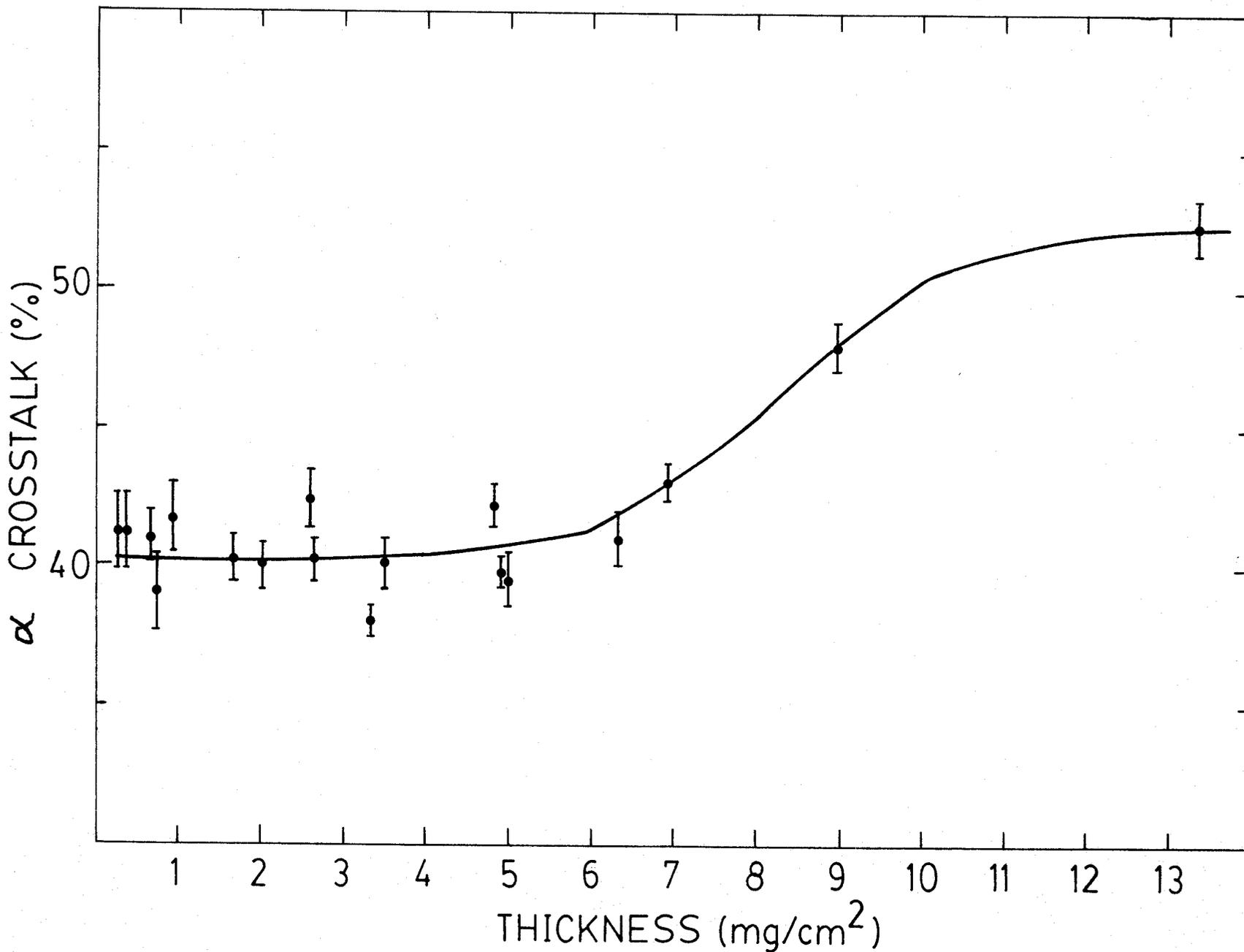


Figura IV.21.- Factor de Crosstalk α vs. espesor de las muestras de ^{241}Am +agua del río Guadalquivir. La curva se obtuvo con la ecuación IV.26.

rial contenido en las aguas del mismo. Y, así, trabajar con la mayor semejanza posible a los problemas reales que luego trataremos.

Las condiciones de trabajo son las ya explicadas: $AT = 1450$ V, $G_a = 16$ y $ULA = 5$ V. El valor del Crosstalk α se mantiene casi constante con fuertes fluctuaciones en torno al 40% hasta espesores de 7 mg/cm² y luego sube al 52% para el espesor máximo que hemos medido. El error relativo máximo de las medidas es del 1,8%, si no se considera el procedente de la preparación de las muestras. En la Figura representamos los errores como 2σ .

Las fluctuaciones superiores a ello las atribuimos a problemas en la preparación de muestras que ya comentaremos. La diferencia entre el valor de $C_\alpha \sim 46\%$ en Figura IV.5, y el de $\sim 40\%$ obtenido aquí, se explica porque estas últimas muestras están unos 2 mm más lejos del detector que la usada en aquella Figura. Este resultado concuerda con los de la Tabla IV.3.

En cuanto a la subida hasta $\sim 52\%$ para espesores mayores de 7 mg/cm², puede deberse a que a partir de ese espesor sólo lleguen al detector partículas provenientes de las primeras capas de la muestra, mientras que otras radiaciones, como fotones γ o rayos X, pueden llegar al mismo, incluso si provienen de capas aún más interiores.

Para aplicar estas calibraciones hemos preparado varias muestras mezcla de $^{40}\text{K} + ^{241}\text{Am}$ en aguas del río Guadalquivir. Tres de ellas con igual actividad α y β y otras tres con una actividad α 10 veces mayor. Hemos de recordar que R_β se obtuvo con muestras a partir de agua destilada y el material absorbente era el mismo ClK que proporcionaba la actividad, mientras que en las muestras problema será los materiales sólidos que el agua del río lleva disueltos o en suspensión. De todas formas el coeficiente de absorción másico no depende mucho del material absorbente.

Para obtener R_β , ajustamos visualmente los datos de la Figura IV.20 a una recta en escala Log-Log. En el apartado siguiente se describirá con detalle una calibración beta más rigurosa.

En la Tabla IV.5 recogemos las características de estas muestras preparadas: espesor másico (columna 1), actividad β y relación entre las actividades α y β añadidas (columnas 2 y 3). También se da (en las últimas columnas) la actividad β , medida con la fórmula $A_\beta = n_\beta / R_\beta$ teniendo en cuenta la corrección de Crosstalk (columna 4) y sin realizar dicha corrección (columna 5).

Obviamente la corrección por Crosstalk es necesaria (García León y García

Tabla IV.5

Espesor (mg/cm ²)	Actividad de la muestra (Bq)			
	t e ó r i c a		m e d i d a	
	β	α/β	con C_{α}	sin C_{α}
1,31	0,15	1,0	0,146 ± 0,014	0,182 ± 0,013
4,2	0,93	1,0	0,90 ± 0,03	1,02 ± 0,03
8,4	1,85	1,0	1,79 ± 0,05	1,96 ± 0,04
1,25	0,15	10,3	0,152 ± 0,031	0,41 ± 0,02
7,4	0,93	9,9	0,85 ± 0,04	1,79 ± 0,04
14,5	1,85	10,0	1,36 ± 0,07	3,86 ± 0,06

Características de las muestras preparadas y medidas para test de recuento simultáneo. Los errores se dan como 2σ .

Montaño 1982, García León et al. 1983b). Si no la usamos los resultados son malos para $\alpha/\beta = 1$ y disparatados para $\alpha/\beta = 10$. Con ella los resultados son buenos, excepto el último debido probablemente a su espesor de 14,5 mg/cm² para el cual la medida única del C_{α} puede ser poco fiable.

En cualquier caso ha de observarse que incluso las medidas buenas parecen tener asignado un error algo pequeño, debido a que todavía no hemos incorporado el error cometido en la preparación de las muestras.

IV.3.3 Radiactividad α y β total de las aguas del río Guadalquivir.

El apartado anterior representaba sólo un ensayo preliminar de la validez de nuestro equipo y método para medir actividad β incluso en presencia de mayor actividad α si se corregía debidamente el Crosstalk.

En este apartado realizamos un calibrado detallado de nuestro sistema para medir radiactividad α y β total de las aguas del río Guadalquivir.

Las muestras nos han sido proporcionadas por C. Brieva de la Confederación Hidrográfica del Guadalquivir. Corresponden a nueve puntos de toma de muestras que van desde Sevilla a la desembocadura.

En la Figura IV.22 presentamos un mapa del río Guadalquivir donde se indican los puntos de toma de muestras.

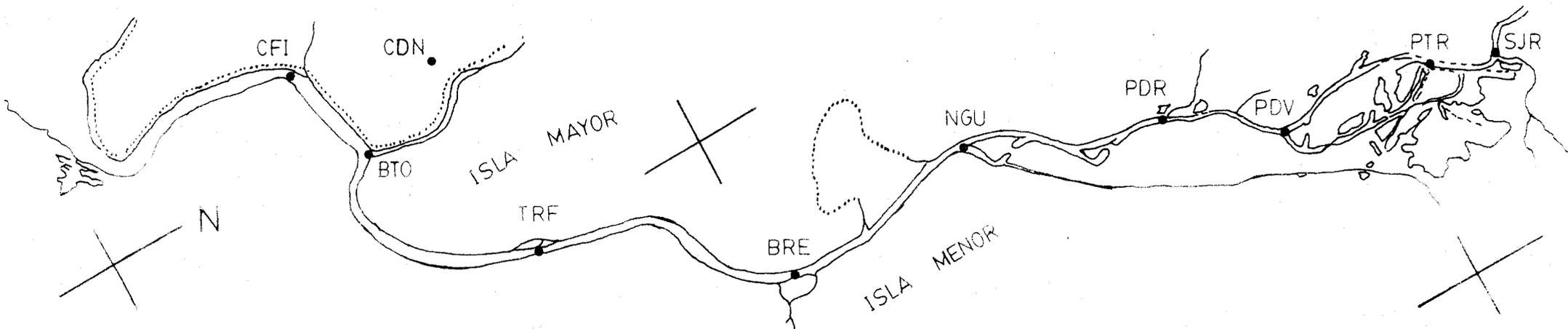


Figura IV.22.- Mapa del río Guadalquivir desde Sevilla, PDR, a la desembocadura, cercanías de CFI.
Se presentan los puntos de toma de muestras.

Las muestras tenían un volumen de 1ℓ y se acidificaban con unos 2 - 3 mℓ de NO_3H concentrado, inmediatamente después de la recolección.

De tales muestras tomamos alícuotas de volumen determinado que evaporamos lentamente en un cristizador hasta llegar a la sequedad en una plancheta de acero inoxidable previamente pesada. El residuo sólido se almacenaba de 12 a 48 horas en un desecador de silicagel para evacuar la mayor cantidad posible de humedad. Previo al recuento de las fuentes obtenidas se pesaba el conjunto plancheta más residuo. Conociendo la superficie donde se confinaba el mismo, llegábamos a tener el espesor másico de la fuente.

Las condiciones de recuento eran las propuestas en el apartado anterior: $\text{AT} = 1450 \text{ V}$, $G_a = 16$, $\text{ULD} = 5 \text{ V}$.

Si una muestra produce n_β y n_α cuentas por minuto netas, sus actividades α y β serán

$$A_\alpha = \frac{n_\alpha}{R_\alpha} \quad (\text{IV.15})$$

$$A_\beta = \frac{n_\beta}{R_\beta} \quad (\text{IV.16})$$

siendo R_α y R_β los rendimientos totales α y β de nuestro detector definidos de la misma manera que R_β en el apartado anterior.

Para conocerlos hace falta calibrar nuestro sistema y, para ello, elegir un patrón.

El canal β se calibró con ^{40}K por las razones ya apuntadas. Para el canal α se utilizó ^{241}Am .

Este último, obtenido de una solución calibrada por Amersham, se diluyó en una mezcla de aguas de distintos puntos del río Guadalquivir.

Las fuentes finales, tanto de ^{40}K como de ^{241}Am , se prepararon llevando a sequedad alícuotas conocidas, es decir actividades conocidas, de las soluciones patrón preparadas.

Los valores de R_α y R_β se calcularon dividiendo el número de cuentas por minuto netas, ya en la escala A o en la B, por las actividades α o β que se esperaban obtener. Y se midieron para un amplio rango de espesores másicos.

Las muestras de calibración se obtuvieron idénticamente a las muestras problemas. No obstante, ya que hay muchos parámetros que influyen sobre los va-

lores de R_α y R_β , conviene estudiar con detalle las curvas de calibración obtenidas. Y así normalizar con garantía el método de medida.

Son varios los factores que influyen en el rendimiento total tal como lo hemos definido antes. Estos son:

- La eficiencia propia del detector (ϵ_ρ), es decir, la relación entre el número de partículas detectadas (número de cuentas) y el de las que atraviesan la ventana del detector. Para nuestras condiciones de trabajo $\epsilon_\rho \sim 100\%$.

- La geometría, es decir, tamaño y forma de la muestra así como su posición ante el detector.

- La absorción de la radiación, tanto en el medio entre el detector y la fuente como en ella misma (autoabsorción).

- La retrodispersión de las partículas α/β . Algunas partículas que salen en dirección opuesta al detector, pueden rebotar en el soporte sobre todo si éste es de número atómico alto, y entrar en el detector.

- También ha de introducirse el rendimiento del proceso de preparación de la muestra.

En general, se considera que la influencia de todos estos términos es independiente y, por tanto, el rendimiento total puede factorizarse en ellos (CETAMA 1973). Un estudio pormenorizado de la influencia de estos factores da que a las distintas muestras-detector a que normalmente trabajamos (8 a 9 mm), y para betas de energía máxima $>0,70$ MeV, los términos de geometría (G) y absorción (K) se pueden factorizar, salvo diferencias $< 4\%$ (M.I. Gallardo 1982). Sin embargo, para núclidos emisores β de energía inferior, es necesario considerar la dependencia entre geometría y absorción conjuntamente.

Por otra parte existe una dependencia adicional con la superficie de las muestras, de manera que una misma actividad extendida a distintas superficies da distintos rendimientos.

Así, las curvas de calibración R_β y R_α conviene darlas normalizadas a fuente puntuales.

En la Figura IV.23 presentamos el valor de R_β reducido al que tendría la muestra con superficie nula. Esto se consigue multiplicando por el cociente $G(0)/G(S)$. Donde G es el factor geométrico, que depende tanto del radio de la muestra, R_p , como el de la ventana del detector, $R_v = 28,5$ mm, así como de la distancia muestra-detector, h. Los valores de G se obtienen de la Figura IV.24 (M.I. Gallardo 1982). Se definen λ y δ como

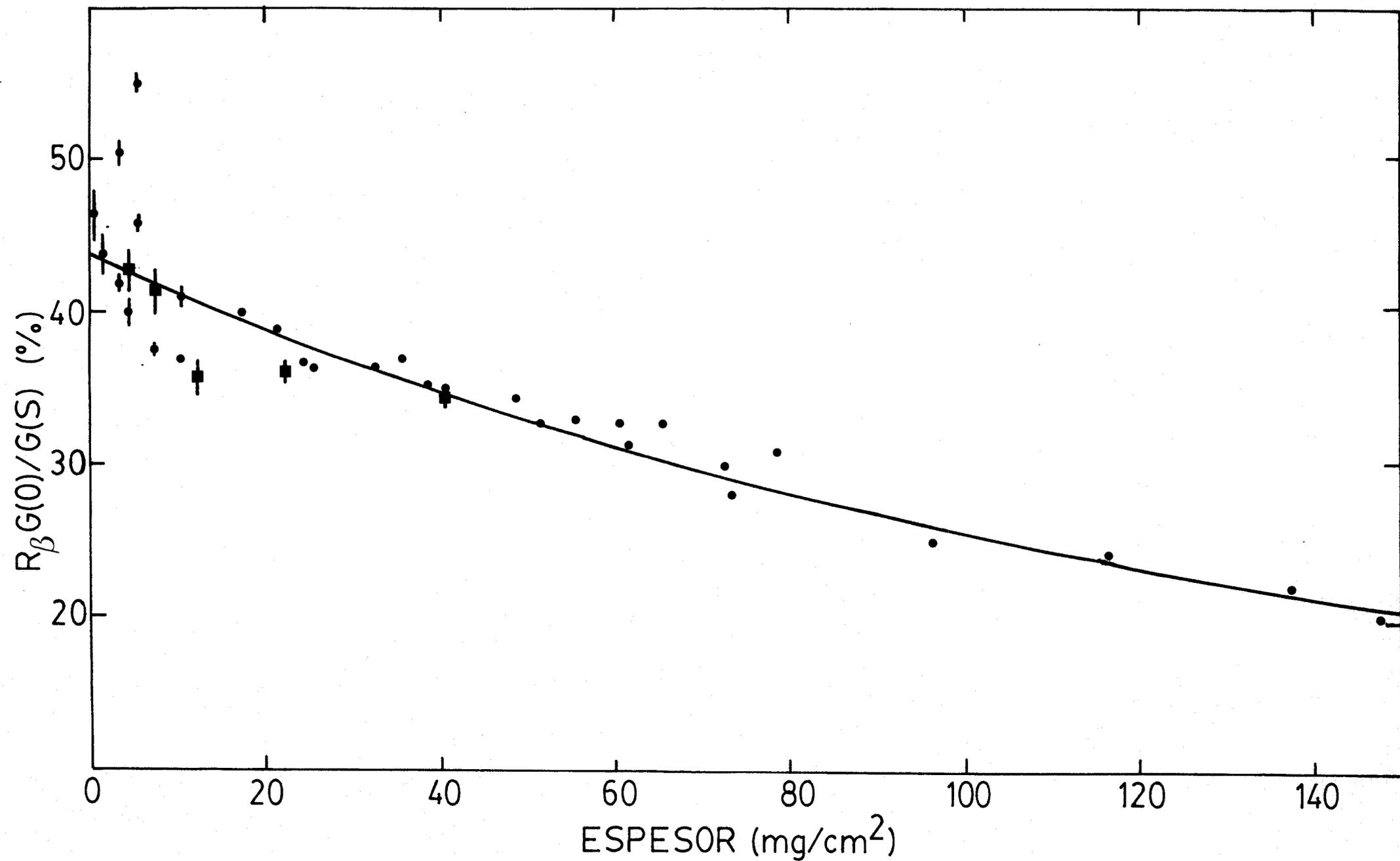
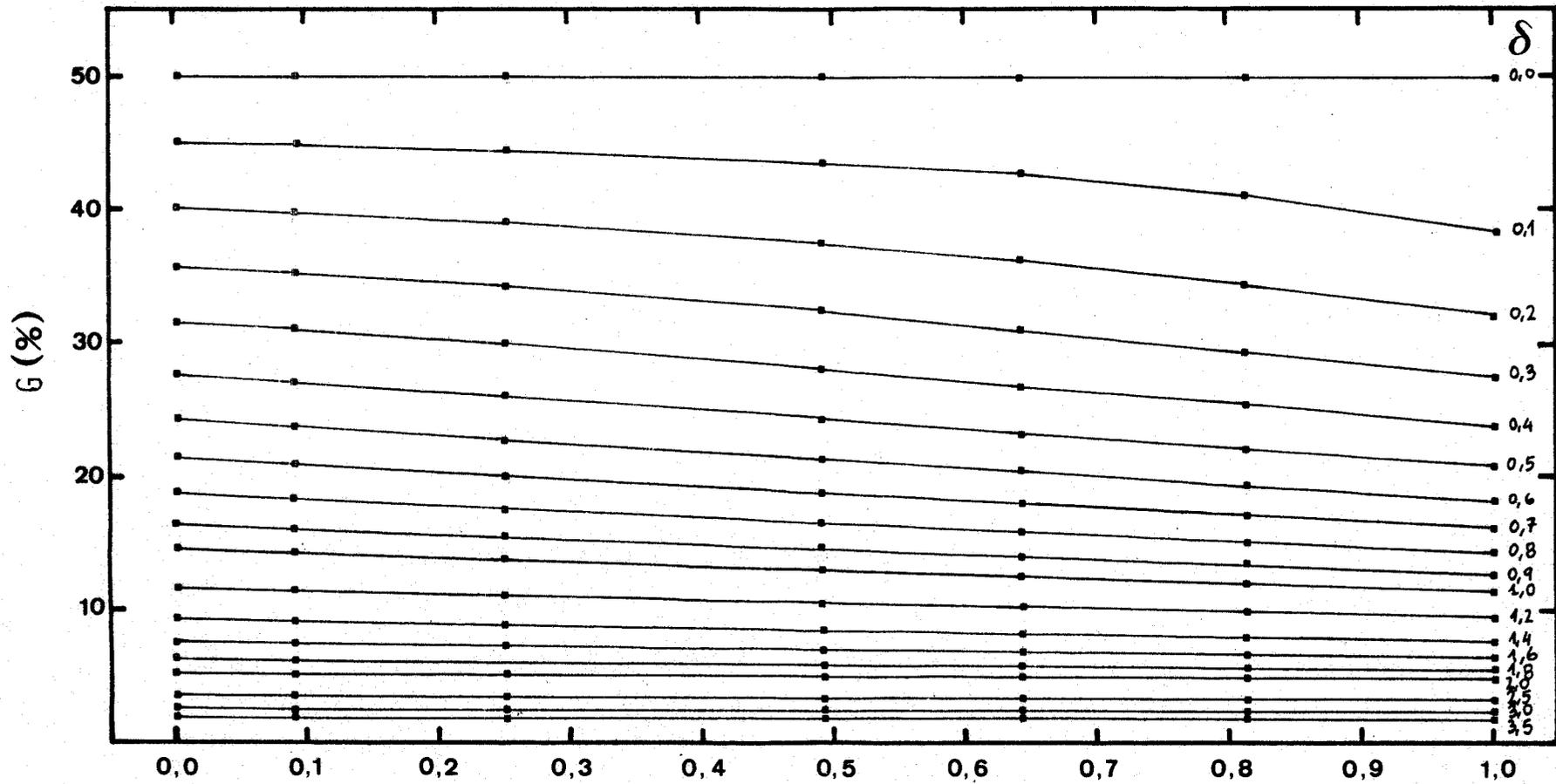


Figura IV.23.- Valores del rendimiento de recuento β normalizado a fuente puntual de espesor nulo. La curva se obtuvo con la ecuación IV.21.



$$\lambda^2 = (R_p \text{ (cm)} / 28,5)^2$$

Figura IV.24.- Valores de la corrección por ángulo sólido $G = \frac{\Omega}{4\pi}$ en tanto por ciento, frente al parámetro λ^2 , para distintos δ .

$$\lambda = \frac{R_p}{R_v} \quad (\text{IV.17})$$

$$\delta = \frac{h}{R_v} \quad (\text{IV.18})$$

De forma que $G(0)$ supone $\lambda = 0$ y $\delta = 0,3$ (h y R_v son fijos) y valen 0,3563. Para el cálculo de $G(S)$ se toma λ variable con $\delta = 0,3$.

Los datos presentados en la Figura IV.23 amplían los de la Figura IV.20 y se han tomado de E. García Montaña (1981) y M.I. Gallardo (1982). Los errores no representados se incluyen en el tamaño del punto. Los cuadros representan muestras preparadas con CIK en agua del río. Están de acuerdo con la curva general lo que demuestra que la autoabsorción de electrones en los residuos sólidos del río y en CIK es semejante.

Si se observa la gráfica, aparece una gran dispersión de los puntos en comparación con los errores estadísticos que se les asigna. Este efecto es muy acusado para bajos espesores.

Se debe a la imposibilidad de una reproducción exacta del proceso de preparación de las muestras. Estas fluctuaciones valen en promedio un 11% para espesores entre 0 y 15 mg/cm² y 3,7% para espesores mayores de 15 mg/cm². Más aún, se pueden tratar estas fluctuaciones como aleatorias, propagándolas como errores estadísticos (M I. Gallardo 1982).

Por otra parte, dado que la energía del espectro β del ⁴⁰K es >0,7 MeV, la expresión de R_β se puede factorizar en los distintos términos. Además, puede despreciarse la absorción de radiación β por el aire, entre la muestra y la ventana. De esta manera se puede poner que:

$$R_\beta = K(x) \cdot G(S) \cdot R' \quad (\text{IV.19})$$

donde $K(x)$ es el término de autoabsorción que depende del espesor másico, x , y puede expresarse como

$$K(x) = \frac{1 - \exp\{-\mu/\rho x\}}{\mu/\rho x} \quad (\text{IV.20})$$

con $\mu/\rho = 0,012$ cm²/mg correspondiente a la energía del ⁴⁰K. El valor de $G(S)$ ya se ha explicado como obtenerlo. La constante R' se puede asimilar a un rendimiento normalizado a fuente puntual de espesor nulo y contando con que la

reducción por ángulo sólido $<2\pi$ va englobada en G. En nuestro caso vale $R'_\beta = 1,23$, lo que supera a la unidad se atribuye básicamente a retrodispersión y dependerá tanto de la energía de los betas como del material de las planchetas. En definitiva se puede decir que:

$$R_\beta = G(S) \cdot 1,23 \cdot \frac{1 - \exp\{-0,012 x\}}{0,012 x} \quad (\text{VI.21})$$

Así, conociendo el valor de x y la geometría de cada muestra se puede encontrar R_β con esta fórmula y por tanto A_β a través de (IV.16).

El error relativo procedente de este ajuste vale 11% para $0 < x < 15 \text{ mg/cm}^2$ y 3,7% para $x > 15 \text{ mg/cm}^2$. Y debe ser añadido como un error aleatorio al error estadístico de recuento.

En cuanto a R_α se ha medido su comportamiento para distintos espesores. Las muestras de calibración, como ya se ha dicho, se prepararon diluyendo ^{241}Am en una mezcla representativa de aguas del río Guadalquivir.

En la Figura IV.25 tenemos R_α , también reducido a fuente puntual en función del espesor másico de las muestras en escala logarítmica. Los errores asignados a cada punto, típicamente del 1%, vienen de la estadística de recuento y la imprecisión en la calibración del ^{241}Am utilizado.

Se observa una caída del rendimiento con el espesor que se acentúa a partir de 4 mg/cm^2 . Se observa además, una dispersión de los puntos notablemente superior a la tolerada por los errores atribuidos a los mismos.

Con objeto de facilitar el cálculo de R_α para un espesor másico determinado de una muestra real, hemos hecho un ajuste puramente fenomenológico de la curva a dos rectas por mínimos cuadrados.

Para los 10 primeros puntos, espesor de 0,2 a 4 mg/cm^2 , el ajuste resultante es

$$\ln(R_\alpha \frac{G(0)}{G(S)}) = 2,503 - 0,250 \ln x \quad (\text{IV.22})$$

$$r = -0,926$$

que en escala lineal es

$$\begin{aligned} R_\alpha &= \frac{G(S)}{0,3563} \exp\{2,503 - 0,250 \ln x\} = & (\text{IV.23}) \\ &= 34,32 G(S) x^{-1/4} \end{aligned}$$

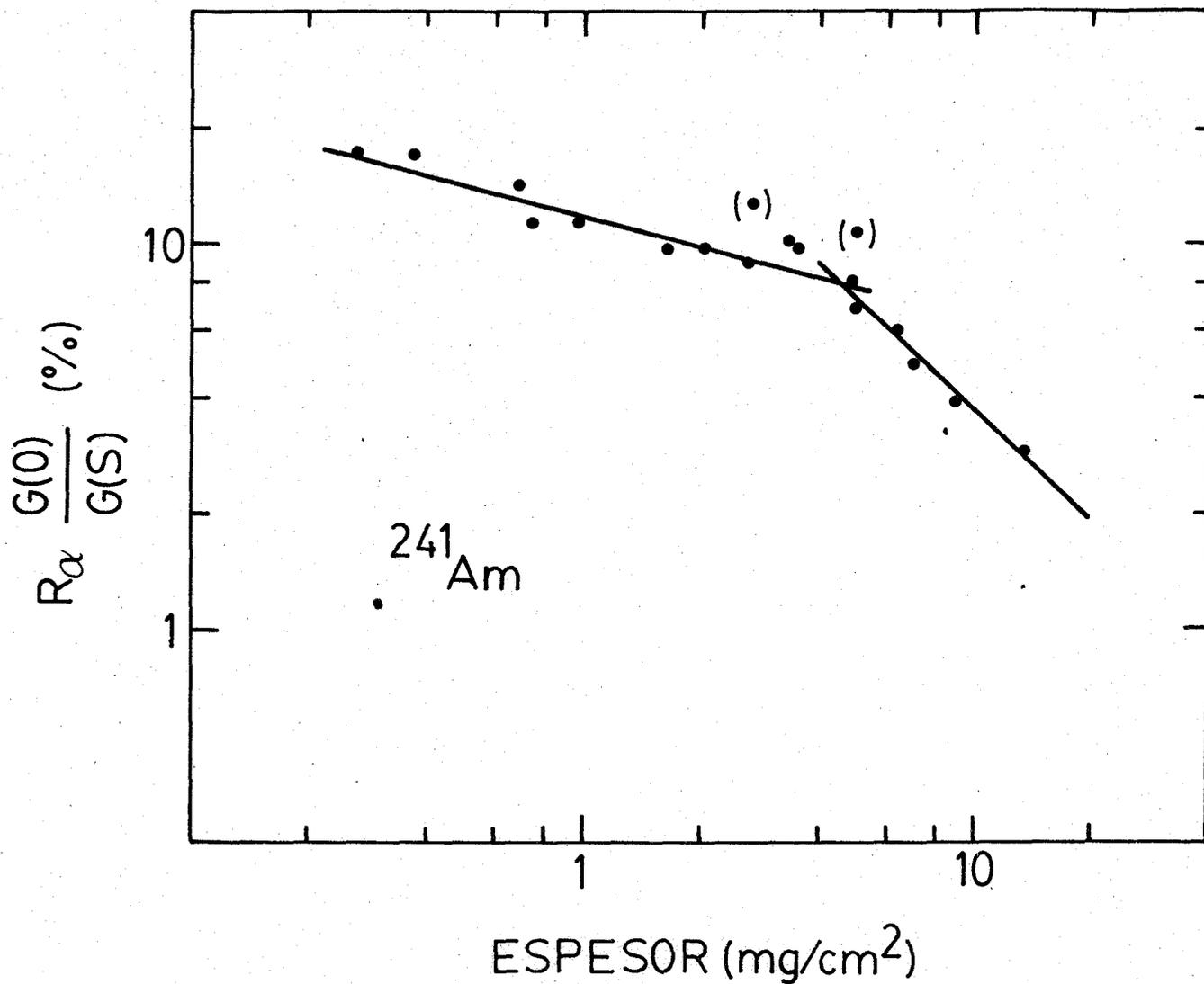


Figura IV.25.- Valores del rendimiento de recuento α normalizados a fuente puntual de espesor nulo. Las curvas son los ajustes presentados en las ecuaciones IV.22 y IV.23.

donde x va en mg/cm^2 y R_α en %.

Para los 6 puntos siguientes, de espesor superior a 4 mg/cm^2 , el resultado es

$$\ln\left(R \frac{G(0)}{G(S)}\right) = 3,494 - 0,948 \ln x \quad (\text{IV.24})$$

$$r = -0,982$$

o bien

$$R_{\alpha} = \frac{G(S)}{0,3563} \exp \{3,494 - 0,984 \ln x\} \quad (\text{IV.25})$$

$$= 92,4 G(S) x^{-0,948}$$

En realidad el límite donde ambas curvas se cortan es $x = 4,14 \text{ mg/cm}^2$.

La fluctuación relativa de los valores experimentales de R_{α} en torno a estos ajustes es del 8% comparable a la obtenida para R_{β} en esa zona de espesores (11%).

Los puntos entre paréntesis no han sido usados para los ajustes. Corresponden a medidas hechas durante días en que se observaron aumentos anómalos, del fondo α . Esto junto a que se desvían del comportamiento general de los demás puntos, nos hace considerarlos sospechosos.

La corrección por Crosstalk α , necesaria para medir A_{β} , se obtiene de la Figura IV.21, ya comentada. Añadamos que las fuentes usadas para su medida, son las mismas con las que se encontró R_{α} .

De la misma manera que con R_{α} , los puntos se han ajustado a una función de la forma

$$y = B + H(1 + \exp \frac{D - x}{A})^{-1}$$

B fue calculada como la media ponderada de los valores del Crosstalk, en %, para los espesores comprendidos entre 0 y 8 mg/cm^2 .

Finalmente se obtiene que:

$$C_{\alpha} = 40,2 + 12,1 (1 + \exp \frac{8,3 - x}{1,01})^{-1} \quad (\text{IV.26})$$

con C_{α} en % y x , como antes, en mg/cm^2 .

La fluctuación relativa que se obtiene ahora y se incorpora como error de ajuste es del 3%. Esto apoya la hipótesis de que las fluctuaciones anteriores se deben al proceso de preparación de muestras. Ya que C_{α} se define como la relación entre el número de cuentas en el canal B y el A, es insensible a las fluctuaciones de la eficacia en la separación del sólido.

En definitiva, el cálculo de la actividad α y β de las muestras reales se efectúa mediante las Ecuaciones (IV.15) y (IV.16).

R_{β} y R_{α} se obtienen de IV.21 y IV.23 ó IV.25 respectivamente. Para el cálculo de n_{α} y n_{β} , se introduce el valor de $C_{\beta} = 0,003$ y de C_{α} a partir de (IV.26).

El valor de G , que aparece en las expresiones de R_α y R_β , se obtiene por interpolación entre los $G(\delta=0,3,\lambda)$.

Todos los cálculos se realizan automáticamente en un microcomputador PET Commodore. Como datos de entrada al programa, escrito en BASIC, tenemos: mes de recogida y de medida de la muestra, que nos permite identificar grupo a grupo las mismas, clave del nombre del lugar de muestreo, espesor másico de la muestra, superficie de la misma, volumen de agua de río evaporado, tiempo de medida de las muestras, número de cuentas en el canal A, N_A y en el B, N_B .

Como fondo α se tomó un valor medio, $0,042 \pm 0,011$ cpm, del obtenido durante los meses de trabajo. El fondo β introducido, típicamente de 1.5 cpm, era el obtenido durante la noche anterior a la medida, con el error debido a la estadística de recuento.

En la Tabla IV.6 se presentan los valores obtenidos de la actividad α , A_α y la β , A_β , junto a las características de las muestras. Se presentan las concentraciones radiactivas en Bq/l. Para ello las A_α y A_β obtenidas en dpm se dividen por 60 para pasarlas a Bq y por el volumen de agua evaporado en l.

Las muestras 1 a 9, 20 a 26 y 35 a 43 han sido medidas con ULD = 10 V (García Montaña 1981) sin aplicar el método de recuento simultáneo. Los cálculos de la actividad, sin embargo, se han realizado con el R_β expuesto aquí. De tales muestras no se conoce su actividad α , precisamente por las condiciones en las que se midió. Recuérdese que R_α y C_α se han obtenido con ULD = 5 V.

El volumen de agua evaporada fue de 100 ml en todos los casos. Se observa un aumento de espesor másico conforme nos acercamos a la desembocadura, que es acompañado por un aumento de radiactividad. En la referencia citada se aventuraba que este aumento podría deberse a un aporte de radiactividades marinas.

De los mismos puntos de muestreo, se han construido muestras que medimos por el método de recuento simultáneo. El espesor másico de las mismas ha sido siempre <10 mg/cm² ya que R_α se hace despreciable para espesores mayores y, por consiguiente, C_α aumenta mucho. Para conseguirlo disminuimos el volumen evaporado de agua e intentamos que la superficie ocupada por la muestra fuese máxima, de manera que tuviésemos la mayor masa de residuo con el menor espesor. Esto aumenta la precisión de la medida, ya que siendo R_α y R_β mayores el número de cuentas crece, y disminuye el error estadístico de recuento.

Por otra parte hay que hacer notar que el número de cuentas obtenidas en el canal A es bajo. Tradicionalmente se acepta que el número de partículas cap-

Tabla IV.6

número	lugar	fecha toma	fecha medida	volumen (ml)	espesor (mg/cm ²)	superficie (cm ²)	tiempo (min)	N _α	N _β	A _α (Bq/L)	A _β (Bq/L)
1	SJR	May 81	May 81	100	31	5,1	100,0	32	276	---	0,54 ± 0,08
2	PTR	May 81	May 81	100	20	8,9	100,0	39	292	---	0,61 ± 0,08
3	PDV	May 81	May 81	100	32	5,3	100,0	15	289	---	0,67 ± 0,09
4	PDR	May 81	May 81	100	24	7,9	100,0	20	305	---	0,70 ± 0,09
5	NGU	May 81	May 81	100	24	7,5	100,0	20	298	---	0,67 ± 0,09
6	BRE	May 81	May 81	100	27	7,5	100,0	12	298	---	0,65 ± 0,09
7	TRF	May 81	May 81	100	35	7,5	100,0	12	271	---	0,6 ± 0,1
8	BTO	May 81	May 81	100	63	10,8	100,0	12	432	---	1,6 ± 0,1
9	CFI	May 81	May 81	100	112	10,8	100,0	39	592	---	3,2 ± 0,2
10	SJR	May 81	Jul 82	60,0	9,9	12	522,4	27	1055	0,01 ± 0,1	0,41 ± 0,07
11	PTR	May 81	Jul 82	60,0	8,4	12	500,0	31	1067	0,07 ± 0,1	0,56 ± 0,08
12	PDV	May 81	Jul 82	60,0	9,1	12	500,0	38	1107	0,19 ± 0,11	0,56 ± 0,09
13	PDV	May 81	Jul 82	60,0	7,0	17	500,0	41	1086	0,19 ± 0,09	0,55 ± 0,09
14	PDR	May 81	Jul 82	50,0	7,9	12	500,0	19	991	-0,1 ± 0,09	0,46 ± 0,08
15	NGU	May 81	Jul 82	50,0	6,6	15	500,0	39	1037	0,18 ± 0,10	0,6 ± 0,1
16	BRE	May 81	Jul 82	40,0	6,5	15	545,0	40	978	0,25 ± 0,13	0,6 ± 0,1
17	TRF	May 81	Jul 82	30,0	5,2	18	500,0	29	914	0,07 ± 0,13	0,7 ± 0,1
18	BTO	May 81	Jul 82	15,0	10,1	11,3	500,0	27	708	0,62 ± 0,52	1,6 ± 0,3
19	CFI	May 81	Jul 82	8,0	10,2	11,3	500,0	26	1083	-0,16 ± 0,77	2,5 ± 0,5

Datos de las muestras de agua de río y actividades α y β correspondientes.

Tabla IV.6

número	lugar	fecha toma	fecha medida	volumen (ml)	espesor (mg/cm ²)	superficie (cm ²)	tiempo (min)	N _α	N _β	A _α (Bq/l)	A _β (Bq/l)
20	PDV	Sep 81	Sep 81	100	23	8,0	300,0	19	1556	---	1,65 ± 0,09
21	PDR	Sep 81	Sep 81	100	22	8,0	300,0	26	1544	---	1,62 ± 0,09
22	NGU	Sep 81	Sep 81	100	28	8,0	300,0	20	858	---	0,59 ± 0,06
23	BRE	Sep 81	Sep 81	100	41	8,0	300,0	26	899	---	0,70 ± 0,06
24	TRF	Sep 81	Sep 81	100	24	19	300,0	21	861	---	0,66 ± 0,06
25	BTO	Sep 81	Sep 81	100	85	11,3	300,0	22	1324	---	1,9 ± 0,1
26	CFI	Sep 81	Sep 81	100	114	12	300,0	21	1653	---	3,0 ± 0,2
27	PDV	Sep 81	May 82	50,0	4,5	13	500,0	107	878	0,79 ± 0,13	0,31 ± 0,07
28	PDR	Sep 81	May 82	30,0	3,4	11,3	500,0	52	779	0,41 ± 0,13	0,2 ± 0,1
29	NGU	Sep 81	May 82	40,0	4,4	15	500,0	74	887	0,61 ± 0,13	0,30 ± 0,09
30	BRE	Sep 81	May 82	40,0	5,8	20	500,0	51	982	0,47 ± 0,15	0,6 ± 0,1
31	TRF	Sep 81	May 82	20,0	7,8	12	500,0	30	934	0,32 ± 0,3	1,0 ± 0,2
32	BTO	Sep 81	May 82	10,0	9,1	11,3	500,0	25	855	0,32 ± 0,66	1,1 ± 0,3
33	CFI	Sep 81	May 82	8,0	9,8	11,3	372,0	18	765	0,27 ± 0,95	3,4 ± 0,6
34*	PDV	Sep 81	Jul 82	100	21	5,3	500,0	57	951	0,59 ± 0,17	0,21 ± 0,03

* Para el espesor de esta muestra no tenemos datos experimentales de R_α y C; para el cálculo de A_α han sido obtenidos por extrapolación de las curvas ajustadas obtenidas en la sección IV.

Datos de las muestras de agua de río y actividades α y β correspondientes.

Tabla IV.6

número	lugar	fecha toma	fecha medida	volumen (mL)	espesor (mg/cm ²)	superficie (cm ²)	tiempo (min)	N _α	N _β	A _α (Bq/l)	A _β (Bq/l)
35	SJR	Oct 81	Nov 81	100	12,4	11,3	300,0	-	649	---	0,28 ± 0,05
36	PTR	Oct 81	Nov 81	100	19	8,0	300,0	-	632	---	0,23 ± 0,04
37	PDV	Oct 81	Nov 81	100	27	5,3	300,0	-	658	---	0,31 ± 0,05
38	PDR	Oct 81	Nov 81	100	21	8,0	300,0	-	715	---	0,37 ± 0,05
39	NGU	Oct 81	Nov 81	100	23	10,2	300,0	-	822	---	0,56 ± 0,05
40	BRE	Oct 81	Nov 81	100	32	17	300,0	-	926	---	0,81 ± 0,06
41	TRF	Oct 81	Nov 81	100	92	13,3	300,0	-	2247	---	4,2 ± 0,2
42	BTO	Oct 81	Nov 81	100	133	15	300,0	-	2196	---	5,0 ± 0,2
43	CFI	Oct 81	Nov 81	100	132	20	300,0	-	2528	---	6,2 ± 0,3
44	SJR	Oct 81	Feb 82	50,0	4,4	15	431,0	33	784	0,16 ± 0,07	0,27 ± 0,07
45	PTR	Oct 81	Feb 82	70,0	6,7	15	400,0	22	830	0,05 ± 0,07	0,44 ± 0,07
46	PDV	Oct 81	Feb 82	50,0	5,8	12,0	500,0	33	930	0,13 ± 0,08	0,42 ± 0,08
47	PDR	Oct 81	Feb 82	30,0	5,4	8,0	500,0	33	966	0,2 ± 0,13	0,6 ± 0,1
48	BRE	Oct 81	Feb 82	20,0	8,0	15	400,0	21	731	0,2 ± 0,29	0,7 ± 0,2
49	TRF	Oct 81	Feb 82	10,0	9,2	15	500,0	24	1024	0,18 ± 0,6	3,1 ± 0,5
50	BTO	Oct 81	Feb 82	5,0	10,4	11,3	500,0	23	982	0,23 ± 1,27	5,0 ± 0,9
51	CFI	Oct 81	Feb 82	4,0	13	11,3	500,0	19	1058	-0,94 ± 1,83	7,8 ± 1,2

Datos de las muestras de agua de río y actividades α y β correspondientes.

Tabla IV.6

número	lugar	fecha toma	fecha medida	volumen (mL)	espesor (mg/cm ²)	superficie (cm ²)	tiempo (min)	N _α	N _β	A _α (Bq/ℓ)	A _β (Bq/ℓ)
52	SJR	Feb 82	Mar 82	60,0	7,9	8,0	491,0	20	936	0,0 ± 0,09	0,33 ± 0,06
53	PTR	Feb 82	Mar 82	60,0	6,5	10,1	400,0	29	720	0,17 ± 0,09	0,26 ± 0,06
54	PDV	Feb 82	Mar 82	50,0	5,4	11,3	538,0	28	902	0,06 ± 0,08	0,25 ± 0,06
55	PDR	Feb 82	Mar 82	50,0	5,6	11,3	430,0	28	755	0,14 ± 0,09	0,31 ± 0,07
56	NGU	Feb 82	Mar 82	50,0	3,8	17	486,0	27	832	0,06 ± 0,07	0,34 ± 0,07
57	BRE	Feb 82	Mar 82	15,0	2,2	11,3	400,0	23	599	0,2 ± 0,19	0,8 ± 0,2
58	TRF	Feb 82	Mar 82	9,0	1,8	11,3	420,0	27	684	0,45 ± 0,31	1,1 ± 0,4
59	BTO	Feb 82	Mar 82	6,0	2,2	15	418,0	31	647	1,07 ± 0,53	0,3 ± 0,5
60	CFI	Feb 82	Mar 82	10,0	5,7	11,3	400,0	32	702	1,13 ± 0,51	1,1 ± 0,4
61	SJR	Mar 82	Jul 82	60,0	8,2	14	500,0	32	835	0,1 ± 0,1	0,21 ± 0,06
62	PTR	Mar 82	Jul 82	60,0	5,5	20	500,0	32	878	0,07 ± 0,07	0,27 ± 0,06
63	PDV	Mar 82	Jul 82	45,0	6,2	11,3	500,0	27	854	0,03 ± 0,09	0,31 ± 0,08
64	PDR	Mar 82	Jul 82	45,0	9,2	8,0	500,0	20	814	-0,1 ± 0,12	0,24 ± 0,07
65	NGU	Mar 82	Jul 82	50,0	6,4	15	500,0	26	919	0,01 ± 0,09	0,42 ± 0,08
66	BRE	Mar 82	Jul 82	20,0	4,9	15	529,0	37	807	0,26 ± 0,18	0,4 ± 0,2
67	TRF	Mar 82	Jul 82	15,0	9,1	16	500,0	18	950	-0,45 ± 0,37	1,6 ± 0,3
68	BTO	Mar 82	Jul 82	10,0	11	15	500,0	38	1052	1,39 ± 0,83	3,2 ± 0,5
69	CFI	Mar 82	Jul 82	6,0	8,5	17	500,0	22	1072	-0,54 ± 0,92	5,9 ± 0,9

Datos de las muestras de agua de río y actividades α y β correspondientes.

tadas por el detector en un intervalo de tiempo Δt , sigue una distribución de Poisson cuya varianza coincide con el valor medio. Si este es grande, la distribución coincide con una de Gauss en la zona de probabilidad no despreciable. Así, basta tomar una lectura y aceptarla como valor medio de la distribución, para después asignarle como error su raíz cuadrada. Sin embargo, cuando el número de muestras es pequeño esto es menos riguroso. La solución es hacer lecturas prohibitivamente largas. De manera que seguiremos las recetas convencionales sabiendo que el error asignado tiene un valor cuantitativo menos riguroso.

Por otro lado, los errores de las actividades α y β han sido calculados acumulando cuadráticamente los de estadística de recuento y los de calibración de R_α , R_β y C .

También debe recordarse que las reglas tradicionales de propagación de errores son más válidas en cuanto se tengan errores relativamente pequeños.

En conclusión, los errores asignados a las actividades en la Tabla, deben tomarse en gran medida como orientación, siempre que los errores relativos sean grandes y el número de cuentas bajo. De todas maneras, ésto no indica que las actividades dadas tengan poco significado. Así, no es casualidad que las planchetas 12 y 13, preparadas a partir de la misma toma de agua del río, den las mismas actividades.

En la Tabla comentada pueden observarse valores de actividades α menores que el error e incluso negativas.

Esto lo hemos hecho siguiendo las orientaciones de R. Collé et al. (1980). Según ellos lo recomendable es dar todos los valores de actividades. La ventaja de ésto es tener un valor indicativo de la actividad en cada punto. Cuando, por ejemplo, tenemos que $A_\alpha = 0,1 \pm 0,1$ Bq/l, podemos decir que la actividad en ese punto no va a ser mucho mayor que 0,2 Bq/l pero puede ser nula. La alternativa es poner "no detectable" lo que nos obligaría a calcular la actividad mínima detectable para las características propias de esa muestra, y así saber el límite superior de su actividad real.

De los resultados se pueden sacar varias conclusiones.

En primer lugar, las actividades medidas con $ULD = 10$ V serían actividades β si no existiese en la muestra actividad α ; si existe, el valor de esa A_β no se corresponderá con la real de la muestra, sino que, en general, será algo mayor que la obtenida con $ULD = 5$ V, puesto que habrá impulsos α por debajo de

10 V. Y eso es lo que ocurre. En efecto, si se comparan los resultados correspondientes al mismo punto de muestreo y al mismo mes de recogida, sólo en seis de los 26 pares de medidas los resultados con $ULD = 5$ V superan a los de $ULD=10V$ en una desviación standard o más (lo esperable era 32%) y de esos casos en sólo dos la diferencia supera dos desviaciones standard (frente al 5% esperable idealmente). Esta proporción confirma, además de la necesidad del método, la estimación de los errores. Es más, en los pares 20-27, 20-34, 21-28 y 22-29, en que la primera lectura es inequívocamente superior a la segunda, ésta muestra a su vez una actividad alfa claramente significativa.

En resumen, frente a los métodos de recuento separado, este método de recuento simultáneo α/β da más información con una sola medida. Además, con él se ha detectado la posibilidad de calibración incorrecta de detectores proporcionales de flujo de gas para betas en presencia de actividad alfa. En efecto, la actividad α , si existe, puede afectar el recuento de actividad β .

La medida simultánea tiene sus inconvenientes. El principal es la limitación del espesor de las muestras. En efecto, dado el comportamiento de R_α no es razonable trabajar con muestras de espesor >10 mg/cm². Ello implica limitar también el volumen agua evaporada y, por tanto, la cantidad de posible materia radiactiva. El resultado es que el error de la medida aumenta. Desde luego, y es lo que hemos hecho, se puede aumentar el tiempo de recuento, pero esto tiene también sus limitaciones prácticas.

Por otra parte, como ya aprendimos en el apartado anterior C_α es muy dependiente del isótopo usado para la calibración. Esto puede llegar a ser importante en los casos en los que la actividad α sea comparable o mayor que la actividad β , cosa que no es frecuente en muestras ambientales, y no se conoce a qué núcleo se debe. Lo importante es que R_α no depende mucho de la energía de las partículas α , al menos dentro del rango usual de energías que se puede encontrar en muestras naturales.

En general, el método funciona muy bien cuando las actividades son apreciablemente altas respecto del fondo. Y éste es precisamente el objetivo de las medidas de actividades totales: el detectar subidas anómalas de las mismas. En cuanto, a sus aplicaciones en radioprotección el método funciona perfectamente. En efecto, la máxima actividad permitida en aguas potables, de 3,7 Bq/l (en nuestro caso será mayor) es ya medida de una manera muy fiable.

Pero, es más, tal como se recoge en las referencias E. García Montaña (1981) y M. I. Gallardo (1982), de estas medidas se puede sacar aún más infor

mación. En efecto, los únicos puntos en que la actividad específica detectada llega a ser algo importante son los dos o tres más próximos a la desembocadura (CFI, BTO, TRF). Ello invita a atribuir esa actividad a las sales de K que entrarían del mar (E. García Montaña 1981). El claro aumento de esa actividad desde mayo a septiembre y octubre del 81 se debería a la fuerte sequía de ese año que implicaría disminución del cauce del Guadalquivir y mayor entrada de aguas marinas. Aquel diciembre fue bastante lluvioso y provocaría la bajada de la actividad en febrero 82 que vuelve a aumentar en las muestras de marzo. La información solicitada a la Confederación del Guadalquivir sobre cuadal del río y concentración de potasio en los diferentes meses confirmó con rigor cuantitativo estas sospechas, como se detalla en el trabajo de M. I. Gallardo (1982).

SECCION V

DETERMINACION DE ^{99}Tc EN MATERIALES AMBIENTALESV.I. Introducción.

El isótopo ^{99}Tc fue descubierto en 1937 (Perrier y Segre 1937). Su esquema de desintegración se puede ver en la Figura III.2. Como datos más significativos, también recogidos en la Tabla III.1, se pueden resaltar el que un emisor β^- de $E_{\text{máx}} = 293,6 \text{ keV}$, relativamente baja, y semivida $T_{1/2} = 3,13 \times 10^5 \text{ a}$. Adicionalmente, se conoce desde 1973 (Legrand y Morel 1973, Engelke y Ullman 1974) la existencia de una transición β^- muy débil, de intensidad $1,2 \times 10^{-5}$, que lleva al estado de 89 keV del ^{99}Ru y que para nuestro estudio no va a ser interesante.

Dada su semivida se puede considerar un radionúclido extinto aunque se han detectado pequeñas cantidades de ^{99}Tc natural producido por fisión espontánea de ^{238}U (Kenna y Kuroda 1961).

Su principal medio de producción es por fisión de ^{235}U , en una proporción de $\sim 6\%$, muy próxima a la de otros radionúclidos como el ^{90}Sr y el ^{137}Cs .

De esta manera, se espera que exista en la Naturaleza en proporciones máxicas comparativamente altas a las de otros radionúclidos (Wildung et al. 1979) como consecuencia de las explosiones nucleares y el uso pacífico de la energía nuclear. Además, el progresivo uso en Medicina Nuclear de su isótopo $^{99\text{m}}\text{Tc}$ es también una fuente importante de ^{99}Tc en la Naturaleza.

Si a todo esto se añade su larga semivida se prevé que en el futuro puede contribuir considerablemente a la dosis colectiva recibida por la población.

Aún así hay pocos datos de ^{99}Tc en la Naturaleza. Y ello es debido a que su baja actividad específica hace necesario un procedimiento de separación química fiable y seguro y el uso de detectores de muy bajo fondo. Más adelante, presentaremos nuestro método de detección de ^{99}Tc , que incluye tanto el método de separación química como el de medida de actividades.

Los principales problemas asociados al método de separación química son: la preconcentración de ^{99}Tc , de manera que se aumente la actividad específica de la muestra final, el tratamiento del ^{99}Tc preconcentrado, la preparación de la muestra final apta para el recuento de un espectro β^- de relativa baja energía y la medida del rendimiento químico que permita conocer la cantidad de ^{99}Tc recuperado del total que había al principio.

En cuanto a la medida de actividades hay que determinar con precisión el rendimiento de recuento de ^{99}Tc con nuestro detector proporcional. Además, en la medida que sea posible, hay que caracterizar la actividad que medimos. En efecto, las muestras reales se comportan de manera distinta desde el punto de vista químico. Puede ocurrir que, acompañando al ^{99}Tc , se separen otros isótopos emisores β o α que contaminen la muestra final, lo que falsearía las medidas. Este efecto puede ser considerable si pensamos en la baja actividad específica del ^{99}Tc y las bajas concentraciones a las que se trabaja.

En los apartados siguientes se discute nuestro método siguiendo esta división de problemas asociados a la detección de ^{99}Tc .

Actualmente el estudio del comportamiento del ^{99}Tc en la Naturaleza está cobrando importancia. Aún con relativa lentitud aparecen nuevos métodos de determinación y en los próximos años comenzarán a aparecer datos. No existen muchas técnicas publicadas para la detección de ^{99}Tc . Los primeros procedimientos, recopilados por Anders (1960), estaban dedicados a su separación en cantidades del orden del gramo, a partir de mezclas de productos de fisión.

Más tarde, Golchert y Sedlet (1969) publican un trabajo sobre determinación de ^{99}Tc en aguas ambientales. Sus muestras, aguas superficiales, presentaban una actividad de unos 5 pCi/l (picocurios por litro de agua). De ellas no daban ningún otro dato más.

De aguas de lluvia han sido presentados datos por Attrep et al. (1971) y Ehrhard y Attrep (1978). En ambos trabajos se utiliza el mismo procedimiento químico y es destacable que, entre los dos, sólo se cuenta con 14 muestras de los años 1967 (13) y 1974 (1).

En el intermedio, Dutton e Ibbett (1973) proponen un método de determinación de ^{99}Tc en materiales biológicos.

Sólo hasta 1980 (Walker et al. 1980) no se presenta un método de separación química útil, a la vez, para aguas, materiales biológicos y suelos, en el que se utiliza un detector de centelleo líquido para medir ^{99}Tc . Siendo el método interesante, presenta dificultades ligadas a la cantidad de muestra a tratar, en el caso de aguas sólo 200 ml y a la fuente final obtenida, que debe ser apta para el recuento por centelleo líquido.

Durante 1981 la OIEA organizó un ejercicio de intercalibración de ^{99}Tc con muestras de algas marinas, tomadas en las costas de Cumberland en Inglaterra. Los resultados se presentaron en Berlín, en el mismo año, durante un "International Symposium on Methods of Low-Level Counting and Spectrometry". El ejercicio

mostró claramente la necesidad de mejoras en los métodos de detección de ^{99}Tc . Y, además, que pocos laboratorios tenían capacidad para atacar el problema. Las aportaciones más interesantes se pueden encontrar en el uso de nuevos isótopos para medir el rendimiento químico (Holm et al. 1981, Thein et al. 1981), el uso de detectores de barrera para medir las concentraciones de ^{99}Tc (Holm et al. 1981) y el cuidadoso estudio y posterior elección de una técnica de análisis realizado por Patti et al. (1981). Esta última técnica fue aplicada previamente a la determinación de ^{99}Tc en algas procedentes de la costa de La Hague en Francia (Jeanmaire et al. 1981).

Desde esas fechas a la actualidad hay pocos trabajos sobre determinación de ^{99}Tc que sean destacables. Cabe citar el de Kaye et al. (1982) que presenta un nuevo método de obtención del rendimiento químico. Riley y Siddiqui (1982) proponen un interesante método de preconcentración de ^{99}Tc en aguas. Más tarde, Holm y Rioseco (1983) presentan sus primeros resultados sobre ^{99}Tc en la atmósfera, haciendo una discusión muy interesante sobre su origen.

El método químico usado para la separación ha sido publicado recientemente (Rioseco et al. 1983, Holm et al. 1983) y, en buena parte, se discutirá con profundidad en los apartados siguientes.

V.2 El método de detección.

V.2.1 Procedimiento químico.

Debido a su baja actividad específica el ^{99}Tc debe ser concentrado a partir de la mayor cantidad posible de material ambiental.

En el caso de aguas naturales el método más empleado consiste en la evaporación de un cierto volumen de agua hasta otro que sea manejable (Golchert y Sedlet 1969). Aparte de los problemas químicos asociados a este método (la evaporación ha de llevarse a cabo en medio básico para evitar pérdidas de compuestos volátiles de Tc) existen problemas de orden práctico. El principal es que el método es aplicable a volúmenes pequeños de agua. Lo contrario conduce a tediosos procesos de evaporación que se vuelven impracticables cuando se trabaja con volúmenes de 50 l en adelante. Esto limita su aplicación a aguas donde el contenido de ^{99}Tc sea relativamente alto.

Un avance muy interesante lo constituye el uso de resinas de intercambio iónico para concentrar ^{99}Tc , en estado de valencia +VII, de agua de mar (Riley y Siddiqui 1982). Los resultados presentados para muestras de 10 l de volumen ofrecen un rendimiento final del proceso de 99%. En cualquier caso, experimentos

llevados a cabo en nuestro laboratorio no han logrado reproducir tales resultados.

Nuestro método se basa en un hecho bien conocido: el Tc en estado de valencia +IV coprecipita con el hidróxido férrico (Anders 1960). La mayoría de los autores (Wildung et al. 1979) consideran que en la Naturaleza el Tc se encuentra fundamentalmente en forma de pertecnetato (estado +VII). De manera que es necesario introducir un paso que provoque la reducción de Tc a su estado más bajo de valencia. El objeto perseguido es reducir unos litros de agua a unos pocos gramos de precipitado donde el Tc presente en la muestra esté recogido cuantitativamente.

Bratu et al. (1975) encuentran que la reducción de Tc(VII) por ácido ascórbico en ausencia de ClH da Tc (V). Pero en un medio 20% ClH dicha reducción da lugar a Tc(IV). Más aún, en un medio ClH fuertemente ácido el ión TcO_4^- (pertecnetato) se reduce a $TcCl_6^-$ que se hidroliza al dióxido rápidamente en un medio básico y coprecipita con el hidróxido férrico (Anders 1960).

Ensayamos estos resultados en muestras de agua de mar. Se prepararon mezclas de agua de mar y ClH concentrado en el que éste era el 20% del total. A éstas se le añadió una cantidad conocida de ^{99m}Tc en forma de pertecnetato. Posteriormente se añadió ácido ascórbico y, después de una agitación vigorosa, Fe (III) en forma de $Cl_3Fe \cdot 6H_2O$. La precipitación del hidróxido férrico se intentó siguiendo el método tradicional, cambiando el pH de la solución de ácido a básico (pH~9). El rendimiento de la precipitación se midió a partir del fotón de 140.5 keV que emite el ^{99m}Tc . Las muestras finales se midieron con un detector de INa (Tl) 3 x 3 y sus cuentas se compararon a las de un patrón construido con la misma geometría y conteniendo la misma cantidad de ^{99m}Tc . Más adelante daremos detalles de este proceso de medida. Los resultados se muestran en la Tabla V.1. Las muestras 1 y 2 fueron tratadas con las cantidades recomendadas en Bratu et al. (1975). En ninguno de los casos se obtuvo precipitación, intentándose ésta en la muestra 2, así como en las siguientes, en caliente. En la muestra 3 se aumentó la cantidad de Fe en un factor 10. En la 4 se aumentó proporcionalmente la cantidad de ascórbico y en la 5 se redujo, como intento, la concentración de ClH. No se obtuvo precipitación en ningún caso. Como se ve las cantidades de amoníaco son muy grandes comparadas con las necesarias para precipitar el Fe tradicionalmente. Esto, unido a las cantidades utilizadas de ClH hace el método no práctico de entrada.

En las muestras 6 y 7 aplicamos las ideas expuestas en Anders (1960). El Tc(VII) fue mantenido en el medio ácido durante 1 h a temperatura ambiente.

Tabla V.1

Muestra	Volumen (ℓ)	ClH conc.(mℓ)	Medio(%)	Ascórbico (g)	Cl ₃ Fe.6H ₂ O(g)	NH ₄ OH conc.(mℓ)	Precip. ⁹⁹ mTc
1	1	250	20	10,5	0,5	350	No
2	0,5	125	20	5,25	0,25	135	No
3	0,5	125	20	5,25	2,5	135	No
4	0,5	125	20	52,5	2,5	160	No
5	0,5	60	10,7	5,25	2,5	85	No
6	0,5	125	20		2,5	135	No
7	0,5	60	10,7		2,5	75	No

Datos de las muestras de agua marina usadas para test del método de reducción-precipitación. Los reductores son ácido ascórbico y/o ClH, y el precipitador es Cl₃Fe.

La precipitación del hidróxido se produjo pero el Tc no fue coprecipitado. No hubo diferencia en los resultados obtenidos con las dos concentraciones de ClH usadas.

Como reductor alternativo probamos con Cl_2Sn que es muy utilizado en la reducción de $^{99\text{m}}\text{Tc(VII)}$, sobre todo en trabajos médicos (Persson y Darte 1977). Sin embargo los resultados que se dan en la literatura sobre la especie química obtenida son contradictorios. Mientras unos defienden que se obtiene Tc(IV) (Anders 1960), otros avalan la hipótesis de Tc(V) (Bratu et al. 1975). La solución de este problema es importante puesto que el rendimiento de incorporación de $^{99\text{m}}\text{Tc}$ a un radiofármaco depende mucho de su estado de valencia.

Exploramos la aplicación de Cl_2Sn , como reductor para nuestros problemas. Siguiendo la receta de Persson y Darte (1977) construimos una solución 0,05 M ClH y diluimos 4,05 mg/ml NaCl y 0,45 mg/ml Cl_2Sn en ella. La mezclamos con un mismo volumen de agua destilada en la que diluimos una cantidad conocida de $^{99\text{m}}\text{Tc}$ en forma de pertecnetato. Disolvimos 0,5 g de $\text{Cl}_3\text{Fe} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y precipitamos el hidróxido añadiendo amoníaco gota a gota. El $^{99\text{m}}\text{Tc}$ fue precipitado cuantitativamente.

Experimentos posteriores mostraron que se obtienen rendimientos de precipitación de $^{99\text{m}}\text{Tc}$ de $\sim 100\%$ sin necesidad de ClH ni ClNa. Por tanto no fue necesario construir "soluciones reductoras" de igual volumen que la muestra. Así, en éstas, previamente aciduladas con NO_3H , se diluían las cantidades de Cl_2Sn y $\text{Cl}_3\text{Fe} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ apropiadas y se procedía a la precipitación añadiendo NH_4OH gota a gota.

Estudiamos el rendimiento de precipitación de $^{99\text{m}}\text{Tc}$ según la cantidad de Cl_2Sn y $\text{Cl}_3\text{Fe} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Tomamos muestras de 5ℓ de agua potable. El precipitado se obtuvo por el método ya descrito y se dejó decantar durante la noche. Posteriormente medimos el contenido de $^{99\text{m}}\text{Tc}$ en el sobrenadante extrayendo litro a litro que contábamos en un detector de INa (Tℓ). Las cuentas, se compararon a las de un standard con la misma geometría, que contenía igual actividad de $^{99\text{m}}\text{Tc}$ a la añadida a la muestra de 5ℓ.

En la Figura V.1 mostramos los resultados obtenidos cuando variamos la cantidad de $\text{Cl}_3\text{Fe} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ disuelto, manteniendo la concentración de Cl_2Sn en 0,5g/ℓ. Como se observa la pérdida acumulada litro a litro va creciendo casi linealmente con el volumen de sobrenadante desalojado. El último punto no corresponde a un desalojo de 5ℓ sino al de 4ℓ más el resto antes de llegar al precipitado. El aumento anormal puede deberse a la incorporación de una parte pequeña de precipitado al volumen desalojado.

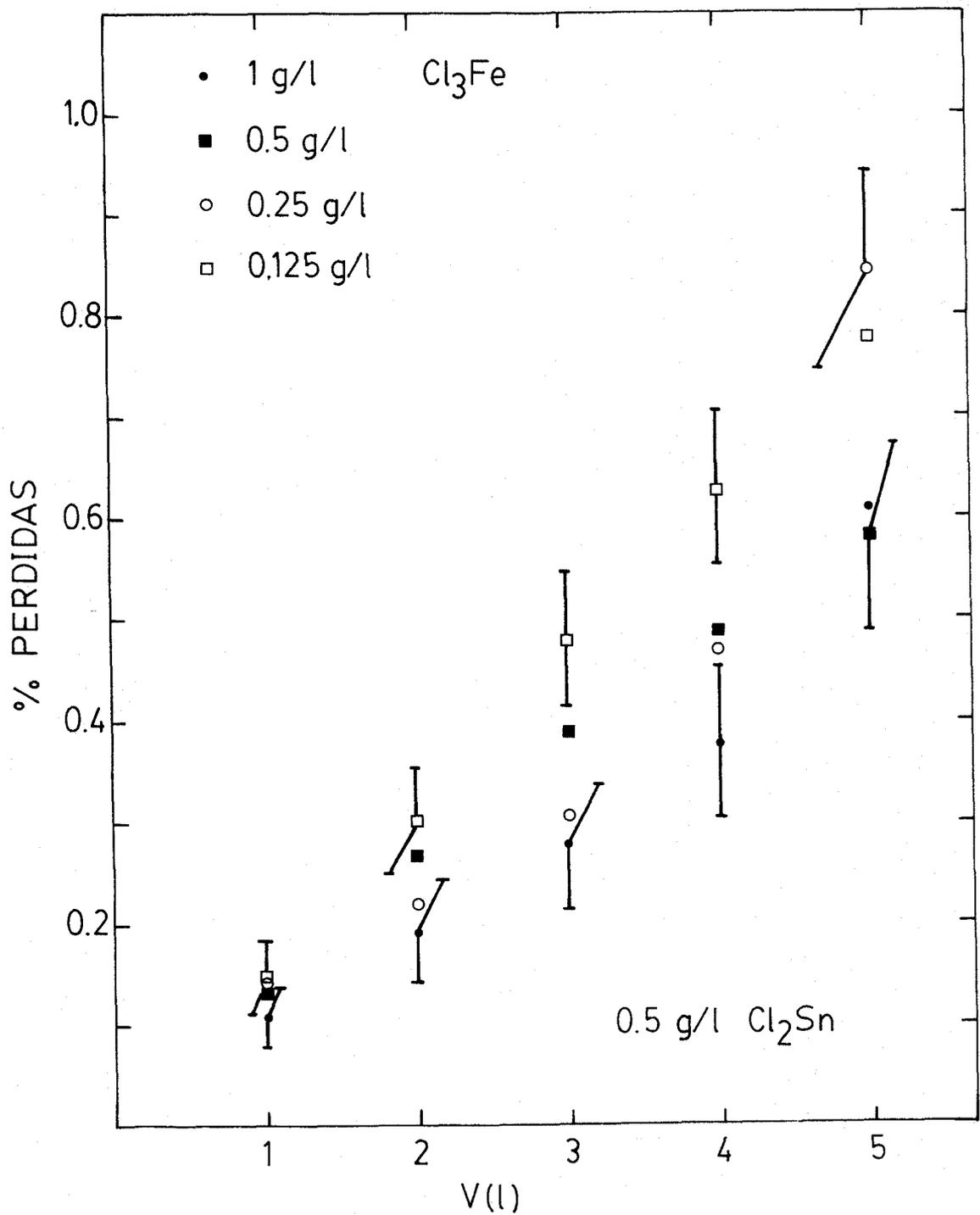


Figura V.1.- Pérdidas de $^{99\text{m}}\text{Tc}$ acumuladas litro a litro según la cantidad de Cl_3Fe usada para precipitarlo. La cantidad de reductor, Cl_2Sn es fija.

Según los resultados parece existir una distribución casi homogénea de ^{99m}Tc no precipitado en el volumen. Cabe decir, pues, que la precipitación ha sido completa y el ^{99m}Tc medido está disuelto y, previsiblemente, no reducido. Por otra parte no hay diferencias significativas de pérdidas en las cuatro concentraciones de $\text{Cl}_3\text{Fe} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ probadas. La pérdida total, además, es siempre menor que el 1% con lo que el rendimiento de precipitación puede tomarse como del 100 % en los 4 casos.

El efecto de la cantidad de Cl_2Sn se muestra en la Figura V.2. La concentración de $\text{Cl}_3\text{Fe} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ fue de 0,125g/l, la mínima de Figura V.1. Los volúmenes desalojados fueron tomados de forma que el precipitado no interfiriese en nuestra medida.

El resultado obtenido para 0,5g/l Cl_2Sn es compatible con el de la Figura V.1. Y sí se observa variación significativa en la pérdida total según cambia la concentración de Cl_2Sn . De nuevo parece que la distribución de ^{99m}Tc no precipitado es homogénea y sólo una concentración de 0,5g/l de Cl_2Sn garantiza una precipitación de $\sim 100\%$.

Otro reductor usado fue el SO_4Fe . Los experimentos se realizaron con un volumen de 200 ml de agua de mar. La precipitación se aceleró por centrifugado.

En la Figura V.3 mostramos los rendimientos de precipitación de ^{99m}Tc según la cantidad de $\text{SO}_4\text{Fe} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ disuelto. La cantidad de referencia, a, corresponde a una masa de $\text{SO}_4\text{Fe} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ que da un número de moles de Fe igual al número de moles óptimos de Sn en los experimentos anteriores (0,0026 mol/l). La precipitación se hizo directamente añadiendo gota a gota amoniaco.

El rendimiento crece con la cantidad de $\text{SO}_4\text{Fe} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ y alcanza su máximo, $\sim 100\%$, para un valor de 4a. No estamos seguros de que la caída para 8a sea significativa. Los puntos en cruz corresponden a las muestras en las que la precipitación se hizo añadiendo 1g/l $\text{Cl}_3\text{Fe} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Como se ve el rendimiento aumenta significativamente, y se alcanza el 100% para el valor a. Esto muestra que si bien la cantidad de $\text{SO}_4\text{Fe} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ era bastante para la reducción a partir de a, no lo era para una precipitación adicional.

En resumen, ya sea con Cl_2Sn o SO_4Fe se obtiene un precipitado que arrastra el 100 % del ^{99}Tc en las aguas. Como método de preconcentración de ^{99}Tc en aguas es superior a los otros por dos razones. En primer lugar porque no limita el volumen práctico de agua a tratar y en segundo lugar, porque no prejuzga la forma química (estado de valencia) del Tc en el agua natural.

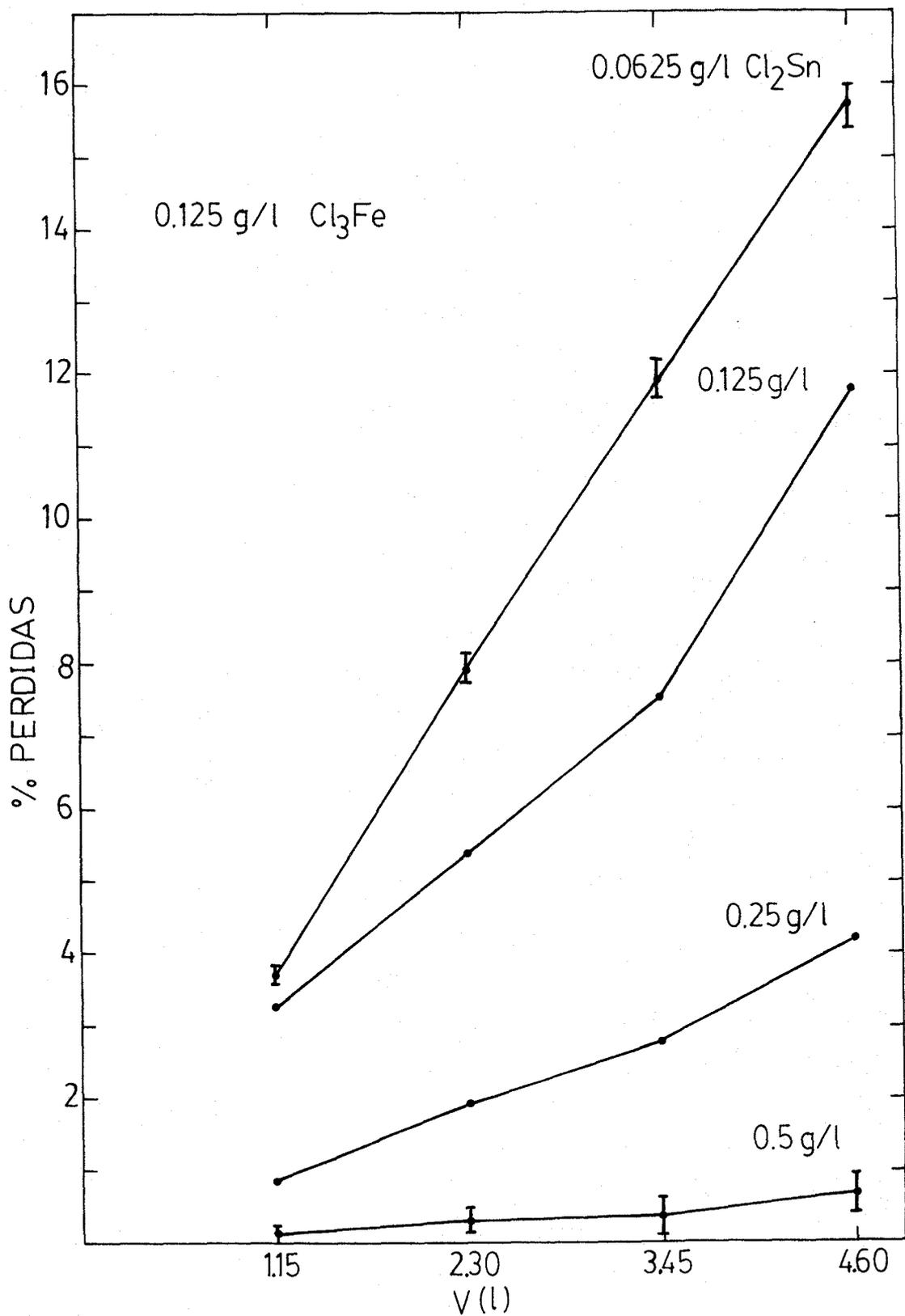


Figura V.2.- Pérdidas de $^{99\text{m}}\text{Tc}$ acumuladas litro a litro según la cantidad de Cl_2Sn usada para reducirlo. La cantidad de Cl_3Fe para precipitarlo es fija.

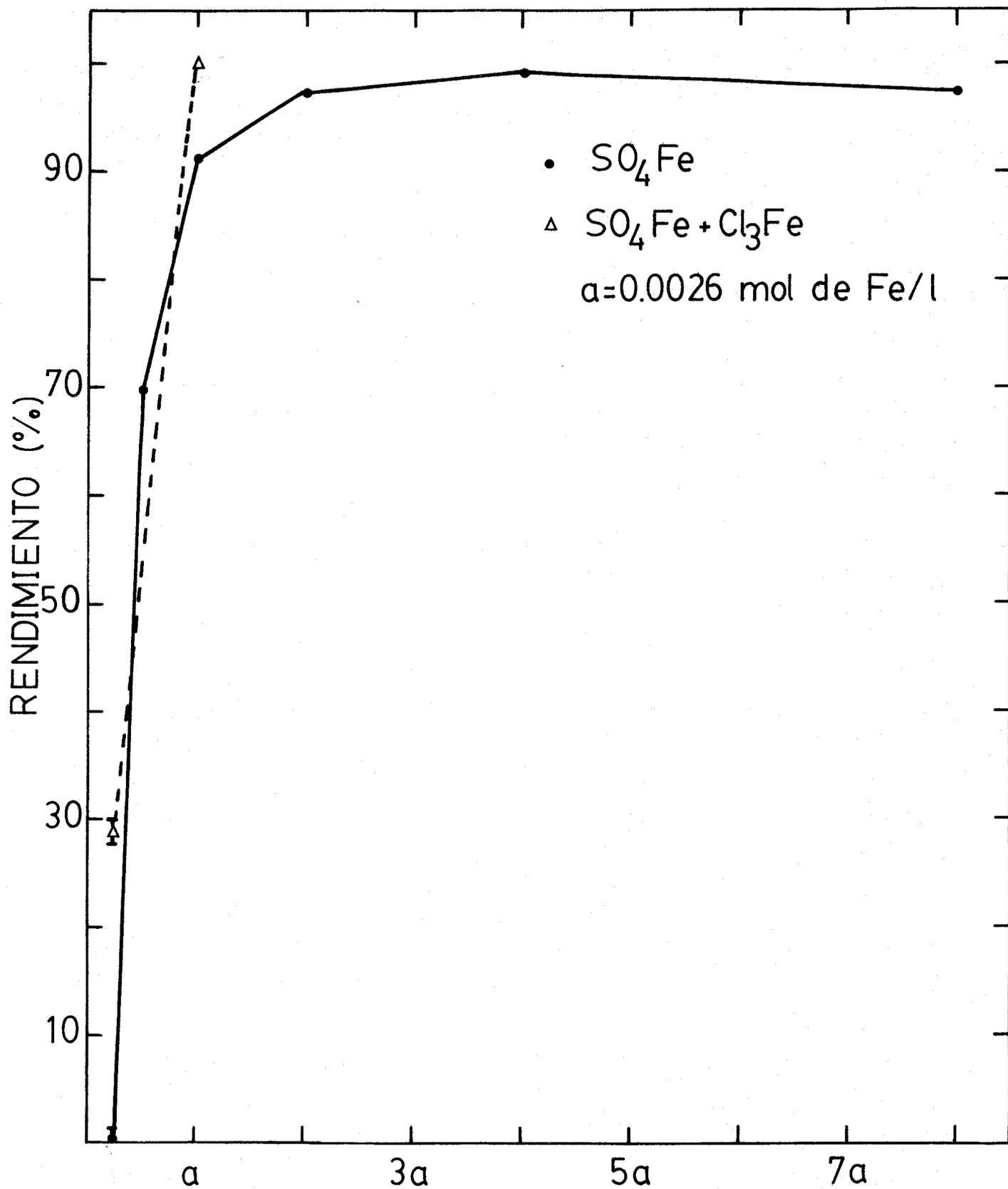


Figura V.3.- Rendimiento de precipitación de $^{99\text{m}}\text{Tc}$ en aguas, usando diversas cantidades de SO_4Fe , que también actúa como reductor. En dos casos se añadió Cl_3Fe para precipitar.

Si como parece, se encuentra en su estado de valencia mas alto (+VII) se lleva a cabo el proceso de resolución y posterior precipitación. Lo mismo ocurre con los estados de valencia intermedios. Si su estado es +IV, el más bajo, coprecipitará directamente con el hidróxido férrico formado.

En este trabajo también hemos ensayado otro método de preconcentración de ^{99}Tc en aguas.

Roy et al. (1979) mostraron que el proceso de coagulación que se usa para la potabilización de aguas, puede recolectar una gran cantidad de productos de fisión. En las plantas de tratamiento de aguas se añade en la entrada $\text{Al}_2(\text{SO}_4) \cdot 14 \text{H}_2\text{O}$, u otro coagulante, a una concentración que depende de la turbidez de las mismas. El limo, formado por la precipitación y coagulación de $\text{Al}(\text{OH})_3$, arrastra el material suspendido, la materia coloidal, la orgánica y algunos iones por coprecipitación. Como quiera que los radionúclidos en el agua están asociados a alguna de estas formas, se puede encontrar un gran número de ellos en el barro o limo final que, por otra parte, es fácil de recoger. Este método de recolección lo aplican con éxito a la detección por espectrometría γ de ^{58}Co , ^{60}Co y ^{54}Mn (Roy et al 1981a,b) meses después de la explosión termonuclear china del 17 de Noviembre de 1976.

En la actualidad este método está muy extendido en la detección de emisores y en aguas superficiales. De su sensibilidad da cuenta el hecho de que el recuento γ se puede hacer con un detector de baja eficiencia sin tomar precauciones especiales para bajar el fondo (Roy et al. 1979). En cuanto a la capacidad como método de concentración hay que citar que unos gramos de esos limos pueden relacionarse con unos cientos de litros de agua.

Sin embargo, esta técnica no ha sido utilizada como medio de preconcentración de ^{99}Tc en aguas superficiales. En este trabajo aplicamos dicho método para detectar ^{99}Tc .

Desde luego nuestros resultados van a ser cualitativos, puesto que no conocemos ni el grado de retención de ^{99}Tc en el limo ni el número exacto de litros de agua relacionados con la muestra. De todas maneras es un buen indicador de las variaciones de la concentración de ^{99}Tc en aguas y, sobre todo, dicha técnica permite tratar volúmenes de agua prohibitivas para cualquier otro método, incluido el de reducción-precipitación.

Más adelante presentamos los resultados obtenidos con una muestra de limo tomada en Valencia (Sánchez-Mayoral 1982).

En cuanto a materiales biológicos, antes del tratamiento de la muestra, ha de procederse a una calcinación que libere el ^{99}Tc de la materia orgánica.

Dicha calcinación se realiza a unos 600°C y en un ambiente pobre de O para evitar la formación de compuestos volátiles de ^{99}Tc .

Tal calcinación se ha aplicado con el mismo fin a algunas muestras de limos, mejorando los resultados. Lo mismo ha de decirse de las muestras de filtros atmosféricos, donde la calcinación sirve además, para destruir el pa pel donde se encuentra depositado el polvo atmosférico.

Ya sea el precipitado o las cenizas procedentes de las calcinaciones han de ser tratadas para extraer el ^{99}Tc que contienen.

En un primer paso todo el ^{99}Tc en el material de que se trate ha de llevarse al mismo estado químico. Así, las cenizas o el precipitado se disuelven en 3M SO_4H_2 y se les somete a un proceso de oxidación con $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ o $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ más H_2O_2 . Como resultado final todo el ^{99}Tc pasa a su estado de valencia mayor (+VII).

Este $^{99}\text{Tc}(+VII)$ se puede extraer con un disolvente orgánico. Y son muchos los que lo extraen cuantitativamente. Tales como la piridina, cloruro de tetrafenilarsonio, hexona (Anders 1960), trioctilamina (Golchert y Sedlet 1969), etc. Además el tributilfosfato, TBP, es un extractor excelente de varios radionúclidos, como tecnecio, uranio, torio y algunos transuránidos (Walker et al. 1980).

Boyd y Larson (1960) demuestran que el tecnecio disuelto en 1M SO_4H_2 es extraído también por TBP. Esto es importante puesto que el sulfato forma fuertes complejos aniónicos con los radionúclidos anteriormente citados, excepto con el tecnecio, que no son extraídos en TBP. Así, es posible una extracción selectiva de tecnecio en medio sulfúrico.

Walker et al (1980) encuentran que 2×10^4 pCi de ^{99}Tc , en 0,5M H_2SO_4 , son extraídos con 5 ml de TBP excelentemente, aunque la separación de fases es pobre. Además la descontaminación de otros radionúclidos no es completa. Deducen que se obtienen muy buenos resultados con concentraciones de 3 a 4,5M H_2SO_4 . La concentración 3M da un rendimiento de extracción de $\sim 99\%$ y muy buena separación de fases.

La reextracción de tecnecio en la fase acuosa se puede dar de distintas maneras. Una de ellas es un simple cambio de pH (Golchert y Sedlet 1960), que es el método utilizado por nosotros. Hemos estudiado el rendimiento y características de la reextracción con NaOH.

Diluimos una cantidad conocida de ^{99m}Tc en forma de pertecnetato en 90

mℓ de 3M H₂SO₄. Lo extrajimos en presencia de 4 mℓ de FH con 90 mℓ de TBP previamente equilibrado con igual volumen de 4,5M H₂SO₄. Después de un lavado con 100 mℓ de 3M H₂SO₄, más 4mℓ de FH separamos las fases por gravedad. La fase orgánica se dividió en seis partes que fueron pasadas a otros tantos embudos de separación. Allí se diluían en 30 mℓ de Xileno.

Reextrajimos el ^{99m}Tc de cada una de ellas con 15 mℓ de NaOH a distinta concentración. Se dejaron separar las fases durante unos 20 min. Posteriormente eran pasadas a dos recipientes distintos para su recuento en un detector de INa(Tℓ).

Como medida de rendimiento de reextracción definimos la cantidad:

$$R = \frac{fN_a}{fN_a + N_o} \quad (V.1)$$

donde N_a y N_o es el número de cuentas por minuto obtenidas en el INa(Tℓ) por la fase acuosa y la orgánica respectivamente. Dada la corta semivida del ^{99m}Tc (T_{1/2} = 6,02h) fue preciso corregir las cuentas por la curva de desintegración del mismo. Las geometrías de recuento eran distintas para las dos fases. Así el número de cuentas en la fase acuosa, ya corregida por tiempos, hay que multiplicarlo por f = 0,83. Este factor nos da la variación de la eficiencia de recuento al pasar de la geometría de la fase acuosa a la de la orgánica. En otras palabras fN_a nos da lo que contaría el detector si el ^{99m}Tc en la fase acuosa estuviese confinado en la geometría de la fase orgánica. Aún siendo esta última más densa, consideramos despreciable los efectos de absorción sobre el fotón de 140 keV que emite el ^{99m}Tc.

El rendimiento real sería:

$$X = \frac{A_a}{A_a + A_o + A_p} \quad (V.2)$$

donde A_a, A_o y A_p son las actividades de ^{99m}Tc en la fase acuosa, orgánica y perdida en la manipulación respectivamente. A_p es difícil de medir, aunque prácticamente se incluiría en A_a ó A_o si realizamos con cuidado la separación de fases. Al pasar a número de cuentas en geometría de la fase orgánica tendremos que:

$$X = \frac{fN_a}{fN_a + N_o + N_p} \quad (V.3)$$

Tabla V.2

NaOH	R	\bar{R}
1 M	0,9810	0,981 ± 0,008
	0,9803	
1,5 M	0,9715	0,964 ± 0,008
	0,9569	
2 M	0,9740	0,966 ± 0,008
	0,9570	
2,5 M	0,9646	0,962 ± 0,008
	0,9602	
3 M	0,9617	0,962 ± 0,008
4 M	0,9336	0,937 ± 0,008

Valores del rendimiento de reextracción de ^{99m}Tc en TBP por NaOH a diversas concentraciones.

Desde luego $X \rightarrow 1$ si $N_o + N_p \rightarrow 0$. Se puede suponer que $N_p \ll fN_a + N_o$ si se realiza el experimento con cuidado. Y, por tanto, si $X \sim 1$ es que $fN_a + fN_o \sim fN_a$.

Creemos así, que el factor R en V.1, aunque no es propiamente X, sí da un valor muy aproximado. Y permite sacar conclusiones acerca de la misma.

En la Tabla V.2 mostramos los resultados obtenidos. Las concentraciones de NaOH van de 1 a 4M. Para el grupo de 1 a 2,5M se hicieron dos experimentos y se han utilizado las desviaciones de cada pareja respecto a su media para estimar el error que asignamos a todas estas medidas. Los valores R de cada medida se dan en la columna segunda. Los únicos valores dados para 3M y 4M fueron obtenidos en el mismo experimento que los primeros valores de los pares para 1 - 2,5M. El valor medio y error asignado se da en la columna tercera.

En todos los casos es $R \sim 1$ lo que demuestra que $N_o + fN_a \sim fN_a$ y que, por tanto, la reextracción es cuantitativa, cercana al 100%. Parece que la solución 1M NaOH reextrae algo mejor que las otras, pero no mucho mejor. Para

1,5M se obtienen resultados ligeramente más bajos que con 2M. No es significativo el que en uno de los experimentos sea $R(2,5M) > R(2M)$, ya que en el otro la tendencia es opuesta.

Sospechamos que la diferencia se debe a un valor de N_p relativamente grande en el segundo experimento con 2M. El valor R puede indicar una preferencia por 2M, que se corrobora por el hecho de que con ella obtenemos una separación de fases más clara que en el caso 2,5M. Para 3 y 4M los valores de R no son mucho más pequeños, pero la separación de fases es claramente peor que con el resto de concentraciones.

Comprobamos pues que, con un cambio en el pH se reextrae el tecnecio cuantitativamente en la fase acuosa. El rango de concentraciones de NaOH utilizables van de 1M a 2M. Con concentraciones $>2,5M$ se obtienen rendimientos altos aunque la separación de fases es pobre, lo que hace poco práctico trabajar con ellas.

Una vez extraído el ^{99}Tc en NaOH ha de procederse a la preparación de la muestra final. Algunos autores (Patti et al. 1981) realizan una evaporación de una alícuota de esa solución para el recuento directo en el detector.

Dicho método obliga a incluir la corrección de autoabsorción para calcular la actividad de la muestra, lo cual aumenta las fuentes de errores que hay que asignarle. Otra posibilidad, la elegida por nosotros, es la de electrodepositar el ^{99}Tc de toda la solución final obtenida. La ventaja fundamental es la obtención de muestras casi sin espesor que permite despreciar la corrección por autoabsorción (recuérdese, además, que el espectro β^- de ^{99}Tc es de relativamente baja energía).

Ya L.B. Rogers (1949) encuentra que el tecnecio puede ser electrodepositado de una solución 2M NaOH, como dióxido.

Basándose en un trabajo de Matsuura y Yumoto (1959), Golchert y Sedlet (1969) estudian la electrodeposición de tecnecio en soluciones 2M NaOH sobre acero inoxidable. Encuentran que el tiempo necesario para un 50% de deposición es 27 min. Así, indican que una deposición de 4h es cuantitativa; aunque proponen para seguridad una electrodeposición de 5h.

Más tarde Dutton e Ibbett (1973) realizan experimentos de electrodeposición de tecnecio en mezclas de NaOH y ácido perclórico. Estudiando el valor del rendimiento de deposición con el pH de la solución mezcla. Eligen un pH = 12,5 y realizan la deposición durante la noche para asegurar un rendimiento del 100%.

Para este trabajo hemos estudiado algunas características de la electrodeposición de Tc(VII) en un medio NaOH.

El cátodo de nuestra célula electrolítica es una plancheta de acero inoxidable de 2 cm de diámetro. El Tc se deposita sobre él en un círculo de aproximadamente el mismo diámetro. El ánodo es de platino y se arrolla en espiral al final, con un diámetro máximo de ~ 1 cm. De esta forma se permite la libre circulación de los gases entre las espiras, haciendo innecesaria la agitación. El cuerpo de la célula es un frasco de teflón de los usados en centelleo líquido, de unos 20 ml de volumen. El frasco se tira después de cada electrodeposición evitando posibles contaminaciones de una muestra a otra. El cátodo se ajusta a la célula con el mismo tapón del frasco, enroscándolo fuertemente. Un agujero en el centro del tapón permite el contacto eléctrico con el cátodo. En la Figura V.4 se presenta un esquema de dicha célula y hay que decir que su diseño se basa en uno usado por Talvitie (1972) para electrodeposición de actinidos.

Las electrolisis se hicieron con un volumen de ~ 15 ml de solución de NaOH a una concentración determinada. En él se diluía una cantidad conocida de $^{99m}\text{Tc(VII)}$, y se sometía a electrodeposición durante un tiempo y a una intensidad fijados. Terminada la electrodeposición se cortaba la intensidad y, lo más rápidamente posible, se desechaba la solución restante o bien se pasaba a un recipiente de geometría conocida para su recuento en el $\text{IN}_a(\text{Tl}) 3 \times 3$. Con mucho cuidado se desenroscaba el tapón tomando la plancheta con un papel y poniéndola a secar. Posteriormente se procedía a montar la plancheta sobre una placa de plástico, donde se pegaba y se recubría con papel mylar quedando lista para el recuento. El resultado obtenido se comparaba al de un patrón de duciéndose el rendimiento de la deposición. Dicho patrón se construyó pipeteando directamente sobre una plancheta idéntica a la usada en la electrodeposición, la misma cantidad de $^{99m}\text{Tc(VII)}$. La gota se llevaba a sequedad calentando la plancheta en una placa calefactora a unos 70 - 80°C de temperatura. El montaje de la muestra era el mismo. También se midió el ^{99m}Tc perdido en la solución desechada o bien en el papel de secado. En cada caso se construía un standard en igual geometría conteniendo la misma cantidad de ^{99m}Tc que se vertía en la solución antes de la electrodeposición.

En la Tabla V.3 se dan los resultados sobre una primera prueba[†]. Las intensidades utilizadas fueron de 0,1A y 0,7A. El tiempo de electrolisis fue de 2h. Las concentraciones de NaOH fueron: 1, 1,5, 2 M; las que dieron mejores resultados en los experimentos de reextracción. En la Tabla se listan las pér-

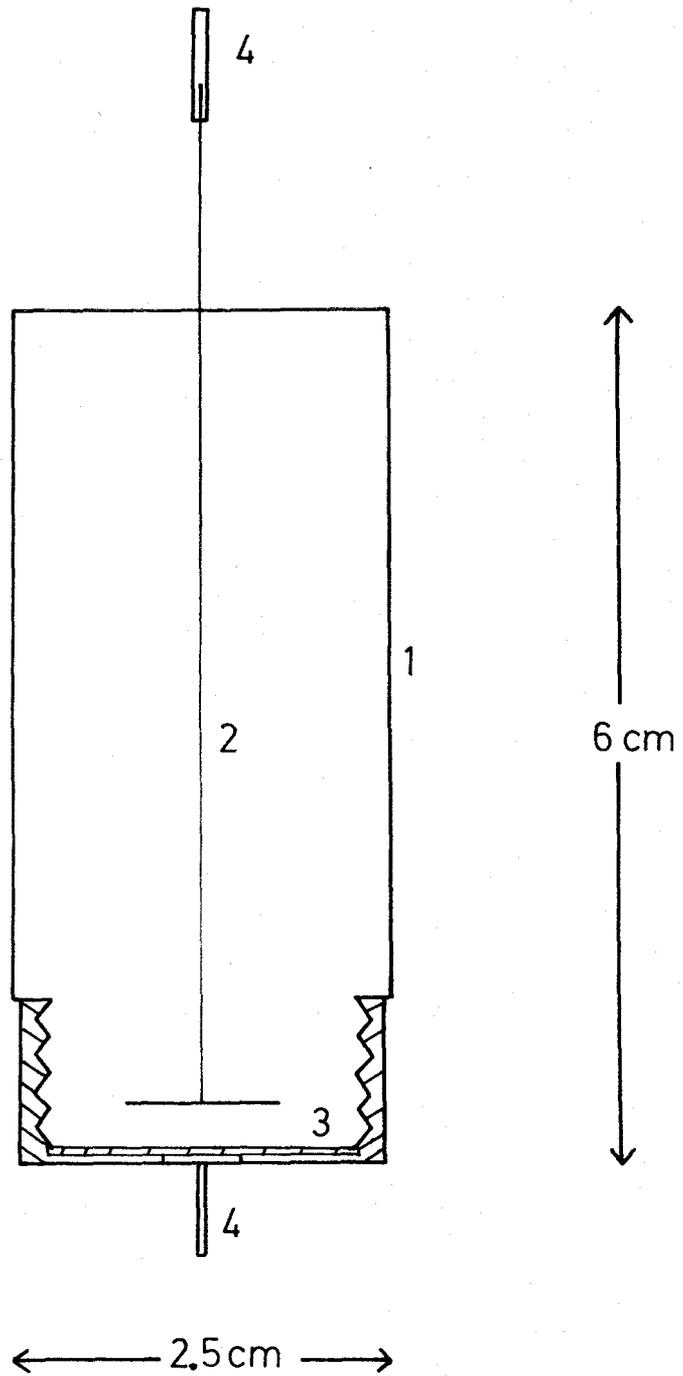


Figura V.4.- Esquema de la célula electrolítica usada para la preparación de muestras de ^{99}Tc .

Tabla V.3

Concentración-Intensidad

Pérdidas %	1M-0,1A	1,5M-0,1A	2M-0,1A	1M-0,7A	1,5M-0,7A	2M-0,7A
Solución	10,6	11,8	13,3	1,2	1,7	3,1
Papel secado de plancheta	2,3	0,15	0,65	5,6	15,7	8,7
Rendimiento total	85,3	82,6	72,6	85,6	73,2	83,7
Suma	98,2	94,6	86,6	92,4	90,6	95,5
Pérdidas inexplicadas	1,8	5,4	13,5	7,6	9,4	4,5

Pérdidas y rendimiento final en el proceso de electrodeposición de ^{99m}Tc en soluciones a diversas concentraciones en NaOH y a diversas intensidades.

didadas controladas respecto del ^{99m}Tc diluído al principio, así como el rendimiento total de la operación. En todos los casos se da lo que se llama pérdidas inexplicadas. Se calculan como la diferencia entre 100 y la suma de pérdidas y rendimiento total. Tales pérdidas son difíciles de medir y pueden englobarse en el electrolito restante en el vial, en el ánodo, en proyecciones fuera del vial (pérdidas por niebla), errores de pipeteo, etc.

Del rendimiento total se deduce que la deposición con 1M funciona algo mejor tanto para 0,1A como para 0,7A. Hay que considerar de todas formas que las pérdidas en el papel de secado para 1,5 y 2 M son grandes en el caso de 0,7A. Teóricamente esas cantidades habrían de pasar a la plancheta. También hay que mirar que tales pérdidas en el caso 0,1A son mayores para 1 M que para las otras dos concentraciones. Una magnitud muy interesante de observar es la pérdida en la solución desechada.

Cabe pensar que el ^{99m}Tc no es perdido ahí por una mala manipulación de la célula al desmontarla sino por propios defectos de electrodeposición. Se puede ver que dicha pérdida es menor aunque no mucho menor, para 1M a las dos intensidades usadas. Parece que 2M da siempre una pérdida algo mayor que las otras dos, siendo en 0,7A claramente mayor. Cabe sospechar de los resultados 2M-0,1 A y 1,5M-0,7A, debido a que las pérdidas inexplicadas y en el papel de secado son altas en el primero y segundo caso respectivamente.

Para minimizar pérdidas se puede cambiar el método de preparación de muestras. Una vez recogida la solución final, el conjunto cátodo más frasco, sin desmontar, se pone a secar en la placa calefactora. Una vez seco el conjunto, se desenrosca el tapón, se extrae el cátodo y se procede a la construcción normal de la muestra. De esa manera se evitan las pérdidas por derrame en el papel de secado. Por otra parte para medir las pérdidas por "niebla" cubrimos la célula con un papel que luego medíamos. En efecto, en los procesos electrolíticos se forma una niebla en la superficie de la solución. Dicha niebla es una nube de finas gotas que se pueden proyectar al exterior o pueden ser atrapadas por el ánodo u otro elemento de la célula. En muchos casos tales gotas se pueden volver a la solución evitando su pérdida.

En la Tab.V.4/ mostramos los resultados obtenidos con esta nueva técnica. Las condiciones de electrolisis son las mismas de antes. Probamos 0,35A en vez

† Los "errores estadísticos" de los resultados que se dan en las Tablas V.3 a V.6 son de algunas unidades en la última cifra escrita. Pero consideramos que la incertidumbre procedente de otros aspectos del proceso de medida difíciles de cuantificar puede aumentar estos errores apreciablemente.

Tabla V.4

Concentración-Intensidad

Pérdidas %	1M-0,7A	1,5M-0,7A	2M-0,7A	1M-0,35A	1,5M-0,35A	2M-0,35A
Solución	0,87	2,4	2,4	4,6	5,4	7,0
Papel sobre la célula	1,9	2,2	1,8	1,0	0,8	1,2
Rendimiento total	88,8	85,7	81,4	85,4	82,7	87,3
Suma	91,6	90,2	85,6	91,1	88,9	95,5
Pérdidas inexplicadas	8,4	9,8	14,5	8,9	11,1	4,5

Igual información que en Tabla V.3 pero con nueva técnica de preparación de muestra.

de 0,1A que parece dio mejores resultados en el experimento anterior.

Las pérdidas por niebla son típicamente del 1 al 2% lo cual es significativo, aunque no explica todos los experimentos de la Tabla V.3. En efecto, las pérdidas inexplicadas de Tabla V.3 se reducen de forma que, salvo en los casos 2M-0,1A y 1M, 1,5M-0,7A, tales pérdidas se explicarían por el error con que se determinan las pérdidas y el rendimiento. Así, los resultados para 2M-0,7A en Tabla V.3 parecen más fiables que los de Tabla V.4. Sin embargo, curiosamente, las pérdidas inexplicadas en 1M, 1,5M-0,7A siguen siendo prácticamente las mismas y muy parecidas entre sí, a pesar del aumento del rendimiento en 1,5M-0,7A. Las pérdidas en la solución parecen mantenerse.

En cuanto al caso de 0,35A, es el 2M quien se comporta algo mejor, aún siendo sus pérdidas en solución mayores. Los rendimientos totales no son muy distintos de los obtenidos con otras intensidades, salvo los casos sospechosos.

Cabe esperar, por otra parte, que el rendimiento de electrodeposición dependa de la historia química del ^{99}Tc hasta llegar a la célula electrolítica. Para tener una idea más aproximada de lo que ocurriría en la realidad hicimos varios experimentos de electrodeposición de $^{99\text{m}}\text{Tc}$, al que se había sometido previamente a la extracción en TBP y reextracción en NaOH.

Diluimos cantidades conocidas de $^{99\text{m}}\text{Tc}$ (VII) en 3M SO_4H_2 . Extrajimos, en presencia de FH, con TBP equilibrado. La fase acuosa se reservó y se pasó a una geometría de recuento determinada. Lavamos con 3M SO_4H_2 más FH y hacemos con las aguas de lavado lo mismo que con la fase acuosa anterior. Disolvemos la fase orgánica en Xileno. Reextraemos con NaOH. Se reserva la fase orgánica para su recuento. La solución de NaOH se transfiere a una célula donde realizamos la electrodeposición de Tc. Una vez terminada la electrolisis pasamos la solución sobrante a un bote de geometría determinada. El cátodo de acero inoxidable se seca y se monta la muestra según el primer método descrito. La distintas partes que se conservan se miden con un $\text{INA}(\text{Tc})$ 3x3 y se comparan a un standard, obteniéndose el $^{99\text{m}}\text{Tc}$ perdido en cada paso. Por otra parte la plancheta ya montada se compara a un standard para calcular el rendimiento total del proceso.

En la Tabla V.5 damos los resultados obtenidos para 1M y 1,5M NaOH. Las intensidades fueron 0,35A y 0,7A. El tiempo de deposición fue de 2h. Damos los resultados obtenidos con el procedimiento completo extracción-electrolisis (Ext.) y el de electrolisis directa (Di.) de la misma cantidad de $^{99\text{m}}\text{Tc}$. El valor Di. para 1M-0,7A es una media de los resultados en Tablas V.3 y V.4.

El rendimiento de la electrolisis mide el % de Tc que, vertido en la cé-

Tabla V.5

% Pérdidas	t=2h.		0,35A		t=2h.		0,7A	
	1M(Ext.)	1M(Di.)	1,5M(Ext.)	1,5M(Di.)	1M(Ext.)	1M(Di.)	1M(Ext.)	1M(Di.)
Fase acuosa	~3		~4		~3			
Agua lavado	~0,9		~1,7		~3			
Fase orgánica	~3		~3		~3			
Solución	32,3	7	25,8	11	35,2			
Rendimiento electrolisis	63,3	88,6	71,4	82,2	61,0	~87		
Rendimiento total	58,9	88,6	65,2	82,2	55,5	~87		
Suma	98,0	95,6	99,7	93,2	99,7			
Pérdidas inexplicadas	2,0	4,4	0,3	6,8	0,3			

Pérdidas y rendimiento final del proceso de electrolisis de ^{99m}Tc . En un caso el ^{99m}Tc se vierte directamente en la solución de NaOH, en el otro es la solución de NaOH quien lo reextrae de TBP, antes de la electrolisis.

lula, es depositado. Así, se calcula como el rendimiento total y la diferencia entre 100 y la suma de las pérdidas en fase acuosa, lavado y fase orgánica. En el caso de electrolisis directa el rendimiento de la electrolisis es igual al total.

No se controlaron las pérdidas en el papel de secado, ni por niebla. Las pérdidas no explicadas son pequeñas. Probablemente se puedan absorber en las anteriores.

Como se ve los rendimientos totales son significativamente diferentes si se hace el proceso completo o una electrolisis directa. Aú más, los rendimientos de la electrolisis son muy distintos también, aunque la diferencia sea algo menos acusada. El comentario vale para 0,35A y 0,7A, y, aunque no tenemos datos, cabe pensar que se va a obtener el mismo efecto con 1,5M-0,7A. Por otra parte, no se ve que esta diferencia sea mayor para 0,7A ó 0,35A.

Sin embargo no ocurre igual con 2M NaOH. En la Tabla V.6 recogemos los resultados obtenidos con dicha concentración. La intensidad es 0,35A y el tiempo de electrolisis 1h. Comparamos los procesos descritos anteriormente: desde extracción con TBP hasta electrolisis y electrolisis directa. Además, incluimos otro proceso que va desde la oxidación hasta la electrolisis final. En él, en la solución ^{99m}Tc 3M SO_4H_2 diluimos $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ y H_2O_2 , llevando a ebullición. Una vez fría filtramos la solución y pasamos a la extracción tal como la describimos antes. Las pérdidas y rendimientos se midieron tal como ya se especificó.

Como se ve los rendimientos totales son iguales en los dos primeros procesos y más bajos que con la electrolisis directa. Esto es lógico si se piensa en que en ellos se han producido más pérdidas. Pero al comparar los rendimientos de la electrolisis vemos que son iguales, contra lo que ocurría en la Tabla V.5.

Así, se deduce que 1M NaOH se comporta ligeramente mejor que otras concentraciones mayores en la extracción y electrolisis por separado, pero no en el proceso completo. En éste parece que es 2M quien da mejores resultados.

Como resultado final damos, en la Fig. V.5, la variación del rendimiento de electrolisis directa en función del tiempo. El medio es 2M NaOH y la corriente 0,35A. Con un tiempo de electrolisis de 2h se recupera casi un 90% de ^{99m}Tc , que se puede considerar suficiente para los objetivos perseguidos. Además, los resultados concuerdan con los de Golchert y Sedlet (1969) cuando hablan de un tiempo de semideposición de unos 27 min.

Resumiendo estos resultados podemos construir un proceso químico com-



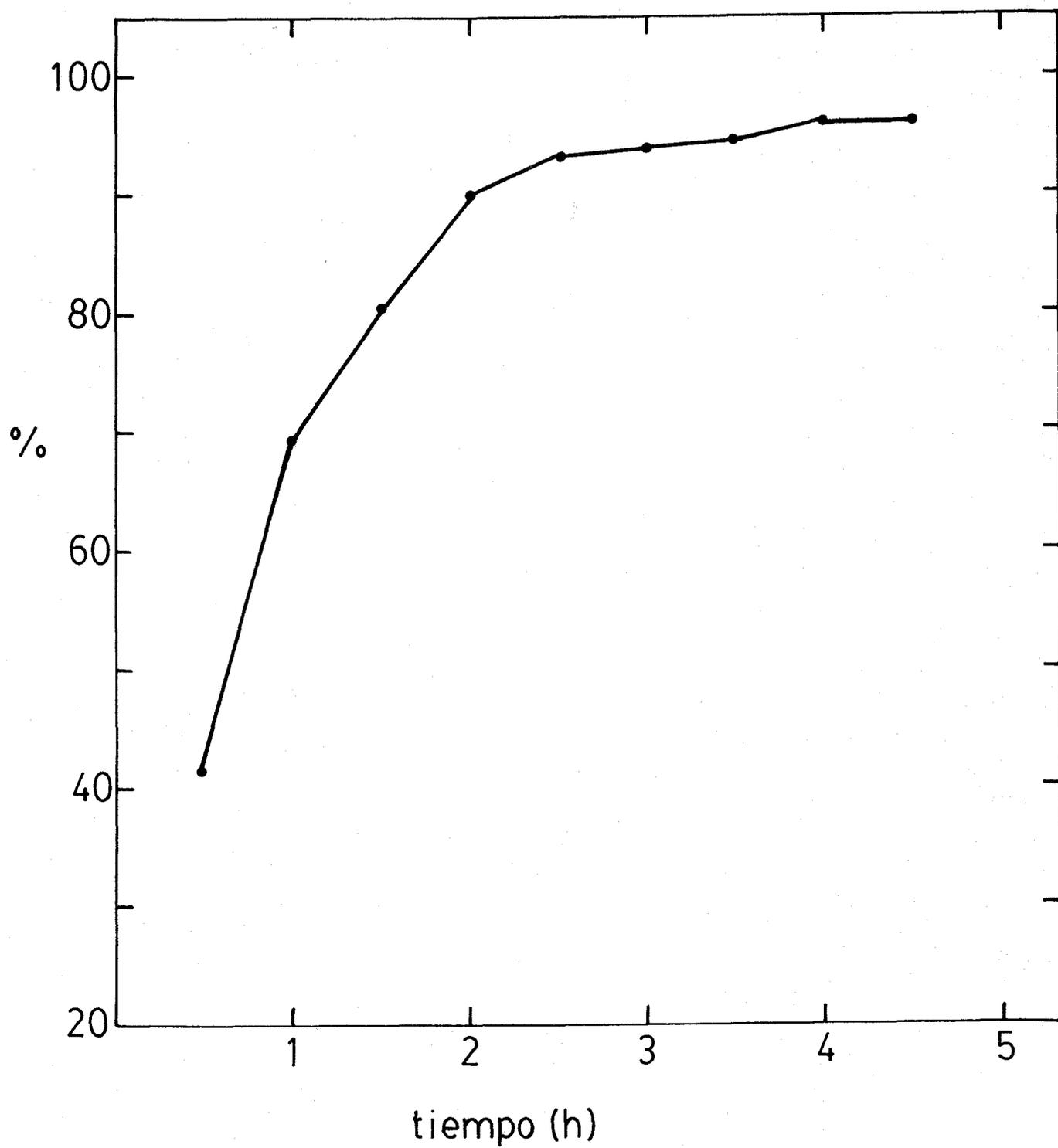


Figura V.5.- Rendimiento de electrodeposición de ^{99m}Tc en 2M NaOH a $I=0,35$ A en función del tiempo.

Tabla V.6

% Pérdidas	desde oxidación	desde extracción	electrolisis directa
Papel filtro	~0,7		
Fase acuosa	4,2	4,1	
Aguas de lavado	1,4	1,3	
Fase orgánica	2,4	2,9	
Solución	14,6	16,4	16,4
Papel secado	~0,8		
Rendimiento electrolisis	73,7	74,8	75,7
Rendimiento total	67,4	68,6	75,7
Suma	91,3	93,3	92,1
Pérdidas inexplicadas	7,7	6,7	7,9

Igual información que en Tabla V.5, se incluye el caso en que el ^{99m}Tc ha sufrido una oxidación antes de ser extraído en TBP y reextraído por NaOH, siempre 2M. La electrolisis se hizo durante 1h a 0,35 A.

pleto. En la Fig. V.6 se presenta un diagrama del mismo.

A una muestra de agua, previamente acidulada se le añade Cl_2Sn o SO_4Fe para reducir el Tc. Posteriormente se vierte Fe (III) como $\text{Cl}_3\text{Fe} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. El hidróxido férrico se precipita añadiendo NH_4OH gota a gota, hasta alcanzar un $\text{pH} \sim 9$. El precipitado se deja decantar durante la noche para, posteriormente, centrifugarlo y desechar el sobrenadante.

En el caso de muestras biológicas, filtros atmosféricos, limos o suelos en general, se realiza una calcinación a 600°C en un ambiente pobre de O_2 .

Ya sean las cenizas o el precipitado se disuelven en $3\text{M SO}_4\text{H}_2$. El Tc se oxida a su estado de valencia +VII llevando a ebullición dicha solución en la que se ha disuelto $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ o $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ y H_2O_2 durante 20 min. Una vez fría la solución se filtra. El filtro se lava con $3\text{M SO}_4\text{H}_2$ y el filtrado total se pasa a un embudo de separación. El Tc (+VII) se extrae con TBP, equilibrado con igual volumen de $4,5\text{M SO}_4\text{H}_2$, en presencia de FH. Se dejan separar las fases durante 15 min. La fase acuosa se desecha y la orgánica se lava con $3\text{M SO}_4\text{H}_2$ y FH. Se añade xileno a la fase orgánica y el Tc se reextrae con 2M NaOH . La fase acuosa se transfiere a la célula electrolítica. El Tc se electrodeposita sobre una plancheta de acero inoxidable durante 2h a una intensidad de $0,35\text{A}$. Una vez terminada la electrodeposición se desecha el electrolito y se seca la plancheta en una placa calefactora. La plancheta seca se monta sobre una placa de plástico y se cubre con papel mylar para almacenamiento y posterior recuento.

Pero uno no puede esperar que todo el ^{99}Tc contenido en la muestra haya sido recuperado. Existe un rendimiento del proceso, rendimiento químico, que da el tanto por ciento de ^{99}Tc recuperado.

No hay ningún isótopo estable de Tc que permita trazar el proceso completo. Partiendo de esto el rendimiento químico se puede encontrar de dos formas: usando el método de patrón interno o estimando un rendimiento medio del proceso. Lo que se hace en este último método es añadir una cantidad conocida de ^{99}Tc a una de un par de muestras (Golchert y Sedlet 1969) y analizar las dos de la misma manera. El siguiente paso es calcular la cantidad de ^{99}Tc recuperado y asumir que los factores que influyen en el rendimiento son los mismos en las dos muestras. También pueden realizarse varios análisis de muestras con una cantidad conocida de ^{99}Tc (Riley y Siddiqui 1982) y tomar como rendimiento del proceso la media que se obtiene en este grupo de análisis.

Este método tiene la dificultad, ya expuesta, de asumir que todas las muestras se comportan químicamente igual y, por tanto, producen el mismo ren-

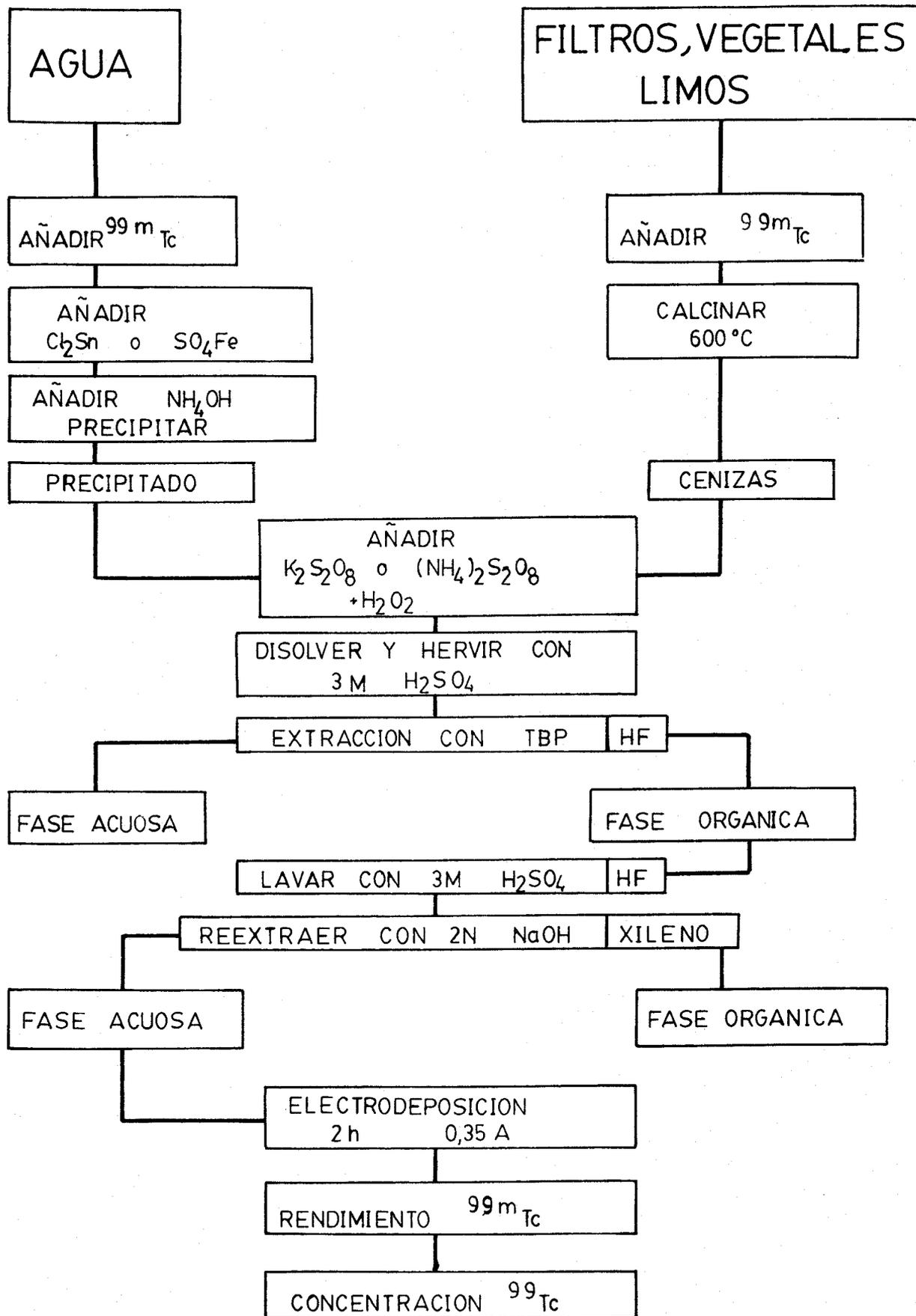


Figura V.6.- Esquema del procedimiento químico utilizado para separar ^{99m}Tc en diversos tipos de muestras.

dimiento químico. Y ello no es verdad la mayoría de las veces.

Como alternativa se puede utilizar el método de patrón interno. Con él, es posible calcular el rendimiento en cada proceso.

La base del método consiste en añadir a la muestra una cantidad conocida de un isótopo de Tc o un elemento de química parecida al Tc, y observar la cantidad recuperada.

Una posibilidad (Attrep et al. 1971, Ehrhardt y Attrep 1978) es utilizar Re como patrón interno. Sin embargo, aun teniendo una química muy parecida al Tc es inevitable el fenómeno de fraccionamiento entre los dos. Por tanto, es arriesgado asumir que el rendimiento para Re es el mismo que para Tc.

Más recientemente se ha usado el ^{95m}Tc como patrón interno (Thein et al. 1981). En la Tabla V.7 se resumen sus principales características de desintegración. Su semivida es de 61d y analizando su principal emisión γ , 204 keV, se puede medir el rendimiento químico.

El principal problema estriba en que los electrones de conversión que emite interfieren el recuento β de ^{99}Tc y además durante mucho tiempo ($T_{1/2} = 61$ d). Como proponen los autores dicha interferencia se puede sustraer del total de cuentas β , usando una relación β - γ de ^{95m}Tc obtenida experimentalmente. Tal relación se encuentra contando muestras de ^{95m}Tc de distintas actividades en el espectrómetro γ así como en el contador β . De todas maneras, como los mismos autores dicen, debido a este efecto, la determinación cuantitativa de ^{99}Tc se limita a muestras con más de 150 pCi de actividad.

Kaye et al. (1982) emplean ^{97m}Tc como patrón interno. En la misma Tabla V.7 presentamos algunos datos de tal isótopo.

Este isómero se desintegra emitiendo electrones de conversión, y sólo 0,32% de fotones de 96,5 keV. La energía de tales electrones es de 75 ó 94 keV. La base del método consiste en que esos electrones se pueden absorber totalmente por una placa de aluminio que sólo detenga parte del espectro β del ^{99}Tc . De manera que si se realizan dos lecturas, una con aluminio y otra sin él, se pueden distinguir las cuentas de uno y otro isótopo y por tanto determinar el rendimiento químico. En cualquier caso el método conlleva tediosas correcciones, que surgen de la cantidad de patrón añadido a la muestra. Ella ha de ser lo suficientemente grande como para medir el rendimiento químico pero no demasiado como para que enmascare la actividad de ^{99}Tc . Una posibilidad es añadir una cantidad alta de ^{97m}Tc a la muestra para medir con precisión el rendimiento. Posteriormente se dejaría decaer la actividad de ^{97m}Tc a unos niveles no significativos y se cuenta la actividad de ^{99}Tc . Desde luego, dada la semivida del ^{97m}Tc ($T_{1/2} = 89$ d), esta última posibilidad no es práctica.

Tabla V.7

^{95m}Tc

$T_{1/2} = 61 \text{ d}$

CE (96%)

TI (4%)

e^-

X, γ

Energía (keV)	Intensidad (%)	Energía (keV)	Intensidad (%)
------------------	-------------------	------------------	-------------------

2,27

95

204,12

61,9

14,8

20

582,07

29,3

835,13

26,1

^{97m}Tc

$T_{1/2} = 89 \text{ d}$

TI (100%)

e^-

X, γ

Energía (keV)	Intensidad (%)	Energía (keV)	Intensidad (%)
------------------	-------------------	------------------	-------------------

2,17

89

18,251

14,1

15,5

14

18,367

27,0

75,5

63,2

93,5

21,4

^{99m}Tc

$T_{1/2} = 6,02 \text{ h}$

TI (~100%)

e^-

X, γ

Energía (keV)	Intensidad (%)	Energía (keV)	Intensidad (%)
------------------	-------------------	------------------	-------------------

1,63

74,5

140,51

89

2,10

24,6

2,17

10,3

119,46

8,8

137,47

1,06

Datos de desintegración resumidos para ^{95m}Tc , ^{97m}Tc y ^{99m}Tc . Han sido tomados de Kocher (1981).

Nosotros hemos elegido el isótopo ^{99m}Tc como patrón interno. Esta posibilidad ya fue propuesta por Holm et al. (1981). El isótopo ^{99m}Tc ($T_{1/2}=6,02\text{h}$) emite un fotón γ de 140,5 keV (Tabla V.7), transición convertida dando diversos electrones de conversión de los que los más fáciles de medir son los de 119 keV y 137 keV.

El ^{99m}Tc se obtiene en el mismo laboratorio eluyéndolo de generadores de ^{99m}Tc muy usados en Medicina Nuclear. En ellos el ^{99}Mo ($T_{1/2}=66,02\text{h}$), su progenitor, se encuentra fijado en una columna cromatográfica de Al_2O_3 . Una solución de suero fisiológico eluye el Tc producido en el generador.

La actividad de ^{99m}Tc que se añade a las muestras es de unos 1000 Bq para aguas y unos 200 Bq para materiales biológicos, filtros o limos. El ^{99m}Tc decae a ^{99}Tc pero, dada la relación entre sus semividas, $\sim 10^{-9}$, la actividad de ^{99}Tc añadida a la muestra es despreciable. De todas maneras, es cierto que en el generador también se va produciendo ^{99}Tc conforme se desintegra el ^{99m}Tc . Pero, si la elución es reciente, la relación de actividades es del orden de 10^{-7} a 10^{-8} (Mattson 1978). Esto se consigue eluyendo como máximo, cada 24 h, tiempo en el que el ^{99}Mo y el ^{99m}Tc alcanzan el equilibrio secular y la cantidad de ^{99m}Tc extraído es la máxima. Como medida de seguridad se han realizado siempre eluciones de limpieza 24 h antes de la elución tomada para patrón. El objeto es arrastrar el ^{99}Tc creado y obtener el ^{99m}Tc más limpio posible.

Para calcular el rendimiento químico construimos una muestra, con la misma geometría que la muestra final obtenida, en la que evaporamos la misma actividad de ^{99m}Tc añadida. Las dos muestras las contamos en un detector de $\text{INa}(\text{Tl})$ 3x3 y comparamos las áreas del fotopico de 140,5 keV. Alternativamente se podrían contar los electrones de conversión emitidos con un detector de barrera de Si (Holm et al. 1981).

Nuestro detector tiene una resolución del 7% para el fotopico de 662 keV del ^{137}Cs . Está blindado con casi 10 cm de Pb en geometría $\sim 4\pi$ y recubrimiento interior de unos mm de Cu. Lo acoplamos a un analizador multicanal sencillo de 1024 canales. El fondo en el fotopico de ^{99m}Tc es ~ 1 cps.

En la Figura V.7 presentamos un espectro típico de ^{99m}Tc . El área se toma integrando el número de cuentas desde el canal A al B y restando la contribución del fondo natural del equipo. Si es Σ_M el área neta obtenida con la muestra y Σ_S la obtenida con el patrón se tiene que el rendimiento químico es

$$R = \frac{1 - e^{-\lambda\Delta t_S}}{1 - e^{-\lambda\Delta t_M}} \frac{\Sigma_M}{\Sigma_S} e^{\lambda\Delta t} \quad (\text{V.4})$$

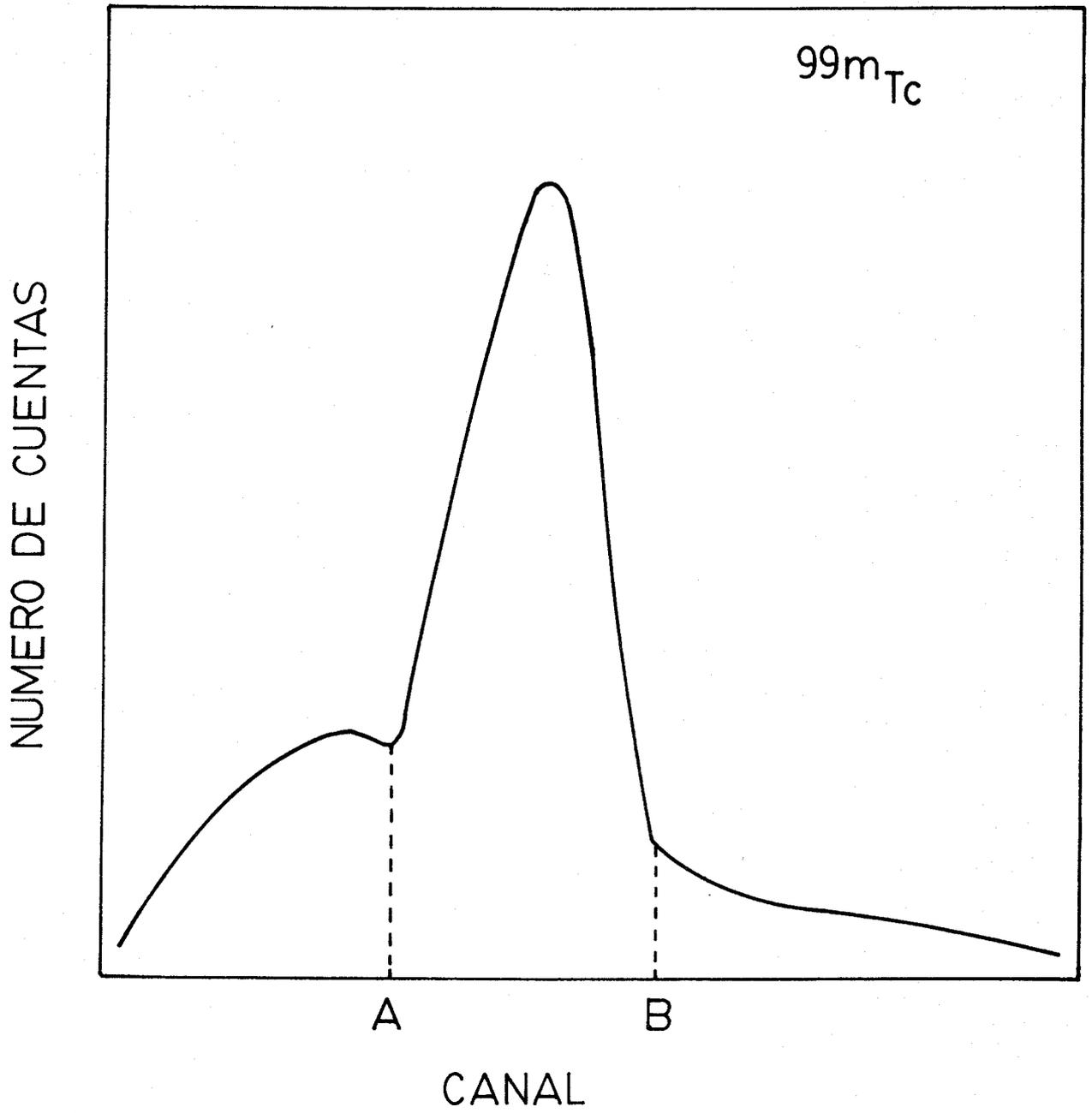


Figura V.7.- Espectro típico del ^{99m}Tc . Se señalan los límites de integración para la medida del área del fotopico de 140 keV.

donde se ha tenido en cuenta que el ^{99m}Tc decae significativamente de una medida a otra y durante una misma medida. Así Δt_S , Δt_M y Δt son el intervalo de tiempo transcurrido durante la medida del patrón, de la muestra y desde el comienzo de la medida del patrón al de la muestra. La constante de desintegración es $\lambda = \frac{\ln 2}{T_{1/2}}$, con $T_{1/2} = 6,02$ h, según la conocida expresión.

Se puede adelantar que los rendimientos típicos obtenidos van del 60% al 80% para cualquier tipo de muestra.

El método presenta varias ventajas: da el rendimiento para cada proceso, lo que evita asumir "a priori" un mismo comportamiento químico de las muestras, es fácil de medir por espectrometría γ y, si se deja decaer el ^{99m}Tc añadido, lo cual ocurre a los 5 ó 6 días, no son necesarias correcciones sobre el recuento β del ^{99}Tc que surgirían de los electrones de conversión emitidos por el ^{99m}Tc ($T_{1/2} = 6,02$ h).

V.2.2 Medida de actividades.

Para contar el espectro β^- de ^{99}Tc la ganancia de amplificación se reduce a $G_a = 8$, es decir un factor 2 menor que la usada en las medidas de la Sección IV. Bajo estas condiciones el fondo se reduce en un 35% sin una reducción apreciable de la eficiencia, como puede observarse en las Figuras III.5 y III.6. Esto se debe al origen del fondo. Siendo producto, fundamentalmente, de radiación cargada energética, el cambio en la ganancia le afecta apreciablemente.

La tensión se mantuvo a 1450 V, tensión a la que el ^{99}Tc alcanza el plateau a esta ganancia.

La geometría final de las muestras obtenidas es ligeramente distinta de la descrita en la Sección III. Tienen un diámetro de unos 20 mm y una altura de 4 mm lo que da, como veremos más adelante, una eficiencia mayor. Con esta nueva geometría nos adecuamos a la usada por otros laboratorios para facilitar la intercomparación.

La actividad, A, de las muestras se encuentran con una fórmula análoga a la presentada en la Sección IV.

$$A = \frac{N - F}{\epsilon \times R \times C} \quad (\text{V.5})$$

siendo N el número de cuentas producidas por la muestra, F el fondo, ϵ la eficiencia de recuento, R el rendimiento químico y C es un factor que vale 2.22 ó

60 según queramos que A se mida en pCi o Bq cuando N y F vienen dados en cpm.

El valor del fondo se controló durante todo el trabajo. Su valor medio fue de $1,012 \pm 0,056$ cpm.

La eficiencia de recuento para la nueva geometría se midió con un grupo de 18 muestras de ^{99}Tc . Tales muestras nos las proporcionó J. Rioseco de Radio fysika Institutionen de la Universidad de Lund. La actividad de las muestras va de 0,63 a 66150 dpm.

En la Figura V.8 presentamos el valor de "Crosstalk β ", tal como se definió en la Sección IV en función de ULD. Se midió con la muestra más activa y con $G_a = 8$. Para el caso de 1450 V se observa que el espectro de impulsos de ^{99}Tc está confinado en los primeros 4 V.

De manera que todas las medidas se hicieron con $\text{ULD} = 4$. Así, la contribución de fondo se redujo a la que se produce estrictamente en la zona del espectro de ^{99}Tc .

Con estas condiciones se midió ϵ para todas las muestras. El tiempo de recuento fue distinto para cada una de ellas y se eligió de manera que el error de tipo estadístico fuese menor del 1%. En las muestras de 1,26 y 0,63 dpm el error fue mayor debido a su baja actividad.

En la Figura V.9 presentamos la curva dpm vs cpm en escala logarítmica. Los valores obtenidos se ajustaron a una línea recta. El algoritmo de ajuste fue tomado de Snedecor y Cochran (1971). La recta obtenida fue

$$\begin{aligned} \ln \text{dpm} &= m \ln \text{cpm} + n \\ m &= 1,014 \pm 0,003 \\ n &= 1,046 \pm 0,023 \\ r &= 0.99992 \end{aligned} \tag{V.6}$$

Teóricamente uno esperaría $m = 1$ lo que reflejaría el hecho de que la eficiencia fuese constante e independiente de la actividad. De todas maneras experimentalmente se obtienen valores desde el 31% en las más activas al 39% en la muestra de 9 dpm. En las menos activas, de 1,26 y 0,63 dpm, se obtuvo una eficiencia de $\sim 34\%$. Desde el punto de vista de que las muestras se obtienen por evaporación de alícuotas de una solución patrón, no se pueden descartar efectos de absorción. Y, probablemente, no sobre el espectro β^- del ^{99}Tc , dado los espesores tan pequeños que aparecen, sino más bien sobre los electrones retrodispersados. El caso de las muestras menos activas tiene otra explicación. Para con-

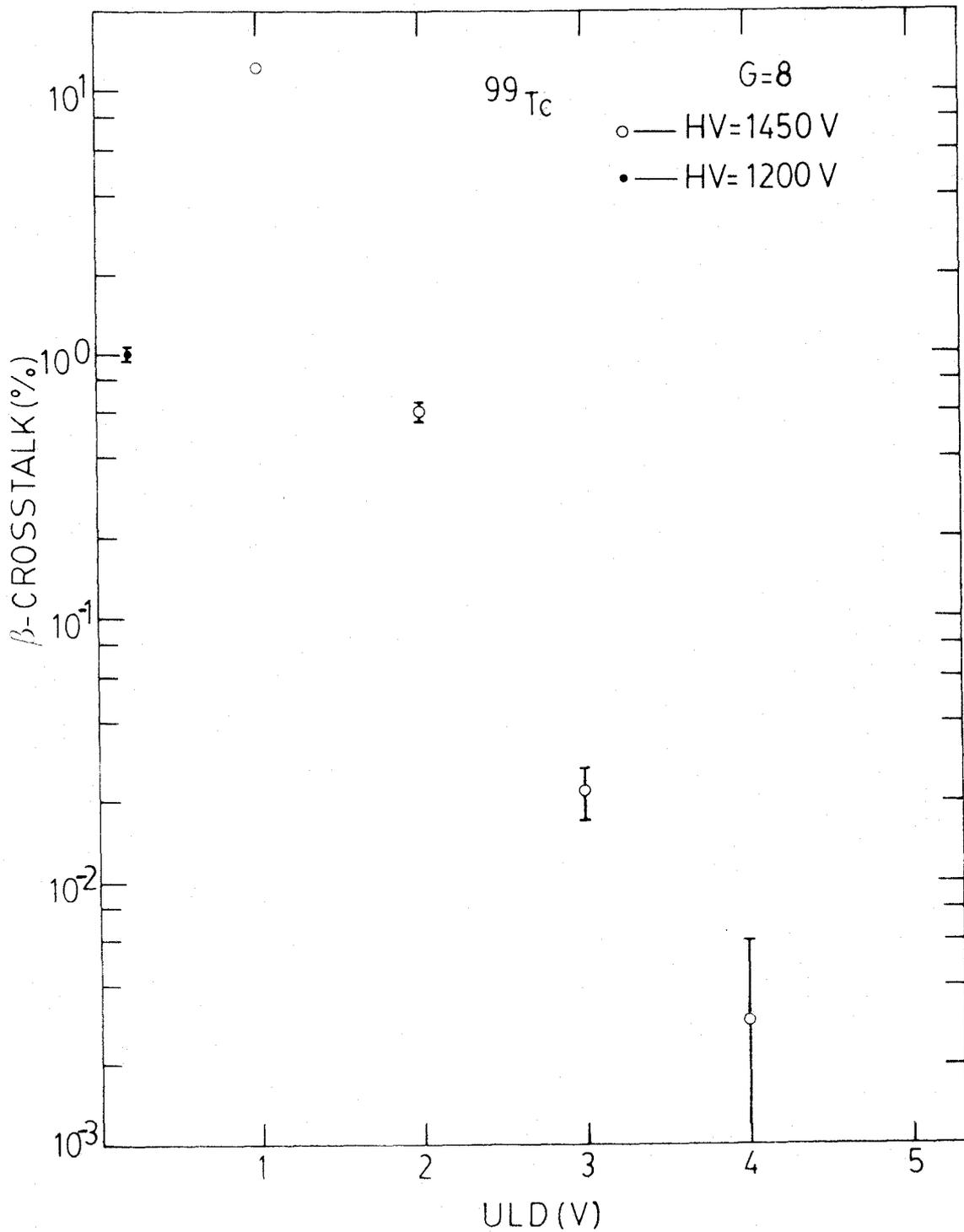


Figura V.8.- Factor de Crosstalk β de ^{99}Tc vs. ULD a $G_a=8$ y $AT=1450\text{V}$ y 1200V .

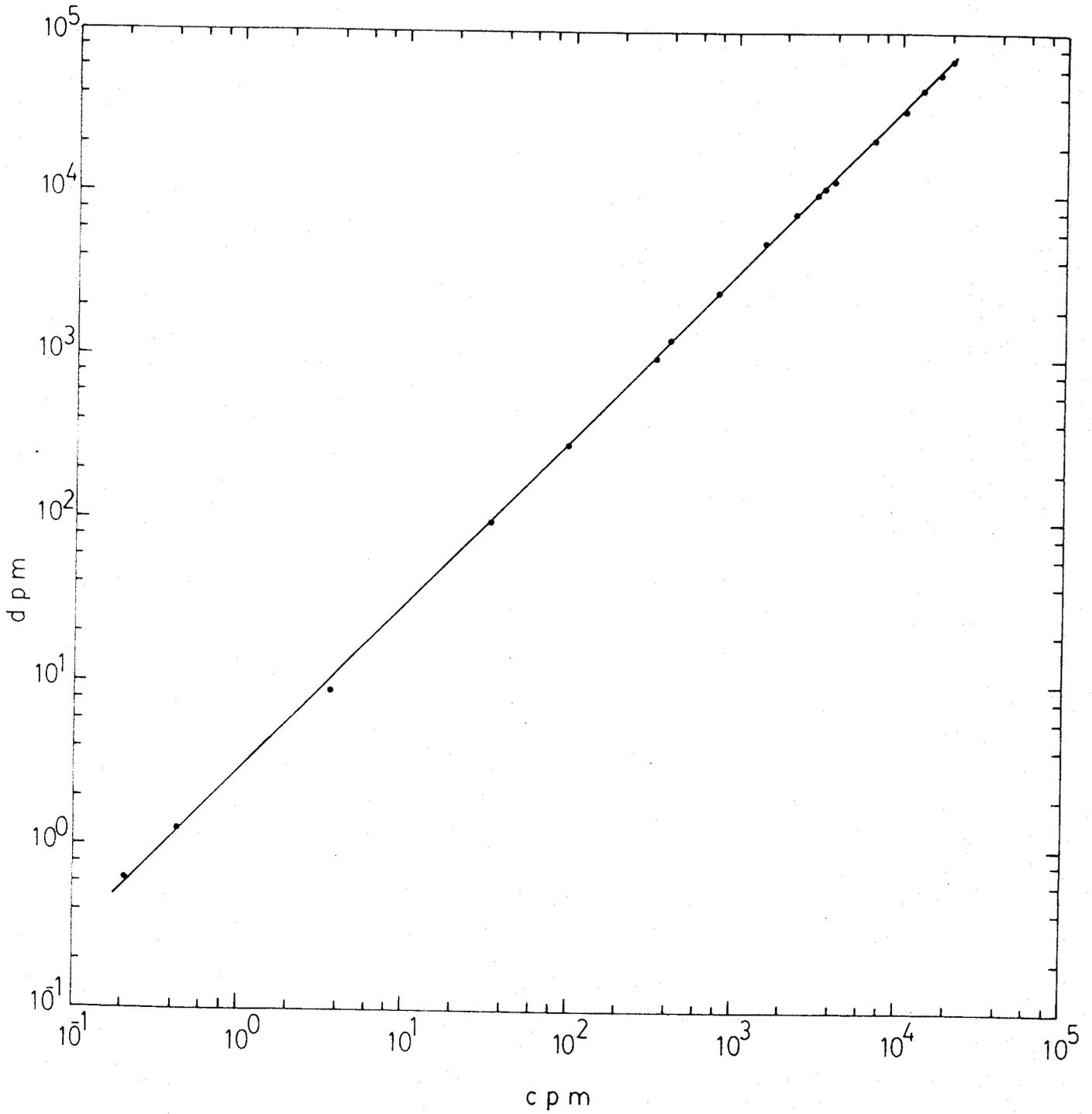


Figura V.9.- Curva de calibración para el cálculo de actividades de ^{99}Tc . El ajuste se da en la ecuación V.6.

seguir esos niveles tan bajos de actividad han debido hacerse diluciones previas en agua destilada. De esta manera el espesor del depósito ha aumentado ligeramente, y por tanto, la eficiencia no sigue creciendo.

Las muestras reales tienen en la práctica un cierto espesor y, por tanto cabe esperar efectos de absorción. Creemos, pues, que las curvas de calibración da una información correcta sobre la evolución de ϵ con la actividad depositada.

Una interpretación matemática más profunda de la curva sería muy interesante y está siendo objeto de estudio (Rioseco 1983b).

Cuando se mide una muestra las cpm netas obtenidas se traducen en dpm interpolando en la recta ajustada. El error asignado a las dpm se obtienen aplicando las fórmulas propuestas en el texto anteriormente citado (Snedecor y Cochran 1971). Este error se combina de la manera tradicional según V.5, con él calculado para R en la fórmula V.4, y se obtiene el error asignado a A. En el siguiente apartado se discutirán los resultados obtenidos con muestras reales.

Pero, aun teniendo un buen procedimiento químico para separar el Tc existe la posibilidad de contaminación de la muestra con otras actividades, ya sean α ó β . Así pues, es importante, en la medida que sea posible, confirmar que la actividad aislada es ^{99}Tc . Esto no es fácil porque no existe ninguna propiedad nuclear que permita identificarlo inmediatamente. Y, sobre todo, a los niveles de actividad que se encuentran en la Naturaleza.

En primer lugar, no es un emisor γ y tiene una semivida demasiado larga. De manera que han de emplearse métodos indirectos. El más popular consiste en medir la curva de absorción de la radiación emitida por la fuente y compararla con la producida por una fuente de ^{99}Tc . Dado que el coeficiente de absorción μ/ρ , de la radiación β depende de la energía de una manera característica, se espera que las dos curvas coincidan. En la práctica se escoge un espesor determinado, por ejemplo aquél que reduce a un 50% la radiación emitida por el ^{99}Tc , y se observa la reducción producida en las muestras reales. El método fue propuesto por Golchert y Sedlet (1969) y se usa con frecuencia (Riley y Siddiqui 1982).

Más recientemente Holm et al. (1981) identifican el espectro de ^{99}Tc con un detector de barrera de superficie.

Los dos métodos dan buenos resultados aunque tienen sus propios inconvenientes tales como: problemas de reproducibilidad geométrica (de la que depende μ/ρ fuertemente) en el primer caso, fondo relativamente alto en el segundo y,

en general, no son aplicables si existe una contaminación α adicional.

Otra posibilidad es usar nuestros resultados de la Sección III, para caracterizar el espectro de ^{99}Tc . En especial frente a la posibilidad de contaminación por $^{106}\text{Ru} - ^{106}\text{Rh}$: la más frecuente (Thein et al. 1981).

Para ello medimos de nuevo Δ , definida en la Sección III, para ^{99}Tc y otros radioisótopos de $E_{\text{máx}}$ mayor (^{36}Cl , ^{210}Bi y ^{40}K , esta última construida por nosotros con ClK).

En primer lugar encontramos el factor de Crosstalk β para el ^{99}Tc en función de ULD con una tensión de 1200 V. Tal como se observa en la Figura V.8 este valor disminuye más rápidamente que con $\text{AT} = 1450$ V, de manera que con $\text{ULD} > 0,5$ V ya no se observan pulsos. El mismo efecto se da con los demás radionúclidos (^{36}Cl , ^{210}Bi , y ^{40}K , así como ^{14}C y ^{147}Pm). Para el caso de $\text{AT} = 1450$ V se comprobó para todos ellos que su espectro estaba dentro de los primeros 4 V.

El valor de Δ se midió como la relación entre el número de cuentas en el canal B a 1200 V y $\text{ULD} = 0,5$ V y el número de cuentas a 1450 V y $\text{ULD} = 4$ V. Los resultados se muestran en la segunda columna de la Tabla V.8.

Como se encontró en la Sección III, el valor de Δ para ^{99}Tc es claramente distinto del de ^{36}Cl y de los otros radioisótopos, que, por otra parte, lo tienen casi idéntico.

Se puede esperar que el valor de Δ para ^{106}Ru no sea muy distinto de 0,15. En efecto, el ^{106}Ru ($T_{1/2} = 362,2$ d) se desintegra por emisión β con $E_{\text{máx}} = 39$ keV y da ^{106}Rh . Este a su vez ($T_{1/2} = 30$ s) emite betas muy energéticas (79% con $E_{\text{máx}} = 3541$ keV...). En pocos minutos, el Ru y el Rh alcanzan el equilibrio secular. Y, como la eficiencia de recuento del espectro de 39 keV es despreciable, el principal espectro del ^{106}Rh es el que realmente caracterizará el recuento de este par de radionúclidos.

Una conclusión simple de la Tabla V.8 es que el valor de $\Delta = 0,34$ se puede usar para identificar ^{99}Tc en muestras reales. Si $\Delta > 0,34$ se puede pensar que un radionúclido β de $E_{\text{máx}} < 294$ keV está presente en la muestra junto a ^{99}Tc . Si $\Delta > 0,34$ (el caso más frecuentemente si existe contaminación) lo estará un radionúclido de $E_{\text{máx}} > 294$ keV, normalmente $^{106}\text{Ru} - ^{106}\text{Rh}$. Desde luego, el efecto del contaminante sobre Δ dependerá de la relación de su actividad a la del ^{99}Tc . Como veremos, dependiendo de la desviación de Δ de 0,34, se puede hacer una estimación de esta relación.

El valor de Δ se midió para las distintas muestras de calibración de ^{99}Tc

Tabla V.8

Isótopo	Δ
^{99}Tc	0,34
^{36}Cl	0,15
^{210}Bi	0,15
^{40}K	0,13

Valor de Δ , para diversos isótopos emisores β , obtenido con $G_a = 8$.

y no se encontró ninguna variación apreciable. Obviamente el valor de Δ ha de ser medido periódicamente para evitar errores sistemáticos a la hora de determinar si hubo contaminación o no.

Consideramos también la posibilidad de contaminación α . Se pueden usar varios métodos para observar su presencia. Por ejemplo, Riley y Siddiqui (1982) proponen la medida de la muestra con un detector de centelleo α , antes de la determinación de ^{99}Tc .

Nosotros, aprovechamos los resultados de la Sección IV, usamos el mismo contador y la misma medida.

De la Figura V.8 y de los resultados ya comentados uno puede concluir que si aparecen pulsos por encima de 4 V ó 0,5 V según sea 1450 V ó 1200 V la tensión aplicada, se deben a un emisor α .

Si ello es así ha de hacerse una corrección por Crosstalk α en el canal B.

En la Fig. V.10 damos el valor del Crosstalk α en función de ULD para una muestra de ^{239}Pu . Cuando se usa una tensión de 1450 V se alcanza un valor del 17% a partir de ULD = 2 V. Esto muestra la existencia de dos grupos separados de pulsos de acuerdo con la interpretación dada en la Sección IV: un "pico α " con pulsos $> 5\text{V}$ y un "continuo Crosstalk" con amplitudes $< 2\text{V}$. Son estos últimos los que interfieren el recuento β del ^{99}Tc . En el caso de 1200 V, el factor de Crosstalk α aumenta continuamente con ULD: la separación entre los dos grupos de pulsos disminuye y un número creciente de pulsos α van a la escalada B.

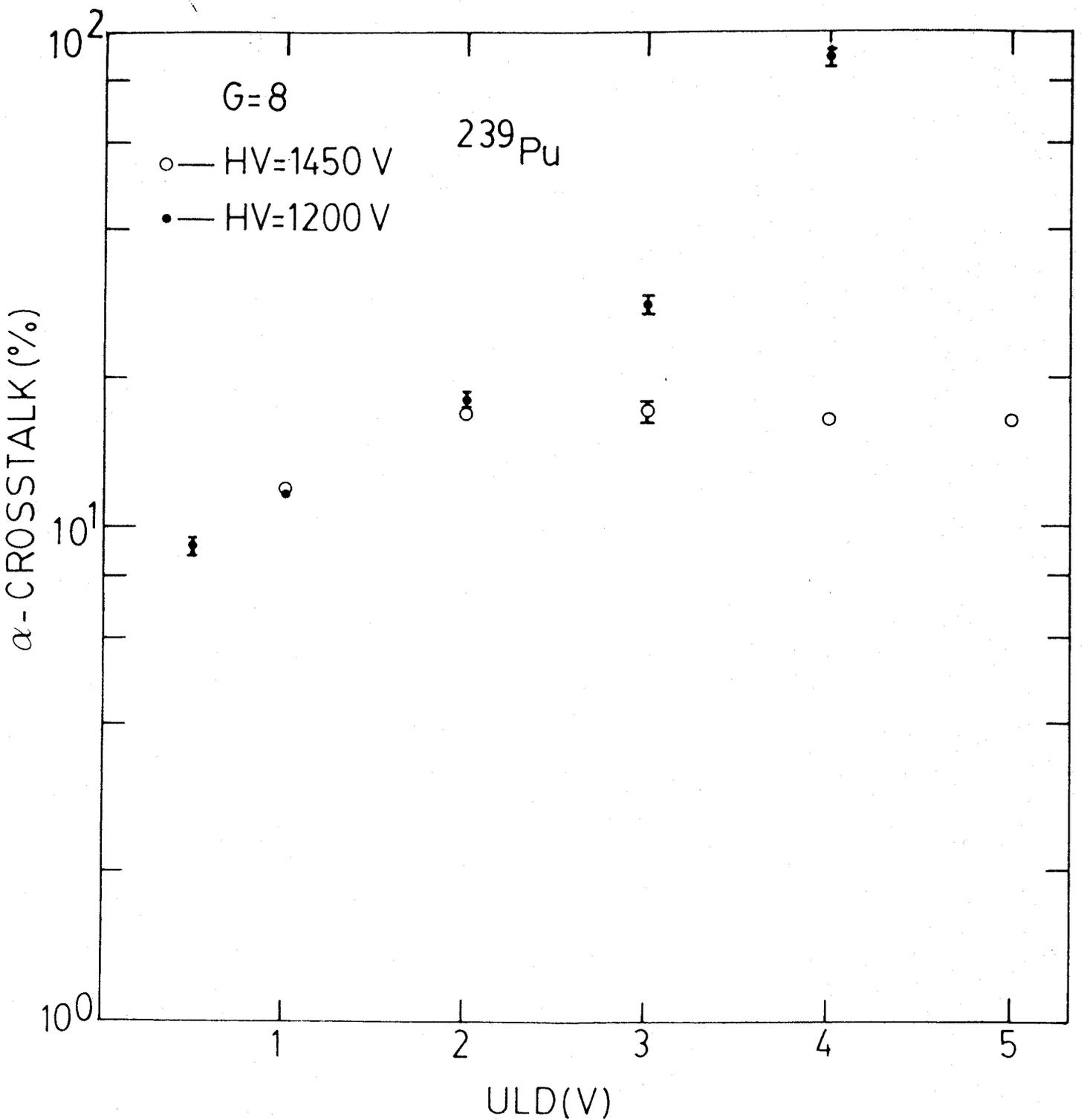


Figura V.10.- Factor de Crosstalk α de ^{239}Pu vs. ULD a $G_a=8$ y AT=1450V y 1200V.

Tabla V.9

Isótopo	AT= 1450 V , ULD= 4 V		AT= 1200 V , ULD= 0,5 V	
	sin	con mylar	sin	con mylar
^{239}Pu	$17,4 \pm 0,4$	$16,0 \pm 0,4$	$8,1 \pm 0,3$	$7,3 \pm 0,3$
^{241}Am	$43,9 \pm 0,9$	$35,4 \pm 0,8$	$27,7 \pm 0,7$	$19,7 \pm 0,6$

Factor de Crosstalk α para ^{239}Pu y ^{241}Am a $G_a=8$ y AT=1450 V y 1200 V. Se da su valor en los casos en que la muestra se cubre o no con mylar.

Así, cuando se detecta un isótopo α , las cuentas en la escala B deben corregirse sustrayendo las originadas por este efecto.

Desafortunadamente, como ya se vió, el "Crosstalk α " depende bastante del esquema de desintegración del isótopo α (ver Tablas IV.1 y IV.2). Como ejemplo, en la Tabla V.9 presentamos el Crosstalk α para ^{239}Pu y ^{241}Am a 1450 V (4 V) y 1200 V (0,5 V) con papel mylar y sin él cubriendo la muestra.

El ^{241}Am da un factor de Crosstalk mayor que el ^{239}Pu , debido principalmente a la mayor cantidad de rayos X y electrones de conversión que emite. Cuando se cubren las muestras con mylar, se observa aproximadamente la misma reducción ($\sim 15\%$) en las cuentas en A para el ^{241}Am y el ^{239}Pu a 1450 V y a 1200 V. Esto es lógico puesto que las energías de las partículas α emitidas por el ^{239}Pu y el ^{241}Am no son muy distintas. Sin embargo las cuentas en B se redujeron en un 20% para ^{239}Pu y un 35% para ^{241}Am , tanto para 1450 V como para 1200 V. Claramente el efecto del papel mylar es mayor para las cuentas B que para las A y más notable con ^{241}Am que con ^{239}Pu . Estos resultados corroboran los de la Sección IV donde se interpretan los factores Crosstalk con más profundidad.

En consecuencia no existe un valor fijo de Crosstalk α para los isótopos α . Así, para hacer la sustracción del canal B se debe hacer una identificación previa del isótopo. Esto se puede llevar a cabo con un detector de barrera de silicio, sin necesidad de un trabajo de descontaminación. De todas maneras, en la mayoría de los casos la contaminación α es pequeña y no afecta significativamente el recuento β .

Resumiendo los resultados anteriores, la caracterización de ^{99}Tc en las muestras reales se puede hacer con sólo dos medidas: una con AT = 1450 V,

ULD = 4 V y la otra con AT = 1200 V y ULD = 0,5 V. El cociente (Δ) entre las cuentas en la escala B a 1200 y las cuentas en la escala B a 1450 V, corregidas las dos por fondo, da información sobre el emisor β que está presente en la muestra. Un valor de 0,34 se encontrará si la muestra es puramente ^{99}Tc . Por otra parte, si las cuentas en el canal A son significativamente distintas del fondo, hay un emisor α en la muestra. En este caso, debe calcularse Δ teniendo en cuenta la interferencia por Crosstalk α . Dado que esta corrección depende fuertemente del isótopo α que se trate, se debe hacer una identificación previa de él (García León et al. 1983a).

Pero, aún más, consideremos el caso en que $\Delta \neq 0,34$. Podemos pensar en una muestra que tenga contaminación α y β . El número de cuentas a 1450 V en el canal B, N, tiene la expresión siguiente:

$$N = \varepsilon_{\text{Tc}} A_{\text{Tc}} + \varepsilon_{\beta} A_{\beta} + \varepsilon_{\alpha} A_{\alpha} C_{\alpha} + F \quad (\text{V.7})$$

siendo $\varepsilon_{\text{Tc}}, \varepsilon_{\beta}$ y ε_{α} las eficiencias de recuento para ^{99}Tc , el contaminante β y α respectivamente, A_{Tc}, A_{β} y A_{α} sus actividades, C_{α} el Crosstalk α para el isótopo α y F el fondo en la escala B.

Para 1200 V el número de cuentas obtenidas es

$$N' = \varepsilon'_{\text{Tc}} A_{\text{Tc}} + \varepsilon'_{\beta} A_{\beta} + \varepsilon'_{\alpha} A_{\alpha} C'_{\alpha} + F \quad (\text{V.8})$$

con una nueva notación de interpretación obvia.

A partir de V.7 y V.8 se obtiene el valor de Δ como:

$$\Delta = \frac{N' - \varepsilon'_{\alpha} C'_{\alpha} A_{\alpha} - F}{N - \varepsilon_{\alpha} C_{\alpha} A_{\alpha} - F} \quad (\text{V.9})$$

En general $A_{\alpha} \sim 0$ ó despreciable, de manera que Δ es fácil de calcular. En cualquier otro caso C_{α} , C'_{α} , ε_{α} y ε'_{α} se pueden conocer identificando el isótopo. Esto es importante para C_{α} y C'_{α} , aunque no demasiado para las eficiencias α que varían poco con las energías de los isótopos que se pueden esperar.

De cualquier forma de V.7, V.8 y V.9 expresamos Δ como función de las actividades

$$\Delta = \frac{\varepsilon'_{\text{Tc}} A_{\text{Tc}} + \varepsilon'_{\beta} A_{\beta}}{\varepsilon_{\text{Tc}} A_{\text{Tc}} + \varepsilon_{\beta} A_{\beta}} \quad (\text{V.10})$$

ó

$$\Delta = \frac{\epsilon'_{Tc} + \epsilon'_{\beta} x}{\epsilon_{Tc} + \epsilon_{\beta} x} \quad (V.11)$$

donde x es el cociente entre la actividad del contaminante β y la del ^{99}Tc

En la Figura V.11 presentamos el valor de Δ frente x para dos contaminantes β , ^{36}Cl y ^{210}Bi . Los valores de las eficiencias se determinaron experimentalmente con muestras de calibración.

El error (1σ) que se indica en la Figura surge de la estadística de recuento (que va del 0.6 al 1.2%) y de la calibración de nuestras fuentes, patrón (que contribuye con menos del 1% del error en Δ).

En nuestro contador la eficiencia para partículas β varía rápidamente hasta $E_{\text{máx}} \sim 700$ keV y lentamente (o incluso no significativamente) para energías mayores. Esto se comprueba precisamente en los valores de Δ presentados en la Tabla V.8. Como consecuencia el comportamiento de Δ en función de x no dependerá mucho del contaminante β , si este tiene una $E_{\text{máx}} > 700$ keV. La Figura V.11 es una prueba de ello.

Como se dijo, el contaminante β en muestras reales es normalmente ^{106}Ru - ^{106}Rh , que tiene un espectro de alta energía. Es razonable pensar, por tanto, que las curvas en la Figura V.11 no son muy diferentes de la curva 1 para este par de radionúclidos.

En la medida en que esto sea verdad, la Figura V.11 se puede usar para determinar el valor de x correspondiente al valor de Δ encontrado y, de ahí, medir el contenido en ^{99}Tc de la muestra incluso en presencia de una cantidad grande de contaminante β en el sentido de valores x del orden de 1. Estos son posibles incluso después de un proceso de separación química eficiente debido a la actividad específica pequeña del ^{99}Tc ($T_{1/2} = 2,15 \times 10^5 \text{a}$).

Realmente, las fuentes ambientales de ^{99}Tc son de baja actividad y, por tanto, la determinación experimental de Δ presenta errores grandes, desde luego no mayores que los obtenidos al medir μ/ρ o determinar los límites del espectro β de ^{99}Tc . Sin embargo, ellos permiten determinar con precisión razonable ya sea la presencia de contaminante o un valor aproximado de x que será suficiente para una medida del orden de magnitud del contenido de ^{99}Tc . Si x resulta grande, es aconsejable, desde luego, una descontaminación.

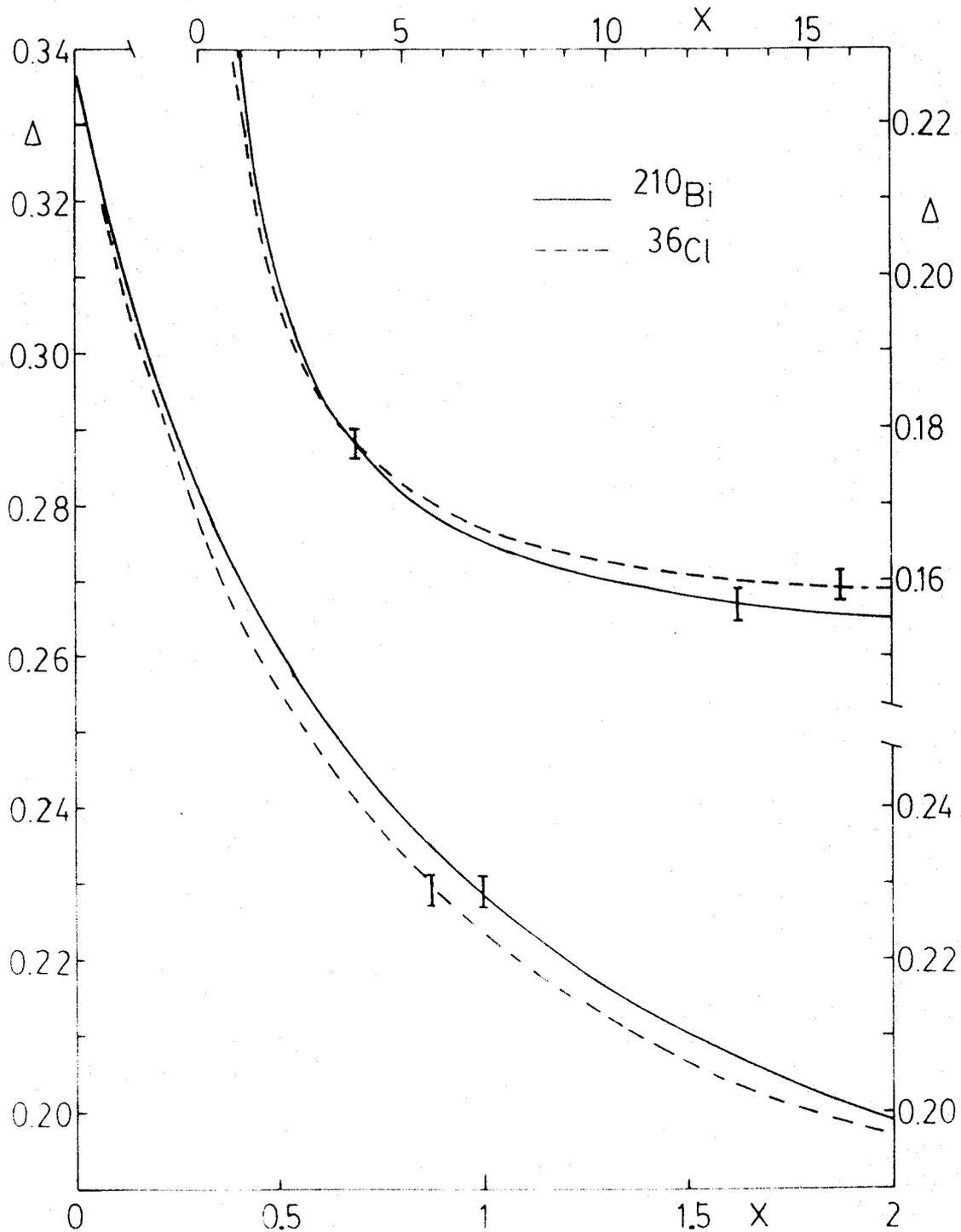


Figura V.11.- Valor de Δ , ecuación V.11, vs. el cociente, x , entre las actividades del contaminante (^{36}Cl o ^{210}Bi) y ^{99}Tc . La escala de x se ha expandido en un factor de 10 para $0 < x < 2$ donde Δ cambia más rápidamente. La incertidumbre es $\sim 0,002$, y se ha indicado en unos pocos lugares.

V.3 Algunos resultados

Hemos aplicado el método expuesto en el apartado anterior para la medida de ^{99}Tc a diversos tipos de muestras naturales. En primer lugar, presentamos los resultados así como los detalles del procedimiento químico empleado con muestras de agua de mar de las costas del Polo Norte y Noruega (ver Figura V. 12). Tales muestras se tomaron durante la "Expedición Artica Sueca" YMER 1980.

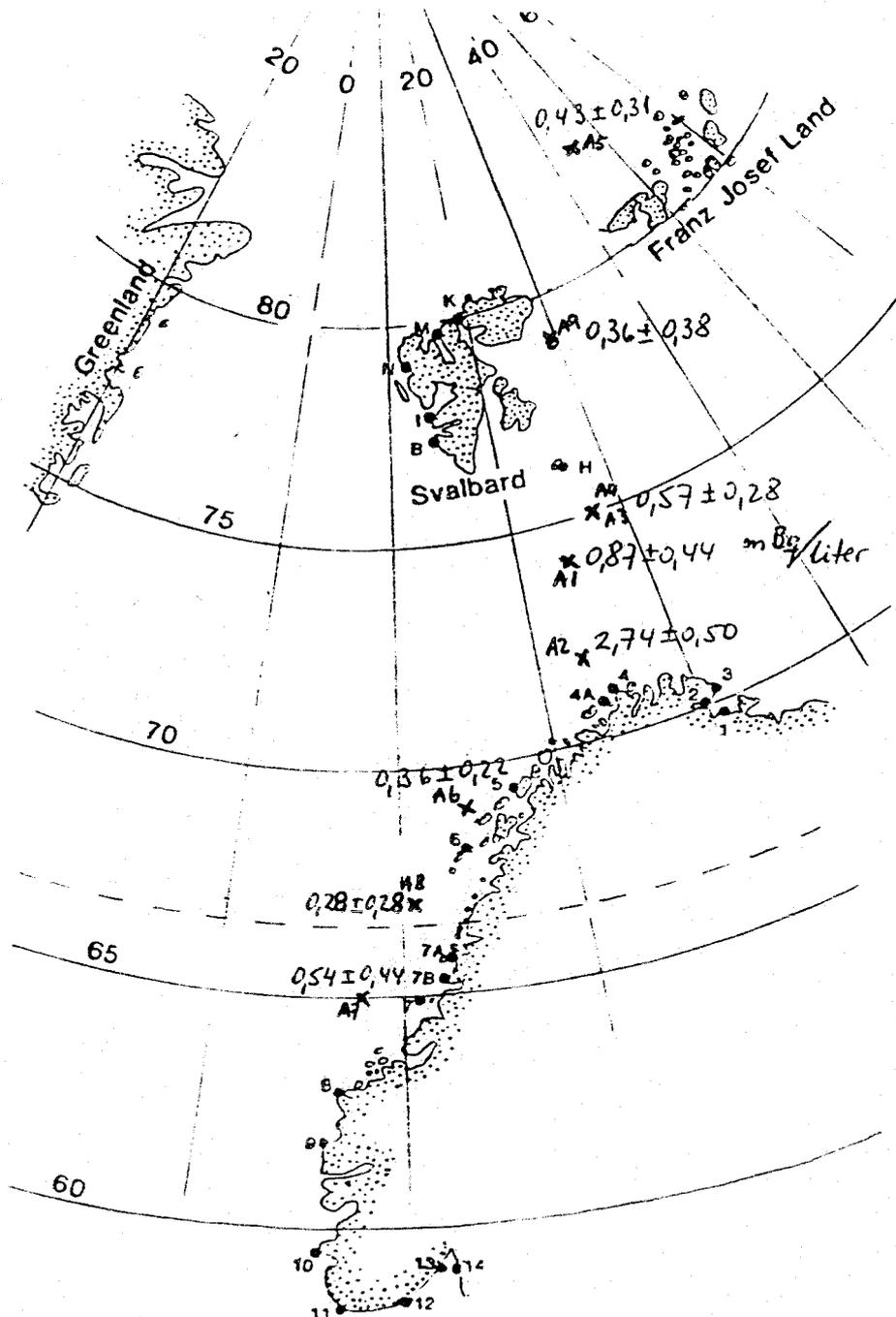


Figura V.12.- Mapa de la zona donde se tomaron las muestras de agua de mar analizadas en este trabajo.

Tabla V.10

Muestra	Localización	Fecha	Actividad (fCi/l)
A1	73,8°N - 24,9°E	23-9-80	23,4 ± 12,0
A2	71,8°N - 23,7°E	23-9-80	74,1 ± 13,5
A3	75,0°N - 27,6°E	23-9-80	25,9 ± 10,0
A4	75,0°N - 27,6°E	23-9-80	5,0 ± 5,2
A5	82,4°N - 45,0°E	17-9-80	11,7 ± 8,4
A6	~69°N - 14°E	25-9-80	9,7 ± 5,9
A7	~65°N - 8°E	20-9-80	14,5 ± 11,9
A8	~67°N - 11°E	25-9-80	7,4 ± 7,4
A9	78,8°N - 29,9°E	20-9-80	9,6 ± 10,2

Localización (ver Fig. V.12), fecha de toma y actividad de las muestras de agua de mar analizadas en este trabajo.

En la Tabla V.10 se dan la localización y fecha de toma de cada una de ellas (columnas 2 y 3 respectivamente).

Estudiamos primero aquellas en que la reducción previa se hizo con Cl_2Sn . En la Tabla V.11 se listan la cantidad de reactivos utilizados y el volumen de muestra analizado. En la Tabla V.12 tenemos los resultados obtenidos en especial el rendimiento final. Mostramos las pérdidas medidas en cada paso, referidas al total de $^{99\text{m}}\text{Tc}$ depositado en la muestra. El rendimiento químico se determina tal como se indicó en el apartado anterior.

Como se observa las pérdidas en el proceso de reducción-precipitación son menores del 1%, confirmando los resultados anteriores. La eficacia de extracción de Tc en TBP es mayor cuando aumentamos la cantidad de oxidante, o bien la relación oxidante-precipitado. Lo que demuestra la necesidad de usar tales cantidades para obtener una oxidación cuantitativa del Tc al estado VII. Y este paso, como se ve, determina drásticamente el rendimiento químico si todas las etapas siguientes se realizan correctamente. No se puede decir lo mismo cuando se hace una doble extracción, como en el caso de la muestra A2. El rendimiento químico final es prácticamente igual al de A1 que, en esencia, se diferencia de ella en que se realizó una extracción simple. Esto confirma el que el paso crucial es el de oxidación del Tc, ya que si su estado de carga es VII

Tabla V.11

Muestra	V(ℓ)	Reduc.	Precip.	Oxidación			Extracción		Reextracción
		Cl ₂ Sn(g)	Cl ₃ Fe(g)	3MSO ₄ H ₂ (mℓ)	H ₂ O ₂ (mℓ)	K ₂ S ₂ O ₈ (g)	TBP (mℓ)	Xileno (mℓ)	NaOH 2M(mℓ)
A1	4	2,02	4,10	80	2	10	15	30	15
A2	5	2,51	5,03	80	4	10	7,5+7,5	30	15
A3	5	2,52	5,10	80	3	10	(15 + 30)		15
A4	4,7	2,36	4,72	120	6	40	15	30	15
A6	5	2,51	5,1	120	1	40	15	30	15
VPA	1	0,51	1	80	2	10	15	30	15
VPB	1	0,50	1,1	80	2	10	15	30	NH ₄ OH
VPC	1	0,51	1	80	2	10	15	30	15
A5	(doble oxidación)								
A7	(calcinación del precipitado)								

Características y cantidad de reactivos usados en el análisis de las muestras de agua listadas, por el método de reducción-precipitación con Cl₂Sn + Cl₃Fe.

Tabla V.12

Muestra	Reducción-precip.	Extracción	Lavado	Reextracción	Electrolisis	Rend. químico
A1						
A2		35				66,3 ± 2,0
A3		65				68,6 ± 2,0
A4		5,7	~0,3	2,6	7,9	47,1 ± 0,9
A5						78,6 ± 1,2
A6		5,7				57,3 ± 1,0
A7					7,0	82,7 ± 1,2
VPA	0,6	2,7	1,7	5,1		40,2 ± 0,8
VPB	0,5	4,7	0,1	5,0	11,5	69,2 ± 1,2
VPC	0,9	3,5	1,9	4,8	41,8	33,7 ± 5,2
					6,8	74,7 ± 1,3

Pérdidas y rendimiento químico final en el análisis de las muestras de agua de mar de la Tabla V.11. Los resultados se dan en %.

lo extrae el TBP. En la muestra A3 realizamos la extracción en TBP equilibrado, diluido en Xileno. El rendimiento fue muy bajo. La fase acuosa se oxidó con 10g $K_2S_2O_8$, 3ml H_2O_2 y se llevó a ebullición. El Tc fue extraído en 15ml de TBP equilibrado. Se recuperó el 95% del Tc perdido en la primera extracción, lo que significó que el Tc en las dos fases orgánicas era el 97% del añadido. En la reextracción con 2M NaOH se perdió ~8%. Sin embargo el valor del rendimiento químico final indica que la electrolisis no fue cuantitativa. No se tiene valor de la pérdida en este caso, pero puede preverse que la doble oxidación modifica sustancialmente las condiciones para una electrolisis óptima. El mismo efecto se dio para las muestras A5 y A7.

También puede verse como una reducción drástica en la cantidad de H_2O_2 no afecta prácticamente a la eficacia de extracción (muestras A4, A6). En las muestras A1 y A2 la diferencia de un 100% no se nota en el rendimiento químico final. Parece pues que el papel fundamental en la oxidación corresponde al $K_2S_2O_8$.

Las pérdidas producidas en el lavado son pequeñas aunque muy variables. Tal variabilidad más bien podría achacarse a una distinta manipulación de los embudos de separación que a algún fenómeno químico especial. Menores variaciones se dan en las pérdidas de reextracción; pero la interpretación podría ser la misma.

En cuanto a las muestras de un litro cabe hacer las siguientes observaciones. La presencia o no de FH en el proceso de extracción-reextracción parece no ser importante para el rendimiento del mismo (ver VPA, VPC). La diferencia en el rendimiento de la electrolisis es achacable a problemas en la electrodeposición. En efecto, se puede ver como dichos rendimientos son prácticamente iguales en VPC, A4 y A6. En estas dos últimas sí se empleó FH. Son precisamente esos problemas los que hacen que VPA tenga un rendimiento químico parecido al de A1 o A2, habiendo sido la extracción mucho más eficaz.

En el caso de la muestra VPB la reextracción se hizo con 15ml de NH_4OH concentrado. No hay diferencia en este paso con el NaOH 2M. La electrolisis se efectuó llevando la solución a pH ~6 con SO_4H_2 concentrado y en las mismas condiciones (2h, 0,35A) que con el NaOH 2M. Esto indica la necesidad de optimizar este paso para el caso de NH_4OH .

† En las Tablas V.12, V.14, V.15, V.16 y V.17, el error asignado al rendimiento químico es puramente estadístico y es el que se ha usado en los cálculos, aunque valga también la nota de la página 119. Sin embargo, este error, en cualquier caso, apenas va a tener influencia en el error final, frente al que procede de la mala estadística debida a la baja actividad.

Como comentario final cabe decir que los rendimientos químicos obtenidos son muy altos, incluso comparándolos con los que dan otros autores para volúmenes más pequeños de agua (Walker et al. 1980, Golchert y Sedlet 1969). El método descrito puede aplicarse a volúmenes mucho más grandes de agua sin necesidad de tediosas evaporaciones previas (Ehrhardt y Attrep 1978). El análisis dura unas 3h y unas 2h la electrodeposición. Aun si se incluye la decantación durante la noche, la rapidez del método permite utilizar pequeñas cantidades de ^{99m}Tc para determinar el rendimiento químico. Esto asegura su no influencia en el recuento de ^{99}Tc en la muestra, si el ^{99m}Tc ha sido extraído recientemente del generador de ^{99}Mo (Mattson 1978). Sin embargo, aun siendo estas condiciones de trabajo buenas, se observa una cierta dificultad en la reoxidación al estado VII del Tc. En efecto, casi son necesarios unos 10g de $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$, por litro de agua, para lograr una buena oxidación. Estas cantidades son muy altas si pensamos en el análisis de muestras de 50 a 100 ℓ .

Un camino muy interesante en la optimización del proceso es el uso del $\text{SO}_4\text{Fe} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ como agente reductor. En la Tabla V.13 damos la cantidad de reactivos utilizados en cada paso. Las pérdidas en alguno de ellos y el rendimiento químico final se dan en la Tabla V.14.

Hemos de advertir que la reextracción se hizo con 1M NaOH y la electrolisis fue de 1h a 0,7A. Las pérdidas son muy parecidas a las obtenidas con Cl_2Sn y no se ve diferencia en casi todo el proceso entre utilizar 1g/ ℓ ó 0,125g/ ℓ de $\text{Cl}_3\text{Fe} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Sí la hay, sin embargo, en la electrolisis, y además, como se ve, esa pérdida es la que determina prácticamente el rendimiento químico. Por otra parte, parece que no hay diferencias cualitativas ni cuantitativas en hacer la reextracción con 1M ó 2M NaOH. Sin embargo, el haber variado las condiciones de la electrolisis hace difícil la comparación con los resultados de la Tabla V.12. Aun así, se obtiene un rendimiento químico muy alto en la muestra A8, con una economía de reactivos respecto de otras muestras en la Tabla V.12.

Parece además, que es factible utilizar la mínima cantidad de $\text{Cl}_3\text{Fe} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ si se optimiza el paso de la electrolisis. Es evidente, de la suma de pérdidas, que el proceso ha sido equivalente hasta la electrolisis para las dos muestras.

Probablemente volviendo a las condiciones iniciales, 2h, 0,35A, se mejore el resultado para el análisis de A9. Desde luego, no presenta ningún problema el utilizar 2M NaOH, que, como vemos aquí y vimos en otro apartado, tiene una eficacia de reextracción muy cercana a la del 1M ($\sim 100\%$).

El método expuesto con SO_4Fe parece tener las mismas cualidades que con Cl_2Sn . La economía de reactivos es mayor, así como la facilidad de análisis. En

Tabla V.13

Muestra	V(ℓ)	Red-Precip.		Oxidación			Extracción-Reextracción		
		SO ₄ Fe(g)	Cl ₃ Fe(g)	3MSO ₄ H ₂ (mℓ)	H ₂ O ₂ (mℓ)	K ₂ S ₂ O ₈ (g)	TBP(mℓ)	Xileno(mℓ)	NaOH1M(mℓ)
A8	5	3,7	5,0	80	1	10	10	30	15
A9	5	3,7	0,63	80	1	10	10	30	15

Características y cantidad de reactivos usados en el análisis de dos muestras de agua de mar por el método de reducción-precipitación con el sistema SO₄Fe + Cl₃Fe.

Tabla V.14

Muestra	Extracción	Reextracción	Electrolísis	Rend. químico
A8	5,5	2,1	10,3	80,5 ± 1,2
A9	5,1	2,3	28,5	65,3 ± 1,0

Pérdidas y rendimiento químico final, en %, en el análisis de las muestras de agua de mar de la Tabla V.13.

los dos métodos, excluyendo la decantación inicial, la duración del análisis fue de unas 6h.

La medida de las actividades han sido realizadas en Lund por J. Rioseco. El detector utilizado trabaja en régimen Geiger-Müller con un gas de llenado 99% Argon+1% Isobutano. Posee un blindaje de unos 10cm de Pb más unos mm de Cu, y un blindaje de anticoincidencias clásico. El sistema es de cinco canales. Es decir, son cinco los detectores que pueden trabajar a la vez. El fondo típico en ellos va de 0,15 a 0,25 cpm y una eficiencia de recuento de hasta el 40%. Cada muestra es medida en siete periodos de 200 min y en cada detector.

En la columna 4 de la Tabla V.10 se dan los resultados de las actividades obtenidas. Son ciertamente bajas y, dado el error con que se han determinado, proporcionan sólo una idea del orden de magnitud de dichas actividades.

Los limos procedentes de la depuradora de Valencia fueron analizados según el procedimiento químico esquematizado en la Figura V.6.

En la Tabla V.15 mostramos los resultados. Las diferentes muestras son parte de una muestra total de ~200g.

Como se ve, hay una cierta dispersión en los rendimientos químicos obtenidos, relacionada con un progreso en la aplicación del método químico.

La muestra L1, a la que se le añadió el ^{99m}Tc , fue calcinada a 600 °C durante 1h. Las cenizas se mezclaron con 10g de $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ más 1ml de H_2O_2 , y se intentó disolverlas en 80ml de 3M SO_4H_2 . Al calentar para llevar a ebullición, hubo una efervescencia violenta, de manera que se produjeron pérdidas.

El filtrado se realizó con bastantes dificultades y utilizamos unos 20ml y, después, 10ml de 3M SO_4H_2 para el lavado del precipitado. La extracción se realizó con 15ml de TBP equilibrado en presencia de 2ml de FH y la fase orgánica se lavó con 25ml de 3M SO_4H_2 y 0,5ml de FH. La reextracción se hizo con 15ml de NaOH 2M de la fase orgánica diluida previamente en 30ml de Xileno. La electrolisis fue de 2h a 0,35A. El rendimiento final fue del 32%, observándose unas pérdidas del 9% en la electrolisis. El tiempo total de análisis, incluyendo la electrolisis no pasó de 6h. El mismo tiempo duraron los análisis de vegetales y filtros que se describen más tarde.

En las siguientes pruebas se cambió el método de disolución de la muestra en 3M SO_4H_2 . En efecto, la efervescencia, producida previsiblemente por el ataque del SO_4H_2 a los carbonatos presentes en la muestra, se evitó añadiendo el ácido lentamente.

Ya fuesen las cenizas, procedentes de la calcinación, o la muestra directamente se suspendía en agua destilada. La suspensión se mantuvo con un agitador

Tabla V.15

Muestra	Masa (g)	Rendimiento (%)	Actividad (pCi/g)	Fecha de medida	Δ
L1	20	32,0 ± 0,8	0,041 ± 0,017	23-2-83	0,39 ± 0,20
			0,035 ± 0,016	19-4-83	
			0,033 ± 0,017	21-6-83	
			0,035 ± 0,017	27-6-83	
L2	100	7,0 ± 0,4	0,015 ± 0,016		1,2 ± 0,8
L3	20,5	8,8 ± 0,1			
L4	20,7	43,9 ± 0,5	0,027 ± 0,010		0,40 ± 0,11
L5	20	62,9 ± 1,0	0,015 ± 0,007	22-7-83	0,55 ± 0,15
			0,014 ± 0,007	6-9-83	
			0,013 ± 0,008	4-10-83	

Características y resultados obtenidos con las muestras de limos procedentes de la depuradora de aguas de Valencia.

magnético, calefactor a la vez, de forma que la masa se distribuía uniformemente en el agua.

A la suspensión se le añadía gota a gota SO_4H_2 concentrado. Cuando el medio era ácido, se hacía un cálculo del volumen a verter de SO_4H_2 concentrado para que dicho medio llegase a ser $3\text{M SO}_4\text{H}_2$.

Posteriormente, se le añadían las mismas cantidades de oxidantes, $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ y H_2O_2 , y se llevaba a ebullición. Las cantidades de reactivos usadas fueron en general, las mismas. Lo único variable fue el $3\text{M SO}_4\text{H}_2$ usado para lavar el precipitado en la filtración. Dependía de cómo fuese el paso del filtrado, aunque la cantidad total, suspensión más lavado, no superó nunca los 150 ml. En el caso de la muestra L2, siendo de masa notablemente superior, se usaron mayores cantidades de reactivos, aunque siempre manteniendo las proporciones.

Los rendimientos químicos aumentaron considerablemente (columna 3 de la Tabla V.15) en las muestras L4 y L5. No ocurre así con las L2 y L3. El motivo debe relacionarse con que en ninguna de las dos últimas, se realizó calcinación previa. Posiblemente el ^{99}Tc presente en estas muestras esté ligado, en buena proporción, a materia orgánica. En ese caso, sólo una calcinación lo liberaría de ella, para pasar, luego, a ser extraído en TBP. Una anomalía observada más tarde, al medir las actividades, fue la aparición de una ligera contaminación α en L2 y L3, al contrario de L1, L4 y L5.

En la columna 4 de la Tabla comentada, se dan los resultados de las actividades medidas con nuestro detector proporcional. Las cuentas por minuto netas de cada muestra se convirtieron en desintegraciones por minuto a través de la Figura V.10 o, más concretamente, de la Ecuación V.6. Las actividades finales se calcularon dividiendo por el rendimiento químico, por la masa de limo empleada y por el factor 2,22 para pasar a pCi. El error asignado a las actividades, procede de la combinación convencional entre el obtenido por el ajuste y el del rendimiento químico. Aquél viene determinado por la estadística de recuento de la muestra y del fondo.

Siempre se comprobó si la muestra patrón, utilizada para medir el rendimiento químico, estaba contaminada. Para ello, se decaer durante una o una semana y media el $^{99\text{m}}\text{Tc}$ depositado para después medirla con nuestro detector. En general, la actividad que excedía del fondo se supuso, y se comprobó en algunos casos, era ^{99}Tc . El rendimiento químico nos da el % de esa actividad en exceso, que pasó a la muestra final. En consecuencia, las cuentas por minuto netas producidas por la muestra se corregían, a su vez, restándole esa cantidad.

Obviamente, el error cometido en esta operación, se acumulaba de la manera

convencional a los producidos por las otras fuentes de error.

Siendo las actividades tan bajas, se puso especial cuidado en la elección del fondo para cada muestra. En general, usamos el fondo medio, pero, en algunas ocasiones, se tuvo en cuenta el fondo obtenido en los días cercanos a los de la medida de la muestra.

Siguiendo las observaciones de Collé et al. (1980), no dudamos en poner el valor final de la actividad de la muestra L2. Viendo el rendimiento químico obtenido esperábamos tal resultado. Y le asignamos el sentido que ya comentamos en la Sección anterior. Esperando un resultado similar la muestra L3 no fue medida.

En general, si consideramos los errores obtenidos, las actividades medidas son compatibles. Las diferencias están casi todas dentro de una desviación standard. De todas maneras no se puede desechar la posibilidad de una distribución inhomogénea del ^{99}Tc en la muestra. Ello habría que demostrarlo con muestras más activas.

Tanto la muestra L1 como la L5 se midieron varias veces, en un periodo largo de tiempo, (columna 5 de la Tabla). En ninguno de los dos casos se observó un decrecimiento significativo de la actividad, lo que interpretamos que procedía de un isótopo de vida larga.

A la vez, empleamos nuestro método de identificación de ^{99}Tc . Para ello recalibramos el valor de Δ siguiendo las indicaciones del apartado anterior. En la Fig. V.13 presentamos su valor para cada muestra patrón usada. El valor medio, $\sim 0,38$, difiere del de $0,34$ propuesto anteriormente. Ello no es de extrañar si pensamos que las medidas se hicieron en un periodo posterior. Y, en ningún caso, se puede presumir que este valor no va a cambiar. Por ello, insistiendo en lo dicho, es muy conveniente la recalibración periódica del detector, para evitar errores sistemáticos en las medidas.

De nuevo se observa que Δ no varía significativamente con la actividad de la muestra patrón. Con las muestras menos activas los valores de Δ son menos precisos como era de esperar.

En la columna 6 de la Tabla V.15 damos los valores de los Δ medidos para cada muestra. En el caso de L1 se midió en dos ocasiones dando valores compatibles con los de la Figura V.13 aunque con un error grande. Como veremos en otras medidas, la única manera de reducir este error es el aumento de la actividad de la muestra. Para L2 se obtiene un valor muy distinto del esperado. No es de extrañar dada la bajísima actividad de la muestra. Con L4 y L5 se obtienen valores que, aunque muy imprecisas, son compatibles con que la actividad en las muestras sea mayoritariamente ^{99}Tc .

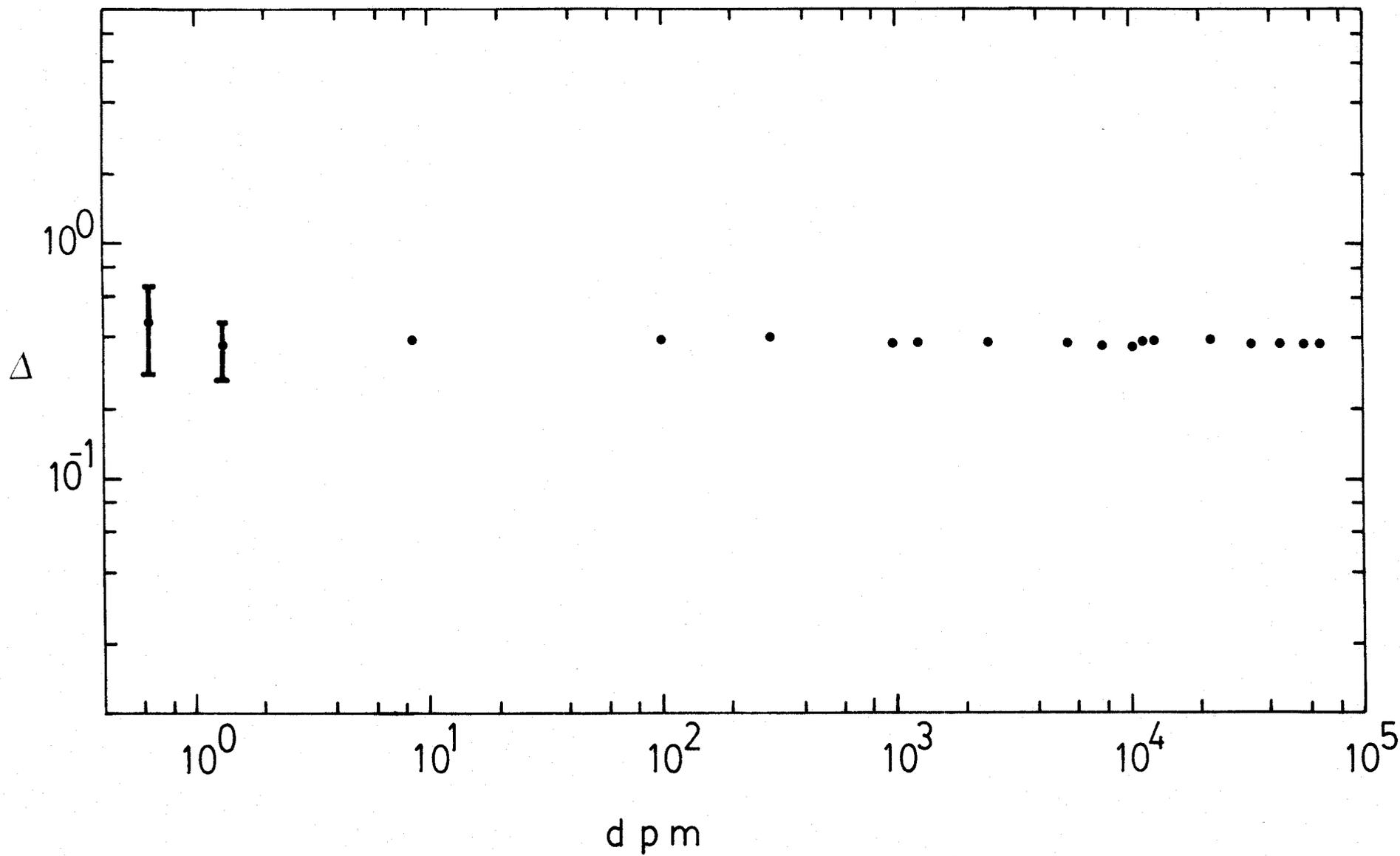


Figura V.13.- Valor de Δ vs. actividad de las muestras patrón de ^{99}Tc .

Así, a partir de estos valores de Δ , de que la actividad es de vida larga y que se sigue la química del Tc, es razonable dar por confirmado que la actividad es precisamente de ^{99}Tc .

En resumen, ya que se espera que el ^{99}Tc esté en bajísimas concentraciones en las aguas ambientales, es necesario procesar cientos de litros de agua para obtener valores significativos de su actividad. Ningún método de los existentes puede atacar este problema con posibilidades de éxito. Es cierto que con el método de reducción-precipitación, se aumenta enormemente la posibilidad de manipulación de grandes volúmenes de agua. Pero no los volúmenes que representan unos gramos de estos barros.

Para dar medidas cuantitativas, es decir, pCi/l de agua, se necesita conocer el grado de retención de Tc en la coagulación o precipitación y, por supuesto, relacionar el número de gramos de barro con los litros de agua tratados.

Estos resultados preliminares nos confirman la posibilidad de usar este método para medir ^{99}Tc y nos pone en mejor disposición de atacar el problema del ^{99}Tc en el medio ambiente.

La estructura básica del procedimiento químico que se está describiendo con detalle ha sido sometida a prueba en dos ejercicios de intercalibración.

En uno de ellos, organizado por el Laboratorio Internacional de Radiactividad Marina de Mónaco, el resultado obtenido se separaba del valor medio en $(-14 \pm 20)\%$ (Holm et al. 1983). Las muestras eran algas del Mar de Irlanda contaminadas por una planta de reprocesamiento de combustible. En el otro, organizado por el EML de Nueva York, las muestras eran vegetales contaminadas por una planta de difusión gaseosa. El resultado se separó un $(-3 \pm 8)\%$ del valor medio (Holm et al. 1983, Volchok y Feiner 1983).

Durante el año 1983 hemos realizado en Sevilla un ejercicio adicional de intercomparación con el Prof. Attrep de la Universidad del Estado de Texas. Las tres muestras proporcionadas por él, eran vegetales a los que se había sometido a una desecación y un posterior pulverizado.

El ejercicio nos ha servido para confirmar la validez de nuestro método radioquímico, ya vista en las intercalibraciones que acabamos de mencionar, y aplicar nuestro método de identificación a muestras algo más activas.

En la Tabla V.16 mostramos los resultados obtenidos. El procedimiento químico utilizado fue el mismo para las tres. A 2g de muestra se añadían ^{99m}Tc , y se sometía a una calcinación a 600°C , durante 1h. Las cenizas obtenidas se mezclaban con 5g de $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ y 1ml de H_2O_2 . La mezcla se disolvía y llevaba a ebullición en 80 ml de $3\text{M SO}_4\text{H}_2$. Posteriormente, se filtraba la solución y el

Tabla V.16

Muestra	Rendimiento (%)	Actividad (pCi/g)	Attrep (pCi/g)	Δ
Tc-249	70,74 \pm 0,66	6,48 \pm 0,33	4,03 \pm 2,03	0,40 \pm 0,01
Tc-432	71,05 \pm 1,01	5,81 \pm 0,30	4,46 \pm 1,38	0,37 \pm 0,01
Tc-64	61,31 \pm 1,08	7,02 \pm 0,37	4,30 \pm 1,11	0,40 \pm 0,01

Resultado del ejercicio de intercomparación con muestras vegetales.

precipitado se lavaba con 20 ml de 3M SO_4H_2 . La extracción se realizó con 15 ml de TBP equilibrado en presencia de 2 ml de HF y, tras un lavado de la fase orgánica con 25 ml de 3M SO_4H_2 y 0,5 ml de HF, se reextraía con 15 ml de NaOH 2M de la fase orgánica disuelta en 30 ml de Xileno. La electrolisis fue de 2h a 0,35 A.

Los rendimientos químicos obtenidos fueron de ~70%, excepto en el caso de la muestra Tc-64, ~61%, donde se observaron algunas pérdidas en la electrolisis.

En la columna 3 de la Tabla V.16 se dan las actividades obtenidas. Como se ve el grado de precisión es mayor, debido a que, ciertamente, eran muestras algo más activas que los limos. Y eso se refleja en el valor obtenido para Δ (columna 5), que demuestra casi sin ambigüedad que la actividad medida es ^{99}Tc .

En la columna 4 están los valores obtenidos por el grupo de Texas. En general, las actividades son concordantes dentro de una desviación standard, excepto en la muestra Tc-64 donde las dos medidas difieren poco más de dos desviaciones standard. En cualquier caso, como el mismo Prof. Attrep reconoce (Attrep 1983), su procedimiento químico da rendimientos muy bajos, del 10 al 20%. De hecho, está diseñado para separar ^{99}Tc de muestras de U y tiene muchos pasos intermedios que pueden ser innecesarios. Todo ello se refleja en los errores asignados a sus actividades, del 26 al 50%, desde luego, no comparables a los nuestros, típicamente del 5%.

Un trabajo más extenso ha consistido en la medida del contenido de ^{99}Tc en muestras atmosféricas.

Hay pocos datos de ^{99}Tc atmosférico. Como ya se comentó, Attrep et al. (1971) y Ehrhardt y Attrep (1978) midieron unas 14 muestras de agua de lluvia. Recientemente, Holm y Rioseco (1983) han publicado datos de "fallout" de ^{99}Tc . Las muestras, líquenes "*Claedonia alpestris*" fueron tomadas anualmente. Los datos

cubren desde el año 1960 a 1976.

Con nuestras medidas de filtros pretendemos contribuir a aumentar el archivo de datos sobre ^{99}Tc en la Naturaleza, dar una estructura más fina de parte de la curva de "fallout" anual presentada por Holm y Rioseco (1983) y, desde luego, poner a punto nuestro procedimiento químico para el caso de filtros atmosféricos.

Los radionúclidos vertidos a la atmósfera se adhieren a las partículas de polvo atmosférico. Si, mediante procedimientos convencionales, se consigue recolectar tales polvos, tendremos un indicador de la actividad presente en la atmósfera.

Nuestras muestras fueron tomadas diariamente desde el año 1965 al 1967, en el antiguo edificio de la Universidad de Sevilla, siendo conservados desde entonces por el Departamento de Termología que amablemente nos las cedió. Mediante un compresor, se hacía pasar aire a través de filtros de celulosa. Un contador de gas medía la cantidad de aire filtrado. Las muestras se usaban para medir radiactividad total atmosférica.

Dado que la actividad de ^{99}Tc en cada filtro diario era previsiblemente pequeña, consideramos conveniente el análisis conjunto de varios filtros a la vez. En concreto las muestras que había de 1965 se agruparon mensualmente. La media fue de 29 filtros por mes, siendo el mes de Septiembre el que menos tenía, unos 25. Las muestras del año 1966 y las de 1967 se agruparon cada dos meses, con objeto de aumentar la actividad concentrada y, por tanto, la precisión de la medida. A ello había que añadir el intento de aplicación de nuestro método de identificación de ^{99}Tc . La media de filtros por cada par de meses fue 50 en el año 1966, teniendo en cuenta que durante los meses de Julio y Agosto sólo se obtuvieron 30 muestras entre los dos y que el mes de Diciembre sólo había dos filtros. En el caso del año 1967 la media fue de 48 filtros, contando con que durante Julio y Agosto sólo se recolectaron 29.

El procedimiento químico usado fue en todo análogo al aplicado en las muestras vegetales. Cada filtro se cortaba en 4 ó 5 trozos y el grupo de todos ellos se ponía en un crisol de porcelana. Una vez depositado el ^{99m}Tc para medir el rendimiento químico, se realizaba una calcinación a 600 °C durante 1h. Para las muestras bimensuales, el periodo de calcinación hubo de aumentarse hasta 1h y media o incluso 2h. Aunque no se hizo un control riguroso, sí llegamos a la conclusión de que las pérdidas durante la calcinación alcanzaban típicamente el 20%.

Las cenizas se mezclaban con 8g de $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, 10g en el caso de muestras

bimensuales, y 1ml de H_2O_2 . La mezcla se disolvía en 80ml de 3M SO_4H_2 , llevándola a ebullición. La solución, una vez fría, se filtraba y el precipitado se lavaba con 20ml de 3M SO_4H_2 . El ^{99}Tc era extraído con 15ml de TBP equilibrado y en presencia de 0,5ml de FH. La fase orgánica se lavó con 25ml de 3M SO_4H_2 y 2ml de FH. Desechada la fase acuosa, usamos 15ml de NaOH 2M para reextraer el ^{99}Tc de la fase orgánica, previamente disuelta en 30ml de Xileno. Pasados unos 15 min la fase acuosa (la solución de NaOH 2M) se pasaba directamente a la célula electrolítica, donde se realizaba la electrolisis a 0,35A, durante 2h.

Los rendimientos químicos se dan en la Tabla V.17, columna 3. Los valores van desde el 53% al 87% y su valor medio es del 66%. Pero excepcionalmente los rendimientos de las muestras de Enero-Febrero y Marzo-Abril de 1966 son excesivamente. En estos dos casos se observaron pérdidas de 49% en la electrolisis, debidas, previsiblemente, a un mal montaje de la célula electrolítica y una mala manipulación de la muestra final. Tales valores no se han incluido al calcular el valor medio.

En la columna 2, de la misma Tabla, damos el valor del volumen de aire filtrado en m^3 . Y en la columna 4 la actividad específica en pCi por cada 1000 m^3 de aire filtrado. Para mejor ilustración presentamos estos resultados en la Figura V.14.

Las actividades se han calculado de la manera ya especificada, lo mismo que los errores. Se controló si los patrones usados para medir el rendimiento químico tenían alguna contaminación, y, en ese caso, se procedió a restar su contribución a la actividad final. Cuando ocurrió así, lógicamente el error asignado a las actividades creció. Así en algunas muestras bimensuales, más activas que las mensuales en su mayoría, pueden observarse errores algo altos. El generador de ^{99}Mo usado para el análisis de éstas presentó una contaminación sistemática. Tal contaminación se identificó, en algunos casos, como ^{99}Tc .

De las muestras mensuales, año 1965, caben destacar las de Noviembre y Diciembre. Presentan un error alto debido, en la primera, a un bajo rendimiento químico, lo que redunda en la actividad recogida y en la segunda a una leve contaminación del patrón.

En cuanto a las muestras bimensuales, con las dos primeras, Enero-Febrero y Marzo-Abril de 1966, se obtuvieron rendimientos químicos bajos y, por tanto, menos actividad de la esperada. Las dos siguientes, de alto rendimiento químico, sin embargo, eran realmente poco activas, como puede verse en el resultado. La subida posterior en Septiembre-Octubre de 1966, hizo sospechar la posibilidad de una sobreestimación de contaminación en los patrones de rendimiento químico. Se

Tabla V.17

Muestra	Volumen (m ³)	Rendimiento (%)	Actividad (pCi/1000m ³)	Δ	
1965	Septiembre	12526	76,7 ± 1,1	0,071 ± 0,009	0,35 ± 0,04
	Octubre	14946	72,1 ± 1,1	0,020 ± 0,005	
	Noviembre	14711	59,4 ± 1,0	0,023 ± 0,010	
	Diciembre	13435	74,2 ± 1,1	0,022 ± 0,008	
1966	Enero-Febrero	25832	38,2 ± 0,8	0,024 ± 0,004	0,41 ± 0,05
	Marzo-Abril	28059	35,7 ± 1,6	0,018 ± 0,004	
	Mayo-Junio	27425	80,0 ± 1,1	0,005 ± 0,003	
	Julio-Agosto	17564	71,0 ± 1,2	0,007 ± 0,006	
	Sept.-Octubre	29001	72,8 ± 1,2	0,039 ± 0,004	
	Nov.-Diciembre	16626	71,8 ± 1,2	0,021 ± 0,007	
1967	Enero-Febrero	17428	69,9 ± 1,2	-0,014 ± 0,008	0,35 ± 0,04
	Marzo-Abril	29586	53,4 ± 0,9	0,019 ± 0,005	
	Mayo-Junio	30779	87,3 ± 1,4	0,009 ± 0,003	
	Julio-Agosto	14429	79,8 ± 1,2	0,078 ± 0,016	
	Sept.-Octubre	26301	76,6 ± 1,1	-0,003 ± 0,003	

Características y resultados obtenidos con las muestras de filtros atmosféricos.

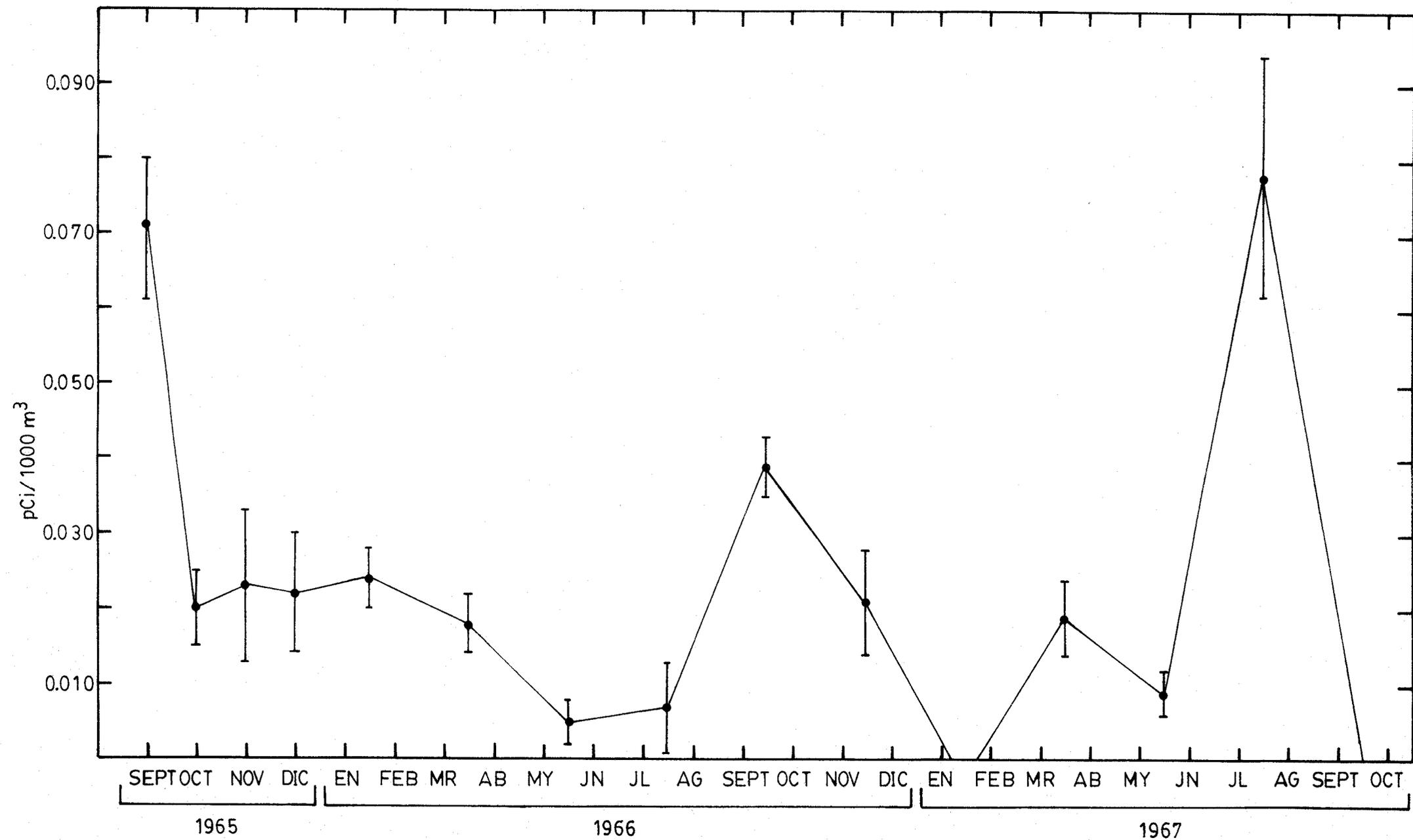


Figura V.14.- Valores de la actividad de ^{99}Tc atmosférico, en pCi por cada 1000 m³ de aire filtrado, para varios meses de los años 1965, 1966 y 1967.

puede desechar tal idea puesto que tanto las muestras de Mayo-Junio como la de Julio-Agosto tenían patrones distintos y esta última, a su vez, tenía el mismo patrón que la muestra Septiembre-Octubre de 1966.

Las muestras de Enero-Febrero y Septiembre-Octubre de 1967 dieron números de cuentas cercanos o, incluso, por debajo del fondo, aun siendo productos de buenas separaciones químicas. Mostramos los resultados obtenidos tanto en la Tabla como en la Figura, asignándoles el significado ya comentado (Collé et al. 1980).

Parece que durante el tiempo observado hay unos niveles de actividad bastante parejos. Sin embargo, aparecen tres picos bien diferenciados, especialmente durante los años 1965 y 1967, que se localizan en épocas muy concretas: Agosto-Septiembre-Octubre. Desde el punto de vista experimental, los valores de la actividad en los tres picos son significativamente distintos a los demás. Así pues, cabe relacionarlos con aportes a la atmósfera de cantidades de ^{99}Tc . Dada su semivida, el posterior decaimiento de la actividad debe relacionarse con fenómenos meteorológicos, especialmente la lluvia que, en la ciudad, suele ser abundante en el mes de Octubre.

Un mayor número de muestras, la relación de estos resultados con otros en otros lugares y la busca de posibles tests nucleares durante esa época, daría más luz sobre el problema.

Utilizamos nuestro test de identificación cuando el número de cuentas lo permitía. Los valores de Δ obtenidos son compatibles con los de la Figura V.13. En todos los casos de que la actividad presente en las muestras es ^{99}Tc . Dada la similitud entre ellas, estos valores obtenidos confirman que las actividades medidas son básicamente ^{99}Tc . Los errores asociados a Δ , ciertamente altos, no son más que el producto de las bajas actividades que manejamos.

CONCLUSIONES

En el trabajo que se describe en esta Memoria hemos explorado las posibilidades que ofrece un detector proporcional de flujo de gas para la medida de radiación α y β . Y lo hemos utilizado para detectar radiactividad α y β total y ^{99}Tc en muestras ambientales. En concreto:

- 1°- Hemos estudiado la respuesta de nuestro detector a radiación β y encontrado que la forma del plateau para cada emisor β está relacionada sistemáticamente con la energía máxima de su espectro. Consecuentemente, ya que dicha energía se puede relacionar con la eficiencia de recuento para tal emisor, se puede dar a la vez el valor de su actividad. Y ello con sólo dos medidas.
- 2°- De la misma manera, analizamos el comportamiento del detector con las partículas α . Aparecen impulsos pequeños, que contra lo propuesto por otros autores, mostramos no pueden ser producidos directamente por las mismas partículas α en su mayor parte. Estos impulsos pequeños pueden interferir en el recuento de la actividad β de la muestra, si ésta la tiene. Mostramos también por el espectro de estos impulsos y por otras consideraciones cualitativas que este efecto (Crosstalk α) está estrechamente ligado al esquema de desintegración del emisor α , y posiblemente, pero en menor grado, a partículas α retrodispersadas en el soporte de la fuente, así como a rayos X producidos por la partícula α desde que sale de la fuente.
- 3°- Demostramos la posibilidad de medida de actividades β en presencia de actividades α incluso cuando la relación de actividad α a β es muy grande, si efectuamos las correcciones por Crosstalk. Ponemos a punto un método de recuento simultáneo de actividades α y β totales en muestras de aguas ambientales, rápido y seguro, que puede servir como medida previa de un análisis más detallado de las muestras o como control radiológico rutinario en lugares donde no existe un peligro "a priori" de contaminación radiactiva.
- 4°- Aplicamos dicho método a aguas del río Guadalquivir y damos el valor de la actividad α y β total en diversos puntos del río, desde Sevilla a la desembocadura, en varias épocas de los años 1981 y 1982. Llegamos a relacionar tales datos con fenómenos meteorológicos y aporte de ^{40}K marino.
- 5°- Hemos calibrado nuestro detector para la medida de actividades de ^{99}Tc en

muestras naturales, y proponemos un método para identificar el ^{99}Tc en dichas muestras. Así podemos descubrir la presencia de contaminantes α y/o β que podrían falsear las medidas de actividades e incluso evaluar su aportación cuantitativa.

- 6°- Hemos desarrollado un proceso radioquímico de separación de ^{99}Tc para varios tipos de muestras naturales. Se analiza con cierto detalle cada uno de sus pasos para la elección de las mejores condiciones de trabajo.
- 7°- Para el caso de aguas naturales aportamos un método de preconcentración de ^{99}Tc , basado en su reducción con Cl_2Sn o SO_4Fe y posterior coprecipitación con Fe (III) . Así se puede concentrar ^{99}Tc de volúmenes grandes de agua. Y ello es muy importante, dada su baja actividad específica.
- 8°- También encontramos otro procedimiento de preconcentración de ^{99}Tc en aguas naturales, aprovechando los barros de desechos de las depuradoras de agua. Dado que unos gramos de tales barros pueden relacionarse con cientos de litros de agua, el progreso es evidente. Ponemos a punto un método de separación de ^{99}Tc de esos barros, medimos su actividad en ellos y la hemos identificado como procedente de ^{99}Tc . Así proponemos un método de medida de ^{99}Tc en aguas ambientales mucho más sensible que los que corrientemente se encuentran en la literatura.
- 9°- Aplicamos nuestro método de separación e identificación de ^{99}Tc a muestras vegetales, en un ejercicio de intercomparación. Y en este caso hemos comprobado para muestras algo activas, la validez de nuestro método de separación y el de identificación.
- 10°- Hemos medido el contenido de ^{99}Tc en muestras mensuales de filtros atmosféricos de los años 1965 a 1967, tomadas en la Universidad de Sevilla. Aparte de adaptar el método químico a este tipo de muestras, aportamos un buen conjunto de datos de ^{99}Tc atmosférico que incrementa el escaso número de ellos existentes en la literatura.

BIBLIOGRAFIA

- Abela R., Backentoss G., Kowald W., Wuest J., Seiler H. G., Seiler M. y Simons L. M., *Helv. Phys. Acta* 52 (1979).
- Aggarwall S. K., Porwall N. K., Parab A. R. y Jain H. C., Report Bhabha Atomic Research Centre, B.A.R.C./I-479, 1978.
- Allen R. D., Smith D. B., Otlet R. L. y Rawson D. S., *Nucl. Instrum. and Meth.* 45 (1966) 61.
- Anders E., "The Radiochemistry of Technetium", Atomic Energy Commission Report, NAS-NS-3021, Noviembre 1960.
- Attrep M., Enochs J. A. y Broz L. A., *Environ. Sci. Technol.* 5 (1971) 344.
- Attrep M., comunicación privada, 1983.
- Barton J. C. en "Methods of Low-Level Counting and Spectrometry", IAEA Proceeding Series, 1981, p. 3.
- Bogen D. C. y Welford G. A. en "Rapid Methods for Measuring Radioactivity in the Environment", IAEA Proceeding Series, 1971, p. 373.
- Boyd G. E. y Larson Q. V., *J. Phys. Chem.* 64 (1960) 988.
- Bratu C., Bratu G. H., Galateanu I. y Roman M., *J. Radioanal. Chem.* 26 (1975) 5.
- Budtz-Jorgensen C. y Knitter H. H., aparecerá en *Nucl. Instrum. and Meth.* (1984) como parte de las Actas del "Seminar on Alpha-Particle Spectrometry and Low-Level Measurements", Harwell, Inglaterra, 1983.
- Calisto W., Kun A. y Campos E. en "Methods of Low-Level Counting and Spectrometry", IAEA Proceeding Series, 1981, p. 201.
- Carmi I., Breskin A., Chechik R., Cohen M. y Zwang N., *ibid.*, p. 477.
- CETAMA, Comision d'Etablishement des Méthodes d'Analyse du Commissariat a l'Energie Atomique, "Mesures d'Activité Nucleaire", Masson et Cie., París 1973.
- Collé R. y otros diez, "Upgrading of Environmental Radiation Data", Health Physics Society Committee Report, HPRS-1, 1980.
- Chwaszczewska J., Przyborsky W., Roman J. y Słapa M. en "Radiactive Dating and Methods of Low-Level Counting", IAEA Proceeding Series, 1967, p. 711.
- Delibrias G. y Rapaire J. L., *ibid.*, p. 603.
- Dutton J. W. R. e Ibbett R. B. en "Symposium on the Determination of Radionucli-

des in Environmental and Biological Materials", C.E.G.B., Londres, Inglaterra, 2 al 3 de Abril de 1973.

Ehrhardt K. C. y Attrep M., Environ. Sci. Technol. 12 (1978) 55.

Eichinger L. y Rauert W. en "Methods of Low-Level Counting and Spectrometry", IAEA Proceeding Series, 1981, p. 497.

Engelke C. E. y Ullman J. D., Phys. Rev. C9 (1974) 2358.

Evans R. D., "The Atomic Nucleus", Mc Graw-Hill, New York 1955, p. 625.

Florkowski T. en "Methods of Low-Level Counting and Spectrometry", IAEA Proceeding Series, 1981, p. 335.

Funck E. y Larsen A. N., Int. J. Appl. Radiat. Isot. 34 (1983) 565.

Gale H. J. y Peaple L. H. J., Atomic Energy Research Establishment Report, AERE-R 4113, 1962.

Gallardo M. I., "Medida simultánea de bajas actividades α y β contenidas en agua", Tesina de Licenciatura, Universidad de Sevilla, 1982.

García León M., García Montaña E. y Madurga G., presentado "in absentia" al "Second International Symposium on Radiation Physics", Penang, Malasia, 1982a.

García León M., García Montaña E. y Madurga G. en "Nuclear Medicine and Biology. Third World Congress", Ed. C. Raynaud, Pergamon Press, Vol. IV, p. 2930, París, Francia, 1982b.

García León M. y García Montaña E. en "Proceedings of the Third International Symposium on Radiological Protection-Advances in Theory and Practice", Ed. Society for Radiological Protection, Vol. II, p. 637, Inverness, Escocia, 1982.

García León M., García Montaña E. y Madurga G., aceptado para publicación en Int. J. Appl. Radiat. Isot. (1983a).

García León M., García Montaña E. y Madurga G., An. Fís. Serie B 79 (1983b) 1.

García Montaña E., "Puesta a punto de un detector proporcional de flujo de gas para medidas de bajas actividades β ", Tesina de Licenciatura, Universidad de Sevilla, 1981.

García Tenorio R., "Puesta a punto de un espectrómetro α y preparación de muestras", Tesina de Licenciatura, Universidad de Sevilla, 1983.

Garland P. G., Lovett M. B. y Wilson R. B. en "Rapid Methods for Measuring Radioactivity in the Environment", IAEA Proceeding Series, 1971, p. 723.

- Golchert N. W. y Sedlet J., *Anal. Chem.* 41 (1969) 669.
- González J. A., comunicación privada, 1980.
- Harley J. H. , "EML Procedures Manual", edición de 1982.
- Harris T. J. y Mathieson E., *Nucl. Instrum. and Meth.* 96 (1971) 397.
- Herpers U., Herr W. y Wölfle R. en "Radioactive Dating and Methods of Low-Level Counting", IAEA Proceeding Series, 1967, p. 199.
- Herzog G. F., Cressy Jr. P. J. y Carver E. A., *J. Geophys. Res.* 82 (1977) 3430.
- Holm E. en "First Meeting of ICRM Alpha Spectrometry Sub-Group and Seminar on Alpha Spectrometry Techniques and Applications", Geel, Bélgica, 14 al 16 de Octubre de 1981.
- Holm E., Rioseco J. y Persson R. B. R. en "Methods of Low-Level Counting and Spectrometry", IAEA Proceeding Series, 1981, p. 277.
- Holm E., y Rioseco J. en "Seminar on the Transfer of Radioactive Materials in the Terrestrial Environment Subsequent to an Accidental Release to Atmosphere", Dublín, Irlanda, 1983.
- Holm E., Rioseco J. y García León M., aparecerá en *Nucl. Instrum. and Meth.* (1984) como parte de las Actas del "Seminar on Alpha-Particle Spectrometry and Low-Level Measurements", Harwell, Inglaterra, 1983.
- International Commission on Radiation Units, ICRU Report 22, Washington D. C., 1972, p. 3.
- Jeanmaire L., Masson M., Patti F., Germain P. y Cappellini L., *Marine Pollution Bulletin* 12 (1981) 29.
- Jouzel J. y Merlivat L. en "Methods of Low-Level Counting and Spectrometry", IAEA Proceeding Series, 1981, p. 325.
- Kaye J. H., Merrill J. A., Kinnison R. R., Rapids M. S. y Ballou N. E., *Anal. Chem.* 54 (1982) 1158.
- Kenna B. T. y Kuroda P. K., *J. Inorg. Nucl. Chem.* 23 (1961) 142.
- Kiefer H. y Maushart R., "Radiation Protection Measurement", Pergamon Press, Oxford 1972.
- Kiefer H., Koelzer W. y König L. A., Kernforschungszentrum Karlsruhe Report, KfK 2939, Abril 1980.
- Knoll G. F., "Radiation Detection and Measurement", John Wiley and Sons, New

York 1979, p. 208.

Knop G. y Paul W. en " α - β - γ Ray Spectrometry", Ed. K. Siegbahn, North Holland, Amsterdam 1968, Vol. I, p. 1.

Kocher D. C., "Radioactive Decay Data Tables", D.O.E./T.I.C.-11026, Springfield, VA, USA 1981.

Koide M., comunicación privada, 1980

Labeyrie L. D., Livingston H. D. y Gordon A. G., Nucl. Instrum. and Meth. 128 (1975) 575.

Lawrence Berkeley Laboratory, Universidad de California, "Instrumentation for Environmental Monitoring", LBL-1, Vol. III: Radiation, 1976.

Lederer C. M. y Shirley V. S., "Table of Isotopes", séptima edición, John Wiley and Sons, New York 1978.

Legrand J. y Morel J., Phys. Rev. C8 (1973) 366.

Libby W. F. en "Radioactive Dating and Methods of Low-Level Counting", IAEA Proceeding Series, 1967, p. 3.

Loosli H. H., Oeschger H. y Wahlen M., *ibid.*, p.593.

Loosli H. H., Heimmann M. y Oeschger H., Radiocarbon 22 (1980) 461.

Lowenthal G. C., Wyllie H. A. y Page V., Int. J. Appl. Radiat. Isot. 33 (1982) 755.

Mathieson E. y Harris T. J., Nucl. Instrum. and Meth. 88 (1970) 181.

Matsuura N. y Yumoto H., Radioisotopes, 8, Tokyo, Japón 1959.

Mattson S., J. Radioanal. Chem. 45 (1978) 341.

Maushart R., comunicación privada, 1982.

Mc Curdy D. E. y Mellor R. A. en "Twenty-Fourth Annual Meeting of the Health Physics Society", Philadelphia, USA 1979.

Mc Curdy D. E., Mellor R. A., Lambdin R. W. y Mc Lain Jr. M. E., Health Phys. 38 (1980) 203.

Mc Curdy D. E. y Hamel M. E., Health Phys. 40 (1981) 561.

Michell R. L., Linick T. W. y Williams P. M., Science 203 (1979) 445.

Moore W. S., Dean W. E., Krishnaswami S. y Borole D. V., Earth Planet. Sci. Lett. 46 (1980) 191.

- NEN, New England Nuclear, Certificados de Calibración de Radiactividad, 1980.
- Oeschger H. y Wahlen M., Ann. Rev. Nuclear Science 25 (1975) 423.
- Oeschger H., Lehmann B., Loosli H. H., Moell M., Neftel A., Schotterer U. y Zumbrunn R. en "Ninth International Radiocarbon Conference", Universidad de California, Los Angeles y San Diego, USA, Junio 1976.
- Oeschger H., Beer J., Loosli H. H. y Schotterer U. en "Methods of Low-Level Counting and Spectrometry", IAEA Proceeding Series, 1981, p. 459.
- Patti F., Cappellini L., Jeanmaire L. y Masson M., *ibid.*, p. 283.
- Perrier C. y Segre E., J. Chem. Phys. 5 (1937) 712.
- Persson R. B. R. y Darte L., Int. J. Appl. Radiat. Isot. 28 (1977) 97.
- Pinglot J. F. y Pourchet M., Nucl. Instrum. and Meth. 166 (1979) 483.
- Pinglot J. F. y Pourchet M. en "Methods of Low-Level Counting and Spectrometry", IAEA Proceeding Series, 1981, p. 161.
- Polach H. A. y Stipp J. J., Int. J. Appl. Radiat. Isot. 18 (1967) 359.
- Polach H. A., comunicación privada, 1980.
- Pourchet M. y Pinglot J. F., Geophys. Research Lett. 6 (1979) 365.
- Procházka H. y Jílek R. en "Rapid Methods for Measuring Radioactivity in the Environment", IAEA Proceeding Series, 1971, p. 373.
- Riley J. P. y Siddiqui S. A., Anal. Chim. Acta 139 (1982) 167.
- Rioseco J., comunicación privada, 1983.
- Rioseco J., Holm E. y García León M. en "Fourth Symposium on the Determination of Radionuclides in Environmental and Biological Materials", Paper n° 12, Teddington, Inglaterra, 1983.
- Rogers L. B., J. Am. Chem. Soc. 71 (1949) 1507.
- Roy J.-C., Barbeau C., Coté J.-E. y Turcotte J., Nucl. Instrum. and Meth. 160 (1979) 187.
- Roy J.-C., Turcotte J., Coté J.-E. y Beaulieu P., Int. J. Appl. Radiat. Isot. 32 (1981a) 423.
- Roy J.-C., Turcotte J., Coté J.-E. y Doddridge P., Health Phys. 41 (1981b) 3.
- Sánchez-Mayoral M. L., comunicación privada, 1983.
- Sayre E. V., Harbottle G., Soenner R. W., Otlet R. L. y Evans G. V. en "Methods

of Low-Level Counting and Spectrometry", IAEA Proceeding Series, 1981, p. 393.

Scholtz R., "Optimierung des ^{71}Ge -Nachweises in Proportionalzählrohren zur Erfassung Extrem Niedriger Zählraten in Gallium-Solar-Neutrino-Experiment", Tesis Doctoral, Universidad de Heidelberg, 1980.

Schlottz R., Mubner M., Hampel W., Heusser G., Kiko J., Kirsten T. en "Second International Conference on Low-Level Counting", High Tatras, Checoslovaquia, Noviembre 1980.

Schotterer U. y Oeschger H., Radiocarbon 22 (1980) 505.

Snedecor G. W. y Cochran W. G., "Métodos Estadísticos", Compañía Editorial Continental S. A., 1971.

Sternheimer R. M., "Methods of Experimental Physics", Vol. V-Part A, p. 1-88, Ed. L. C. L. Yuan y C. S. Wu, Academic Press, New York, USA 1961.

Talvitie N. A., Anal. Chem. 44 (1972) 280.

Thein M., Ballestra S. y Fukai R. en "Methods of Low-Level Counting and Spectrometry", IAEA Proceeding Series, 1981, p. 291.

Volchok H. L. y Feiner M., aparecerá en Nucl. Instrum. and Meth. (1984) como parte de las Actas del "Seminar on Alpha-Particle Spectrometry and Low-Level Measurements", Harwell, Inglaterra, 1983.

Walker C. R., Short B. W. y Spring H. S. en "Radioelement Analysis. Progress and Problems", Ed. W. S. Lyon (Proceedings of the Twenty Third Conference on Analytical Chemistry in Energy Technology, Gatlinburg, Tennessee) Ann Arbor Science Publishers, 1980, p. 101.

Walther F. J. y Boshart R. R., Nucl. Instrum. and Meth. 42 (1966) 1.

Wildung R. E., Mc Fadden K. M. y Garland T. R., J. Environ. Qual. 8 (1979) 156.

Wogman N. A. y Lau J. C. en "Second Symposium on Natural Radiation Environment", Bombay, India, Enero 1981.

UNIVERSIDAD DE SEVILLA
FACULTAD DE CIENCIAS FISICAS

Reunido el Tribunal integrado por los señores firmantes en el día de la fecha, para juzgar la Tesis Doctoral de

D. Mamuel Gama León
titulada "Medida de actividades Alfa y Beta ambientales con un detector proporcional, y detección de ^{99}Tc ".

acordó otorgarle la calificación de sobresaliente cum laude

Sevilla, 7 de Diciembre
El Vocal,
J. Rodríguez
presidente.

L. Carro

El Vocal,
Rafael Guardiola Benítez
El Secretario.

[Signature]

1.983
El Vocal,
A. Conde
El Doctorado
[Signature]

