



UNIVERSITAT DE  
BARCELONA

## Desarrollo de un sensor radioquímico para efluentes líquidos

Alex Tarancón Sanz

**ADVERTIMENT.** La consulta d'aquesta tesi queda condicionada a l'acceptació de les següents condicions d'ús: La difusió d'aquesta tesi per mitjà del servei TDX ([www.tdx.cat](http://www.tdx.cat)) i a través del Dipòsit Digital de la UB ([diposit.ub.edu](http://diposit.ub.edu)) ha estat autoritzada pels titulars dels drets de propietat intel·lectual únicament per a usos privats emmarcats en activitats d'investigació i docència. No s'autoritza la seva reproducció amb finalitats de lucre ni la seva difusió i posada a disposició des d'un lloc aliè al servei TDX ni al Dipòsit Digital de la UB. No s'autoritza la presentació del seu contingut en una finestra o marc aliè a TDX o al Dipòsit Digital de la UB (framing). Aquesta reserva de drets afecta tant al resum de presentació de la tesi com als seus continguts. En la utilització o cita de parts de la tesi és obligat indicar el nom de la persona autora.

**ADVERTENCIA.** La consulta de esta tesis queda condicionada a la aceptación de las siguientes condiciones de uso: La difusión de esta tesis por medio del servicio TDR ([www.tdx.cat](http://www.tdx.cat)) y a través del Repositorio Digital de la UB ([diposit.ub.edu](http://diposit.ub.edu)) ha sido autorizada por los titulares de los derechos de propiedad intelectual únicamente para usos privados enmarcados en actividades de investigación y docencia. No se autoriza su reproducción con finalidades de lucro ni su difusión y puesta a disposición desde un sitio ajeno al servicio TDR o al Repositorio Digital de la UB. No se autoriza la presentación de su contenido en una ventana o marco ajeno a TDR o al Repositorio Digital de la UB (framing). Esta reserva de derechos afecta tanto al resumen de presentación de la tesis como a sus contenidos. En la utilización o cita de partes de la tesis es obligado indicar el nombre de la persona autora.

**WARNING.** On having consulted this thesis you're accepting the following use conditions: Spreading this thesis by the TDX ([www.tdx.cat](http://www.tdx.cat)) service and by the UB Digital Repository ([diposit.ub.edu](http://diposit.ub.edu)) has been authorized by the titular of the intellectual property rights only for private uses placed in investigation and teaching activities. Reproduction with lucrative aims is not authorized nor its spreading and availability from a site foreign to the TDX service or to the UB Digital Repository. Introducing its content in a window or frame foreign to the TDX service or to the UB Digital Repository is not authorized (framing). Those rights affect to the presentation summary of the thesis as well as to its contents. In the using or citation of parts of the thesis it's obliged to indicate the name of the author.

Tesis Doctoral

**DESARROLLO DE UN SENSOR  
RADIOQUÍMICO PARA EFLUENTES  
LÍQUIDOS**

**Alex Tarancón Sanz**



UNIVERSITAT DE BARCELONA



Departamento de Química Analítica

Facultad de Química

Universidad de Barcelona

Barcelona, Julio de 2007



Programa de Doctorado  
“Química Analítica del Medi Ambient i de la Pol·lució”  
(Bienio 2000-2002)

## **DESARROLLO DE UN SENSOR RADIOQUÍMICO PARA EFLUENTES LÍQUIDOS**

Memoria presentada por Alex Tarancón Sanz  
para optar al grado de Doctor por la Universidad de Barcelona

José Francisco García Martínez, profesor titular del Departamento de Pintura y  
Gemma Rauret i Dalmau, catedrática del Departamento de Química Analítica.

### **CERTIFICAN**

Que el presente trabajo de investigación ha sido realizado por el Sr. Alex  
Tarancón Sanz en el Departamento de Química Analítica de la Universidad de  
Barcelona bajo su dirección.

Barcelona, 28 de mayo de 2007.

Dr. José Francisco García Martínez.  
Profesor titular del Departamento de  
Pintura de la Universidad de  
Barcelona.

Gemma Rauret i Dalmau.  
Catedrática del Departamento de  
Química Analítica de la  
Universidad de Barcelona.





## **AGRADECIMIENTOS**

A José. Gracias, durante estos años he aprendido muchas cosas, y lo más importante no tiene que ver con la química.

A Bárbara, Marta, Oscar, Emiliana, Alex M. y Alex R. En vosotros he encontrado la compañía perfecta, me habéis escuchado y me habéis comprendido, y vuestra presencia siempre me traerá a la memoria los buenos momentos que hemos pasado durante estos años.

A mis padres y a mis hermanos, porque para mí siempre habéis sido lo que yo querría ser.

Y a Núria. Te podría incluir en los agradecimientos anteriores y eso lo dice todo.



A mis Padres, a Emma, a mis gatunos y a Núria.



# ÍNDICE

<b>1. <u>INTRODUCCIÓN</u></b> .....	1
<b>1.1. <u>RADIOACTIVIDAD</u></b> .....	1
1.1.1. <b>Definición e Historia</b> .....	3
1.1.2. <b>Tipos de emisión radioactiva</b> .....	5
1.1.3. <b>Radioactividad en el medio</b> .....	7
1.1.3.1. Origen .....	7
1.1.3.2. Actividades .....	11
1.1.3.3. Presencia de radionucleidos en el medio .....	16
1.1.3.4. Movilidad.....	20
1.1.4. <b>Radiación cósmica</b> .....	22
<b>1.2. <u>LEGISLACIÓN SOBRE EL CONTROL DE LA RADIOACTIVIDAD</u></b> .....	23
1.2.1. <b>Recomendaciones y Legislación sobre el control de radioactividad en el medio acuoso</b> .....	23
1.2.1.1. Recomendaciones de Organismos Internacionales.....	23
1.2.1.2. Legislación Europea .....	28
1.2.1.3. Legislación Estatal .....	32
1.2.1.4. Guías de Seguridad del Consejo de Seguridad Nacional .....	33
1.2.1.5. Otras normativas .....	36
<b>1.3. <u>TÉCNICAS DE DETECCIÓN</u></b> .....	36
1.3.1. <b>Interacción de la radioactividad con la materia</b> .....	36
1.3.2. <b>Técnicas de detección</b> .....	38
1.3.2.1. Cámaras de ionización gaseosa .....	38
1.3.2.2. Centelleo .....	39
1.3.2.3. Semiconductores .....	40
1.3.2.4. Otros: Dosimetría.....	41
<b>1.4. <u>DETERMINACIÓN DE EMISORES BETA: CENTELLEO LÍQUIDO</u></b> .....	41
1.4.1. <b>Proceso de centelleo orgánico</b> .....	41

1.4.2.	<b>Detección del centelleo: fotomultiplicadores</b> .....	46
1.4.3.	<b>Tipos de centelladores. Composición de los centelladores líquidos</b> .....	48
1.4.4.	<b>Señal de Fondo</b> .....	51
1.4.5.	<b>Centelleo Líquido</b> .....	52
1.4.5.1.	Características.....	53
1.4.5.2.	Quenching. Parámetros de Quenching .....	55
1.4.5.3.	Calibración.....	59
1.4.6.	<b>Usos</b> .....	60
1.4.7.	<b>Inconvenientes y Alternativas: Cerenkov</b> .....	61
1.5.	<b><u>RESIDUO MIXTO</u></b> .....	62
1.5.1.	<b>Definición</b> .....	62
1.5.2.	<b>Gestión del Residuo Mixto</b> .....	64
1.6.	<b><u>CENTELLEO PLÁSTICO</u></b> .....	65
1.6.1.	<b>Características</b> .....	65
1.6.2.	<b>Ventajas e Inconvenientes</b> .....	68
1.6.3.	<b>Usos</b> .....	70
1.7.	<b><u>DETECTORES EN CONTINUO Y SENSORES</u></b> .....	72
1.7.1.	<b>Mediante Centelleo Líquido</b> .....	73
1.7.2.	<b>Mediante Centelladores Sólidos Inorgánicos</b> .....	74
1.7.3.	<b>Mediante Centelleo Plástico</b> .....	75
2.	<b><u>BIBLIOGRAFÍA</u></b> .....	79
3.	<b><u>OBJETIVOS</u></b> .....	89
4.	<b><u>PUBLICACIONES</u></b> .....	93
4.1.	<b><u>EVALUACIÓN DEL CENTELLEO PLÁSTICO PARA LA MEDIDA DE EMISORES BETA, ALFA Y BETA-GAMMA</u></b> .....	95

4.1.1.	Mixed Waste reduction in radioactivity determination by using Plastic Scintillators. Tarancón, A.; García, J. F.; Rauret, G. <i>Analytica Chimica Acta</i> , 2002, 463(1), 125-134.....	95
4.1.2.	Comparative study of quenching correction procedures for $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ determination by Cerenkov, Liquid Scintillation and Plastic Scintillation techniques. Tarancón, A.; Alonso, E.; García, J. F.; Rauret, G.; <i>Analytica Chimica Acta</i> 2002, 471(1), 135-143 .....	107
4.1.3.	Determination of beta emitters ( $^{90}\text{Sr}$ , $^{14}\text{C}$ and $^3\text{H}$ ) in routine measurements using plastic scintillation beads. Tarancon, A.; Garcia, J. F.; Rauret, G. <i>Nuclear Instruments &amp; Methods in Physics Research, Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors, and Associated Equipment</i> , 2004, 516(2-3), 602-609 .....	117
4.1.4.	Reusability of plastic scintillators used in beta emitter activity determination. Tarancon, A.; Garcia, J. F.; Rauret, G. <i>Applied Radiation and Isotopes</i> , 2003, 59(5-6), 373-376.....	125
4.1.5.	First approach to radionuclide mixtures quantification by using plastic scintillators. Influence of plastic beads diameter. Tarancon, A.; Garcia, J. F.; Rauret, G. <i>Analytica Chimica Acta</i> , 2007, 590 (2), 232-238 .....	130
4.2.	<b><u>DESARROLLO DE UN SENSOR RADIOQUÍMICO PARA EFLUENTES LÍQUIDOS</u></b> .....	137
4.2.1.	Development of a radiochemical sensor. Part I: feasibility study. Tarancon, A.; Garcia, J. F.; Rauret, G. <i>Analytica Chimica Acta</i> (2005), 538(1-2), 233-239 .....	137
4.2.2.	Development of a radiochemical sensor, Part 2: application to liquid effluents. Tarancon, A.; Padró, A.; Garcia, J. F.; Rauret, G. <i>Analytica Chimica Acta</i> (2005), 538(1-2), 241-249.....	145
4.2.3.	Patente titulada: “Sensor radioquímico para fluidos”. PCT/ES2006/000083.....	155
5.	<b><u>RESULTADOS</u></b> .....	189



<b>5.1.</b>	<b><u>EVALUACIÓN DEL CENTELLEO PLÁSTICO PARA LA MEDIDA DE EMISORES BETA, ALFA Y BETA-GAMMA</u></b> .....	192
<b>5.1.1.</b>	<b>Comparación de la detección mediante centello plástico, centelleo líquido y cerenkov</b> .....	195
<b>5.1.2.</b>	<b>Determinación de emisores alfa (<sup>238</sup>Pu), beta (<sup>90</sup>Sr/<sup>90</sup>Y y <sup>3</sup>H) y beta/gamma (<sup>137</sup>Cs) por centelleo plástico en un detector de amplificación logarítmica y uno de amplificación lineal</b> .....	201
<b>5.1.3.</b>	<b>Aplicación del centelleo plástico a la determinación en rutina de emisores beta</b> .....	206
<b>5.1.4.</b>	<b>Influencia del diámetro del centellador en la detección de radionucleidos mediante bolas de centellador plástico de diferente diámetro</b> .....	211
<b>5.1.5.</b>	<b>Cuantificación de mezclas binarias de radionucleidos mediante centelleo plástico</b> .....	214
<b>5.1.6.</b>	<b>Estudio de la reutilización del centellador plástico</b> .....	218
<b>5.2.</b>	<b><u>DESARROLLO DE UN SENSOR RADIOQUÍMICO PARA EFLUENTES LÍQUIDOS</u></b> .....	222
<b>5.2.1.</b>	<b>Estudio de la producción y transmisión de la señal en los prototipos SP1, SP2 y SP3</b> .....	223
<b>5.2.2.</b>	<b>Comparación de las señales de SP1, SP2 y SP3</b> .....	224
5.2.2.1.	Espectros de <sup>90</sup> Sr/ <sup>90</sup> Y .....	225
5.2.2.2.	Eficiencia de detección y señal de fondo.....	226
<b>5.2.3.</b>	<b>Calibración del prototipo SP3 (<sup>90</sup>Sr/<sup>90</sup>Y, <sup>134</sup>Cs, <sup>238</sup>Pu y <sup>60</sup>Co)..</b>	228
<b>5.2.4.</b>	<b>Diseño de un sensor radioquímico para la medida remota, a tiempo real y en continuo</b> .....	231
<b>5.2.5.</b>	<b>Caracterización de la señal de las cámaras alfa/beta y gamma</b> .....	234
<b>5.2.6.</b>	<b>Calibración y validación de las cámaras alfa/beta y gamma</b> .....	240
<b>5.3.</b>	<b><u>EVOLUCIÓN Y TRANSFERENCIA DE LA TECNOLOGÍA</u></b> .....	244
<b>6.</b>	<b><u>CONCLUSIONES</u></b> .....	247

# **1. INTRODUCCIÓN**



# **1. INTRODUCCIÓN**

## **1.1. RADIOACTIVIDAD**

### **1.1.1. Definición e Historia**

Se define radioactividad como el conjunto de procesos por el que un átomo inestable se desintegra emitiendo partículas cargadas, alfa o beta, y/o radiación gamma, y acaba transformándose en otro átomo de número atómico diferente que puede ser estable o inestable. La radioactividad se engloba dentro las radiaciones ionizantes, término que también incluye a los rayos X y a los neutrones y que tienen como principal característica la capacidad de ionizar los materiales que atraviesan [Ortega y Jorba, 1996].

El proceso de desintegración radioactiva o decaimiento radioactivo viene definido por la constante de desintegración, que es característica del isótopo, y que se define como la probabilidad de que un isótopo se desintegre por unidad de tiempo.

#### *Descubrimiento y expansión*

Aunque el descubrimiento de la radioactividad se remonta a finales del siglo XIX, la primera descripción de sus efectos data de 1556 y hace referencia a los daños sufridos por los trabajadores en las minas de uranio. El establecimiento de las propiedades de la radiación ionizante fue paralelo al desarrollo de equipos capaces de su medida. El primer uso de los rayos X tuvo lugar en 1859 y en 1886 Grübbe lo empleó para tratar enfermos de cáncer [Heinrich, 2001].

En 1896, Henri Becquerel observó cómo las placas radiográficas se ennegrecían al entrar en contacto con sales de Uranio. Becquerel también observó cómo las mismas sales de Uranio producían descargas en un electroscopio de panes de oro y que éste se descargaba incluso en ausencia de las sales. La causa se atribuyó a la ionización de las partículas del aire debido a la emisión de radioactividad por parte de las sales de Uranio. Dos años más tarde, en 1898, Marie Curie repitió los experimentos de Becquerel y descubrió el Radón y el Polonio a partir de mineral de Pletchblenda [Ortega y Jorba, 1996].

Desde inicios del siglo XX hasta 1940 el uso de la radioactividad fue creciente aunque su conocimiento escaso. Sus aplicaciones fueron mayoritariamente en medicina, como la inyección intravenosa de Radón para curar enfermedades o el enriquecimiento de agua con Radón para tratar la artritis.

En esta época se desarrollaron los primeros equipos de medida. En 1913 los de rayos X y en 1928 el detector de Geiger-Müller. A raíz de este descubrimiento se crearon los contadores proporcionales, que permitieron la primera clasificación de la radiación en función de su energía. De forma paralela se fabricaron los primeros fotomultiplicadores y se descubrieron las propiedades de las sustancias centelladoras lo que permitió la detección de las partículas gamma, indetectables hasta entonces.

En 1939 se descubrió como aprovechar la energía del núcleo atómico. Este descubrimiento es uno de los grandes avances de la historia y supuso el desarrollo de las armas nucleares y el de tecnología para transformar la energía liberada en el proceso de fisión atómica en energía eléctrica.

El primer reactor nuclear fue construido por Fermi en 1942, y durante los siguientes años se construyeron más reactores para obtener  $^{239}\text{Pu}$  con fines militares. En 1945, EEUU realizó el primer ensayo nuclear. Posteriormente Francia, URSS, China, India y Reino Unido también realizaron ensayos nucleares hasta contabilizar un total del 547 hasta 1982. En 1950 se planteó el uso de la energía nuclear con fines energéticos, y en 1956 en el Reino Unido se construyó el primer reactor nuclear para producir energía eléctrica [Eisenbud y Gesell, 1997].

De forma paralela se empieza a conocer cómo la radioactividad afecta a los seres vivos lo que potencia su uso en medicina aunque también revela el riesgo asociado a las actividades nucleares, concretamente en lo que respecta a su uso militar. Atendiendo a la preocupación derivada por este aspecto, el 1 de Julio de 1968 se firmó el “Tratado de No Proliferación de Armas Nucleares” (tratado que ha sido firmado posteriormente por la mayoría de los países y que fue ratificado en 1995).

En 1986 tuvo lugar el accidente de Chernobyl y la opinión pública sobre la radioactividad se volvió muy negativa a causa del temor a nuevos accidentes. Es desde entonces que se plantea la no construcción de nuevas centrales nucleares y la sustitución de las existentes por otros sistemas de producción de energía [Eisenbud y Gesell, 1997].

### *Situación actual*

En la actualidad 26 naciones emplean la energía nuclear como fuente de energía eléctrica. Cabe destacar el caso de Francia donde el 78% de la energía proviene de la energía nuclear, mientras que en EEUU su contribución es del 21%. En general, la energía nuclear se puede considerar la alternativa más evidente al uso del petróleo a causa de su precio estable ya que no está sujeta de una forma tan evidente a la coyuntura política, y a la no producción de gases invernadero que contribuyan al calentamiento del planeta.

A parte del uso como fuente de energía, la radioactividad tiene un papel fundamental en las ciencias de la salud como método de diagnosis y terapéutico y sus propiedades la convierten en una herramienta muy útil en numerosos procesos en la industria y en la investigación.

La existencia de todas estas actividades y los residuos generados por las mismas hace necesario disponer de técnicas que permitan detectar de forma rápida, remota y en continuo la presencia de radioactividad en el medio.

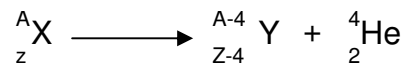
#### **1.1.2. Tipos de emisión radioactiva**

La manera más simple de clasificar la radioactividad es por el tipo de partícula o radiación emitida:

- Partículas alfa ( $\alpha$ )
- Partículas beta ( $\beta$ )
- Radiación gamma ( $\gamma$ )

### *Alfa*

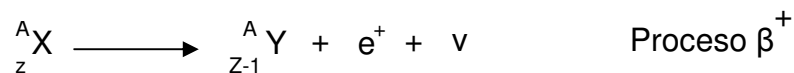
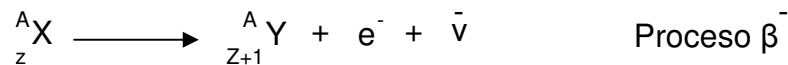
El proceso de desintegración alfa, común para los isótopos de número atómico superior a 150, consiste en la emisión de un núcleo de helio.



El núcleo de Helio emitido está cargado,  $\text{He}^{2+}$ , y tiene una energía cinética del orden de los megaelectronvoltios (meV) que es característica del isótopo emisor X.

### *Beta*

La desintegración beta es una transición nuclear en la que un protón se transforma en un neutrón o viceversa y se emite un electrón o un positrón provenientes del núcleo, y un neutrino o un antineutrino.

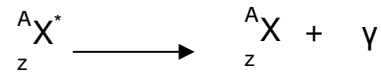


La energía liberada en el proceso se transforma en energía cinética que va a parar en parte al electrón o al positrón. La cantidad de energía cinética del electrón o el positrón (E) varía desde 0 hasta un valor máximo ( $E_{\text{max}}$ ) que es característico de X y que corresponde a la diferencia entre las masas atómicas de X e Y. El resto de energía cinética ( $E_{\text{max}} - E$ ) va a parar al neutrino o al antineutrino que poseen un poder de penetración tan elevado que son prácticamente indetectables.

### *Gamma*

La radiación gamma se produce cuando un núcleo queda en un estado excitado,  $X^*$ , tras sufrir una desintegración alfa o beta o una reacción nuclear, y

se relaja a un estado menos excitado o fundamental, X, de manera espontánea y emitiendo radiación electromagnética ( $\gamma$ ).



Dado que los estados energéticos del núcleo están perfectamente establecidos la partícula gamma emitida tiene una energía concreta y característica.

### 1.1.3. Radioactividad en el medio

La presencia de radioactividad en el medio tiene orígenes diversos y está condicionada por las diferentes actividades humanas y cómo estas modifican el medio. Desde el punto de vista medioambiental tienen mayor relevancia las características químicas y el tiempo de semidesintegración del radionucleido que se desintegra que la propia partícula emitida aunque ambos aspectos se relacionan al final cuando se entra a considerar su peligrosidad para los seres vivos.

#### 1.1.3.1. Origen

Los radionucleidos presentes en el medio pueden ser de origen natural o artificial. Entre los primeros cabe distinguir tres categorías: Primordiales, que existen en la corteza terrestre desde su origen, Secundarios, derivados de los primordiales y Cosmogénicos: originados de manera continua en la atmósfera. Los radionucleidos de origen artificial o antropogénicos son aquellos derivados exclusivamente de la actividad humana [Ortega y Jorba, 1996].

#### *Naturales primordiales y secundarios*

Desde la formación de la tierra, aproximadamente hace 5000 millones de años, los isótopos con un periodo de semidesintegración inferior a  $10^8$  años han decaído completamente y son prácticamente indetectables, mientras que los de periodos superiores a  $10^{10}$  años apenas lo han hecho. Así, los radionucleidos



primordiales que actualmente se encuentran en la tierra son aquellos de periodo de semidesintegración entre  $10^8$  y  $10^{10}$  años.

Entre ellos cabe diferenciar los que aparecen de forma singular, principalmente  $^{40}\text{K}$  y el  $^{87}\text{Rb}$ , de los que aparecen agrupados formando cadenas o series radioactivas, en las que encontramos al radionucleido primordial y a sus descendientes o radionucleidos naturales secundarios (Tabla 1).

<b>Tabla 1: Radionucleidos naturales singulares</b>			
Radionucleido	$T_{1/2}$	Radiación	Concentraciones típicas ( $\text{Bq}\cdot\text{Kg}^{-1}$ )
$^{40}\text{K}$	$1.28\cdot 10^9$	$\gamma, \beta$	630
$^{50}\text{V}$	$1.40\cdot 10^{17}$	$\gamma$	$2\cdot 10^{-5}$
$^{87}\text{Rb}$	$4.88\cdot 10^{10}$	$\beta$	70
$^{113}\text{Cd}$	$7.7\cdot 10^{15}$	--	$2\cdot 10^{-6}$
$^{115}\text{In}$	$4.41\cdot 10^{14}$	$\beta$	$2\cdot 10^{-5}$
$^{123}\text{Te}$	$1\cdot 10^{13}$	--	$2\cdot 10^{-7}$
$^{138}\text{La}$	$1.05\cdot 10^{11}$	$\beta, \gamma$	$2\cdot 10^{-2}$
$^{142}\text{Ce}$	$5\cdot 10^{16}$	Rayos X	$1\cdot 10^{-5}$
$^{144}\text{Nd}$	$2.29\cdot 10^{15}$	$\beta$	$3\cdot 10^{-4}$
$^{147}\text{Sm}$	$1.06\cdot 10^{11}$	$\alpha$	0.7
$^{152}\text{Gd}$	$1.08\cdot 10^{14}$	$\alpha$	$7\cdot 10^{-6}$
$^{174}\text{Hf}$	$2.0\cdot 10^{15}$	$\alpha$	$2\cdot 10^{-7}$
$^{176}\text{Lu}$	$3.78\cdot 10^{10}$	$\gamma$	0.04
$^{187}\text{Re}$	$4.35\cdot 10^{10}$	$\beta$	$1\cdot 10^{-3}$
$^{190}\text{Pt}$	$6.5\cdot 10^{11}$	$\alpha$	$7\cdot 10^{-8}$
$^{209}\text{Bi}$	$1.9\cdot 10^{19}$	$\alpha$	$4\cdot 10^{-9}$

Se pueden identificar tres series radioactivas encabezadas respectivamente por el  $^{238}\text{U}$  (Tabla 2: serie del Uranio),  $^{232}\text{Th}$  (Tabla 3: Serie del Torio) y  $^{235}\text{U}$  (Tabla 4: Serie del Actínido), siendo esta última la menos abundante y de menor impacto medioambiental. Al margen de estas tres series debió existir una cuarta, serie del Neptunio, encabezada por el  $^{241}\text{Pu}$  y cuya existencia se revela por la existencia de su descendiente más estable, el  $^{209}\text{Bi}$  ( $T_{1/2}$  de  $2\cdot 10^{18}$  años).

**Tabla 4: Serie del  $^{235}\text{U}$**

Isótopo	$T_{1/2}$	Radiación
$^{235}\text{U}$	$7.04 \cdot 10^8$ a.	$\alpha, \gamma$
$^{231}\text{Th}$	25.5 h.	$\beta, \gamma$
$^{231}\text{Pa}$	$2.3 \cdot 10^4$ a.	$\alpha, \gamma$
$^{227}\text{Ac}$	21.77 a.	$\beta, \gamma (<1\%)$
$^{227}\text{Th}$	18.72 a.	$\alpha, \gamma$
$^{223}\text{Fr}$	21.8 m	$\beta, \gamma$
$^{223}\text{Ra}$	11.43 d.	$\alpha, \gamma$
$^{219}\text{Rn}$	3.96 s.	$\alpha, \gamma$
$^{215}\text{Po}$	1.78 ms.	$\alpha, \gamma (<1\%)$
$^{211}\text{Pb}$	36.1 ms	$\beta, \gamma$
$^{215}\text{At}$	0.1 ms	$\alpha, \gamma (<1\%)$
$^{211}\text{Bi}$	2.14 ms	$\alpha, \gamma$
$^{211}\text{Po}$	0.516 s	$\alpha, \gamma$
$^{207}\text{Tl}$	4.77 m	$\beta, \gamma (<1\%)$
$^{207}\text{Pb}$	Estable	---

**Tabla 3: Serie del  $^{232}\text{Th}$**

Isótopo	$T_{1/2}$	Radiación
$^{232}\text{Th}$	$1.4 \cdot 10^{10}$ a.	$\alpha, \gamma (<1\%)$
$^{228}\text{Ra}$	5.75 a.	$\beta, \gamma (<1\%)$
$^{228}\text{Ac}$	6.13 h.	$\beta, \gamma$
$^{228}\text{Th}$	1.91 h.	$\alpha, \gamma$
$^{224}\text{Ra}$	3.66 d.	$\alpha, \gamma$
$^{220}\text{Rn}$	55.6 s	$\alpha, \gamma (<1\%)$
$^{216}\text{Po}$	0.15 s	$\alpha, \gamma (<1\%)$
$^{212}\text{Pb}$	10.64 h.	$\beta, \gamma$
$^{212}\text{Bi}$	60.55 m	$\alpha, \gamma$
$^{212}\text{Po}$	0.305 $\mu\text{s}$	$\alpha$
$^{208}\text{Tl}$	3.07 m.	$\beta$
$^{208}\text{Pb}$	Estable	--

**Tabla 2: Serie del  $^{238}\text{U}$**

Isótopo	$T_{1/2}$	Radiación
$^{238}\text{U}$	$4.4 \cdot 10^9$ a.	$\alpha, \gamma (<1\%)$
$^{234}\text{Th}$	24.1 d.	$\beta, \gamma$
$^{234}\text{Pa}$	1.17 m.	$\beta, \gamma (<1\%)$
$^{234\text{m}}\text{Pa}$	21.8 a.	$\beta, \gamma$
$^{234}\text{U}$	$2.25 \cdot 10^5$ a.	$\alpha, \gamma (<1\%)$
$^{230}\text{Th}$	$7.7 \cdot 10^4$ a.	$\alpha, \gamma (<1\%)$
$^{226}\text{Ra}$	1600 a.	$\alpha, \gamma$
$^{222}\text{Rn}$	3.8 d.	$\alpha, \gamma (<1\%)$
$^{218}\text{Po}$	3.05 m	$\alpha, \gamma (<1\%)$
$^{214}\text{Pb}$	26.8 m	$\beta, \gamma$
$^{218}\text{At}$	2 s	$\alpha, \gamma$
$^{214}\text{Bi}$	19.9 m	$\beta, \gamma$
$^{214}\text{Po}$	164 $\mu\text{s}$	$\alpha, \gamma (<1\%)$
$^{210}\text{Tl}$	1.3 m	$\beta, \gamma$
$^{210}\text{Pb}$	22.3 a.	$\beta, \gamma$
$^{210}\text{Bi}$	5.02 d.	$\beta$
$^{210}\text{Po}$	138.4 d.	$\alpha, \gamma (<1\%)$
$^{206}\text{Tl}$	4.2 m.	$\alpha, \gamma (<1\%)$
$^{206}\text{Pn}$	Estable	--

De las tres series cabe destacar los radionucleidos que por tener un tiempo de semidesintegración elevado ( $^{238}\text{U}$ ,  $^{235}\text{U}$ ,  $^{234}\text{U}$ ,  $^{232}\text{Th}$ ,  $^{230}\text{Th}$ ,  $^{228}\text{Ra}$ ,  $^{226}\text{Ra}$ ,  $^{210}\text{Pb}$ ) o unas propiedades físico-químicas características ( $^{222}\text{Rn}$ ,  $^{220}\text{Rn}$ ) son, ya sea de forma natural o potenciada por ciertas actividades humanas, un fuente continua de radioactividad al medio ambiente.

### *Cosmogénicos*

Los radionucleidos de origen cosmogénico se forman de manera natural por la interacción de la radiación cósmica con los átomos presentes en la atmósfera. De todos ellos cabe destacar cuatro:  $^3\text{H}$ ,  $^{14}\text{C}$ ,  $^7\text{Be}$  y  $^{22}\text{Na}$ . El resto se producen en tasas muy bajas y no suponen un riesgo para el ser humano (Tabla 5).

La relevancia del  $^3\text{H}$  viene dada por su elevada producción,  $1,48 \cdot 10^{17}$  Bq/año, y porque es fácilmente asimilado por los seres vivos a través del agua tritiada. En el caso del  $^{14}\text{C}$  aunque su producción es menor, resulta rápidamente oxidado a  $\text{CO}_2$  con lo que puede ser incorporado a la cadena trófica primero por las plantas y luego por animales.

### *Antropogénicos*

De entre los radionucleidos de origen antropogénico los más relevantes son los generados en los reactores nucleares, ya sean productos de fisión o de activación. Estos productos son descargados al medio de manera controlada o accidental o bien se almacenan como residuos radioactivos. Al igual que los radionucleidos primordiales o secundarios, los radionucleidos antropogénicos más relevantes son aquellos poseen un elevado periodo de semidesintegración ( $^{90}\text{Sr}$ ,  $^{137}\text{Cs}$ , actínidos), son generados a concentraciones muy elevadas ( $^3\text{H}$ ,  $^{54}\text{Mn}$ ,  $^{60}\text{Co}$ ,  $^{58}\text{Co}$ ) o tienen unas propiedades físico-químicas características ( $^{85}\text{Kr}$ ,  $^{131}\text{I}$ ,  $^{133}\text{I}$ ).

Al margen de los reactores nucleares, otros instrumentos como los aceleradores de partículas se utilizan también para generar radionucleidos para uso en el ámbito de la investigación o la medicina. Los radionucleidos producidos suelen

tener una concentración elevada aunque periodos de semidesintegración cortos ( $^{99m}\text{Tc}$ ).

<b>Tabla 5: Radionucleidos cosmogénicos</b>					
Isótopo	$T_{1/2}$	Radiación	Concentraciones típicas ( $\text{Bq}\cdot\text{Kg}^{-1}$ )		
			Aire	Lluvia	Agua Océano
$^{10}\text{Be}$	1600000 a.	$\beta$			$2\cdot 10^{-8}$
$^{26}\text{Ar}$	720000 a.	$\beta^+$			$2\cdot 10^{-10}$
$^{36}\text{Cl}$	300000 a.	$\beta$			$1\cdot 10^{-5}$
$^{80}\text{Kr}$	213000 a.	Rayos X, K			
$^{14}\text{C}$	5730 a.	$\beta$			$5\cdot 10^{-3}$
$^{32}\text{Si}$	650 a.	$\beta$			$4\cdot 10^{-7}$
$^{39}\text{Ar}$	269 a.	$\beta$			$6\cdot 10^{-8}$
$^3\text{H}$	12.33 a	$\beta$	$1.2\cdot 10^{-3}$		$7\cdot 10^{-4}$
$^{22}\text{Na}$	2.60 a	$\beta^+$	$1\cdot 10^{-6}$	$2.8\cdot 10^{-4}$	
$^{35}\text{S}$	87.4 d	$\beta$	$1.3\cdot 10^{-4}$	$5\cdot 10^{-2}$	
$^7\text{Be}$	53.3 d	$\gamma$	0.01	0.66	
$^{37}\text{Ar}$	35.0 d	Rayos X, K	$3.5\cdot 10^{-5}$		
$^{32}\text{P}$	25.3 d	$\beta$	$1.3\cdot 10^{-3}$		
$^{33}\text{P}$	14.28 d	$\beta$	$2.3\cdot 10^{-4}$		
$^{38}\text{Mg}$	21.0 h	$\beta$			
$^{24}\text{Na}$	15.0 h	$\beta$		$4\cdot 10^{-3}$	
$^{38}\text{S}$	2.83 h	$\beta$		$1.5\cdot 10^{-3}$	
$^{31}\text{Si}$	2.62 h	$\beta$			
$^{18}\text{F}$	109.8 m	$\beta^+$			
$^{39}\text{Cl}$	56.2 m	$\beta$		$5\cdot 10^{-1}$	
$^{38}\text{Cl}$	37.29 m	$\beta$		1.5	
$^{34m}\text{Cl}$	31.99 m	$\beta^+$			

### 1.1.3.2. Actividades

La principal actividad relacionada con el uso de radionucleidos es la producción de energía en las centrales nucleares. Las centrales nucleares emplean como combustible el  $^{235}\text{U}$ ,  $^{233}\text{U}$  o  $^{239}\text{Pu}$  ya que son isótopos que presentan una elevada sección eficaz frente a un flujo de neutrones. De forma paralela a la

producción de energía existe la industria encargada de la extracción y transformación del mineral de Uranio

Aunque empleando unos niveles de actividad muy inferiores a los empleados en las centrales nucleares, los centros de investigación y los centros hospitalarios, ya sea como método de diagnosis o con fines terapéuticos, también hacen uso de un amplio inventario de radionucleidos.

### *Minería del Uranio*

El uranio se extrae de las minas a través de un proceso de lixiviación “in-situ” cuyo principal inconveniente es la movilización de los descendientes del uranio y su posible incorporación a las aguas subterráneas. Posteriormente se lleva a cabo la extracción del uranio, recuperándose hasta un 95% del total, y finalmente en las plantas de refinamiento se concentra y enriquece en  $^{235}\text{U}$  con lo que se genera el combustible nuclear final.

### *Producción de energía*

El combustible nuclear se emplea mayoritariamente en centrales nucleares aunque también se utiliza en reactores de investigación, para obtener combustible enriquecido en  $^{239}\text{Pu}$  con finalidad militar y como combustible en los reactores nucleares de submarinos.

Los reactores nucleares más empleados en la actualidad para la producción de energía son los de agua a presión y los de vapor. En ambos casos se utiliza agua como moderador del flujo de neutrones y como refrigerante del núcleo del reactor, por lo que el principal foco de contaminación de un reactor nuclear es el circuito de refrigeración primario ya que se encuentra en contacto con el núcleo y calienta el agua del circuito secundario, que es el que se emplea como generador de energía.

El agua del circuito primario se purifica constantemente para eliminar los productos de fisión que se lixivian del combustible ( $^{90}\text{Sr}$ ,  $^{137}\text{Cs}$  y otros productos de tiempo de desintegración muy pequeño), los productos de fisión en estado gaseoso que se difunden del combustible ( $^{85}\text{Kr}$ ), los productos de activación que

proviene del acero del reactor ( $^{60}\text{Co}$ ,  $^{54}\text{Mn}$ , y  $^{55}\text{Fe}$ ) y el  $^3\text{H}$  producido como consecuencia de la reacción entre el  $^{10}\text{B}$  que se emplea como moderador del reactor y los neutrones.

Después de la purificación, parte del agua vuelve al circuito primario y otra parte, que es considerada como residuo líquido, es vertida de forma controlada a aguas superficiales. Aunque la producción de productos de fisión es muy superior a los de activación (Tabla 6) la naturaleza de los reactores hace que los productos de activación sean los que se presentan en mayor proporción en los residuos acuosos del circuito primario (Tabla 7).

<b>Tabla 6:</b> Inventario de radionucleidos en el reactor tras dos años de operatividad		
Isótopo	$T_{1/2}$	Actividad en Fuel ( $\text{KCi}\cdot\text{MW}\cdot\text{t}^{-1}$ )
$^3\text{H}$	12.3 a.	$4.3\cdot 10^{-3}$
$^{85}\text{Kr}$	10.7 a.	0.25
$^{89}\text{Sr}$	51 d.	24
$^{90}\text{Sr}$	28.9 a.	1.8
$^{90}\text{Y}$	64 h.	1.8
$^{91}\text{Y}$	58.8 d	32
$^{99}\text{Mo}$	66.6h.	40
$^{131}\text{I}$	8.06 d.	28
$^{133}\text{Xe}$	5.3 d.	54
$^{134}\text{Cs}$	2.06 a.	0.61
$^{132}\text{Te}$	78 h.	34
$^{133}\text{I}$	20.8 h.	22
$^{136}\text{Cs}$	13 d.	0.74
$^{137}\text{Cs}$	30.2 a.	2.4
$^{140}\text{Ba}$	13 d.	46
$^{140}\text{La}$	40.2 h.	49
$^{144}\text{Ce}$	284.4 d.	35

**Tabla 7:** Composición típica del circuito de refrigeración primario de una central de agua a presión

Isótopo	Concentración Relativa ( $^{137}\text{Cs}=1$ )
$^3\text{H}$	$5.3 \cdot 10^2$
$^{51}\text{Cr}$	$< 1.7 \cdot 10^{-2}$
$^{54}\text{Mn}$	$2.8 \cdot 10^{-1}$
$^{55}\text{Fe}$	$8.1 \cdot 10^{-2}$
$^{59}\text{Fe}$	$< 2.4 \cdot 10^{-3}$
$^{60}\text{Co}$	$2.1 \cdot 10^{-2}$
$^{65}\text{Co}$	$1.1 \cdot 10^{-1}$
$^{65}\text{Zn}$	$< 3.1 \cdot 10^{-3}$
$^{90}\text{Sr}$	$6.6 \cdot 10^{-4}$
$^{91}\text{Y}$	$2.6 \cdot 10^{-3}$
$^{95}\text{Zr-Nb}$	$< 2.8 \cdot 10^{-2}$
$^{103}\text{Ru}$	$< 3.1 \cdot 10^{-2}$
$^{106}\text{Ru}$	$< 8.6 \cdot 10^{-2}$
$^{133}\text{I}$	$< 5.2 \cdot 10^{-3}$
$^{134}\text{Cs}$	$4.8 \cdot 10^{-1}$
$^{137}\text{Cs}$	1.0
$^{144}\text{Ce}$	$< 3.8 \cdot 10^{-2}$

Una vez el combustible está agotado se retira del reactor y pasa a ser la principal fuente de contaminación. Inicialmente el residuo se almacena en piscinas de forma temporal hasta la disminución de su actividad y decaimiento de los productos de fisión de bajo tiempo de semidesintegración, y finalmente se reprocessa o se almacena en depósitos de alta o baja actividad. La actividad de los residuos durante el primer año es de  $10^{14}\text{Bq/l}$ , de  $10^{13}\text{Bq/l}$  a los 10 años (debido a  $^{90}\text{Sr}$  y  $^{137}\text{Cs}$ ) y una de  $10^4\text{Bq/L}$  a los  $10^4$  años ( $^{99}\text{Tc}$  y  $^{129}\text{I}$ ).

### *Análisis e Investigación*

Los principales usos de los radionucleidos en análisis son como herramienta de datación ( $^3\text{H}$ ,  $^{14}\text{C}$ ), en técnicas como la activación de neutrones o en el análisis por dilución isotópica o radioinmunoensayo de compuestos biológicos que presentan enlaces selectivos.

Dentro del campo de la investigación, el uso de radionucleidos encuentra gran utilidad en ecología, ya que permite conocer el comportamiento de contaminantes en el medio acuoso, suelos y en seres vivos como plantas,...., y en bioquímica mediante el uso de marcadores para el estudio de los procesos biológicos que tienen lugar en los seres vivos.

### *Medicina*

Los radionucleidos se emplean en medicina tanto en diagnóstico como con finalidad terapéutica.

En diagnóstico el más empleado es el  $^{99m}\text{Tc}$ . Se trata de un emisor gamma puro de energía baja, de vida corta cuya especie química más estable es el  $\text{TcO}_4^-$ . Se suministra al paciente en forma de diferentes compuestos químicos que se caracterizan por ser selectivos e indicativos de ciertas actividades metabólicas que permiten detectar situaciones anormales. Dado el corto tiempo de vida del  $^{99m}\text{Tc}$  los compuestos se sintetizan inmediatamente después de ser separados del  $^{99}\text{Mo}$ , su precursor. Otros isótopos empleados con el mismo fin son  $^{131}\text{I}$  y  $^{32}\text{P}$ .

Con finalidad terapéutica los radionucleidos se emplean como fuentes de irradiación externa para la eliminación de tumores, como es el caso de  $^{60}\text{Co}$ ,  $^{137}\text{Cs}$  o mediante irradiación interna, denominado braquiterapia, que consiste en poner en contacto el radionucleido y el tumor. Actualmente también se emplea  $^{192}\text{Ir}$  para aplicaciones superficiales.

### *Otras aplicaciones*

Otras aplicaciones en el campo industrial de los radionucleidos son: estudio de procesos, estudio de espesor de materiales, determinación de densidades, determinación del nivel de llenado de tanques, determinación de la composición de mezclas de gases, medidores de la presión en gases, medidores del contenido en hidrocarburos, eliminación de electricidad estática, detectores de humos, producción de componentes químicos, irradiación de alimentos, medidores de caudales y tiempos de residencia en depósitos (industriales o geológicos),....



### 1.1.3.3. Presencia de radionucleidos en el medio

En general la concentración de radionucleidos primordiales o secundarios en el medio es constante excepto en aquellas formaciones geológicas en las que por sus propiedades químicas se favorece la concentración de un radionucleido concreto.

Hasta finales de los años 30 la presencia de radionucleidos era debida únicamente a la radioactividad natural. La primera planta de irradiación de Uranio para la obtención de  $^{239}\text{Pu}$  se instaló en Hanford (EEUU) en 1940 y fue el inicio de la producción de radionucleidos artificiales de manera extensiva.

#### *Radionucleidos de las cadenas naturales: TENORM*

Como ya hemos visto los principales radionucleidos de las cadenas naturales son:  $^{238}\text{U}$ ,  $^{235}\text{U}$ ,  $^{234}\text{U}$ ,  $^{232}\text{Th}$ ,  $^{230}\text{Th}$ ,  $^{228}\text{Ra}$ ,  $^{226}\text{Ra}$ ,  $^{210}\text{Pb}$ ,  $^{222}\text{Rn}$  y  $^{220}\text{Rn}$ . Su presencia en el medio se debe principalmente a dos causas:

- Minas de Uranio y corrientes de agua que atraviesan formaciones geológicas ricas en estos radionucleidos (balnearios,...)
- TENORM (technologically enhanced naturally occurring radioactive materials): Radionucleidos de origen natural que son vertidos al medio como residuos de actividades industriales. De estas cabe destacar la extracción y refinamiento del mineral de Uranio, la producción de ácido fosfórico o derivados y la extracción de combustibles fósiles.

El Uranio ( $^{238}\text{U}$  (99.28%),  $^{235}\text{U}$  (0.71%) y  $^{234}\text{U}$ (0.01%)) se encuentra en la naturaleza en concentraciones constantes y bajas (granito (3mg/Kg, 37 Bq/Kg), agua de mar (3  $\mu\text{g/L}$ ),...) aunque se dan casos de concentraciones elevadas como es el caso de la minas de pechblenda (60-90% de Uranio) o minerales con un alto contenido en fosfatos (superior a 120 ppm, 1500 Bq/Kg). Su efecto en todo caso en seres humanos es muy bajo.

El  $^{226}\text{Ra}$  está presente en numerosos minerales en concentraciones que varían de 16 a 40 Bq/kg y en agua en concentraciones medias de 4-19 Bq/m<sup>3</sup>. A

diferencia del Uranio, el  $^{226}\text{Ra}$  y sus descendientes son los responsables de la mayor cantidad de dosis debida a radionucleidos naturales. Esto es debido a que en casos puntuales su concentración en aguas naturales puede alcanzar los  $1000\text{ Bq/m}^3$  (valor que supera los límites aconsejados para este radionucleido), a su similitud con el Calcio, lo que facilita su asimilación por los seres vivos, y a que su descendiente, el  $^{222}\text{Rn}$ , es un gas noble que una vez formado se difunde y puede escapar en parte a la atmósfera.

Las actividades de  $^{222}\text{Rn}$  medidas en aire exterior oscilan entre  $4\text{-}19\text{ Bq/m}^3$  y su variación está asociada a cambios ambientales (temperatura, presión,...) y a la presencia de partículas sólidas en suspensión. En agua subterránea su presencia está asociada a la existencia de  $^{226}\text{Ra}$  en rocas. Aunque en general el nivel es bajo, y muy variable, se encuentran casos en que la actividad de fuentes de agua supera los  $10^3\text{ kBq/m}^3$ .

En recintos cerrados, especialmente aquellos en los que hay materiales emisores de  $^{222}\text{Rn}$ , su concentración puede ser órdenes de magnitud superior a la exterior, por lo que se considera que la ventilación del recinto es un buen sistema para reducir el nivel de  $^{222}\text{Rn}$ .

El  $^{232}\text{Th}$  y su cadena son menos relevantes que la del  $^{238}\text{U}$  ya que no hay compuestos que se difundan con tanta facilidad. Su concentración media oscila entre  $1.6\text{-}20\text{ ppm}$  aunque existen minerales como la monazita (Brasil, India) que contienen de un  $1\%$  a un  $15\%$  de Torio.

Un caso independiente de las cadenas naturales es el del  $^{40}\text{K}$ , un emisor gamma de  $1.46\text{ MeV}$  y beta de  $1.3\text{ MeV}$ . Su proporción isotópica es del  $0.0118\%$  y es prácticamente constante. La concentración de Potasio en rocas varía de un  $0.3\%$  a un  $5\%$ . En agua de mar la concentración de  $^{40}\text{K}$  es de  $11\text{ kBq/m}^3$ . Se trata del principal componente radioactivo en la comida y en los tejidos humanos y sus dosis en una persona de  $70\text{ Kg}$  se calcula que es de  $0.18\text{ mSv/año}$  en las gónadas y  $0.14\text{ mSv/año}$  en los huesos. Su concentración es constante por lo que se puede considerar como radiación de fondo.

Estos niveles naturales descritos se pueden ver incrementados a causa de las actividades humanas. Como ya comentamos, prácticamente un  $5\%$  del Uranio

extraído del mineral y sus descendientes se acumulan como residuos en las cercanías de las minas, con valores que oscilan entre 0.1 y 100 KBq/Kg mientras que en las instalaciones encargadas del transformar el Uranio se encuentran ejemplos como el de río San Miguel (EEUU) donde se describen valores de  $180\text{Bq/m}^3$  y  $3200\text{Bq/m}^3$  antes y después de la planta de procesamiento de combustible.

La producción de ácido fosfórico, para la fabricación de fertilizantes, piensos y derivados químicos, se realiza a partir de rocas que pueden contener cantidades elevadas de  $^{238}\text{U}$ ,  $^{226}\text{Ra}$  y  $^{222}\text{Rn}$ . El producto final es ácido fosfórico concentrado donde la actividad de  $^{238}\text{U}$  puede alcanzar valores de 1833 Bq/kg y sulfato de Calcio, fosfoyeso, donde los contenidos de  $^{226}\text{Ra}$ ,  $^{210}\text{Pb}$  y  $^{210}\text{Po}$  varía entre 660-570, 605-640 y 577-243 Bq/Kg respectivamente, mientras que el de  $^{238}\text{U}$  es de 230 Bq/kg debido al ácido fosfórico que queda en el fosfoyeso.

Otra actividad a destacar es la extracción de gas o petróleo que suele ir acompañada con la extracción de sólidos y agua que tienen concentraciones de radionucleidos naturales elevados. Se han descrito niveles de  $^{226}\text{Ra}$  de 10kBq/kg en el Mar del Norte aunque en Estados Unidos se han alcanzado niveles de 1000kBq/kg.

Por último en ríos en los el contenido de radionucleidos naturales es elevado, el tratamiento del agua para consumo humano puede generar residuos sólidos con contenidos de  $^{226}\text{Ra}$  cercanos a 1500 kBq/kg.

### *Productos de fisión nuclear*

El vertido de radionucleidos por parte de las centrales nucleares está permitido por ley siempre y cuando los niveles de actividad vertidos no supongan un riesgo para la población. Los radionucleidos vertidos provienen del proceso de purificación del circuito primario donde los generan residuos líquidos y gaseosos de bajo nivel de actividad.

El  $^3\text{H}$  es por volumen y actividad uno de los más relevantes aunque su peligrosidad es baja [Hofstetter, 1995]. El  $^{14}\text{C}$ ,  $^{41}\text{Ar}$ ,  $^{54}\text{Mn}$ ,  $^{60}\text{Co}$ ,  $^{59}\text{Fe}$  y  $^{65}\text{Zn}$

también son componentes no derivados del combustible que se encuentran en el circuito de refrigeración y pueden ser vertidos al medio.

En cuanto a los productos de fisión, que al formarse se pueden difundir del combustible al circuito, los más relevantes son  $^{85}\text{Kr}$ ,  $^{131,133}\text{I}$ , por ser gaseosos y  $^{137}\text{Cs}$  y  $^{90}\text{Sr}$  que se producen en concentraciones elevadas y tienen un tiempo de semidesintegración elevado.

#### *Derivados de actividades médicas y de investigación*

Las actividades industriales, médicas o de investigación que trabajan con radioactividad son una fuente de radionucleidos aunque en este caso los niveles de actividad y volúmenes con los que se trabaja son muy inferiores a los asociados a la minería del Uranio y la producción de energía. En este caso los radionucleidos que se descargan en mayor proporción son  $^3\text{H}$  y  $^{99\text{m}}\text{Tc}$  aunque la mayor dosis proviene de  $^{14}\text{C}$ ,  $^{32}\text{P}$ ,  $^{60}\text{Co}$ ,  $^{65}\text{Zn}$  y  $^{131}\text{I}$ .

#### *Derivados de accidentes nucleares*

Históricamente la mayor contribución local de radionucleidos al medio ambiente ha sido debida a accidentes puntuales que han tenido lugar en instalaciones nucleares y radioactivas y a los ensayos nucleares que tuvieron lugar entre 1945 y 1962.

Entre los accidentes relacionados con el uso de radiactividad, 1957 en Windscale (Reino Unido), 1959 en Oak River (EEUU), 1979 en Three Mile Island (EEUU),..., cabe destacar el que tuvo lugar en Chernobyl (Ucrania) en Abril de 1986. La desconexión prematura de una serie de sistemas de seguridad condujo finalmente a una explosión de los sistemas de refrigeración, la producción de Hidrógeno y la explosión del reactor produciéndose un incendio en la instalación que duró cuatro horas y un incendio en el reactor que estuvo emitiendo radionucleidos durante dos semanas hasta que se apagó.

Se calcula que se emitieron a la atmósfera un total de 295 MCi y los primeros datos sobre el aumento de radionucleidos tuvieron lugar en Suecia y Finlandia a los pocos días. Se pudieron establecer cuatro niveles de

contaminación tras el accidente: la propia central, en un perímetro de 30Km, en los países Soviéticos y el resto de Europa.

Para los trabajadores y bomberos que trabajaron en la central las principales causas de dosis fueron los radionucleidos inhalados, especialmente el  $^{133}\text{I}$ , y los depositados sobre la piel.

Las zonas soviéticas más afectadas fueron Ucrania y Bielorrusia. En estas zonas los mayores daños los provocó inicialmente el  $^{133}\text{I}$  y posteriormente el  $^{137}\text{Cs}$  que ha inutilizado grandes extensiones agrarias. En cuanto a Europa las zonas más afectadas fueron países como Austria, Rumania,... donde la dosis recibida por la población superó la recibida en algunas zonas de Rusia. Como fruto del accidente algunos productos de consumo se limitaron hasta 1991 a causa de la contaminación de suelos y animales por  $^{137}\text{Cs}$  y  $^{90}\text{Sr}$ .

Actualmente se considera que la mayor parte de la contaminación de las zonas urbanas de Europa proviene del accidente de Chernobyl y que esta fue y continúa siendo recogida por los sistemas de alcantarillado.

#### 1.1.3.4. Movilidad

El estudio de la movilidad de radionucleidos en el medio fue motivado, a principios de la década de los 60, por la necesidad de conocer cómo los radionucleidos vertidos a la atmósfera podían alcanzar al ser humano. Estos estudios representan el inicio de la química medioambiental y posteriormente se extendieron al estudio de otros contaminantes a niveles traza como son los insecticidas, aditivos, combustibles, metales,... Actualmente, la necesidad de realizar vertidos controlados sin que estos supongan un riesgo y la restauración de las zonas contaminadas siguen impulsando estos estudios.

Los radionucleidos de mayor interés son aquellos que se producen, generalmente en centrales nucleares, en gran cantidad ( $^3\text{H}$ ), porque presentan una elevada radiotoxicidad (U/Th y elementos transuránicos) o por ser asimilados por los seres vivos de forma significativa ya sea porque son nutrientes ( $^{131,133}\text{I}$  en hormonas tiroideas) o por que son muy similares a nutrientes ( $^{90}\text{Sr}/\text{Ca}$  y  $^{137}\text{Cs}/\text{K}$ ).

Se establecen tres compartimentos: Atmosférico, Acuático y Terrestre.

### *Atmosférico*

Es el primer caso real de movilidad de radionucleidos ya que al inicio de la década de los 50 se llevaron a cabo numerosos ensayos nucleares a alturas superiores a 1 kilómetro. Inmediatamente se observó como parte de los radionucleidos vertidos al medio acababan en los suelos y en la cadena alimenticia lo que generó una gran alarma pública.

Un gas emitido a la atmósfera se diluye por difusión molecular o turbulenta (más relevante). La capacidad de mezcla y deposición vienen gobernadas principalmente por la humedad y la lluvia.

### *Terrestre y Acuático*

La contaminación del medio terrestre y acuático se produce por deposición atmosférica, vertidos sobre aguas superficiales o subterráneas o por lixiviación de los residuos sólidos depositados sobre la superficie.

Cuando un radionucleido entra en contacto con el suelo puede ser adsorbido, sufrir intercambio iónico, complejarse con compuestos orgánicos o permanecer en forma iónica en la disolución de suelo. Todos estos aspectos define la cantidad de radionucleido asociada al suelo o a la disolución de suelo, conocida como  $K_d$ (mL/g). Este parámetro depende del suelo, de las condiciones fisicoquímicas en las que se encuentra, de la concentración de radionucleido y de sus características químicas.

Desde el punto de vista de la planta a todas estas variables hay que añadir la necesidad de nutrientes por parte de esta. El orden de adsorción de radionucleidos es en primer lugar Estroncio (por su similitud con el Calcio), luego Iodo, a continuación Cesio y finalmente los metales más pesados (Plutonio, Zirconio,...). Otra fuente de entrada de radionucleidos en plantas es por deposición en las hojas. En caso de no ser adsorbidos por la planta, los radionucleidos pueden pasar directamente a los seres vivos que se las comen.

El agua subterránea es una de las principales fuentes de agua para consumo humano, la agricultura y el uso industrial. La contaminación de aguas subterráneas es más difícil que las aguas superficiales y es debida a la colmatación de tanques de acumulación o filtraciones de pozos de almacenamiento de baja actividad.

Las aguas superficiales conectan atmósfera, suelos y aguas subterráneas, lo que permite que los contaminantes acumulados en suelos y aguas subterráneas puedan surgir de nuevo y ponerse al alcance de los seres vivos. Esta elevada cantidad de variables y fenómenos posibles hacen difícil una correcta predicción de la movilidad de radionucleidos. Esto tiene especial relevancia al hacer vertidos controlados ya que es necesario conocer cómo se diluye el contaminante, comprobar que no afecta a seres vivos y que no sufre procesos de acumulación que luego los puedan liberar.

En los océanos la movilidad de contaminantes depende en gran medida de dónde han sido vertidos. Mientras que en la zona superficial, hasta 200 metros, los contaminantes se mezclan fácilmente, en la zona profunda la movilidad es muy reducida a causa de la existencia de una zona intermedia de elevada salinidad y baja temperatura que evita el movimiento de los contaminantes de una zona a la otra.

Costas, estuarios y ríos son los mayores receptores de residuos de áreas industriales y urbanas. En los estuarios la mezcla de agua salada y dulce da unas condiciones donde la actividad biológica es muy elevada. En todo caso estos sistemas son demasiado complejos y las simulaciones deben ajustarse a cada situación individual donde cobra especial relevancia la presencia de fitoplancton y las características de los sedimentos.

#### **1.1.4. Radiación cósmica**

Se entiende como radiación cósmica a los rayos cósmicos primarios, de origen extraterrestre, y a los secundarios y terciarios, originados por los primarios al interactuar con la atmósfera. Los rayos primarios provienen del sol (partículas alfa y protones de baja energía) o son fruto de otros eventos externos al sistema solar (protones de alta energía en un 90%, partículas alfa, núcleos

atómicos y electrones). Su energía oscila entre  $10^8$  y  $10^9$  eV y dentro del sistema solar el flujo no es constante.

Los rayos secundarios son nucleones, piones, kaones, mesones, y los terciarios muones. Los mesones sufren desintegraciones emitiendo fotones que generan electrones compton y pares iónicos.

La radiación cósmica final recibida sobre la superficie de la tierra depende de la altitud y el campo magnético terrestre. Esto tiene especial relevancia a la hora de calcular la dosis que recibe el ser humano, especialmente si se encuentran a gran altura sobre la superficie del mar, y en el campo de la detección de radionucleidos ya que la principal fuente de ruido de fondo es la radiación cósmica.

## **1.2. LEGISLACIÓN SOBRE EL CONTROL DE LA RADIOACTIVIDAD**

Aunque la legislación sobre radioactividad es muy extensa, esta se centra básicamente en establecer las características de las instalaciones radioactivas (centrales, depósitos de residuos, hospitales,...), establecer las medidas de seguridad para trabajadores, controlar el transporte de material radioactivo y en determinar los valores de dosis límite para los trabajadores y la población. Sin embargo existe poca legislación, sobre todo a nivel internacional, en lo referido a los vertidos de radioactividad al medio acuoso y como consecuencia a los niveles de actividad permitidos en agua.

### **1.2.2. Recomendaciones y Legislación sobre el control de radioactividad en el medio acuoso.**

#### **1.2.2.1. Recomendaciones de Organismos Internacionales**

El número de acuerdos internacionales es muy limitado y en general se trata de recomendaciones o compromisos de colaboración entre países.

El principal acuerdo internacional sobre el control de vertidos de radionucleidos es el “Convenio sobre la prevención de la contaminación del mar



por el vertido de desechos y otras materias”. Este convenio fue propuesto por Inglaterra e Irlanda del Sur en 1972, y hasta 2003 son 78 los estados que lo han ratificado. En 1996 el convenio generó un protocolo que en 2003 ha sido aceptado por 16 estados [Protocolo, 2006].

El convenio enumera una serie de sustancias químicas cuyo vertido no está permitido y otra serie cuyo vertido se debe realizar de forma controlada. También se determina que cada país es responsable de elaborar planes de prevención para evitar vertidos, de crear las autoridades encargadas de controlar que el contenido del convenio se respete, de supervisar el nivel de contaminantes en el medio marino, de suministrar información y en caso de incumplimiento hacerse cargo de las remediaciones derivadas del daño causado teniendo en cuenta el principio de que quien contamina debe pagar los costes de la remediación.

En el convenio inicial, 1972, se excluye el vertido de residuos radioactivos de alta actividad tal como los define la Agencia Internacional de la Energía Atómica, IAEA, ( $37 \text{ GBq/m}^3$  para emisores alfa,  $3.7 \cdot 10^3 \text{ GBq/m}^3$  para un total de 7 emisores con una vida media superior a 0.5 años (excluyendo tritio) y  $3.7 \cdot 10^7 \text{ GBq/m}^3$  para tritio y un total de 7 emisores con una vida media inferior a 0.5 años).

A partir de 1983 se estableció una moratoria en el vertido de residuos radioactivos de bajo nivel. En 1993 esta moratoria se incorporó como anexo al contenido del convenio. En 1996 se firmó un protocolo que no permite el vertido de materiales que contengan contenidos de radioactividad por encima de los valores “*de minimis*” (exentos) que establece la IAEA.

A un nivel inferior la comisión OSPAR (conjunción de las convenciones de Oslo (1972) y Paris (1974) y formada por los países miembros de la Unión Europea, Suiza, Noruega, Islandia y Luxemburgo) se encarga de la protección del medio marino del atlántico nordeste. En el campo de la radioactividad la OSPAR propone una estrategia para la protección frente a las sustancias radioactivas que tiene como objetivo la progresiva reducción de las descargas, emisiones o pérdidas de material radioactivo hasta que las concentraciones sean

iguales a las de fondo para los radionucleidos naturales y cercanas a cero para los artificiales [Ospar, 2007].

Para ello la comisión se propone desarrollar programas y medidas para identificar las emisiones que se producen, establecer una priorización de los radionucleidos y/o actividades que suponen un riesgo, monitorizar el medio y controlar (incluyendo la prevención, reducción o eliminación) las descargas de radionucleidos. Con esta finalidad los miembros de la OSPAR han llegado a acuerdos sobre la descarga y el almacenamiento de radionucleidos y los programas de monitorización a llevar a cabo [Instrumento, 1998]. En el marco de estos acuerdos la OSPAR realiza recomendaciones y además se ha constituido en un marco en el que los países informan sobre las descargas de radionucleidos y los niveles de actividad de estos en los medios acuosos.

Sin llegar al rango de legislación internacional pero con un gran valor como referencia, la Organización Mundial de la Salud, OMS, ha realizado diversas guías sobre la calidad del agua. De todas ellas la guía sobre la calidad del agua de bebida del 2004 [WHO, 2004] contiene un capítulo referido a los aspectos radiológicos en el que se ofrecen criterios para el aseguramiento de la calidad del agua de bebida y se establecen unos valores límite, sin entrar en el origen natural o artificial de los radionucleidos presentes en el agua.

La guía de la OMS, basándose en las publicaciones de la “Internacional Comisión on Radiological Protection”, ICRP, establece un nivel de dosis de referencia de 0.1mSv/año. Esto representa el 10% de la dosis límite para miembros de la población según la ICRP y la IAEA, valores aceptados por la Organización de las Naciones Unidas para la Agricultura y la Alimentación, FAO, la Unión Europea y los miembros de la OMS. Este valor representa desde un punto de vista estadístico un riesgo para la salud muy bajo si se compara con otros riesgos para el ser humano, es muy inferior al valor de dosis de fondo, 2.4mSv/año, y también es inferior al riesgo derivado de la presencia de otros contaminantes químicos y microorganismos en agua de bebida.

Según la OMS las fuentes de radioactividad en el agua de bebida son:

- Causas naturales
- Actividades humanas que favorecen la aparición de radionucleidos naturales
- Descargas de centrales nucleares
- Mal uso industrial
- Antiguas contaminaciones.

La guía también establece los niveles guía en Bq/L para cada radionucleido a partir del nivel de dosis de referencia (0.1mSv/año), los coeficientes de dosis por radionucleido (en mSv/Bq a partir de los datos de la ICRP) y el volumen medio de agua ingerido (Litros). Sin embargo, como el análisis individual es muy complejo y costoso se considera que no está justificado y se propone como alternativa el análisis del contenido de alfa y beta total (excluyendo  $^{222}\text{Rn}$  y  $^{40}\text{K}$ ) comprobando que no superan los límites de 0.5 Bq/L y 1 Bq/L respectivamente. Si se supera uno de ambos límites entonces se debe identificar los radionucleidos responsables, determinar su actividad y comprobar si es superior al nivel guía recomendado. En caso positivo el agua continúa siendo apta aunque se deben extremar los controles sobre futuras muestras de agua del mismo origen para evitar que se superen los límites en todo el año y, en caso contrario, tomar las medidas de restauración del agua necesarias.

En un rango similar al de la OMS, la IAEA realiza publicaciones en las que establece estándares de seguridad sobre diversos aspectos relacionados con el uso de radioactividad. Es el caso de la guía de seguridad n° WS-G-2.3 que establece el “control regulador de las descargas de radionucleidos al medio” [WS-G-2.3, 2000]. El objetivo de la guía es establecer unos límites de descargas líquidas y gaseosas para centrales, hospitales y centros de investigación basándose en el principio de que se debe asegurar un nivel de protección aceptable para la población. La guía determina que debe existir un cuerpo regulador en cada país que se encargue de establecer la normativa y los límites de descargas, evaluar las propuestas de descargas, dar licencias y realizar inspecciones.

En la guía se establece un nivel de exención a partir del cual se puede realizar una descarga sin licencia y se sitúa en un nivel de dosis efectiva por persona de 10  $\mu\text{Sv/año}$  o una dosis efectiva colectiva de 1 Sv.hombre/año. Por encima del nivel de exención, los límites de descarga deben satisfacer los criterios que se establecen en estándares básicos sobre protección contra radiaciones ionizantes de la IAEA. Así, la guía establece unos límites conservadores entre 0.1 y 0.3 mSv/año, en función de las condiciones en que se produce cada descarga, de forma que cambios negativos en esas condiciones no supongan la superación del valor límite de 1mSv/año para el público en general.

En caso de realizar una descarga inicialmente se deben determinar las características del material a descargar (composición radioquímica, puntos y patrón de descarga), las vías de exposición al público y la estimación de la dosis recibida por el público. Una vez la descarga es permitida, la licencia otorgada debe incluir los límites de descarga y las necesidades de monitorización del efluente descargado y del medio ambiente.

La guía de seguridad de la IAEA, “Estándares internacionales básicos de seguridad para la protección frente a la radiación ionizante y para la seguridad de las fuentes de radiación”, del 21 de marzo de 1996 y patrocinada por la FAO, la OMS y la Organización Internacional del Trabajo, OIT, establece numerosos parámetros de seguridad para trabajadores y población frente a la radioactividad y ofrece criterios para el cálculo de las dosis recibidas [IAEA, 1996]. Cabe destacar que establece como límite para el público un valor de dosis efectiva de 1mSv/año, pudiendo alcanzar en circunstancias especiales un valor de 5 mSv en solo un año, una dosis equivalente en el cristalino a 15mSv al año y en la piel de 50 mSv al año. La guía también incluye los parámetros para calcular la dosis recibida por los diferentes segmentos de la sociedad por ingestión o inhalación del radionucleidos.

Esta guía también emplaza a los usuarios de radionucleidos a realizar vertidos de radionucleidos bajo control de la autoridad. Sobre estos vertidos se debe conocer su naturaleza radioquímica, dónde van a ser vertidos, las vías de exposición al público y las dosis estimadas sobre la población. En todo caso será responsabilidad de los realizadores del vertido su minimización, la vigilancia

radiológica, el registro de los valores de monitorización y el informe a la autoridad competente.

Recientemente (14 de Octubre de 2005) la IAEA ha publicado la guía “monitorización del medio y las fuentes con el propósito de la protección radiológica” en la que se ofrece información a los cuerpos reguladores nacionales sobre la estrategia de monitorización de las fuentes de radionucleidos y el medio ambiente en general [RS-G-1.8, 2005].

#### 1.2.2.2. Legislación Europea

A nivel europeo cabe diferenciar entre la ley básica, el tratado del EURATOM y las recomendaciones o directivas realizadas a partir del tratado del EURATOM y otros tratados o guías internacionales

#### *EURATOM*

Firmado el 25 de marzo de 1957 junto al tratado de constitución de la Comunidad Económica Europea [Tratado EURATOM, 1957], tenía como principal objetivo establecer las bases de una industria nuclear europea a partir de la creación de las condiciones básicas para su desarrollo y asegurar a todos los usuarios un servicio equitativo de combustible nuclear. También establece la creación de la agencia de suministro del EURATOM como el cuerpo encargado del asegurar el cumplimiento del tratado.

En lo referente al control de la radioactividad vertida al medio, los artículos 35 y 36 establecen que cada miembro tendrá instalaciones para llevar a cabo el control de los niveles de actividad en aire, agua y suelo y asegurar el cumplimiento de los estándares. También se destaca que la comisión puede inspeccionar las instalaciones y se establece el deber de informar acerca de las actividades referidas en el artículo 35. Para su aplicación la Comisión Europea realizó el 8 de junio de 2000 una recomendación relativa a la medida de los niveles de radioactividad en el medio con el propósito de controlar el nivel de exposición de la población [Recomendación 2000/473/EURATOM, 2000].

Según la recomendación el término “control continuo” significa la existencia de un programa de control del medio que se lleva a cabo mediante:

- Un muestreo y una evaluación continuos
- Un muestreo continuo y una evaluación periódicas
- Un muestreo periódico y una evaluación periódicas
- Mediciones directas continuas

Se diferencian dos redes de control: una red “densa” que incluye localizaciones de muestreo diversas por todo el Estado y que permite tener una estimación de los valores medios por región y una red “dispersa” que comprende al menos una localización de muestreo en cada región y cada medio. La definición de las regiones y las redes densa y dispersa es responsabilidad de cada Estado Miembro. La periodicidad de análisis mínima para cada red es mensual para la red dispersa y cuatrimestral para la red densa. En la Tabla 10 se muestran los medios, categorías de radionucleidos a medir y el nivel de información.

<b>Tabla 10:</b> Medios, radionucleidos y niveles de información requeridos según la recomendación EURATOM 2000/473			
	Categoría de radionucleidos		
Medio	Red densa	Nivel de información	Red dispersa
Partícula en aire	$^{137}\text{Cs}$	$3 \cdot 10^{-2} \text{ Bq/m}^3$	$^{137}\text{Cs}$ y $^7\text{Be}$
	Beta total	$5 \cdot 10^{-3} \text{ Bq/m}^3$	
Aire	Dosis Gamma	---	Dosis gamma
Agua superficial	$^{137}\text{Cs}$	1 Bq/L	$^{137}\text{Cs}$
	Beta resto	$6 \cdot 10^{-1} \text{ Bq/L}$	
Agua de bebida	$^{137}\text{Cs}$ ,	$1 \cdot 10^{-1} \text{ Bq/L}$	$^{137}\text{Cs}$ , $^{90}\text{Sr}$ y $^3\text{H}$
	$^{90}\text{Sr}$	$6 \cdot 10^{-2} \text{ Bq/L}$	
	$^3\text{H}$	$1 \cdot 10^2 \text{ Bq/L}$	
Leche	$^{137}\text{Cs}$	$5 \cdot 10^{-1} \text{ Bq/L}$	$^{137}\text{Cs}$ , $^{90}\text{Sr}$ y $^{40}\text{K}$
	$^{90}\text{Sr}$	$2 \cdot 10^{-1} \text{ Bq/L}$	
Dieta mixta	$^{137}\text{Cs}$	$1 \cdot 10^{-1} \text{ Bq/p.d}$	$^{137}\text{Cs}$ , $^{90}\text{Sr}$ y $^{14}\text{C}$
	$^{90}\text{Sr}$	$2 \cdot 10^{-1} \text{ Bq/p.d}$	

A raíz de esta recomendación y en aplicación de los artículos 35, 36 y 37 del tratado del EURATOM la Comisión Europea realizó el 18 de diciembre de 2003 una recomendación [Recomendación 2004/2/EURATOM, 2003] relativa a la información normalizada sobre los efluentes radioactivos gaseosos y líquidos vertidos al medio ambiente por las centrales nucleares y las plantas de reelaboración. Según la recomendación los radionucleidos clave y el límite de detección requeridos son (Tabla 11):

<b>Tabla 11: Límites de detección requeridos por la recomendación 2004/2/EURATOM para el control del vertidos radioactivos</b>				
<b>Nucleido Clave</b>	<b>Límite de Detección (Bq/m<sup>3</sup>)</b>			
	<b>Centrales Nucleares</b>		<b>Plantas de Reelaboración</b>	
	<b>Gases</b>	<b>Líquidos</b>	<b>Gases</b>	<b>Líquidos</b>
<sup>85</sup> Kr	1·10 <sup>-4</sup>	--	1·10 <sup>-4</sup>	--
<sup>133</sup> Xe	1·10 <sup>4</sup>	--	--	--
<sup>35</sup> S	1·10 <sup>1</sup>	3·10 <sup>4</sup>	--	--
<sup>60</sup> Co	1·10 <sup>-2</sup>	1·10 <sup>4</sup>	3·10 <sup>-2</sup>	1·10 <sup>4</sup>
<sup>90</sup> Sr	2·10 <sup>-2</sup>	1·10 <sup>3</sup>	2·10 <sup>-2</sup>	1·10 <sup>3</sup>
<sup>137</sup> Cs	3·10 <sup>-2</sup>	1·10 <sup>4</sup>	3·10 <sup>-2</sup>	1·10 <sup>4</sup>
<sup>106</sup> Ru		--	3·10 <sup>-2</sup>	--
<sup>239+240</sup> Pu	5·10 <sup>-3</sup>	6·10 <sup>3</sup>	1·10 <sup>-3</sup>	6·10 <sup>3</sup>
<sup>241</sup> Am	5·10 <sup>-3</sup>	5·10 <sup>1</sup>	--	--
Total alfa	1·10 <sup>-2</sup>	1·10 <sup>3</sup>	--	--
<sup>242</sup> Cm	--	--	1·10 <sup>-3</sup>	6·10 <sup>3</sup>
<sup>129</sup> I	--	--	2	5·10 <sup>4</sup>
<sup>131</sup> I	2·10 <sup>-2</sup>	--	--	--
<sup>3</sup> H	1·10 <sup>3</sup>	1·10 <sup>5</sup>	1·10 <sup>3</sup>	--
<sup>14</sup> C	1·10 <sup>1</sup>	--	1·10 <sup>1</sup>	--

Por otro lado la recomendación también especifica la información que anualmente se debe transmitir a la Comisión Europea sobre los vertidos nucleares realizados. Esta debe contener:

- Valores anuales de los vertidos de cada radionucleido clave por encima del nivel umbral.

- Valor más alto de límite de detección alcanzado para cada radionucleido clave.
- Estimaciones cuando las medidas no son posibles.
- Forma físico-química de los vertidos, si es posible, de  $^3\text{H}$ ,  $^{14}\text{C}$  y Yodo.
- Cronología de los vertidos.
- Métodos de muestreo.

### *Directivas Europeas*

De todas la directivas que la Unión Europea ha creado relacionadas con el uso del agua (75/440/EEC y 79/869/EEC sobre agua superficial, 76/150/EEC sobre agua de baño, 80/58/EEC sobre agua subterránea, 91/271/EEC sobre residuos urbanos, 91/676/EEC sobre agua de baño y en general la directiva marco 2000/60/EC sobre el agua) tan sólo la 76/464/EEC sobre sustancias peligrosas y la 98/83/EC sobre agua de bebida hacen referencia a la radioactividad.

En el caso de la 76/464/EEC la referencia se limita a prohibir el vertido desde viviendas aisladas de una serie de sustancias peligrosas entre las que se incluyen las sustancias radioactivas aunque para este caso se remite a la creación de una reglamentación específica.

Un caso diferente es el de la directiva 98/83/EC del 3 de Noviembre de 1998 sobre la calidad del agua para consumo humano [DIRECTIVA 98/83/CE, 1998], que substituye a la directiva 80/777/EEC, en la que la medida del contenido de radioactividad está contemplado. La directiva define como agua para consumo humano aquella que antes o después de su tratamiento se empleará para beber, cocinar, preparar comida u otros propósitos domésticos, por lo que excluye a las aguas minerales y medicinales.

Se considera que un agua es limpia y saludable si está libre de microorganismos y sustancias que a partir de un valor de concentración supongan un riesgo para la salud humana. Para ello se deben cumplir unos requisitos mínimos que se han establecido a partir de los estándares de la OMS publicados en la guía para la calidad del agua de bebida. La Directiva también



establece una serie de mínimos de medida y vigilancia que cada Estado Miembro de la UE se debe encargar de establecer (principio de subsidiaridad) para que los requisitos mínimos sean cumplidos.

La medida de los parámetros analíticos se debe realizar en el punto en el que el agua sale para consumo humano (grifos, salida de tanques, antes del embotellamiento,...). En el caso de la radioactividad los indicadores de la presencia de radioactividad son:

- Tritio: 100Bq/L
- Dosis indicativa total (se excluye  $^3\text{H}$ ,  $^{40}\text{K}$  y  $^{222}\text{Rn}$  y sus descendientes): 0.1 mSv/año

Sin embargo la directiva no especifica para el caso de la radioactividad la frecuencia de muestreo y queda a expensas de lo que el comité encargado de revisar y hacer propuestas sobre aspectos de la directiva decida en el futuro (artículo 12).

#### 1.2.2.3. Legislación Estatal

A raíz de la directiva europea sobre agua de consumo el Real Decreto 140/2003 del 7 de Febrero de 2003 [REAL DECRETO 140/2003, 2003] establece los criterios sanitarios de la calidad de agua de consumo humano tomando como referencia dicha directiva europea, el Real Decreto 1138/1990 y las recomendaciones de la OMS.

El Real Decreto establece que la responsabilidad de asegurar que el agua de consumo sea apta es el gestor, persona o entidad pública o privada encargada del abastecimiento o, en falta de éste, el municipio. En cuanto al control de la calidad del agua, éste engloba: el control por parte del gestor, la vigilancia sanitaria (responsabilidad de las autoridades sanitarias) y el control del agua en el grifo del consumidor, responsabilidad de las autoridades locales.

Los parámetros indicadores de radioactividad contemplados en el Real Decreto son:

- Dosis indicativa total (excluidos  $^3\text{H}$ ,  $^{40}\text{K}$  y  $^{222}\text{Rn}$  y sus productos de desintegración): 0.1 mSv/año
- Tritio: 100 Bq/L
- Actividad alfa total: 0.1 Bq/L.
- Actividad beta resto (excluidos  $^3\text{H}$ ,  $^{40}\text{K}$ ): 1 Bq/L

Al igual que en la directiva europea los muestreos, frecuencias, tipos de análisis y métodos de ensayo no están definidos y se establece un plazo de 5 años para su definición quedando hasta entonces a disposición de la autoridad.

#### 1.2.2.4. Guías de Seguridad del Consejo de Seguridad Nuclear (CSN)

##### *Guía de seguridad 7.7 sobre el control radiológico del agua de bebida.*

Esta guía [GSG-01.04, 1988] se editó en Enero de 1994 y tiene como base el Real Decreto sobre agua de bebida 1138/1990, la guía de la OMS sobre agua de bebida del 1986 y el Reglamento sobre Protección Sanitaria contra la Radiaciones Ionizantes de 1976. Los criterios adoptados fueron:

- Dosis total indicativa: 1 mSv/año.
- Radionucleidos a estudiar: los más representativos tanto naturales como artificiales.
- Parámetros indicativos: Alfa y Beta total.

La guía define tres niveles de referencia:

- Nivel de Investigación: Dosis superior a 0.05 mSv/año
- Nivel de Notificación: Dosis superior a 0.5 mSv/año
- Nivel de Actuación: Dosis superior a 1 mSv/año. En este caso el agua sólo puede consumirse durante un periodo inferior a 6 meses.

La guía recomienda una caracterización inicial del contenido de radionucleidos naturales y artificiales para establecer un nivel de referencia y comprobar que los valores para ciertos radionucleidos, entre paréntesis, no superen el nivel de investigación :  $^{226}\text{Ra}$ ,  $^{228}\text{Ra}$ (0.12 Bq/L),  $^{224}\text{Ra}$ ,  $^{210}\text{Pb}$ ,  $^{210}\text{Pb}$

(0.03 Bq/L),  $^{234}\text{U}$ ,  $^{238}\text{U}$ ,  $^{230}\text{Th}$ ,  $^{232}\text{Th}$  (0.04Bq/L),  $^3\text{H}$ (4000 Bq/L),  $^{89}\text{Sr}$ ,  $^{90}\text{Sr}$ ,  $^{58}\text{Co}$ ,  $^{60}\text{Co}$ ,  $^{129}\text{I}$ (0.27 Bq/L),  $^{239}\text{Pu}$ ,  $^{241}\text{Am}$ (0.06 Bq/L),  $^{134}\text{Cs}$  y  $^{137}\text{Cs}$ .

Una vez realizado el estudio inicial los posteriores análisis se comenzarán con un análisis alfa y beta total. Si se superan los límites de 0.1 Bq/L y 1Bq/L se establecen dos diagramas de actuación:

- Alfa: Determinación individual de emisores alfa de la lista.
- Beta: Análisis de beta resto. Si supera el valor de 1Bq/L se realiza una espectrometría gamma y la determinación de isótopos de Estroncio.

A partir de los resultados individuales de cada isótopo se calculará el parámetro K que es la suma de los cocientes entre el valor de concentración y el valor de fase de no actuación para cada radionucleido. Para valores de K entre 1 y 10 se está en la fase de investigación, para valores entre 10 y 20 se está en la de notificación y para valores superiores a 20 en la de actuación.

#### *GUIA 1.4: Control y vigilancia de efluentes radiactivos líquidos y gaseosos emitidos por centrales nucleares*

Creada en 1988 tiene como objetivo establecer recomendaciones para el diseño y ejecución de programas de control de emisiones de efluentes radioactivos [GSG-01.04, 1988]. La finalidad de dichos programas es planificar la realización de vertidos de forma que estos no afecten al medio ambiente ni rebasen los límites que la autoridad establece y servir como apoyo a los sistemas de emergencia para cuando estos se superen.

El plan de control debe incluir los puntos de vigilancia, la frecuencia y duración de muestreos y medidas y los procedimientos de detección. En la Tabla 12 se muestran los límites de detección y frecuencias de muestreo requeridos para el control de las diversas categorías y tipos de emisión.

Aunque en la guía no se especifican los métodos de análisis, se sugiere que los adoptados permitan obtener resultados de la forma más inmediata posible y que los muestreos sean representativos y reproducibles. Así se remarca la

necesidad de métodos de muestreo en continuo y sistemas de detección in-situ complementados con medidas en laboratorio.

<b>Tabla 12:</b> Características del control de efluentes vertidos según la guía 1.4 del Consejo de Seguridad Nuclear			
<b>Categoría</b>	<b>Tipo de emisión</b>	<b>Frecuencia de muestreo</b>	<b>Sensibilidad<sup>1</sup></b>
<b>Efluentes gaseosos</b>			
Gases Nobles	Continua	Semanal	3.7 Bq/ml
	Tandas	Cada tanda	
Halógenos	Continua	<sup>131</sup> I: Semanal <sup>133</sup> I y <sup>135</sup> I: Mensual	2
Partículas		Gamma: Semanal Alfa global: mensual <sup>90</sup> Sr y <sup>90</sup> Sr: Trimestral	2
Tritio		Mensual	3.7·10 <sup>-2</sup> Bq/ml
<b>Efluentes líquidos</b>			
Tritio	Continua	Mensualmente	0.37 Bq/ml
	Tandas	Mensual <sup>3</sup>	
Alfa global	Continua	Mensualmente	0.37·10 <sup>-2</sup> Bq/ml
	Tandas	Mensual <sup>3</sup>	
Gases nobles disueltos	Continua	Mensualmente	0.37 Bq/ml
	Tandas	Mensual <sup>3</sup>	
<sup>89</sup> Sr y <sup>90</sup> Sr	Continua	Trimestral	0.85·10 <sup>-3</sup> Bq/ml
	Tandas	Trimestral <sup>3</sup>	
Gamma	Continua	Semanal	1.85·10 <sup>-2</sup> Bq/ml
	Tandas	Cada tanda	
<sup>1</sup> : Característica de la técnica que indica la mínima variación del parámetro a medir que puede ser discriminada			
<sup>2</sup> : Variación de 1% de la actividad que supone una dosis de 0.15mSv			
<sup>3</sup> : Una muestra compuesta por partes proporcionales de cada tanda emitida			

### 1.2.2.5. Otras normativas

Otra normativa que cabe destacar es la que se aplica en EEUU a través de la EPA (Environmental Protection Agency) [EPA, 2003]. Según esta normativa los límites establecidos para el contenido en radionucleidos en agua de bebida son:

- $^{226/228}\text{Ra}$ : 0.18 Bq/L
- Uranio: 30  $\mu\text{g/L}$
- Alfa total (no incluye Radón y Uranio): 0.55 Bq/L
- Beta total y gamma: 0.04 mSv/año

## 1.3. TÉCNICAS DE DETECCIÓN

Los detectores de radioactividad se basan en la detección de los cambios que producen la partícula o la radiación emitida al atravesar el material sensible del detector donde depositan parcialmente su energía.

### 1.3.1. Interacción de la radioactividad con la materia

Las partículas cargadas, alfa y beta, interactúan con los electrones del material que atraviesan mientras que la radiación gamma lo hace de formas diversas, produciéndose en todos los casos una transferencia de energía que puede derivar en la emisión de partículas secundarias o radiación [Knoll, 2000].

#### *Alfa*

Las partículas alfa interactúan con los electrones de las capas externas del átomo mediante colisiones inelásticas, cediéndoles parte de su energía y resultando en una excitación o una ionización (formación de un par iónico) de éste y una reducción de la velocidad de la partícula alfa. Debido a su elevada masa en comparación con la de los electrones su trayectoria es rectilínea ya que no sufre deflexiones en las diversas interacciones.

### *Beta*

Las partículas beta son electrones y por tanto menos pesadas que las partículas alfa. Esto hace que su trayectoria sea tortuosa ya que la interacción entre la partícula beta y los electrones del átomo produce la excitación o ionización del átomo, la pérdida de parte de la energía de la partícula beta y un cambio importante en su dirección.

Las partículas beta también sufren pérdida de energía por un fenómeno radiante conocido como Bremsstrahlung o radiación de frenado [Knoll, 2000]. En este caso el electrón al pasar cerca del núcleo sufre una deflexión, disminuyendo su energía cinética y produciéndose al mismo tiempo la emisión de radiación. Este fenómeno es importante para electrones de energía elevada que se mueven en materiales de elevado número atómico. La relación entre el fenómeno de ionización y el Bremsstrahlung es:

$$\frac{E_{\text{Bremsstrahlung}}}{E_{\text{ionización}}} = \frac{E \cdot Z}{800}$$

### *Gamma*

Los rayos gamma sufren tres tipos de interacciones diferentes:

- Absorción fotoeléctrica: Un electrón de las capas internas del átomo absorbe toda la energía de la radiación gamma creándose un fotoelectrón y rayos X a causa del reajuste de electrones. Es un proceso predominante para emisiones gamma de baja energía que atraviesa materiales de número atómico elevado.
- Compton: Se trata de una colisión entre la radiación/partícula y un electrón con el resultado de la pérdida de una parte de su energía y un cambio en la dirección de la radiación.
- Formación de pares iónicos: Toda la energía de la radiación se convierte en un electrón y en un positrón que se escapa del átomo

con lo que se genera un par iónico. Se da para radiación gamma de energía superior a 1.02 MeV.

### **1.3.2. Técnicas de Detección**

Se pueden distinguir tres tipos de detectores de acuerdo con el material sensible a la radioactividad que los constituye. Estos son: detectores de ionización gaseosa, de centelleo y de semiconductores.

#### **1.3.2.1. Detectores de ionización gaseosa**

Se basan en la detección de los pares iónicos que se forman cuando una partícula o radiación atraviesa un gas. Existen diversos tipos de detector aunque todos tienen en común el disponer de una cámara sellada llena de gas con dos electrodos de tamaños variables a los que se aplica una diferencia de potencial que provoca el movimiento de los electrones e iones formados obteniéndose una corriente eléctrica que se puede medir. La muestra es el propio gas o bien un material que se sitúa en el interior de la cámara o en el exterior de la misma y separada del interior por un ventana de espesor variable. La principal diferencia entre un tipo de detector u otro es el potencial aplicado.

En la cámaras de ionización el número de pares iónicos obtenidos es proporcional a la energía de la partícula (1 Mev produce 30000 pares). Se emplea principalmente como instrumento de medida en continuo de emisiones gamma y la dosis asociada, como sistema de calibración de fuentes gamma y como medidor de la composición de mezclas de gases.

En los contadores proporcionales el potencial aplicado es mayor produciéndose un fenómeno multiplicativo ya que la velocidad de los pares aumenta de tal manera que se dan nuevas interacciones y se forman nuevos pares iónicos. Los contadores proporcionales permiten la discriminación por energías y la discriminación entre partículas beta y alfa (ya que el número de ionizaciones de las partículas beta es menor). En cuanto a las partículas gamma sólo se detectan las más débiles.

Finalmente en los detectores denominados Geiger-Müller el potencial aplicado es tan alto que la avalancha de señales no permite la discriminación de energías. Es un detector ideal para el control de niveles elevados de radioactividad ya que la ventana que separa al gas del exterior está diseñada para permitir la detección de betas y para que los rayos gamma produzcan electrones secundarios al atravesarla.

### 1.3.2.2. Detectores de Centelleo

En los detectores de centelleo la energía cinética de la partícula o radiación se transforma en fotones que posteriormente son detectados por un sistema de detección de fotones. El material centellador ideal es aquel que convierte la energía cinética en fotones de forma lineal respecto a la energía de la partícula o radiación, es transparente a su propia emisión, emite los fotones rápidamente evitando la superposición, es manipulable y tiene un índice de refracción similar al del vidrio. Se distinguen dos tipos de materiales centelladores: los inorgánicos y los orgánicos.

Los centelladores inorgánicos más empleados son cristales de ZnS, CsI o NaI dopados con metales (Na, Tl, Ag,..). Estos cristales tienen una banda de valencia y una de conducción con una separación de energía de unos pocos electronvoltios. La existencia de impurezas crea centros luminiscentes, centros de quenching o trampas metaestables situados entre ambas bandas. Una partícula o radiación al atravesar el material centellador cede su energía a los electrones de la banda de valencia que se ionizan y pasan a la banda de conducción. La relajación de estos electrones se da pasando por los centros luminiscentes y finalmente volviendo a la banda de valencia produciéndose, en esta etapa, la emisión de fotones de una energía menor a la necesaria para excitar un electrón, por lo que estos fotones no pueden ser reabsorbidos. Los centros de quenching y trampas metaestables provocan procesos de relajación competitiva que no producen fotones.

Los centelladores inorgánicos son especialmente útiles en la detección de rayos gamma y partículas beta. Sus principales inconvenientes son que suelen ser higroscópicos por lo que no se pueden poner en contacto con la muestra y que la



discriminación en energías es compleja ya que las señales obtenidas tienen forma de bandas.

Los centelladores orgánicos, a diferencia de los inorgánicos, sí se pueden mezclar con la muestra en estado acuoso lo que los convierte en muy sensibles a las partículas beta y alfa. Las propiedades y características de los centelladores orgánicos, entre los que se encuentran los centelladores líquidos y plásticos, se analizarán en detalle posteriormente.

### 1.3.2.3. Semiconductores

Los detectores de semiconductor incorporan un cristal que presenta propiedades de semiconducción. Cuando una partícula o radiación atraviesa el material semiconductor un electrón pasa a la banda de conducción creándose un par hueco-electrón. Este par se mueve al aplicar un campo eléctrico siendo la corriente eléctrica generada una magnitud de intensidad proporcional a la radioactividad de la muestra.

La presencia de sustancias dopantes (n o p) facilita el proceso de transferencia energética ya que un dopante n (con un electrón más que el semiconductor) sitúa sus electrones muy cerca de la banda de conducción del semiconductor y un dopante p (con un electrón menos que el semiconductor) sitúa electrones de la banda de valencia del semiconductor muy cerca de los huecos del dopante. Como resultado se obtiene una diferencia de energías muy pequeña, lo que hace que los detectores de semiconducción permitan una gran discriminación en energías.

Los detectores de semiconducción más empleados son los de barreras de Silicio para la detección de alfas que se sitúan en cámaras en las que se ha de aplicar el vacío para que las partículas alfa de la muestra, que se sitúa muy cerca de la superficie del semiconductor, puedan ser detectadas antes de su atenuación.

También tienen gran aplicación los semiconductores de Germanio de alta pureza que a temperaturas de  $-77\text{K}$  permiten la cuantificación de mezclas de emisores gamma (HGRS: High Resolution Gamma Spectrometry).

#### 1.3.2.4. Dosimetría

Otros detectores de radioactividad que encuentran especial utilidad en el campo de la dosimetría son los detectores de termoluminiscencia. Los materiales termoluminiscentes ( $\text{LiF}$ ,  $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{CaF}_2$ ) absorben de forma permanente la energía depositada quedando en un estado excitado cuya relajación se produce emitiendo fotones cuando el material se calienta a cierta temperatura.

### 1.4. DETERMINACIÓN DE EMISORES BETA: CENTELLEO LÍQUIDO

#### 1.4.1. Proceso de centelleo orgánico

La técnica de centelleo fue empleada por primera vez en 1952 por Hayes al mezclar un compuesto marcado radiactivamente con una disolución de un compuesto fluorescente orgánico [Hayes et al, 1952], [Reines et al, 1953]. En los centelladores orgánicos se aprovecha la capacidad de las moléculas que contienen más de un anillo aromático de presentar luminiscencia mediante la absorción de energía y emisión de luz visible o ultravioleta de igual o inferior energía que la energía de excitación. Dada las propiedades químicas de estas moléculas fluorescentes los centelladores orgánicos suelen ser una mezcla de un soluto con propiedades fluorescentes y un disolvente orgánico (que generalmente también es fluorescente) [Birks, 1964].

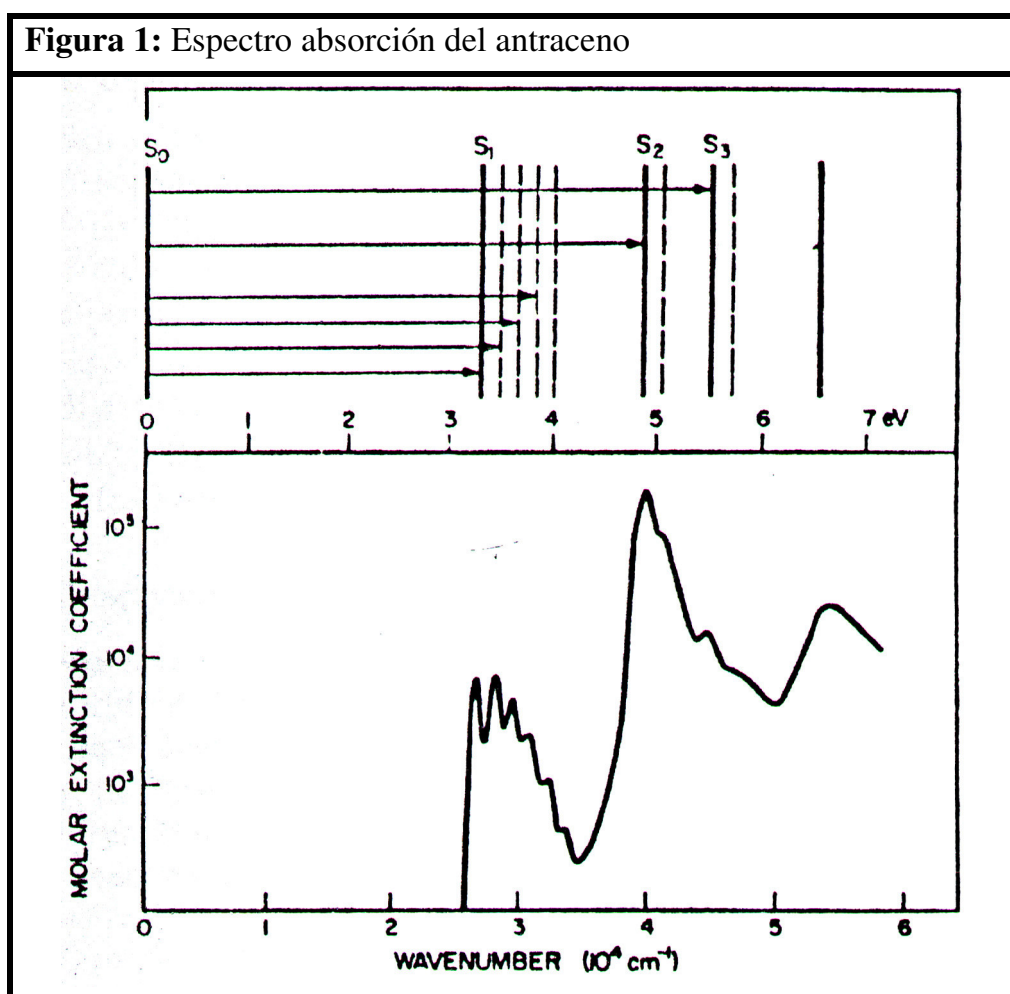
Los procesos que pueden tener lugar cuando una partícula o radiación interacciona con los electrones de una molécula que contiene uno o más anillos aromáticos son cuatro:

- Excitación de un electrón  $\pi$  a un estado singlete excitado. La molécula se desexcita por fluorescencia.
- Ionización de un electrón  $\pi$  que posteriormente tras recombinación iónica deja la molécula en estado excitado (mayoritariamente triplete).
- Excitación de un electrón  $\sigma$ . La molécula se desexcita mediante disipación térmica

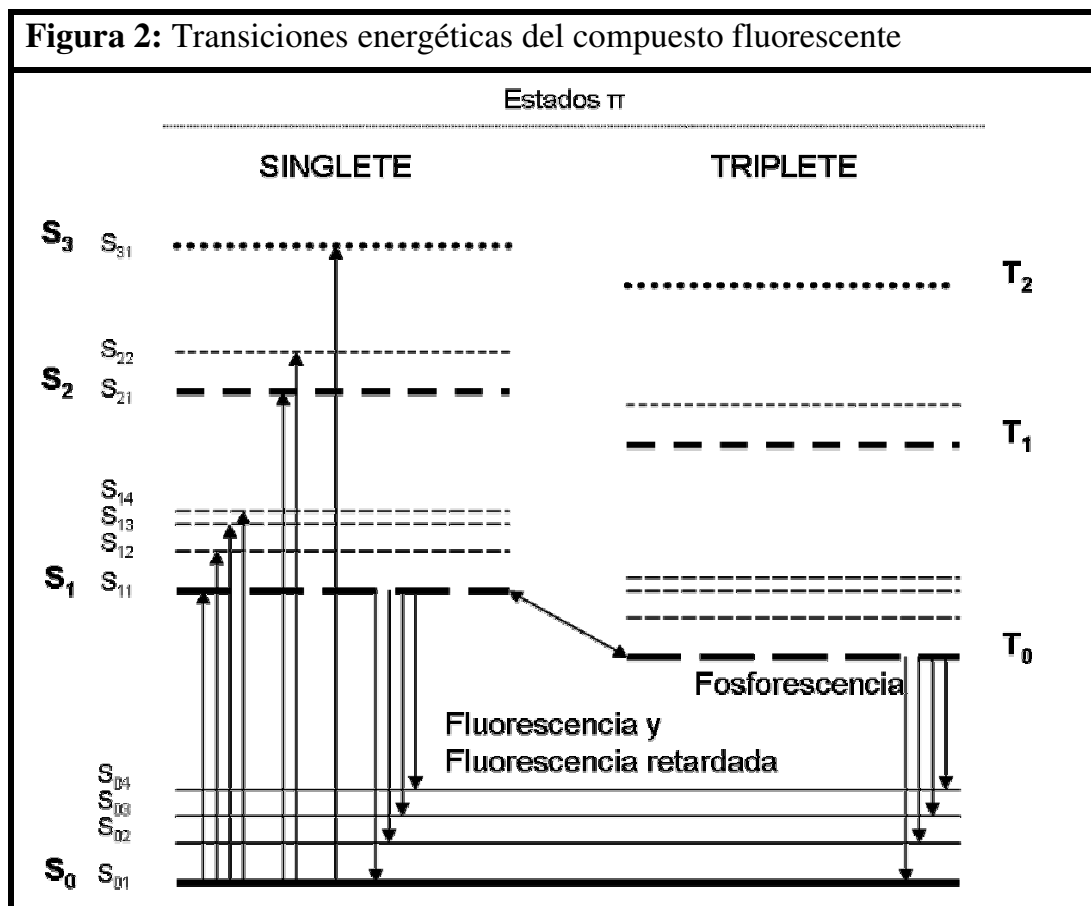
- Ionización de un electrón sigma. La molécula sufre un daño permanente.

La proporción de los cuatro procesos depende de la naturaleza y energía de la partícula. Así las partículas alfa producen un mayor número de ionizaciones que las partículas beta lo que deriva en una población diferente de los estados excitados singlete (excitación) o triplete (ionización).

En caso de que se produzca la excitación de la molécula, esta sufre una transición del estado fundamental ( $S_0$ ) a los estados excitados del singlete pi ( $S_1$ ,  $S_2$  y  $S_3$ ) siendo la transición energética de 3 a 6 eV. Dentro de cada estado se distinguen diversos estados vibracionales intermedios que tienen una separación de 0.16 eV. De todos los procesos de transición el más favorecido es el de  $S_0$  a  $S_2$  (coeficiente extinción  $\epsilon \sim 10^5$ ) mientras que el  $S_0$  a  $S_1$  prácticamente no se da ( $\epsilon \sim 10^3$ ) (Figura 1).



Los procesos de relajación observados que conducen hacia la luminiscencia son: Fluorescencia, Fosforescencia y la Fluorescencia retardada (Figura 2). La fluorescencia se da cuando se produce una transferencia de  $S_1$  a  $S_0$ . Este proceso se da en un intervalo de tiempo de entre  $10^{-8}$  y  $10^{-9}$  segundos tras la excitación. Las relajaciones de  $S_2$  y  $S_3$  a  $S_0$  no se dan ya que el proceso de relajación interna desde  $S_2$  y  $S_3$  a  $S_1$  se da entre  $10^{-10}$  y  $10^{-11}$  segundos, más rápidamente que de  $S_2$  y  $S_3$  a  $S_0$ , y las relajaciones de los estados vibracionales se dan entre  $10^{-12}$  y  $10^{-13}$  segundos.



El proceso de fosforescencia se produce a través de un proceso no radiante del estado  $S_1$  a un estado triplete  $T_0$  y la posterior relajación desde este estado con la emisión de un fotón en un intervalo de tiempo de entre  $10^{-4}$  y 1 segundo. La longitud de onda de emisión es mayor que en fluorescencia.

Finalmente si la temperatura es suficientemente elevada, del estado  $T_0$  se puede pasar otra vez al estado  $S_1$  por activación térmica produciéndose el

fenómeno conocido como fluorescencia retardada ya que el resultado es igual al de la fluorescencia normal pero con un retraso de tiempo.

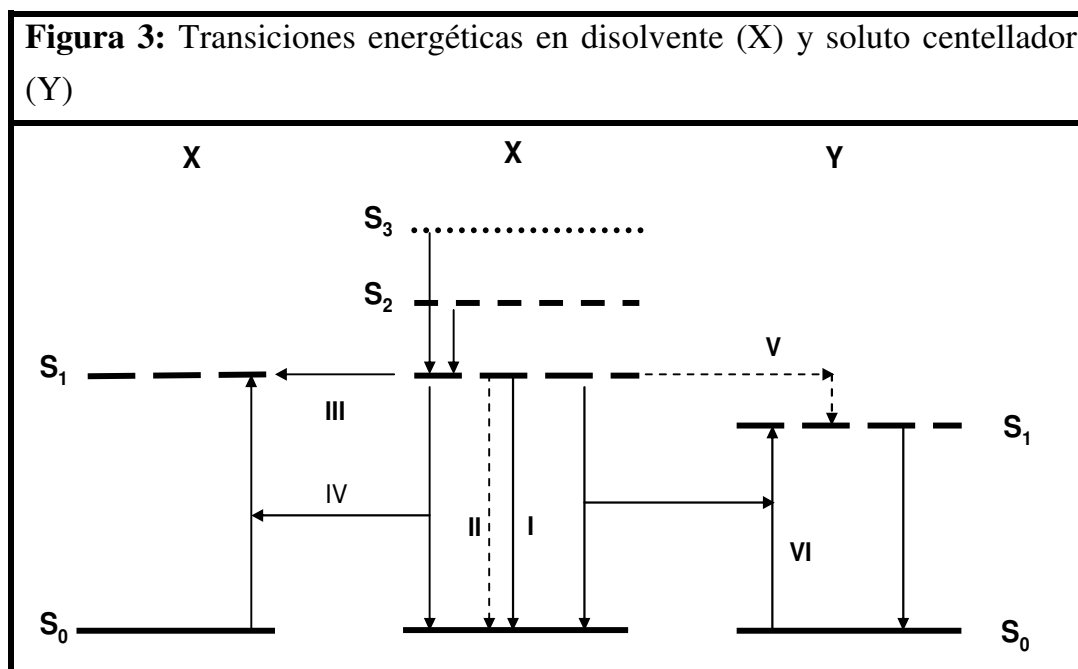
La diferenciación en el tiempo de emisión entre la fluorescencia y la fluorescencia retardada es el fundamento de la separación de señales alfa/beta por la forma del pulso de fotones. Como se ha mencionado con anterioridad la interacción alfa genera una mayor población de los estados triplete como consecuencia del mayor número de ionizaciones en comparación con la interacción beta. La emisión alfa, por tanto, contendrá una mayor proporción de desexcitaciones por fluorescencia retardada que la emisión beta.

Se calcula que la eficiencia total del conjunto de procesos no-radiantes es de un 4%, mientras que el proceso final de fluorescencia tiene una eficiencia muy elevada (del 50% al 100%). Así, para un electrón de 1 Mev se calcula que aproximadamente un 66% de la energía se disipa en excitaciones y un 33% en ionizaciones. Del total de las excitaciones un 15% se disipa en el primer proceso de excitación, proceso que a la postre podrá derivar en la emisión de fotones por centelleo. En resumen sólo un 10% de la energía inicial total de la partícula es la responsable de la señal final.

En caso de tener una disolución centelladora, formada por disolvente orgánico y soluto fluorescente, la interacción más probable es con las moléculas de disolvente orgánico.

Una vez se ha producido la desexcitación de los estados  $S_2$  y  $S_3$  a  $S_1$ , los fenómenos que pueden tener lugar son (Figura 3):

- I. Relajación mediante la emisión de fotones (fluorescencia).
- II. Relajación al estado inicial mediante un proceso no radiante (Absorción interna).
- III. Migración radiante hacia otra molécula de disolvente orgánico.
- IV. Migración no radiante hacia otra molécula de disolvente orgánico.
- V. Transferencia radiante hacia una molécula de soluto fluorescente.
- VI. Transferencia no radiante hacia una molécula de soluto fluorescente.



El proceso III es muy importante en cristales pero no lo es tanto en soluciones líquidas o sólidas donde la autoabsorción y la emisión fluorescente (el proceso I se da menos que el II) son bajas. El proceso IV deja la molécula en su mismo estado por lo que la eficiencia de transferencia al soluto fluorescente vendrá definida por las constantes de los fenómenos I, II, V y VI (que dependen de la concentración de soluto fluorescente).

Las moléculas de soluto fluorescente suelen tener una energía de excitación inferior a la energía entre los estados  $S_1$  y  $S_0$  del disolvente, por lo que en caso de que se de el proceso V la molécula de soluto fluorescente pasará del estado singulete  $S_0'$  a un estado vibracional de mayor energía  $S_{1x}'$  que inmediatamente se relaja a  $S_{10}'$ . Del estado  $S_{10}'$ , y dado que la concentración de soluto es muy baja y por tanto no puede haber transferencias radiativas o no radiativas, los dos procesos de relajación posibles son:

- VII. Relajación mediante emisión de fotones (fluorescencia).
- VIII. Quenching interno.

El proceso VII es el que finalmente deriva en un número de fotones detectables,  $N$ , de energía media  $E_p$ . El producto  $N \cdot E_p$ ,  $L$ , es la respuesta de centelleo y está relacionado a través de la eficiencia absoluta del centellador ( $S$ )

con la energía de la partícula (E), ya sea en términos absolutos o bien por distancia de partícula recorrida (r).

$$N \cdot E_p = L = S \cdot E \quad \longrightarrow \quad \frac{\delta L}{\delta r} = S \cdot \frac{\delta E}{\delta r}$$

Esto no se cumple para partículas alfa y electrones de energía inferior a 125 KeV. Para este caso se propone la fórmula semiempírica de Birks, que considera la existencia de absorción en el proceso primario de excitación, denominado quenching de ionización y que viene definido por el factor (k·B) [Grau Malonda et al, 1999].

$$\frac{\delta L}{\delta r} = \frac{S \cdot \delta E / \delta r}{1 + k \cdot B \cdot \delta E / \delta r}$$

La fórmula de Birks [Birks, 1964] ha sido validada experimentalmente empleando diversos centelladores, (cristales, mezclas binarias líquidas y plásticas) para diversos tipos de partículas (alfa, electrones, protones,...).

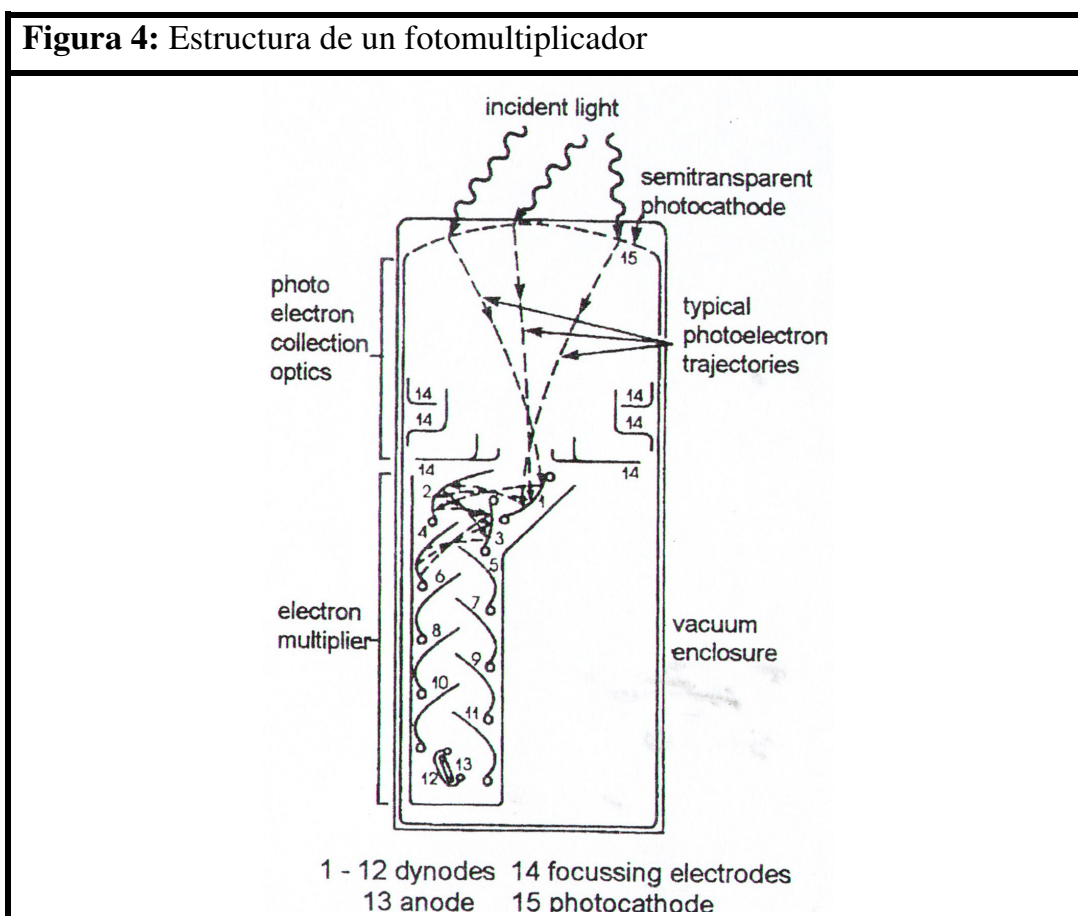
El resultado final es un proceso de emisión de fotones cuya intensidad y distribución temporal vienen regidas por la forma en que la partícula deposita la energía en la disolución centelladora, la energía de la partícula, y las proporciones de los procesos de transferencia de energía que tienen lugar en el centellador.

#### 1.4.2. Detección del centelleo: fotomultiplicadores

La detección de los fotones producidos en el proceso de centelleo se realiza mediante fotomultiplicadores [Birks, 1964]. Desde que se producen hasta que alcanzan la superficie del fotomultiplicador los fotones pueden sufrir procesos de autoabsorción, por parte de la muestra, o de reflexión al atravesar medios de índice de refracción diferente. El resultado final es una disminución del número de fotones que llegan al fotomultiplicador.

La pared sensible del fotomultiplicador, el fotocátodo, está compuesta de un material transparente y un material fotosensible que absorbe los fotones y al relajarse emite fotoelectrones. Los materiales fotosensibles más empleados son la mezclas de un metal alcalino (M) con óxidos de Plata y Bismuto o con Antimonio (M-O-Ag; M-Ag-O-Bi, M-Sb) y suelen tener propiedades de semiconducción.

Los fotomultiplicadores están compuestos por un cátodo y un ánodo entre los que se aplica un elevado voltaje. Entre ambos se encuentran numerosos dínodos (Figura 4). Los fotoelectrones son acelerados desde el cátodo hacia el primer dínodo, compuesto también de mezcla de Sb-Cs o de una aleación de Mg y Ag expuesta a vapor de Cs. Al impactar con el primer dínodo se produce la emisión de electrones secundarios que son acelerados de nuevo hasta el siguiente dínodo que está a un potencial mayor, y así sucesivamente hasta llegar ánodo. La amplificación del número de electrones de un dínodo a otro se denomina ganancia y depende del potencial aplicado, lo que hace necesario el trabajo con fuentes de gran estabilidad.





La forma del fotomultiplicador, los materiales, la posición de los dinodos,..., dan lugar a un número elevado de posibilidades sin que ninguna de ellas sea manifiestamente mejor que las demás, por lo que en general la selección del fotomultiplicador tiene que ver con el objetivo final de la medida.

El resultado final de la cascada de procesos que constituye el centelleo es una avalancha de electrones (un pulso eléctrico). La dispersión en la amplitud temporal del pulso para un mismo evento en un mismo sistema centellador-fotomultiplicador refleja la variabilidad del conjunto de procesos y determina la resolución de la medida. Se observa que esta variabilidad es principalmente debida a:

- La variación en la producción del centelleo a causa de los múltiples eventos de absorción y la respuesta no lineal del centellador.
- Variabilidad del proceso de transferencia de fotones.
- Variabilidad del proceso de multiplicación de electrones.

#### **1.4.3. Tipos de centelladores. Composición de los centelladores líquidos**

Básicamente se distinguen tres tipos de centelladores orgánicos:

- Centelladores Cristalinos
- Centelladores Líquidos (mezclas binarias o ternarias)
- Centelladores Plásticos (mezclas binarias o ternarias)

Los primeros estudios sobre centelleo se realizaron con cristales de antraceno puros. Estos cristales tienen una mayor capacidad que el resto de los centelladores para absorber la radiación incidente y transformarla en fotones, por lo que se utilizan como referencia. Sin embargo, presentan una serie de problemas que desaconsejan su uso:

- Se degradan fácilmente dando lugar a compuestos que absorben los fotones que se generan.
- Su síntesis es compleja y la uniformidad de los materiales obtenidos es escasa, lo que es una fuente adicional de variabilidad.

- Dado que el material que absorbe la radiación es el mismo que emite los fotones, la autoabsorción aumenta a medida que aumenta el grosor del cristal.

Se han llevado a cabo numerosos estudios evaluando la eficiencia de centelleo y la intensidad de pulso obtenido con diferentes disolventes orgánicos. De todos ellos los mejores resultados se obtuvieron con derivados del benceno. El uso de mezclas de disolventes reveló la existencia de algunos de ellos que actúan haciendo disminuir la capacidad de centelleo a medida que su concentración aumenta (alcoholes, olefinas, éteres,...) y de otros que actúan inhibiendo la capacidad de centelleo a medida que su concentración aumenta (disolventes que incluyen grupos cloro, bromo, aminas, cetonas,...). Aunque existen múltiples disolventes útiles los más utilizados son tolueno, xileno y isopropilbifenilo.

En cuanto a los solutos fluorescentes, los primeros que se emplearon fueron los cristales orgánicos que ya habían demostrado capacidades de centelleo. Los experimentos iniciales revelaron la necesidad de trabajar a concentraciones bajas de soluto fluorescente ya que a concentraciones más alta aumenta la autoabsorción. El primer soluto propuesto fue el p-terfenilo ya que aunque sus características de centelleo en solución son peores que en forma cristalina, su estructura lineal ofrece mejores resultados que la estructura condensada del antraceno en solución (sufrir debilitamiento luminoso o inhibición interna). El uso de compuestos con cadenas más largas fue abandonado por su baja solubilidad.

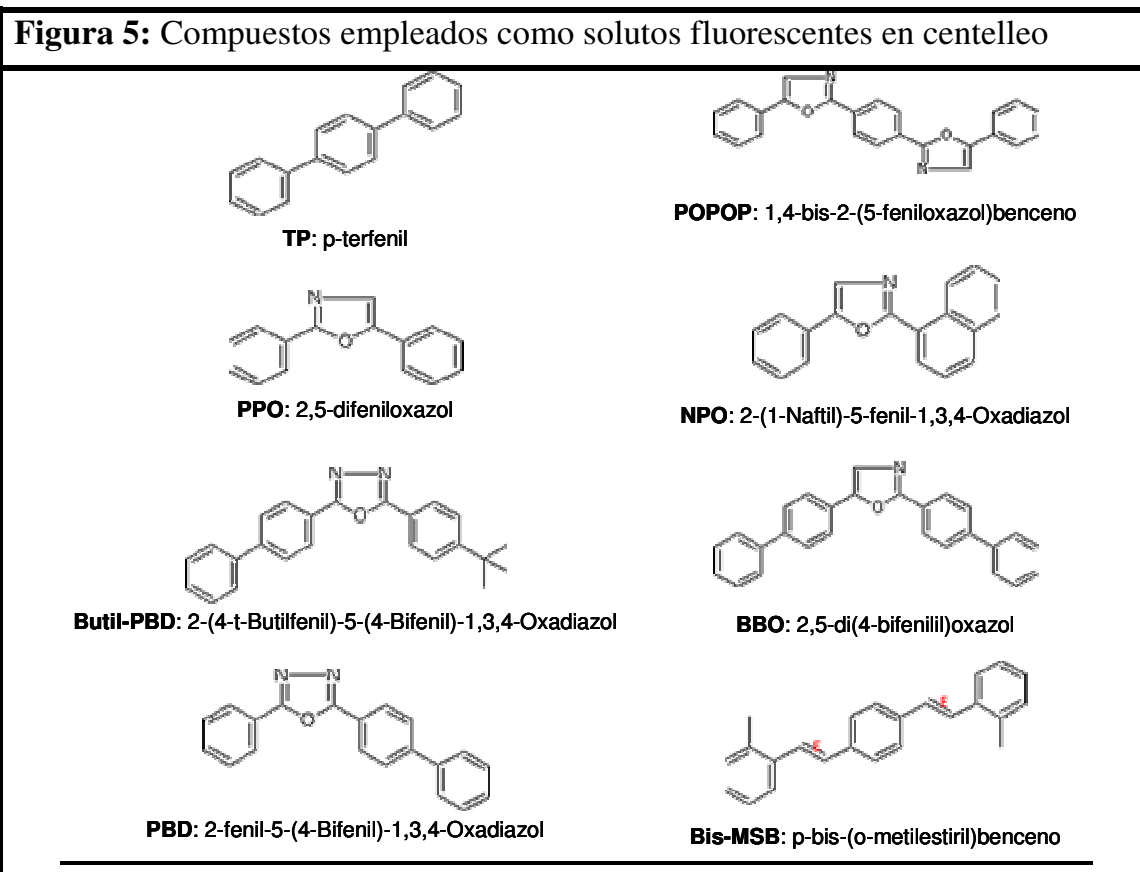
Los siguientes solutos empleados contenían grupos oxazol o 1.3.4-oxadiazol en substitución de los grupos fenilo. Para este tipo de moléculas las cadenas de 4 o 5 anillos dan mejores resultados que las de 3, la presencia de heterociclos aumenta la solubilidad y los grupos metil, fluoro, cloro o metoxi no perjudican la señal mientras que los bromo, yodo y nitro sí lo hacen.

Un aspecto relevante en la elección de soluto es que la longitud de onda de emisión sea similar a la longitud de onda de trabajo del fotomultiplicador. Para ello, en algunos casos, se emplean solutos secundarios que trabajan longitudes de onda superiores a la del soluto primario. Otro beneficio del uso de solutos

secundarios es que permite aumentar el volumen del centellador y que se trabaja cerca de la longitud de onda de máxima reflexión del  $\text{TiO}_2$  ( $>400\mu\text{m}$ ), uno de los materiales reflectantes más empleados.

Así los solutos fluorescentes más empleados son TP, PPO, PBD, Butil-PBD, POPOP, NPO, BBO, bis-MSB... (Figura 5). Sin embargo, la existencia de tantas variables en el proceso de centelleo hace que comercialmente existan numerosos tipos de centelladores cuyas composiciones diferentes responden a unas necesidades específicas distintas. Algunas de las características que puede presentar un centellador son:

- Capacidad de separación de señales alfa y beta.
- Ser biodegradables.
- No ser tóxicos.
- No ser inflamables.
- Capacidad para trabajar con muestras con elevada concentración de ácido, sal, base, compuestos oxidantes,...
- Tener elevada eficiencia de centelleo.



#### 1.4.4. Señal de Fondo

Se puede definir como señal de fondo a toda aquella señal cuyo origen no sea los radionucleidos presentes en la muestra [Packard, 1985]. En las técnicas de detección de la radiación ionizante las fuentes de señal de fondo son múltiples: la electrónica de detección, la radioactividad natural, los materiales de detección, la radiación interferente,... En el caso de las técnicas de centelleo y según el origen de las fuentes, el ruido de fondo se puede dividir en:

- Ruido instrumental
- “Cross-talk”
- Radioactividad natural de los materiales
- Medio de centelleo

El ruido de fondo instrumental está asociado a la electrónica de los fotomultiplicadores. Es el caso de los “after-pulses” o “pulsos satélite”, señales de baja amplitud que se producen justo después de un pulso auténtico. Son fotones producidos por la avalancha de electrones en el gas residual localizado cerca del ánodo del fotomultiplicador o por la ionización de gases adheridos al primer dínodo que una vez generados inciden en el fotocátodo y provocan una nueva señal.

Otro tipo de ruido instrumental es el “dark noise”, pulsos de baja amplitud cuya generación sigue una estadística determinada. Su origen es la emisión termoiónica de electrones desde el fotocátodo y depende del material del fotocátodo, su área y la temperatura de trabajo.

Dado que ambos efectos se dan en el interior del fotomultiplicador, el uso de dos fotomultiplicadores en coincidencia permite su cancelación. Por otro lado trabajar con refrigeración reduce el “dark noise” y la introducción de tiempo muerto después de cada señal auténtica es una herramienta para eliminar los “after-pulses”.

El “Cross-Talk” se produce cuando espontáneamente se genera un conjunto de fotoelectrones en la superficie del fotocátodo. En este caso el uso de dos fotomultiplicadores no sirve para cancelar las señales, ya que la señal

producida por un fotomultiplicador es detectada por el otro. La señal final es de baja energía.

El material del que están compuestos los viales, la cámara de detección o los propios fotomultiplicadores pueden contener radionucleidos naturales que producen eventos de centelleo. Es el caso del  $^{40}\text{K}$  de los viales de vidrio y o la superficie de los fotomultiplicadores. El uso de material libre de radioactividad es la solución más eficaz.

Sin embargo la fuente de fondo más importante es la radiación cósmica, que no es más que radiación ionizante que proviene del exterior del detector y que interacciona con el medio de centelleo produciendo señales equivalentes a las de la muestra. Se puede eliminar mediante:

- Blindaje pasivo: Habitualmente combinaciones de materiales de elevado número atómico que rodea al medio de centelleo, de forma asimétrica, de manera que la radiación cósmica se atenúa antes de alcanzar al medio de centelleo.
- Blindaje activo o detector guarda: Sistema de detección adicional que está situado cerca de la muestra y detecta la radiación cósmica. La señal se compara en el momento en el que se obtiene con la señal de la muestra, eliminando los eventos coincidentes, (principalmente fondo cósmico), y aceptando los anticoincidentes, originados exclusivamente en la muestra.

#### **1.4.5. Centelleo Líquido**

Aunque por centelleo se pueden detectar los tres tipos de radioactividad, la principal aplicación del centelleo líquido es la cuantificación de la actividad de los radionucleidos emisores beta presentes en una muestra y, de forma cada vez más habitual, la cuantificación de mezclas de emisores alfa y beta [L'Annunziata, 1998].

El Centelleo líquido presenta como principal ventaja que la muestra se mezcla con el centellador creándose una emulsión donde la distancia entre el

radionucleido y el material sensible es mínima, lo que permite detectar con eficiencias cercanas al 100% aquellas partículas de poder de penetración muy bajo, las partículas alfa y beta, y que son muy difíciles o prácticamente imposibles ( $^3\text{H}$ ) de detectar con otras técnicas.

Por otra parte, la existencia de un sistema de detección muy sensible, los fotomultiplicadores, combinado con sistemas de supresión del fondo permite detectar niveles de radioactividad extremadamente bajos y que se corresponden con valores de concentración inalcanzables por otras técnicas de detección.

Finalmente, el proceso de preparación de muestras para la medida es , desde un punto de vista analítico, simple ya que la principal complejidad de la técnica está en los equipos de detección que actualmente son suministrados por casas comerciales, lo que facilita el uso del centelleo líquido como técnica de rutina.

#### 1.4.5.1. Características de la medida por centelleo líquido

Tradicionalmente la preparación de la solución de medida por centelleo líquido se realiza mediante la mezcla de un volumen de muestra y un volumen de centellador en un vial de capacidad entre 4 y 20 ml. El vial se introduce en la cámara de medida que está aislada ópticamente del exterior y que contiene los fotomultiplicadores que captan los fotones producidos.

Por cada desintegración radioactiva se obtiene una avalancha de fotones, cuyo número depende de la energía y del tipo de partícula. Esta relación no es lineal ya que las partículas beta de baja energía ( $E < 125 \text{ KeV}$ ) y las alfa, de bajo poder de penetración, disipan una mayor proporción de su energía en interacciones que no producen centelleo, lo que implica una modificación del espectro de centelleo respecto al espectro real de emisión. La avalancha de fotones en el fotomultiplicador produce una avalancha de electrones que se transforma finalmente en un pulso eléctrico, cuya altura es proporcional a la energía de la desintegración. El pulso es analizado por una cadena electrónica que transforma la señal analógica en digital (convertor analógico-digital) y que finalmente las clasifica (analizador multicanal) en función de la altura del pulso.

El resultado final es un espectro en el que los pulsos están clasificados en función de su altura, es decir, de la energía del evento que los genera.

El espectro obtenido en centelleo líquido siempre tiene forma de banda. En el caso de las partículas beta el espectro de desintegración es continuo desde cero hasta una energía máxima característica del radionucleido, ya que la energía de la desintegración se reparte entre el electrón y el antineutrino. En el caso de las partículas alfa y a pesar de que la energía de la partícula es concreta, el espectro tiene forma de pico con una cierta amplitud a causa de los múltiples procesos de transferencia de energía que pueden tener lugar en el medio de centelleo, por lo que para partículas de igual energía el resultado final puede ser diferente.

El número de pulsos totales obtenidos por unidad de tiempo, cuentas por segundo, es proporcional a las desintegraciones por segundo o actividad de la muestra, que es la magnitud de la cantidad de radioactividad (Becquerelio). Esta proporcionalidad es la eficiencia de detección y engloba todos los procesos que tienen lugar durante la detección por centelleo líquido, por lo que la determinación de la eficiencia de detección y la señal del fondo es la base de la calibración en centelleo líquido.

$$\text{Eficiencia (\%)} = \frac{\text{CPS Muestra} - \text{CPS Blanco (cps)}}{\text{DPS muestra (Bq)}} \cdot 100$$

La eficiencia de detección y la señal del blanco se pueden ver modificadas por muchas variables que se deben tener bajo control para no introducir mayor incertidumbre en la medida [Packard, 1985]. Entre ellas cabe destacar:

- Viales: Los viales donde se contiene la muestra pueden ser de vidrio, lo que puede suponer la presencia de  $^{40}\text{K}$ , o de polietileno cuya elevada porosidad puede provocar difusión del centellador hacia la pared del vial, convirtiéndose en un nuevo material centellador (efecto pared). La difusión del medio de centelleo tiene otras consideraciones negativas como es la evaporación del

disolvente orgánico y con ello la disminución del volumen de centellador en el interior del vial.

- Ventanas de Integración: Dado que el espectro del fondo y la muestra tienen forma de banda y se encuentran parcialmente solapados, la selección de la ventana de integración puede hacerse con la finalidad de reducir la influencia del blanco u otras interferencias, o para obtener una máxima estabilidad.
- Quimioluminiscencia: Producción de fotones como producto de una reacción química entre el centellador y otro reactivo. Suele darse con muestras a pH alcalino y/o con peróxidos.
- Fotoluminiscencia: Producción de fotones a causa de la excitación del centellador por luz ambiental o ultravioleta.
- Variaciones del volumen: Los fotomultiplicadores no son igual de sensibles en todas las zonas por lo que variar el volumen de la muestra, en definitiva la geometría, puede producir variaciones en la eficiencia. Por otra parte, a mayor volumen mayor capacidad de interaccionar con la radiación cósmica y mayor ruido de fondo.
- Homogeneidad de la mezcla: La emulsión centellador/muestra debe ser homogénea y estable ya que la separación de fases puede provocar variaciones de la señal con el tiempo y la generación de dos medios de centelleo diferentes.

#### 1.4.5.2. Quenching. Parámetros de Quenching

El factor que más afecta la eficiencia de detección es el “quenching” o debilitamiento de la señal. Por “quenching” se entienden aquellos fenómenos que hacen que para una partícula emitida la energía de la suma de los fotones que alcanzan la superficie del fotomultiplicador tras el proceso de centelleo sea inferior a la energía inicial de la partícula. En la práctica esto se traduce en dos fenómenos:

- Disminución de la eficiencia de detección: La energía se disipa sin producir señal.
- Desplazamiento del espectro: El número de fotones que alcanzan el fotomultiplicador respecto a la energía de la partícula disminuye a



medida que parte de esta energía se disipa sin dar señal, con lo que el multicanal las clasifica como señales de menor energía.

El proceso de pérdida de energía puede tener lugar en las diversas etapas de transferencia de energía y puede ser causado por el material de centelleo o por la propia muestra.

El tipo de quenching más importante es el quenching de ionización que se define como la disminución del número de procesos de excitación primaria a causa de la elevada densidad de moléculas ionizadas o excitadas. Como hemos visto anteriormente la excitación primaria es el proceso por el que finalmente deriva la producción de fotones. La fórmula semiempírica de Birks permite describir este fenómeno matemáticamente [Birks, 1964].

$$\frac{\delta L}{\delta r} = \frac{S \cdot \delta E / \delta r}{1 + k \cdot B \cdot \delta E / \delta r}$$

Donde L es la respuesta de centelleo, S es la eficiencia de centelleo, E la energía de la partícula y r la distancia recorrida. Finalmente el parámetro k·B depende exclusivamente del medio de centelleo. Esta expresión nos permite calcular para un medio de centelleo dado (S y k·B constantes) la respuesta de centelleo en función de la energía de la partícula, fundamento del sistema de calibración CIEMAT-NIST [Gunther, 2002 ].

Otros tipos de quenching que tienen un efecto muy importante en resultado final del proceso de quenching son los que dependen de la composición de la muestra [Pates et al,1998]. Se destacan dos:

- Quenching Químico: Proceso de transferencia de energía no radiante desde una molécula del centellador, soluto o solvente, a una molécula de la muestra que pasa a un estado excitado y que se relaja sin producir fotones.
- Quenching de Color: Absorción de los fotones producidos por el centellador por parte de las moléculas de la muestra.

Dado que el quenching de ionización depende del centellador, se puede considerar constante siempre y cuando no se cambien las condiciones de medida, por lo que las posibles variaciones de la eficiencia de detección hay que atribuírselas a variaciones en la composición de la muestra, quenching químico y de color.

El quenching químico suele atribuirse a la presencia de moléculas con grupos electronegativos (cloro, nitro, bromo) que interfieren en los procesos de transferencia no radiantes entre moléculas del disolvente o entre la molécula de disolvente y de centellador, y su magnitud depende de la concentración del compuesto que provoca el efecto de quenching en la muestra. El caso paradigmático es el oxígeno del aire. La mejora de la eficiencia de detección por la reducción del contenido de oxígeno mediante el uso de centelladores desoxigenados o mediante su sustitución por gases inertes ha sido descrita numerosas veces.

El quenching de color esta causado por aquellos compuestos de la muestra que presentan absorción a la longitud de onda de emisión del centellador. Al igual que el quenching químico la capacidad de quenching depende de la concentración del compuesto que produce el efecto de quenching.

Dado que la eficiencia de detección depende del nivel de quenching de la muestra y este no puede ser eliminado mediante procedimientos químicos, la determinación del nivel de quenching es esencial para poder conocer su variación. Dado que uno de los efectos del quenching es la modificación del espectro obtenido respecto al original, los parámetros de quenching empleados se obtienen a partir del espectro de la muestra (SCR, SIS) o a partir del espectro obtenido al irradiar la muestra con una fuente externa (T-Sie, SQP(E)).

Los parámetros calculados a partir del espectro de la muestra presentan la ventaja de no depender de la existencia de una fuente externa en el equipo. Sin embargo, presentan el inconveniente de que su incertidumbre depende del número de cuentas de la muestra lo que implica que en las muestras de actividad cercana al límite de detección la incertidumbre sea muy elevada. Además no se pueden aplicar a muestras donde hay mezcla de radionucleidos.

- SCR o Relación de canales: Se calcula a partir de las cuentas de la muestra y el blanco y corresponde al cociente entre las cuentas obtenidas en dos ventanas de integración.

$$\text{SCR} = \frac{\text{CPS Muestra } V_1 - \text{CPS Blanco } V_1}{\text{CPS Muestra } V_2 - \text{CPS Blanco } V_2}$$

La ventana 2 es aquella utilizada para el cálculo de la eficiencia de detección y la ventana 1 es habitualmente aquella que se sitúa dentro del intervalo de la ventana 2 y que hace que la diferencia entre los valores del parámetro SCR de dos muestras de quenching extremo sea máxima.

- SIS: Centro de gravedad del espectro de la muestra.

$$\text{S.I.S} = \frac{\sum_{n=1}^x E(n) \cdot n}{\sum_{n=1}^x n}$$

Donde n es el canal y E(n) el número de cuentas del canal n.

Los parámetros de quenching externos se basan en el espectro obtenido cuando una fuente gamma de alta actividad,  $^{152}\text{Eu}$ ,... que está situada en el interior del detector, irradia la muestra durante un tiempo determinado. Los rayos gamma interaccionan con el medio de centelleo produciendo electrones compton (modo de interacción mayoritaria para radiación gamma entre 30 keV y 2MeV) que dan señal de centelleo como cualquier otro electrón.

El espectro que se genera está afectado por los efectos de quenching de la misma forma que lo están los espectros de los radionucleidos presentes en la muestra, por lo que es un buen parámetro indicativo. Además, el nivel de actividad de la fuentes es elevado, con lo que el número de cuentas que se obtienen en un tiempo corto, minutos, es muy alto y la incertidumbre asociada muy baja.

Al igual que el SIS los parámetros que provienen del estándar externo son calculados por el propio detector.

- T-Sie: Propio de los detectores Packard, corresponde al centro de gravedad del espectro del estándar externo transformado por un algoritmo matemático para reducir el efecto pared y otras influencias.
- SQP(E): Propio de los detectores Wallac®, corresponde al punto final del espectro del estándar externo.

#### 1.4.5.3. Calibración

El proceso de calibración en centelleo líquido pasa por conocer cuál es la eficiencia de detección del sistema de medida (vial (centellador+muestra)/detector). Los dos planteamientos fundamentales son, conocer la eficiencia de detección de forma individual para cada muestra. o establecer una correlación entre la eficiencia y un parámetro de quenching.

El método de calibración externa se basa en la medida de la muestra y posteriormente la medida de la muestra más una cantidad de patrón conocida. La principal objeción a este sistema es que el volumen de patrón añadido tiene que ser muy pequeño para que no provoque variaciones en la geometría de medida ni en la composición de la muestra, y por tanto en el quenching. Además, el número de medidas necesarias es el doble que el número de muestras.

En el caso de calibración interna se preparan una serie de patrones a los que se añade una cantidad diferente de un compuesto que presente efecto de quenching en cada uno de ellos manteniendo el volumen total constante. El compuesto empleado puede ser un compuesto existente en la matriz de las muestras o cualquier otro compuesto que produzca quenching químico o de color, ya que sólo se trata de modelar la variación de la eficiencia de detección sin entrar en los mecanismos de modificación. Los compuestos más empleados en calibración son los compuestos químicos con grupos electronegativos, nitrometano, los compuestos coloreados, indicadores como el verde de bromocresol,...., o simplemente variando la relación de muestra acuosa y centellador.

El valor obtenido para cada patrón del parámetro de quenching se correlaciona con la eficiencia de detección de la medida obtenida a partir de las cuentas netas y la actividad de la solución patrón. La curva de calibración obtenida se empleará, posteriormente, en la medida de las muestras obteniéndose la eficiencia de detección a partir del parámetro de quenching de la muestra.

El sistema de curva de calibración exige un proceso de calibración inicial que, una vez realizado, sólo debe validarse de forma eventual y que, por tanto, reduce el número de medidas. Por otro lado, si el intervalo de calibración es suficientemente amplio el procedimiento puede alcanzar a un gran número de muestras de composición diferente.

#### 1.4.6. Usos

La técnica del centelleo líquido es la técnica por excelencia para la determinación de emisores beta. Inicialmente, se centró en la determinación de tritio y  $^{14}\text{C}$  en compuestos orgánicos de muestras de origen biológico. A medida que se extendió el uso de radionucleidos el centelleo líquido se consolidó por ser una técnica con una elevada eficiencia de detección con un sistema de preparación de muestras sencillo y por la existencia de equipos comerciales de bajo fondo [Schönhofer, 1995]. Los isótopos medidos por LSC son  $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ ,  $^{85}\text{Kr}$ ,  $^{14}\text{C}$ ,  $^3\text{H}$ ,  $^{32}\text{P}$ ,  $^{35}\text{S}$ ,...

Durante los últimos 15 años el uso de LSC ha aumentado por su capacidad de determinar simultáneamente alfas y betas [L'Annunziata, 1998]. La determinación de alfas, aunque se hace con gran eficiencia, tiene el problema de la poca resolución. La separación de la señal alfa/beta mediante tratamiento electrónico de la señal hace que el centelleo líquido sea una técnica alternativa a los contadores proporcionales para la determinación de los contenidos alfa y beta totales en muestras de interés medioambiental, tal y como recomienda la legislación sobre aguas [Pates et al, 1998].

Por último cabe destacar que recientemente la concentración de las empresas dedicadas a la instrumentación para la medida por centelleo en una sola, Perkin Elmer, ha supuesto un lastre para la innovación en este campo y en el desarrollo de nuevos equipos.

#### 1.4.7. Inconvenientes y Alternativas: Cerenkov

Si bien el centelleo líquido tiene múltiples ventajas, presenta también algunos inconvenientes que hacen necesario el uso de otras técnicas. Uno de estos inconvenientes es su limitada selectividad a causa de la superposición de las bandas cuando hay más de un radionucleido en la muestra [Lee et al, 2002]. Esto hace que para la mayoría de las aplicaciones un sistema de separación química preceda a la determinación por centelleo líquido. Estos sistemas van desde separaciones utilizando columnas de extracción, separaciones por destilación,...

Para superar este inconveniente la técnica cerenkov se emplea como alternativa al centelleo líquido para la determinación de aquellos radionucleidos capaces de producir radiación cerenkov. Desde el punto de vista de la mecánica clásica, cuando una partícula se mueve a una velocidad superior a la de la luz en un medio determinado sufre un proceso de desaceleración que tiene como consecuencia la emisión de fotones. Este fenómeno se da para todas aquellas partículas que cumplen  $\beta \cdot n > 1$ , donde  $\beta$  es la relación entre la velocidad de la partícula en el medio y en la luz y  $n$  es el índice de refracción. Este es el caso de emisores beta muy energéticos como el  $^{90}\text{Y}$ ,  $^{32}\text{P}$ ,... Para estos radionucleidos la producción de fotones se realiza sin necesidad de disponer de centellador con lo que la preparación se simplifica [Torres, 1996]. El principal problema de la determinación por Cerenkov es que la eficiencia de detección es baja y que el número de radionucleidos a determinar por este procedimiento es muy pequeño.

Otros inconvenientes que presenta el centelleo líquido tienen que ver con la generación de residuo mixto, radioactivo y tóxico, y la limitada versatilidad para generar nuevas aplicaciones dentro del campo analítico, más allá del análisis en rutina en laboratorio.

Aunque como veremos posteriormente se han construido diversos sistemas de detección en continuo empleando centelladores líquidos, el uso de éstos es escaso. La principal dificultad consiste en generar, de forma instantánea, una mezcla estable entre la muestra, ya sea de origen orgánico o acuoso, y la disolución centelladora, ya que la naturaleza de este último hace que para obtener

resultados reproducibles la mezcla se deba hacer en condiciones muy controladas difíciles de alcanzar en continuo. Por otro lado, la circulación de disolución centelladora es relativamente compleja por sus características fisicoquímicas, aspecto que se pone de manifiesto en los sistemas de HPLC acoplados a detectores de centelleo líquido, por lo que la dificultad para diseñar una celda sin problemas hidrodinámicos es elevada. También cabe considerar que la mezcla de la muestra más la disolución centelladora es inmisible, lo que impide una posible recuperación de la muestra para posteriores análisis, algo muy útil en aplicaciones en los campos de la bioquímica u otros. Otro aspecto a destacar es que los requisitos de reactivos en sistemas en continuo suelen ser muy elevados y el coste de las disoluciones centelladoras está muy por encima de los costes de los disolventes empleados en HPLC.

Por último, como se describe a continuación, la generación de residuos que contienen compuestos tóxicos y radioactivos es ya un problema en los análisis de rutina en discontinuo por su peligrosidad, aspecto que supone un inconveniente mayor cuando se trabaja en continuo, a causa de los costes que genera la gestión de un volumen tan elevado de residuos generados.

## **1.5. RESIDUO MIXTO**

### **1.5.1. Definición**

Se define como residuo mixto al residuo que es al mismo tiempo radioactivo y tóxico [EPA, 2006]. Aunque esta definición es muy genérica encaja completamente con el residuo generado en la medida por centelleo líquido ya que se obtiene un residuo con un contenido radioactivo entre bajo y medio pero con las propiedades de una disolución orgánica, es decir, tóxico, volátil, inflamable,... La combinación de ambas características hace que su almacenamiento y tratamiento sea diferente al de los residuos radioactivos comunes ya que tienen una peligrosidad añadida [Tahnassian et al, 1991].

El término “residuo mixto” excluye los residuos derivados de la extracción y tratamiento del mineral de Uranio y el residuo del combustible, ya que en ambos casos el nivel de actividad es suficientemente alto como para que su condición de tóxicos sea menos relevante. En cambio los residuos de bajo

nivel la peligrosidad, sobre todo en el almacenamiento, deriva de su condición de tóxicos. Así la acumulación de grandes cantidades de material orgánico, con pequeñas cantidades de radioactividad, deriva en una situación en la que el coste de la gestión del centellador es superior a la de su fabricación.

En España la legislación existente sobre residuos radioactivos, Ley 54/1997 del Sector Eléctrico, Reglamento sobre protección sanitaria contra radiaciones ionizantes (Real Decreto 783/2001) y Reglamento sobre instalaciones nucleares y radioactivas (Real Decreto 1836/1999), no hacen referencia a los residuos mixtos. Sí define la empresa encargada de la gestión de los residuos radioactivos, ENRESA, que es la única con responsabilidad para gestionar residuos sólidos, líquidos y mixtos. A los residuos mixtos los define como la mezcla de un residuo sólido y líquido (por ejemplo un vial lleno de disolución radioactiva) por lo que una disolución centelladora, biodegradable o no, puede considerarse simplemente como un residuo líquido. La legislación contempla la posibilidad de evacuar efluentes radioactivos (artículos 52 y 53) siempre y cuando se haya estimado que la dosis que reciba el público sea inferior a 1 mSv/año (artículo 13). Dicha estimación se realiza para cada radionucleido a partir de la dosis efectiva por unidad de concentración (Sv/Bq), la cantidad de actividad a verter, el consumo de agua de la instalación, el consumo de agua medio por persona y un factor de corrección (0.01).

En Estados Unidos la legislación sobre residuo mixto es muy extensa y la EPA lo definió en 1987 como un residuo que satisface la definición de residuo radioactivo de bajo nivel y/o contienen alguno de los residuos tóxicos listados en la normativa de la EPA (U.S. Environmental Protection Agency) (Apartado D, 40-CFR, Parte 261) o bien exhibe alguna de las características tóxicas identificada en el documento (Apartado D, 40-CFR, Parte 261). El hecho de que el residuo mixto contenga una parte radioactiva y una parte tóxica hace que su gestión deba ser compartida por la EPA y por la NCR (U.S. Nuclear Regulatory Comisión) que depende del DOE (U.S. Department Of Energy) [Hsu et al, 1991]. Esta dualidad ha sido fuente de problemas en el pasado ya que es la NCR la que otorga licencias para tratar con material radioactivo, mientras que es la EPA la que está obligada a controlar la gestión de los residuos tóxicos desde su origen hasta su final, aunque finalmente es el criterio de la NCR el que suele prevalecer.



### 1.5.2. Generación y Gestión de Residuo Mixto

El residuo mixto se genera como fruto de actividades de diagnóstico clínica (ensayos o investigación), desarrollo farmacéutico y biotecnológico, desarrollo de pesticidas y operaciones en plantas nucleares, siendo los radionucleidos más comunes los compuestos marcados de  $^{14}\text{C}$  y  $^3\text{H}$ . Todas estas actividades tienen en común la que es la fuente más importante de residuo mixto: la medida de radioactividad mediante centelleo líquido. En 1990 en EEUU se generaron un total de 4000 m<sup>3</sup> de residuo mixto de los cuales entre 2 y 3 millones de litros son producidos en la medida por centelleo líquido (un 70% aproximadamente), que vienen acompañados por los 200-300 millones de viales de vidrio o plástico correspondientes [Kalbhen et al, 1984].

Dado que la mayoría de estas actividades generan estos residuos de forma colateral y además generan volúmenes de residuos poco relevantes (en algunos casos el residuo mixto representa el 25% del total de residuos), no disponen de instalaciones ni para su almacenamiento seguro ni para su tratamiento, por lo que dependen de terceros para realizar su gestión.

En EEUU la legislación de la EPA prohíbe almacenar durante más de 90 días un material que contenga compuestos o características tóxicas. Si además éstos son radioactivos se necesita un permiso especial que otorga la NCR. A nivel estatal la NCR dispone de varias plantas de almacenamiento y dos de tratamiento que están controladas y reguladas por la EPA. Actualmente se calcula que en 20 años el nivel de residuo mixto a gestionar será de 226000 millones de m<sup>3</sup>, siendo el coste anual asociado de unos 13 billones de dólares al año.

Este elevado coste de gestión fuerza a las autoridades a tomar medidas. En EEUU la EPA aplica una política general sobre los diversos tipos de residuos que se basa en la cultura de la sostenibilidad, en la que se entiende que la generación de residuos no es el coste asociado al desarrollo de un producto industrial ni la inevitable causa de los procesos de producción y el consumo. Por tanto las estrategias a seguir son en primer término la completa eliminación o sustitución de los contaminantes prioritarios por residuos de un nivel de contaminación nulo o inferior, en segundo término la minimización de la cantidad de contaminante

producido y en último lugar la aplicación de sistemas de reciclaje que permitan reducir la cantidad de residuo final.

Hasta la fecha son múltiples los esfuerzos realizados para minimizar la producción de residuos mixtos originados en centelleo líquido. La minimización del residuo consiste en la aplicación de procedimientos de separación para reducir el nivel de contenido radioactivo en el residuo. Estos procedimientos suponen un incremento del tiempo requerido para un análisis, lo que al final supone un coste adicional al proceso. La estrategia de reciclaje y eliminación de residuo tiene varias posibilidades como convertir el residuo en agua y dióxido de carbono, incinerarlo y enterrar las cenizas, triturar los viales, lixiviarlos y utilizar el residuo generado como combustible,... [McCormick, 1991].

Finalmente se puede aplicar la primera de las recomendaciones de la EPA y tratar de eliminar la producción de residuo desde el origen. Este es el caso del uso de los centelladores plásticos como alternativa a los centelladores líquidos. El uso de centellador plástico presenta dos ventajas: no posee la reactividad y peligrosidad de un centellador líquido ya que está suficientemente polimerizado y la mezcla de plástico centellador y disolución acuosa radioactiva se puede separar mediante una simple operación de filtrado.

## **1.6. CENTELLEO PLÁSTICO**

### **1.6.1. Características**

Se define como centellador plástico a la mezcla sólida de un polímero con uno o dos solutos fluorescentes. Su desarrollo fue paralelo al de los cristales centelladores, y los centelladores líquidos y sus características son muy similares a éstos aunque existen diferencias que hacen que sus aplicaciones sean diferentes. La diferencia fundamental es que en el proceso de síntesis del plástico se definen sus características de centelleo, su forma, sus características mecánicas y su coste [Thomson, 1993].

Los procedimientos de síntesis descritos en la bibliografía son múltiples aunque se pueden resumir en:

- Mezcla de centelladores con polímeros triturados
- Polimerización de una mezcla de monómero y centelladores a temperaturas bajas y empleando catalizadores
- Polimerización de una mezcla de monómero y centelladores a temperaturas elevadas

En todos los casos es necesario el uso de materiales de elevada pureza y la síntesis en atmósferas libres de oxígeno para obtener centelladores con bajas tasas de autoabsorción y de quenching.

Los reactivos empleados son los mismos que los empleados en los centelladores líquidos. Así, los compuestos base de los centelladores plásticos son alquilbencenos como el estireno, p-metil estireno, el 2,4-metilestireno,..., polimerizados (poliestireno, poliviniltolueno, vinilxileno,...) (tabla 13).

<b>Tabla 13 : Eficiencias relativas de centelladores con un 3% de TP y un 0.5% de POPOP</b>	
Substituyente del estireno	Intensidad Relativa
Ninguno	39
Mezcla de isómeros de metilo	45
p-Etilo	42
Mezcla de isómeros de etilo	58
2,3-Dimetilo	59
2,4-Dimetilo	62
2,5-Dimetilo	55
Mezcla de isómeros de dimetilo	60
p-isopropilo	43
p-n-butilo	32
p-sec-butilo	32
p-t-butilo	32
p-bencilo	38
p-metoxi	24
p-dodecilo	31
p-cloro	2.5
m-cloro	1.8

En cuanto a los solutos centelladores, los que ofrecen mejores resultados como solutos primarios son el TPB y el TP, mientras que como solutos secundarios los más empleados son PPO, BBO, NPO y POPOP. Las concentraciones de soluto centellador dependen del tipo de compuesto ya que la variación de la amplitud de la señal frente a la concentración varía para cada soluto. En todo caso los valores de concentración oscilan entre un 0.4% y un 2% para el soluto primario y entre un 0.01% y un 0.5% para el soluto secundario. Estos centelladores presentan una intensidad de emisión similar a la los centelladores líquidos e inferiores a la de los cristales (Tabla 14).

Centelleo	Disolvente	Soluto Primario	Soluto Secundario	Intensidad Relativa
Cristal	Antraceno	--	--	100
Cristal	Trans-Estilbeno	--	--	82
Plástico	Poliviniltolueno	TP	DPS	53.3
Plástico	Poliviniltolueno	TP	POPOP	52.5
Líquido	p-Xileno (con O <sub>2</sub> )	PBD	--	59
Líquido	p-Xileno (sin O <sub>2</sub> )	PBD	--	73.5
Líquido	Tolueno (con O <sub>2</sub> )	TP	POPOP	50

Los centelladores plásticos basados en estas composiciones tienen unas características en lo que se refiere a los procesos de transferencia de energía significativamente diferentes a los que se dan en centelleo líquido. Las dos principales diferencias son:

- Elevada eficiencia de transferencia radiante o fluorescencia.
- Inferior transferencia no radiante entre las moléculas de disolvente y soluto.

El estudio de la producción de señal en centelladores al variar la concentración del soluto permite concluir que la contribución de la transferencia energética por fluorescencia puede ser de un 20%, muy superior respecto al 0.05% observado en centelleo líquido. Esta situación hace disminuir el tiempo de decaimiento del pulso, alrededor de 5 nanosegundos, lo que se traduce al final en un pulso de 100-200 nanosegundos, aunque aumenta las posibilidades de

autoabsorción. Así, el uso de centelladores plásticos está muy indicado para aquellas actividades donde se necesita disponer de respuestas muy rápidas.

Por otro lado, la nula difusión molecular que tiene lugar en los plásticos hace que la transferencia no radiante sea menos eficiente, por lo que se requieren mayores concentraciones de soluto lo que también puede derivar en un aumento de la autoabsorción.

Las propiedades fisicoquímicas de los centelladores plásticos dependen en gran medida de su composición, aunque tienen ciertas características en común. Este es el caso de la igual relación de átomos de carbono e hidrógeno, la densidad similar a la del agua y unos índices de refracción alrededor de 1.5. Su temperatura de ablandamiento está por encima de los 60° y en general el comportamiento de una partícula o emisión radioactiva en un centellador plástico es muy similar al comportamiento de la misma partícula en el agua [Hurlbut, 1985].

A partir de los años noventa se ha introducido un nuevo material centellador plástico, las fibras centelladoras, que se caracterizan por tener un núcleo centellador y un recubrimiento de índice de refracción diferente, lo que las convierte en buenos transmisores de la señal óptica de centelleo [Imai et al, 1991], [Oka et al, 1998] y [Headrick et al, 2000] . Sin embargo, las fibras plásticas centelladoras no alcanzan las propiedades de centelleo de los centelladores clásicos ni tampoco las capacidades de transferencia de las fibras ópticas convencionales.

### **1.6.2. Ventajas e Inconvenientes**

Aunque las diversas formas de centelleo (cristal, líquido y plástico) han experimentado un desarrollo paralelo y sus propiedades de centelleo son similares, cada una se ha consolidado en una u otra actividad en función de lo que por sus características es más adecuado. En el caso del centelleo plástico sus principales ventajas son:

- Versatilidad: A diferencia de los líquidos y cristales la posibilidad de manipulación de los plásticos es muy elevada, lo que permite

construir centelladores plásticos de todas las formas y tamaños deseados.

- Rápida respuesta: Por su estructura rígida los centelladores tienen un tiempo de centelleo menor que los líquidos, por lo que se emplean en actividades en las que se necesita un tiempo de respuesta muy reducido.
- Baja peligrosidad: Al estar completamente polimerizados su reactividad es muy inferior respecto a la de los centelladores líquidos.
- Amplia Sensibilidad: Aunque todas las técnicas de centelleo son sensibles a todos los tipos de radiación ionizante el centelleo plástico tiene la característica de que se le pueden incorporar otros compuestos que aumenten su sensibilidad respecto a neutrones, rayos cósmicos, radiación gamma,... [Pozzi et al, 2004].
- No genera residuo mixto: En las medidas en las que el centellador se mezcla con las muestras, el centellador sólido se puede separar fácilmente de la muestra líquida de forma que el residuo generado es igual que la muestra inicial. De esta manera no se genera residuo mixto.

Frente a estas ventajas existen también una serie de inconvenientes. El mayor de todos es su elevado precio ya que actualmente la fabricación de centelladores plásticos se suele asociar a necesidades concretas, lo que aumenta su coste de producción, mientras que la fabricación en rutina se limita a unas pocas actividades en las que el centelleo plástico es la única técnica empleada. Es de esperar, sin embargo, que el inconveniente derivado del coste del centellador plástico disminuya de forma importante si esta técnica se adopta como técnica de rutina. Por otro lado la naturaleza química de los plásticos impide su mezcla con disolventes orgánicos que puedan disolver el polímero o con disoluciones acuosas fuertemente ácidas o básicas que puedan degradarlo. En este caso y a diferencia del centellador líquido, el principal problema es la degradación del centellador y la no imposibilidad de generar una mezcla estable que es lo que sucede en centelleo líquido con dichas soluciones.

Estas características de los centelladores han dado lugar a la situación actual en la que los centelladores líquidos se emplean de forma exclusiva para la

determinación del contenido de emisores beta de alta o baja energía en muestras orgánicas o acuosas de origen medioambiental o biológico. Un problema analítico similar es la detección en continuo de estas mismas muestras. En este caso el centelleo líquido, el plástico y el centelleo inorgánico compiten en uso, como se explica en el punto 1.7.2. Finalmente para el resto de actividades en las que el uso de centelladores orgánicos es preferido respecto a las otras técnicas de detección el tipo de centellador empleado es generalmente el plástico.

### **1.6.3. Usos**

Una de las aplicaciones en las que el centelleo plástico es más empleado es el denominado ensayo por centelleo de proximidad (en inglés SPA, Scintillation Proximity Assay) [Bosworth, 1989]. Fue desarrollado por Amersham y se basa en el uso de bolas de centellador de diámetro extremadamente pequeño (de 1 a 5 micras) a las que se les ha unido un compuesto, aceptor, que se enlaza selectivamente con determinadas moléculas, receptores. El SPA se utiliza para estudiar la selectividad de enlace entre una serie de moléculas a estudio y el compuesto unido al centellador.

El conjunto centellador+aceptor se une con la muestra en la que se encuentran una serie de moléculas que están marcadas o no con isótopos emisores beta de baja energía, habitualmente  $^{125}\text{I}$  y  $^3\text{H}$  [Liu et al, 2001). La capacidad de centelleo dependerá de la proximidad entre la molécula marcada y la bola de centellador. Así, aquellas moléculas marcadas que se enlacen al aceptor darán señal de centelleo mientras aquellas que no estén marcadas o no estén enlazadas simplemente no darán señal, dado que el poder de penetración de las partículas beta de baja energía es muy bajo (del orden de 10 micras). Aunque se pueden fabricar bolas de tamaño muy pequeño con centelladores plásticos, generalmente en base de poliviniltolueno, o inorgánicos, de silicato de Itrio, son los primeros los que tienen mayor aceptación ya que presentan unas propiedades de enlace superiores a los centelladores inorgánicos.

En la actualidad las casas comerciales, Amersham, Perkin Elmer, disponen de conjuntos de SPA con diversas combinaciones de centellador-aceptor para uso en estudios de selectividad, para el seguimiento de reacciones en medicina, biología,...

Otro ámbito en el que el centelleo plástico encuentra gran aplicación es en dosimetría. En algunas actividades médicas resulta necesario depositar una gran dosis de actividad en un tejido, sin que los tejidos cercanos se vean afectados. En este caso el hecho de que se puedan construir detectores pequeños de centellador plástico y que el material sea desde el punto de vista dosimétrico muy similar al agua y a los tejidos hace que sea el idóneo para esta finalidad.

Así, en radiología, se emplea como simulador (“phantoms”) para calcular la dosis recibida por un blanco y para poner a punto los equipos de radioterapia que posteriormente se emplearan en humanos [Lambert et al, 2006]. Igualmente se describen usos en radioterapia de cercanía (“Brachyteraphy”) donde el detector de centelleo plástico de muy pequeño tamaño se ubica justo al lado del órgano o tejido que va a ser irradiado midiendo de esta forma la actividad depositada [Letourneau et al, 1999], [Kirov et al,1999] y [Alcon et al, 2005].

Otras aplicaciones de los centelladores plásticos derivan de su capacidad para detectar todos los tipos de radiaciones ionizantes. Así se emplean como detectores de la radiación cósmica para reducir el nivel de fondo de los detectores gamma o beta de muy bajo nivel. Las señales del detector de centellador plástico y la del equipo se comparan y se eliminan las coincidentes. Esta capacidad para la detección de la radiación cósmica también se ha empleado en equipos que determinan la dosis recibida a elevada altitud, como puede ser un avión, debida a los muones, los cuales no alcanzan la superficie por que se disipan en la atmósfera (proyecto ALDER) [Achenbach et al, 2005]. Los centelladores plásticos modificados mediante la adición de Gadolinio (1%) se utilizan para la detección del flujo de neutrones térmicos [Bell et al, 2000]. En este caso la naturaleza del proceso permite diferenciar la señal derivada de los neutrones de la causada por la radiación cósmica o los rayos gamma. En el ámbito de la física existen diversos proyectos que plantean el uso de centelladores plásticos como detectores de partículas de elevada energía (proyectos MINOS y STAR) [Pla-Dalmau et al, 2001].

Otras de las aplicaciones más importantes de los centelladores plásticos son las relacionadas con aquellos campos donde se requiere un detector de rayos X o gamma de grandes dimensiones cuya fabricación con materiales más



sensibles es inviable. Este es el caso de los monitores en forma de portal para personas o vehículos [Siciliano et al, 2005].

Y por último tenemos aquellos usos del centellador plástico que tienen como finalidad la sustitución del centelleo líquido [Ross, 1991]. Así encontramos los detectores beta de plataforma, TopCount, en los que la muestra se lleva a sequedad sobre un soporte de centelleo plástico que posteriormente se deposita suficientemente cerca del fotomultiplicador para detectar el centelleo producido.

### **1.7. DETECTORES EN CONTINUO Y SENSORES**

La detección de radioactividad mediante detectores en continuo o sensores es un planteamiento analítico cuyo desarrollo es paralelo al de los equipos de detección de radiaciones ionizantes. La detección en continuo tiene especial interés para el análisis de fluidos, especialmente en el campo medioambiental [Grate et al, 1998], y en el del análisis cromatográfico de muestras marcadas [Harding et al, 1982] y [Schutte, 1972]. Desde el punto de vista de la detección, los equipos en continuo presentan una serie de problemas como son el no proporcionar el contacto adecuado entre la muestra en movimiento y material sensible a la radiación, la no realización de una recogida de datos rápida y reproducible y que todo ello no derive en equipos de dimensiones excesivas, mecanismos complejos o que generen cantidades de residuos inaceptables.

En el caso de la radiación gamma, dado su elevado poder de penetración, el detector y la muestra no tienen por qué estar en contacto íntimo, lo que simplifica mucho el diseño. Así, en la actualidad existen equipos basados en centelleo inorgánico, que permiten el seguimiento de los emisores gamma presentes en un flujo [L'Annunziata, 1998].

En el caso de las emisiones alfa y beta, la muestra debe estar en contacto íntimo con el detector, ya sea mediante la aplicación del vacío entre la muestra y el detector, porque se han mezclado ambos íntimamente o convirtiendo la muestra en un gas y midiendo el contenido radioactivo del gas mediante un contador proporcional [Kherani, 2002]. En caso de que la muestra sólo se pueda medir en estado líquido la aplicación del vacío es inviable, por lo que la mayoría

de los detectores estudiados hasta la fecha intentan conseguir un contacto íntimo entre la muestra y el material sensible, que en el caso de alfas y betas no puede ser otro más que un centellador. El primer equipo en continuo basado en centelleo lo realizó Steinberg en 1958 [Steinberg, 1958], [Steinberg, 1959]. Se trataba de una celda repleta de cristales de antraceno que se acopló a un equipo de cromatografía para determinar los compuestos eluidos marcados con  $^3\text{H}$  y  $^{14}\text{C}$ . En este estudio ya se ponía de manifiesto que en los detectores en continuo el principal problema reside en la celda de detección y en la cadena electrónica. Así, un diseño óptimo debe ir dirigido a obtener una eficiencia de detección máxima, costes bajos, ser compatible con el fluido que va a pasar por la celda, no presentar problemas de contaminación permanente, tener una señal de fondo baja y estable y, en definitiva, alcanzar un límite de detección lo más bajo posible.

Aunque se han descrito diversos equipos de detección en continuo de emisores beta y alfa empleando tanto centelladores orgánicos (plásticos o líquidos) como centelladores inorgánicos, ninguno se ha consolidado como equipo comercial de detección en continuo para niveles de actividad cercanos a los medioambientales. Los equipos existentes en la actualidad están diseñados para aplicaciones concretas o para la determinación de compuestos de muestras biológicas de elevado nivel de actividad provenientes de HPLC como es el caso del Radiomatic, equipo comercial de Wallac (actualmente Perkin-Elmer).

### **1.7.1. Mediante Centelleo Líquido**

La detección en continuo con centelladores líquidos presenta unas características muy similares a la detección en discontinuo. Se genera una mezcla de centellador y la muestra que una vez formada no se puede separar y que proporciona una gran eficiencia de detección para los emisores alfa y beta. Este es el caso de un equipo para el control de tritio basado en centelleo líquido [Sigg et al, 1994] que alcanza un límite de detección de 36 Bq/L para medidas de un día. Para estos equipos, frente a la ventaja de su elevada eficiencia de detección, existen numerosos inconvenientes.

- Gasto de Reactivos: La necesidad de mezclar muestra y centellador (en mayor proporción) conlleva un gasto muy elevado de

disolución centelladora, reactivo de coste muy superior al de los demás reactivos empleados en cromatografía [Ross, 1991].

- El gran consumo de reactivos conlleva la generación de grandes cantidades de residuos mixtos lo que dificulta y encarece más el análisis.
- Dado que muestras y mezcla centelladora forman una emulsión que es inseparable no es posible recoger las fracciones de la solución eluida para realizar su análisis a posteriori.
- En el caso de muestras acuosas las diferentes propiedades fisicoquímicas de la muestra y el centellador hacen complejo el proceso de mezcla, lo que deriva en problemas de reproducibilidad y de quenching ya que la variación de las proporciones es una fuente de quenching y por tanto de variación de la eficiencia.

Los equipos existentes en la actualidad utilizan el Radiomatic™ como equipo de detección. Este es el caso de un sistema de análisis portátil de tritio [Hofstetter et al, 1998]. El equipo dispone de sistemas de reducción del fondo que le permiten alcanzar límites de detección bajos (10Bq/L para medidas de 100 minutos) pero adolece de varios problemas: la elevada producción de residuos mixtos, la necesidad de lavados con metanol y agua para eliminar los efectos de memoria y tener un tamaño excesivo. Por último, el sistema necesita incorporar un sistema de purificación de muestras muy complejo con tal de eliminar interferencias y los posibles efectos de quenching.

### **1.7.2. Mediante Centelladores Sólidos Inorgánicos**

Los centelladores inorgánicos, al tener un mecanismo de centelleo diferente al de los centelladores líquidos orgánicos, se suelen emplear con finalidades muy diversas, por lo que existe una gran variedad de equipos que emplean este tipo de centelladores. Así tenemos el sensor de  $^{222}\text{Rn}$  diseñado por Yamamoto que emplea ZnS dopado con Ag como centellador acoplado a una fibra óptica siendo el principal problema que la longitud de onda de emisión coincide con la de la fibra óptica [Yamamoto et al, 2001].

Compartiendo un diseño parecido encontramos dos sensores en remoto, en línea y en tiempo real del flujo de neutrones de un reactor nuclear. En primer

lugar tenemos el sensor de neutrones térmicos [Yamane et al, 1999] que emplea ZnS(Ag) como material centellador. En contraposición encontramos otro sensor [Sakasai et al, 2003] y [Kojimaa et al, 2004] en el que se plantea el uso de un compuesto centellador de óxido de aluminio y Itrio dopado con cerio conectado a una fibra óptica de sílice como alternativa al ZnS(Ag). En este caso las longitudes de onda no coinciden y el sensor permite establecer una correlación entre el nivel de radiación del exterior del reactor, mayoritariamente debida a neutrones, y la potencia de trabajo de éste.

Como alternativa a los centelladores líquidos clásicos se han empleado diversos compuestos inorgánicos. Así encontramos, ya sea para la detección en discontinuo o en continuo, los equipos basados en silicatos de Itrio, los fluoruros de calcio dopados con europio o los soportes poliméricos (Parylene C) recubiertos de Ioduro de Cesio activado con lantano [Devol et al, 1996] y [Fjeld et al, 2005]. Así las celdas repletas de partículas finas de estos silicatos presentan características similares a las de centelleo líquido con las ventajas de no generar residuos mixtos. En contraposición encontramos eficiencias de detección muy bajas, sobre todo para betas de baja energía que frecuentemente son indetectables. Es el caso del equipo que empleando una celda de Silicato de Itrio alcanza límites de 22.2 KBq/L en medidas de 2 minutos (740 Bq/L en un día) [Hofstetter et al, 1992].

### **1.7.3. Mediante Centelleo Plástico**

Al igual que en centelleo inorgánico, el centelleo plástico presenta dos características que suponen una ventaja respecto al centelleo líquido:

- La facilidad para construir detectores y celdas de tamaños y formas diversas.
- La no modificación química de la muestra, con lo que no se generan residuos adicionales.

Las tres configuraciones más comúnmente empleadas son los bloques de centellador plástico acoplados o no a fibras ópticas convencionales, las celdas repletas de bolas de centellador plástico introducidas en un detector comercial o los sistemas basados en fibras ópticas centellantes. A diferencia de los

centelladores inorgánicos que se centran en la determinación de gammas y en algunos casos en la detección de alfas y betas, los detectores basados en centelleo plástico abordan todos los tipos de radiaciones ionizantes.

Concretamente en el caso de las partículas alfa y beta cobra especial relevancia el recorrido de estas partículas en el material centellador. Éste es de 40 micras para una partícula alfa, de 10 micras para un beta de baja energía y unos 5 mm para una beta de alta energía. Esto permite diseñar sistemas para diferenciar entre uno u otro tipo de señal.

Este es el caso de un sensor remoto de la actividad alfa, beta y gamma en suelos en el que varias capas de centellador plástico se superponen, siendo la primera sensible a las emisiones alfa, beta, gamma y a la radiación cósmica, las capas siguientes a las emisiones beta, gamma y a la radiación cósmica y las superiores tan sólo a la emisión gamma y a la radiación cósmica [Perkins et al, 1995] y [Schilk et al, 1994]. El tratamiento de las señales coincidentes y anticoincidentes obtenidas por los fotomultiplicadores acoplados a cada capa permite obtener los niveles de actividad alfa, beta y gamma. Este sensor, sin embargo, sólo es capaz de ofrecer señal en estático con unos límites de detección muy superiores a los permitidos en aguas.

Empleando también un bloque de centellador plástico encontramos un detector de radioactividad de centellador plástico para electroforesis capilar. Este equipo permite la detección a un nivel de actividad del orden de los nanocuries de muestras de pequeño volumen, 80-100 microlitros, con medidas de 6 segundos [Klunder et al, 1997].

Con el fin de determinar el contenido de radionucleidos en fluidos existen algunos sistemas basados en el uso de fibras ópticas centelladoras. En este caso la muestra pasa a través de las fibras que producen señal de centelleo que es enviada a un fotomultiplicador que se encuentra situado en posición remota. Este sistema combina el proceso de centelleo y el de envío del señal pero no permite el envío de ésta a grandes distancias y la detección se limita a emisores beta de muy alta energía ya que la interacción de las partículas alfa y beta de baja energía con la fibra es improbable.

Otro ejemplo del uso de fibras ópticas centelladoras es un sensor de dosimetría gamma [Oka et al, 1998]. Este sensor consta de 10 fibras ópticas centelladoras, de núcleo de poliestireno y recubrimiento de PMMA (polymethylmethacrylate) de 2 metros de longitud conectadas a fibras ópticas de sílice, de forma que la longitud total cubierta por las fibras ópticas centelladoras es de 20 metros y el total del sensor de 60 metros. El final de cada fibra está conectado a un PMT y a una cadena electrónica de detección que permite conocer el punto exacto de la fibra donde se ha producido el centelleo y la dosis depositada.

Para el análisis de aguas o fluidos encontramos diversos equipos basados en celdas de medida en cuyo interior encontramos láminas, tubos o bolas de centelladores plásticos.

Este es el caso de un equipo de detección en línea diseñado por Wenzel y que se basa en la circulación de muestras de combustible nuclear, que contienen principalmente emisores alfa (plutonio, uranio y americio), por la superficie de dos láminas de Meltilex, un centellador plástico suministrado por PerkinElmer. Estas láminas están encaradas a la superficie de dos fotomultiplicadores [Wenzel, 1996]. La muestras antes de alcanzar la celda pasa por una columna donde se extrae el analito. El límite de detección alcanzado por este equipo es de 134 Bq/ml con un fondo de 600 cpm. Este mismo material fue utilizado por Wenzel, Lochny y Ullrich en un equipo de monitorización de Pu en el que la celda es un tubo de Metilex en forma de U [Lochny et al, 1998]. Los límites de detección alcanzados fueron del orden de 30 Bq/ml.

Este diseño de celda en forma de U es común en muchos equipos aunque generalmente el tubo es de plástico y el interior está repleto de centellador plástico y encarado hacia un par de fotomultiplicadores.

En determinados casos estas celdas van precedidas por una columna de separación donde el radionucleido es retenido, por lo que en realidad no se trata de sistemas estrictamente en continuo ya que el conjunto de los procesos de preconcentración, elución y detección suele ser bastante complejo.

También se describen casos en los que el proceso de extracción se realiza con bolas de centellador plástico modificadas para retener los analitos [Tan et al, 2003]. Es el caso también del equipo desarrollado por DeVol y Roane en el que se emplean bolas de poliestireno de 120 micras impregnadas de soluto fluorescente y un extractante selectivo. La celda obtenida combina la capacidad de retención de analitos ( $^{233}\text{U}$ ,  $^{239}\text{Pu}$ ,  $^{241}\text{Am}$ ,  $^{244}\text{Cm}$ ) y su detección simultáneamente. Así, los radionucleidos son retenidos y medidos y posteriormente se eluyen de manera diferencial, primero los actínidos trivalentes, luego el Plutonio y finalmente el Uranio, obteniéndose la actividad debida a cada uno de ellos. El sistema se validó con muestras que contenían actividades  $^{233}\text{U}$ ,  $^{90}\text{Sr}$ ,  $^{241}\text{Am}$  y  $^{244}\text{Cm}$  superiores a 200 Bq/ml y con tiempos de análisis total no inferiores a 200 minutos a causa de las múltiples etapas de elución requeridas [Roane et al, 2002].

En otro equipo desarrollado por el mismo grupo de trabajo encontramos una celda cilíndrica de muy baja altura encamurada hacia un fotomultiplicador [Hughes et al, 2006]. Dado que el equipo está pensado para la cuantificación de  $^{99}\text{Tc}$ , la celda se encuentra repleta, formando un lecho, de material centellador y de extractante de  $^{99}\text{Tc}$ . El hecho de que la celda sea tan baja hace que la muestra entre por el centro de la celda y salga por los extremos simulando la forma de una fuente. En el estudio se compararon diversos centelladores y los resultados se compararon con una celda tubular en forma de espiral, siendo el mejor límite de detección obtenido de 3.79Bq/L para un contaje de 100 segundos tras pasar 200 mililitros de muestra por la celda tubular en forma de espiral.

La combinación de las bolas de centellador plástico y extractante selectivo se encuentra en otros equipos [Egorov et al, 1999]. En este caso las bolas junto al extractante se mezclan con la muestra y se envían hacia la cámara de detección donde se retienen hasta que todos los radionucleidos no absorbidos han sido eliminados. A continuación se realiza la medida y las bolas son regeneradas en un circuito aparte para volver a ser empleadas.

Estos sistemas de detección en continuo tienen especial interés ya que son sistemas de control de efluentes que pueden provenir de forma continua de centrales nucleares (proyecto SALPHAR) [Hofstetter, 1995]), de hospitales,....

## **2. BIBLIOGRAFIA**





## 2. BIBLIOGRAFÍA

1. Alcon, E.P.; Lopes, R.T.; de Almeida, C.E. 2005. EPR study of radiation stability of organic plastic scintillator for cardiovascular brachytherapy  $^{90}\text{Sr}$ - $^{90}\text{Y}$  beta dosimetry. *Applied Radiation Isotopes*. 62(2). 301-306.
2. Bell, Zane W.; Brown, G. M.; Ho, C. H. 2000. Gadolinium-loaded plastic and rubber scintillators. Annual Meeting Proceedings of the Institute of Nuclear Materials Management. 41. 337-344.
3. Birks, J.B. 1964. *The Theory and Practice of Scintillation Counting*. Macmillan & Co LTD. ASIN: B0000CMCMW.
4. Bosworth, N.; Towers, P. 1989. Scintillation proximity assay. *Nature*, 341(6238), 167-8.
5. Devol, T. A.; Keilor, M. E.; Burggraf, I. W. 1996. Influence of radionuclide adsorption on detection efficiency and energy resolution for flow-cell radiation detectors. *IEEE transactions on Nuclear Science*. 43 (3), 1310-1315.
6. Directiva 98/83/CE. 1998. DIRECTIVA 98/83/CE del Consejo de 3 de noviembre de 1998 relativa a la calidad de las aguas destinadas al consumo humano. Diario Oficial de las Comunidades Europeas (DO L 330 de 5.12.1998).
7. DOE. 1990. EML Procedures Manual, HASL-300. 27th Edition, Vol. 1, 1990, Environmental Measurement Laboratory, U.S. Department of Energy.
8. Egorov, O. B.; Fiskum, S. K.; O'Hara, M. J.; Grate, J.W. 1999. Radionuclide sensors based on chemically selective scintillating microspheres: Renewable column sensor for analysis of  $^{99}\text{Tc}$  in water. *Analytical Chemistry*, 71(23), 5420-5429.
9. Eisenbud, M.; Gesell, T. F. 1997. *Environmental Radioactivity*. Academic Press. 4<sup>a</sup> edición. ISBN-10: 0122351541.
10. EPA. 2003. National Primary Drinking Water Standards. United States Environmental Protection Agency. EPA 816-F-03-016.
11. EPA. 2006. <http://www.epa.gov/radiation/mixed-waste/index.html>.
12. Fjeld, R. A.; Devol, T. A.; Leyba, J. D.; Paulenova A. 2005. Measurement of radionuclides using ion chromatography and on-line radiation detection. *Journal of Radioanalytical and nuclear chemistry*. 263 (3), 635-640.

13. Grate J.W.; Egorov, O.B. 1998. Automating analytical separations in radiochemistry. *Analytical Chemistry News & Features*. 1, 779-788.
14. Grau Malonda, A.; Grau Carles A.; 1999. The ionization quench factor in liquid-scintillation counting standardizations. *Applied Radiation and Isotopes*. 51, 183-188.
15. GSG-01.04. 1988. Control y vigilancia radiológica de efluentes radiactivos líquidos y gaseosos emitidos por centrales nucleares. Guía de Seguridad nº 1.4. Consejo de Seguridad Nuclear.
16. GSG-07.07. 1994. Control radiológico del agua de bebida. Guía de Seguridad nº 7.7. Consejo de Seguridad Nuclear.
17. Gunther, E. 2002. What can we expect from the CIEMAT /NIST method?. *Applied Radiation and Isotopes* 56(1-2), 357-360.
18. Harding; N. G.; Farid, Y.; Steward, J. 1982. Low-level fluor counting of liquid chromatography column eluates. *Chromatographia*. 15 (7), 468-474.
19. Hayes; F.N.; Hiebert, R. D.; Schuch, R.L. 1952. Low energy counting with a new liquid scintillation solute. *Science*. 115(3006), 140.
20. Headrick, J.; Sepaniak, M.; Alexandratos, S.; Datskos, P. 2000. Chelating scintillation fibers for measurements of  $^{137}\text{Cs}$ . *Analytical Chemistry*. 72. 1994-2000.
21. Heinrich, K. 2001. Nuclear and radiochemistry. John Wiley and Sons Ltd. 1ª edición, ASIN: B000N57MYO.
22. Hofstetter, K. J.; Wilson, H. T. 1992. Aqueous effluent tritium monitors development. *Fusion Technology*, 21(2, Pt. 2), 446-51.
23. Hofstetter, K. J. 1995. Continuous aqueous tritium monitoring. *Fusion Technology*, 28(3, Pt. 2), 1527-31.
24. Hofstetter, K. J.; Cable, P. R.; Beals, D. M.; Noakes, J. E.; Spaulding, J. D.; Neary, M. P.; Peterson, R. 1998. Field deployable tritium analysis system for ground and surface water measurements. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 233(1-2), 201-205.
25. Hsu, J.; Krieger, J.K. 1991. Mixed waste: a review from a generators perspective. *Liquid Scintillation Counting and Organic Scintillators*. Lewis publishers inc., Chelsea. Pp. 557-560.
26. Hughes, L. D.; Devol, T. A. 2006. Evaluation of flow cell detector configurations combining simultaneous preconcentration and scintillation detection for monitoring of pertechnetate in aqueous media. *Analytical Chemistry*, 78(7), 2254-2261.

27. Hurlbut, C. R.; 1985. Plastic Scintillators: A survey. American Nuclear Society Winter Meeting, November, 1985", Ohio, USA; BICRON Co., 1–17.
28. IAEA. International basic safety standards for protection against ionizing radiation and for the safety of radiation sources. 1996. Safety Series No. 115, IAEA, Vienna.
29. Imai, S.; Soramoto, S.; Mochiki, K.; Iguchi, T.; Nakazawa, M. 1991. New radiation detector of plastic scintillation fiber. *Review of Scientific Instruments*, 62(4).
30. Instrumento de ratificación del convenio para la protección del medio ambiente marino del Atlántico del Nordeste, hecho en París, 22 de septiembre de 1992. 1998. Boletín Oficial Del Estado (BOE nº 150 de 24-06.1998).
31. Kalbhen, D.A.; Tarkkanen, V.J. 1984. Review of the evolution of safety, ecological and economical aspects of LSC materials and techniques. *Advances in Scintillation counting*. University of Alberta, Edmonton, p. 66-70.
32. Kherani, N.P. 2002. An alternative approach to tritium-in-water monitoring. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A*. 484, 650-659.
33. Kirov, A. S.; Hurlbut, C.; Dempsey, J. F.; Shrinivas, S. B.; Epstein, J. W.; Binns, W. R.; Dowkontt, P. F.; Williamson, J. F. 1999. Towards two-dimensional brachytherapy dosimetry using plastic scintillator: New highly efficient water equivalent plastic scintillator materials. *Medical Physics*, Volume 26, Issue 8, 1515-1523.
34. Klunder, G. L.; Andrews, John E. Jr.; Grant, Patrick M.; Andresen, Brian D.; Russo, Richard E. 1997. Analysis of Fission Products Using Capillary Electrophoresis with Online Radioactivity Detection. *Analytical Chemistry*, 69(15), 2988-2993.
35. Knoll, G. F. 2000. *Radiation Detection and Measurement*. 3rd Edition. Wiley ISBN: 978-0-471-07338-3.
36. Kojimaa, M.; Katagirib, T., Tsutsuia, N.; Imaia, K.; Matsubayashib, M.; Sakasai, K. 2004. Neutron scintillators with high detection efficiency. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A* 529, 325–328.

37. Lambert, J.; McKenzie, D.R.; Law, S.; Elsey, J.; Suchowerska, N. 2006. A plastic scintillation dosimeter for high dose rate brachytherapy. *Physics in Medicine and Biology*. 51, 5505-5516.
38. L'Annunziata M.F. 1998. *Handbook of Radioactivity Analysis* Ed. Academic Press. 1<sup>a</sup> Edición. ISBN-10: 0124362559.
39. Letourneau, D.; Pouliot, J.; Roy, R. 1999. Miniature scintillating detector for small field radiation therapy. *Medical physics*, 26(12), 2555-61.
40. Lee, M. H.; Chung, K. H.; Choi, G. K.; Lee, C. W. 2002. Measurement of <sup>90</sup>Sr in aqueous samples using liquid scintillation counting with full spectrum DPM method. *Applied Radiation and Isotopes*, 57(2).
41. Liu, J.; Feldman, P.A.; Lippy, J.S.; Bobkova, E.; Kurilla, M.G.; Chung T.D.Y. 2001. A Scintillation Proximity Assay for RNA Detection. *Analytical Biochemistry*, Volume 289, Number 2, pp. 239-245(7).
42. Lochny, M.; Ullrich, W.; Wenzel, U. 1998. Simple online monitoring of  $\alpha$ - and  $\beta$ -emitters by solid scintillation counting. *Journal of Alloys and Compounds* (1998), 271-273, 31-37.
43. McCormick, J.W. 1991. *Disposal of scintillation cocktails. Liquid Scintillation Counting and Organic Scintillators*. Lewis publishers inc., Chelsea. Pp. 561-571.
44. Oka, T.; Fujiwvvara, H.; Takashima, K.; Usami, T.; Tsutaka, Y. 1998. Development of fiber optic radiation monitor using plastic scintillation fibers. *Journal of Nuclear Science and Technology*. 35(12), 857-864.
45. Ortega, X.; Jorba, J. 1996. *Radiaciones Ionizantes*. Edicions UPC, 2<sup>a</sup> Edición. ISBN: 84-8301-088-7.
46. OSPAR. 2007. [www.ospar.org](http://www.ospar.org)
47. Pates, J.M.; Cook, G. T.; Mackenzie, A. B.; Passo, C. J., Jr. 1998. Implications of beta energy and quench level for alpha/beta liquid scintillation spectrometry calibration. *Analyst*, 123(10), 2201-2207.
48. Perkin, R. W.; Schilk, A.J.; Warner, W. A.; Wogman, N. A.; 1995. Apparatus for the field determination of concentration of radioactive constituents in a medium. United States Patent: US005442180A.
49. Pla-Dalmau, U. A.; Bross, A. D.; Mellott, K. L.; 2001. Low-cost extruded plastic scintillator. *Nuclear Instruments and Methods on Physics Research A*. 466, 482-491.
50. Pozzi, S. A.; Mullens, J. A.; Mihalcz, J. T. 2004. Analysis of neutron and photon detection position for the calibration of plastic (BC-420) and liquid

- (BC-501) scintillators. *Nuclear Instruments & Methods in Physics Research, Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors, and Associated Equipment*, 524(1-3), 92-101.
51. Protocolo de 1996 relativo al convenio sobre la prevención de la contaminación del mar por vertimiento de desechos y otras materias, 1972. 2006. Boletín Oficial del Estado (BOE nº 77 de 31.03.2006).
52. Real Decreto 140/2003. 2003. Real Decreto 140/2003, de 7 de febrero, por el que se establecen los criterios sanitarios de la calidad del agua de consumo humano. Boletín Oficial del Estado (BOE nº 45 de 21.2.2003).
53. Recomendación 2000/473/EURATOM. 2000. Recomendación de la comisión del 8 de Junio de 2000 relativa a la aplicación del artículo 36 del Tratado Euratom sobre el control de los índices de radiactividad en el medio ambiente, con vistas a evaluar la exposición del conjunto de la población. Diario Oficial de las Comunidades Europeas (DO L 191 de 27.7.2000).
54. Recomendación 2004/2/EURATOM. 2003. Recomendación de la comisión del 18 de Diciembre de 2003 relativa a la información normalizada sobre los efluentes radiactivos gaseosos y líquidos vertidos al medio ambiente por las centrales nucleares y las plantas de reelaboración en condiciones de funcionamiento normal. Diario Oficial de las Comunidades Europeas (DO L 2 de 6.1.2004).
55. Reines, F.; Schuch, R. L.; Cowan, C. L. Jr.; Harrison, F. B.; Anderson, E. C.; Hayes, F. N. (1953). Determination of total body radioactivity using liquid scintillation detectors. *Nature*. 172(4377), 521-523.
56. Roane, J. E.; Devol, T. A. 2002. Simultaneous Separation and Detection of Actinides in Acidic Solutions Using an Extractive Scintillating Resin. *Analytical Chemistry*. 74(21), 5629-5634.
57. Ross, H.H. 1991. Photon scattering effects in heterogeneous scintillator systems. *Liquid Scintillation Counting and Organic Scintillators*, Lewis Publishers Inc., Chelsea, 195–209.
58. RS-G-1.8. Environmental and Source Monitoring for Purposes of Radiation Protection. 2005. IAEA Safety Standards.
59. Sakasai, K.; Katagiri, M. 2003. In-situ ex-core monitoring using optical fibers with scintillators. *IEEE Transactions on Nuclear Science*, 50(4), Parte 1, 1086- 1089.

60. Schönhofer, F. 1995. Liquid scintillation spectrometry in environmental measurements. *Science of the Total Environment*. 173/174. 29-40.
61. Schilk, A. J.; Knopf, M. A.; Thompson, R. C.; Hubbard, C. W.; Abel, K. H.; Edwards, D. R.; Abraham, J. R. 1994. Real-time, in situ detection of  $^{90}\text{Sr}$  and  $^{238}\text{U}$  in soils via scintillating-fiber-sensor technology. *Nuclear Instruments & Methods in Physics Research, Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors, and Associated Equipment*. 353(1-3), 477-481.
62. Schutte, L. 1972. Continuous detection of radioactive effluents in liquid chromatography by heterogeneous or homogeneous scintillation counting. *Journal of Chromatography*. 72. 303-309.
63. Siciliano, E. R.; Ely, J. H.; Kouzes, R. T.; Milbrath, B. D.; Schweppe, J. E.; Stromswold, D. C. 2005. Comparison of PVT and NaI (TI) scintillators for vehicle portal monitor applications. *Nuclear Instruments & Methods in Physics Research, Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors, and Associated Equipment*. 550(3), 647-674.
64. Sigg, R. A.; Mccarty, J. E.; Livingston, R. R.; Sanders, M. A. 1994. Real-time aqueous tritium monitors using liquid scintillation counting. *Nuclear Instruments & Methods in Physics Research, Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors, and Associated Equipment*, 353(1-3), 494-8.
65. STEINBERG, D. 1958. Radioassay of Carbon-14 in aqueous solutions using a liquid scintillation spectrometer. *Nature* 182, 740-741.
66. STEINBERG, D. 1959. Radioassay of aqueous solutions mixed with solid crystalline fluors. *Nature* 183, 1253-1254.
67. Tahnassian, A.; Eveloff, J.; Tisdale, H. 1991. Liquid scintillation waste. *Liquid Scintillation Counting and Organic Scintillators*. Lewis publishers inc., Chelsea. 573-575.
68. Tan, H.; Devol, T.A.; 2003. Monte Carlo modeling of heterogeneous scintillation flow-cell detectors. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, Volume 515, Number 3, 11, 624-633.
69. Thomson, J.; 1993. Plastic Scintillators: some novel applications. *Radiocarbon*. 179-184.
70. Torres, J. M.; Garcia, J. F.; Llaurodo, M.; Rauret, G. 1996. Rapid determination of strontium-90 in environmental samples by single

- Cerenkov counting using two different color quench curves. *Analyst*, 121(11), 1737-1742.
71. Tratado EURATOM. 1957. Tratado constitutivo de la Comunidad Europea de la Energía Atómica (Euratom). 25.3.1957.
72. United Technologies Packard, Liquid Scintillation Analysis, 1985. LSC
73. Wenzel, U. 1996. Online scintillation counting on Meltilex basis. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*. 203(1), 87-96.
74. WHO. 2004. Guidelines for drinking-water quality. 3ª Edición. ISBN-10 9241546387.
75. WS-G-2.3. Regulatory control of radioactive discharges to the environment. 2000. IAEA Safety Standards.
76. Yamamoto, S.; Tarutani, K.; Yamasoto, K.; Iskandar, D.; Iida, T. 2001. Development of a continuous radon concentration monitoring system in underground soil. *IEEE Transactions on Nuclear Science*, 48(3, Pt. 1), 391-394.
77. Yamane, Y.; Uritani, A.; Misawa, T.; Karlsson, J. K.-H.; Pazsit, I. 1999. Measurement of the thermal and fast neutron flux in a research reactor with a Li and Th loaded optical fiber detector. *Nuclear Instruments & Methods in Physics Research, Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors, and Associated Equipment*. 432(2-3), 403-409.





### **3. OBJETIVOS**



### **3. OBJETIVOS**

El objetivo de la presente tesis es doble:

- Evaluar la capacidad del centellador plástico como alternativa al centelleo líquido en aquellas aplicaciones en las que esta última técnica se emplea habitualmente con el objetivo final de reducir la producción de residuo mixto.
- Diseñar, construir y validar de un sensor radioquímico en continuo, a tiempo real y desde una posición remota que permita determinar la actividad debida a los emisores de radiación gamma y partículas alfa y beta presentes en un efluente líquido. El sensor se basa en la utilización del centellador plástico como material sensible a la radioactividad y fibras ópticas como medio para enviar la señal óptica a una posición remota donde está situada la cadena electrónica de detección.

Para alcanzar ambos objetivos el trabajo se ha planteado a tres niveles:

- Estudio de las características del centelleo plástico como alternativa al centelleo líquido para la cuantificación de emisores alfa, beta y beta-gamma.
- Estudio de las características de producción de la señal de centelleo y transmisión a través de fibras ópticas en un prototipo inicial de sensor.
- Validación de un sensor de radioactividad para efluentes líquidos diseñado y construido a partir de las conclusiones obtenidas en las dos primeras partes del trabajo.



## **4. PUBLICACIONES**



#### **4. PUBLICACIONES**

##### **4.1. EVALUACIÓN DEL CENTELLEO PLÁSTICO PARA LA MEDIDA DE EMISORES BETA, ALFA Y BETA-GAMMA**

###### **4.1.1. Mixed Waste reduction in radioactivity determination by using Plastic Scintillators.**

**Tarancón, A.; García, J.F.; Rauret, G.**

**Analytica Chimica Acta, 2002, 463(1), 125-134.**







ELSEVIER

Analytica Chimica Acta 463 (2002) 125–134

ANALYTICA  
CHIMICA  
ACTA

www.elsevier.com/locate/aca

## Mixed waste reduction in radioactivity determination by using plastic scintillators

A. Tarancon, J.F. García\*, G. Rauret

*Departament de Química Analítica, Universitat de Barcelona, Diagonal 647, E-08028 Barcelona, Spain*

Received 4 January 2002; accepted 23 April 2002

### Abstract

In this work, we tested whether plastic scintillation (PS) is a suitable alternative to liquid scintillation (LS) and Cerenkov techniques for beta emitter detection. The main advantage of this alternative is the reduction of mixed waste produced as consequence of the measurement process. In addition, the quality parameters obtained with PS are as reliable as those obtained with LS and allow determination, with a relative error <10%, for  $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$  in low level activity aqueous samples. Gamma and alpha emitters were also measured with plastic scintillators using linear and logarithmic amplified scintillation detectors. © 2002 Elsevier Science B.V. All rights reserved.

*Keywords:* Radioactivity; Mixed waste; Plastic scintillators; Liquid scintillator; Cerenkov

### 1. Introduction

The wastes produced by nuclear activities are classified according to their chemical and radionuclide composition. Among them, those containing radioactive and organic compounds (mixed wastes) are difficult to dispose of because of the regulations established for nuclear and hazardous wastes [1] (In the US, these regulations depend on the Nuclear Regulatory Commission (NCR) and the Environmental Protection Agency (EPA)).

Although their activity can be low, the large amount of mixed wastes [2] makes them difficult to manage. Mixed wastes originate in the manufacture of labelled chemicals [3] and, mainly, in the emulsions generated in beta emitter determinations by liquid scintillation (LS) techniques in biomedical [4] and environmental studies [5]. In these emulsions, the organic waste

results from mixing LS cocktails and aqueous radioactive samples. Therefore, the use of plastic scintillators instead of liquid cocktails may facilitate the segregation, after the measurement, of sample and scintillator without introducing additional waste in the measurement step.

The use of plastic scintillators is currently restricted to a few commercial products like filters in biochemical applications [6,7], and packing [8] in LS detectors coupled to liquid chromatography [9,10]. Comparing LS versus plastic scintillation (PS) characteristics for radionuclide determination [11,12], the former has slightly higher detection efficiencies, whereas the latter does not produce mixed wastes and it has the potential advantage to be reused after cleaning [13,14].

We aimed to determine whether plastic scintillators can be used as an alternative to LS cocktails for beta emitter determination. The performances of both were compared for the determination of a beta  $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$  in secular equilibrium, a low-energy beta emitter,  $^3\text{H}$ ,

\* Corresponding author. Fax: +34-3-4934021233.  
E-mail address: jfgarcia@apolo.qui.ub.es (J.F. Garcia).

an alpha emitter,  $^{238}\text{Pu}$ , and a beta + gamma emitter,  $^{134}\text{Cs}$ .

## 2. Experimental

### 2.1. Reagents and solutions

All reagents used were of reagent or analytical grade. The active stock solutions used for the preparation of calibration and test solutions were as follows.

- (a) Calibrant of  $31.15 \pm 0.46$  M disintegration per minute per gram (Mdpm/g) in 0.1 M HCl from Amersham International.
- (b) S1:  $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ :  $511.99 \pm 7.67$  dpm/g prepared from solution (a).
- (c) S2:  $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ :  $52.84 \pm 0.79$  dpm/g prepared from solution (a).
- (d) S3:  $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ :  $5.31 \pm 0.08$  dpm/g prepared from solution (a). In all these calibrant solutions,  $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$  are in secular equilibrium, although nominal activity was related to the  $^{90}\text{Sr}$  activity.
- (e)  $^3\text{H}$ :  $5424.47 \pm 108.49$  dpm/g (prepared from a calibrant of  $4.69 \pm 0.09$  Mdpm/g in water from Amersham International).
- (f)  $^{134}\text{Cs}$ :  $1987.81 \pm 9.94$  dpm/g (prepared from a calibrant of  $226.80 \pm 1.34$  dpm/g in water from Amersham International).
- (g)  $^{238}\text{Pu}$ :  $166.93 \pm 0.83$  dpm/g (prepared from a calibrant of  $5005.81 \pm 23.26$  dpm/g in 2 M nitric acid from Centro de Investigaciones Energéticas Medioambientales y Tecnológicas (CIEMAT)).

All the active solutions were prepared by diluting a weighed amount of standard solution in a weighed amount of a specific medium. Distilled water was used for the preparation of the calibration solutions.

Five water samples were used for the preparation of the test solutions. These samples were from the Rubí river (M3), the Martorell purifying plant (M4), the Mediterranean sea in front of the Vandellos I nuclear power plant (AM), underground water from the neighbourhood of the Ascó nuclear plant (Spain) (AS) and commercial bottled drinking water Fontvella<sup>®</sup> (EB). All the sampling points are located in Catalonia, NE Spain.

Blanks were prepared with inactive water. The quenching agent was—Bromocresol green (0.8, 0.1, 0.05 g/l). For LS measurements, the scintillation cocktail used was Optiphase-Hisafe<sup>®</sup> (from EGG–Wallac) and the vials used were 7 ml polyethylene from Packard Instruments Co. For PS measurements, solid plastic scintillator beads of BC-400 in polyvinyl toluene were used instead of the Scintillation cocktail mentioned above. The diameter of the beads was between 250 and 500  $\mu\text{m}$ . Vials used were made of plastic scintillator BC-408 in polyvinyl toluene. The shape of these vials was equivalent to that of the 7 ml polyethylene vial. Both the vials and the beads were supplied by Bicon.

### 2.2. Apparatus

A Tri-Carb 2000 CA/LL LS detector (Packard) with linear amplification, a multichannel analyser of 4096 channels (0–2000 keV) and background reduction based on pulse-shape discrimination were used. A Quantulus LS detector (EGG–Wallac) with logarithmic amplification, a multichannel analyser of 4096 channels distributed in four segments of 1024 channels, alpha/beta discrimination and background reduction by active guard were used.

### 2.3. Procedure

#### 2.3.1. Measurements and solution preparation

For Cerenkov measurements, five calibrant solutions were prepared by adding 0.3 ml of the  $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$  active solution (S1), 0, 1, 2, 3 or 10 drops of 0.1 M bromocresol green and distilled water up to 3 ml in a 7 ml polyethylene vial. The activity in the vials was between 160 and 165 dpm.

For LS, six calibrant solutions were prepared by adding 0.3 ml of the  $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$  active solution (S1), 0, 1, 2 or 3 drops of 0.4 M bromocresol green 2.2 ml of scintillation cocktail and distilled water up to 3 ml in a 7 ml polyethylene vial. The total activity in the vial was between 159 and 164 dpm. The amount of each fraction was determined by weighting.

For PS measurements, six calibrant solutions were prepared for  $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$  determination by adding to the plastic scintillator vials 0.425 g of plastic scintillator beads, bromocresol green (four vials with 0–3 drops of 0.05 g/l and two vials with 3 drops of 0.1 g/l),

0.224 ml of the S1 active stock solution and distilled water to 0.5 ml. Single calibrant solutions were prepared for  $^3\text{H}$ ,  $^{134}\text{Cs}$  and  $^{238}\text{Pu}$  following the same procedure without quenching agent addition. The activity in the vials was between 40 and 60 dpm for  $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$  measurements, 500 dpm for  $^3\text{H}$ , 20 dpm for  $^{238}\text{Pu}$  and 215 dpm for  $^{134}\text{Cs}$ .

For  $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ , two sets of three solutions each were prepared for limit detection evaluation following the previous procedure. The matrix of these samples was underground water and the total activity was 23.1 and 2.4 dpm/g for each set. S2 and S3 active stock solutions were used, respectively.

For  $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$  determinations, one blank was prepared for each active calibration or test solution except for Cerenkov measurements, in which two solutions of extreme quenching were prepared. In all cases, active fractions were replaced by 0.1 M HCl when  $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$  was determined, by 2 M  $\text{HNO}_3$  for  $^{238}\text{Pu}$  and inactive distilled water for  $^3\text{H}$  and  $^{134}\text{Cs}$ . In test solutions, distilled water fractions were replaced by the water samples studied (M3, M4, AM, AS and EB) and no quenching agent was added. Once prepared, the vials were shaken and left to stand in the dark for 2 h before measurement.

### 2.3.2. Cleaning procedure

Vials and beads of plastic scintillator were reused. To remove the remaining activity, a specific cleaning procedure was applied for each isotope.

For  $^{134}\text{Cs}$  and  $^{238}\text{Pu}$  measurements, the protocol followed was:

1. rinse the vials with 0.1 M HCl;
2. shake the vials for 15 min in a 250 ml polyethylene bottle filled with 0.1 M HCl;
3. rinse the vial with distilled water;
4. apply an ultrasonic bath for 15 min to the vials in a 250 ml polyethylene bottle filled with distilled water;
5. as step 2, but using non-ionic soap solution (Count-Off<sup>®</sup>) for 12 h;
6. as step 5, but using distilled water; and
7. dry the vials using a paper filter.

The protocol for the beads was the same, but an additional filtration step with a Buchner and a Kitasato was included whenever the cleaning solution

was changed. In step 7, the beads were dried in a heater at 40 °C.

For  $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$  and  $^3\text{H}$  measurements, the protocol for vials and beads used was the same as described above but without step 5, related to the non-ionic soap solution bath. After each cleaning procedure, a blank was prepared using cleaned vials and beads to check that the activity was removed and both beads and vials could be reused.

### 2.3.3. Measurement step

Measurement was performed under the optimum conditions for each radionuclide. In the Packard Tri-Carb 2000 detector, all measurements, except the  $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$  Cerenkov ones, were made with the low level (LL) option off. In the Quantulus detector, for  $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$  and  $^3\text{H}$  measurements, the bias (CB) was low and the beta energy (BE) was high, whereas for  $^{238}\text{Pu}$  and  $^{134}\text{Cs}$ , CB was low and BE was high. In all cases, measurement time consisted of five successive periods of 1 h.

### 2.3.4. Quenching correction and data treatment

The five spectra collected for each solution were smoothed using a Savitzky–Golay algorithm and averaged. Activity was calculated by using the optimum window (OW) for each isotope and counting mode. The OW was established by using the unquenched calibration solutions; it corresponds to the range of spectra with the best figure of merit ( $\text{FM} = E^2/B$ , where  $E$  is the efficiency and  $B$  the background). For single measurements, theoretical uncertainty was calculated, whereas experimental standard deviation was used for replicate samples.

For each solution, the sample channel ratio (SCR) parameter was calculated as the ratio of the counting rates in two windows of the averaged spectra. These two windows were established, for each isotope and counting mode, as those in which the difference between the SCR of the extreme quenched solutions was higher.

Transformed spectral index of the external standard (T-SiE) parameter is defined by Packard and is related to the position of the spectra obtained when the measurement solution is irradiated with an external gamma source.

Quenching correction curves were obtained by fitting OW detection efficiencies of the calibration

solutions versus SCR and T-SiE. For test solutions, the activity was calculated as the ratio of the integrated signal of the OW and the detection efficiency, which was obtained by interpolation of the quenching parameter value on the corresponding quenching correction curve.

The theoretical detection limit was calculated according to the HALS criterion [15]:

$$DL = 4.66 \times s(B)/(W \times E),$$

where  $s(B)$  is the standard deviation of a blank with a quenching parameter value similar to that of the test solution value,  $W$  the weight of the sample, and  $E$  is the efficiency of an active calibration solution with a quenching parameter value similar to the test solution value.

#### 2.4. Safety considerations

All the experimental procedures were performed in accordance with the regulations of the Spanish Nuclear Authorities (Consejo Seguridad Nacional) and the University of Barcelona.

### 3. Results and discussion

The use of PS as an alternative to the classical techniques used in beta emitter detection (Cerenkov and LS) is first discussed through their comparative application to widely determined beta emitters like  $^{90}\text{Sr}$  (0.546 MeV) and  $^{90}\text{Y}$  (2.27 MeV) in secular equilibrium. To this end, we quantified the activity of these isotopes in several water matrices using two procedures for quenching correction (SCR, T-SiE). The performance of the PS technique is also evaluated for the determination of a low-energy beta emitter ( $^3\text{H}$ ), a beta-gamma emitter ( $^{134}\text{Cs}$ ) and an alpha emitter ( $^{238}\text{Pu}$ ) by single measurements in linear and logarithmic amplified detectors.

#### 3.1. Comparative study of Cerenkov, liquid scintillation and plastic scintillation techniques for $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ determination

This study compares the results for a series of test solutions quantified by Cerenkov, LS and PS using a

linear amplified detector (Packard). For PS, an experimental approach to the limit of detection was also carried out. Finally, the influence of the type of detector, in relation to its amplification and background reduction, was also evaluated.

##### 3.1.1. Spectrum shape

The spectra obtained in the measurement of the active and blank unquenched solutions by Cerenkov, LS and PS are shown in Fig. 1. For active solutions, the Cerenkov spectrum shape differed greatly from the LS and PS spectra. The peak obtained by the Cerenkov technique shows a single band located at low-energy, which corresponds to the low-energy photons produced by the Cerenkov phenomenon. In contrast, LS and PS peaks are located at higher energies and two overlapping bands due to the distinct energies of the beta particles emitted by  $^{90}\text{Sr}$  (lower part) and  $^{90}\text{Y}$  (higher part) are clearly distinguished. There was a slightly higher scintillation yield for PS than for LS under these experimental conditions.

The background spectra were similar for the three techniques and their influence on the quantification decreased as the active peaks were located in the higher energy region.

From the analysis of the spectral shape, it can be concluded that the LS and PS techniques show similar behaviour for  $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$  detection, clearly different from that of the Cerenkov technique.

##### 3.1.2. Detection efficiency and background

Relative detection efficiency values are based on the activity of  $^{90}\text{Sr}$ . The characteristics of the PS, LS and Cerenkov techniques in terms of detection efficiencies ( $E$ ), background ( $B$ ) and figure of merit (FM) in the full spectrum (0–4000) and in the OW are shown in Table 1. The results correspond to a calibration sample with a T-SiE value parameter similar to that of the test solution (M4, M3, EB and AS). Measurements were performed with the linear amplified detector (Packard Tri-Carb 2000).

For PS and LS, detection efficiency and background values were similar and different from those of the Cerenkov technique. In the full spectrum, the detection efficiencies of PS and LS were close to 200%, thus, practically all disintegrations were detected. For the Cerenkov technique, these values were ca. 70%, which corresponds with the Cerenkov phenomenon.

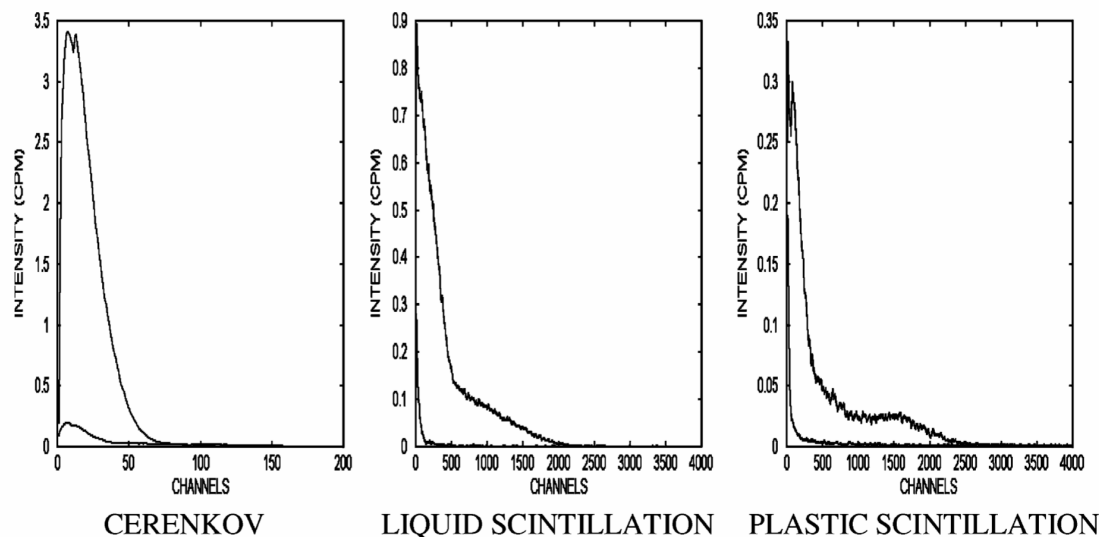


Fig. 1. Spectra of blank and  $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$  active unquenched solutions measured by Cerenkov, liquid scintillation and plastic scintillation techniques.

The OWs were located at different regions of the spectrum owing to the different relative positions of the active and background peaks. In these OWs, the background decreased significantly for PS and LS, whereas detection efficiency did not decrease to the same extent. Therefore, FM was much higher in the LS and PS than in Cerenkov technique.

The relative errors produced when the  $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$  activities are quantified in five water matrices (AM, M3,

M4, EB and AS) by LS, PS and the Cerenkov technique are shown in Table 2. Three independent replicates were studied for AS and single determinations for the other matrices.

Two calibration procedures were used, one based on the sample spectrum (SCR) and the other based on the external standard spectrum (T-SiE). No value of T-SiE was obtained when the scintillator was not present in the counting solution and so this procedure was

Table 1

Background ( $B$ ) and detection efficiency ( $E$ ) of several radionuclides  $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ ,  $^3\text{H}$ ,  $^{134}\text{Cs}$ ,  $^{238}\text{Pu}$  measured by different techniques (Cerenkov, liquid scintillation (LS) and plastic scintillation (PS)) and two detectors with different amplification procedures (linear and logarithmic)

Radionuclide	Detector	Technique	$E$ (%) (full spectrum)	$B$ (cpm) (full spectra)	Optimum window (channels)	$E$ (%) (optimum window)	$B$ (cpm) (optimum window)	Figure of merit	Limit of detection
$^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$	Linear	Cerenkov	$69.1 \pm 1.1$	$7.4 \pm 0.2$	2–53	$60.1 \pm 1.0$	$5.0 \pm 0.1$	725.8	–
		LS	$215.3 \pm 3.3$	$16.4 \pm 0.2$	122–1649	$152.0 \pm 2.4$	$3.4 \pm 0.1$	6718	–
		PS	$181.1 \pm 3.5$	$13.9 \pm 0.2$	67–2180	$158.3 \pm 2.6$	$5.8 \pm 0.1$	4297	–
	Logarithmic	PS	$191.0 \pm 3.1$	$1.7 \pm 0.1$	313–914	$179.3 \pm 2.9$	$1.4 \pm 0.1$	24069	–
$^3\text{H}$	Linear	PS	$0.22 \pm 0.02$	$14.5 \pm 0.2$	1–14	$0.27 \pm 0.03$	$2.0 \pm 0.1$	0.04	635
	Logarithmic	PS	$0.30 \pm 0.02$	$1.7 \pm 0.1$	30–163	$0.33 \pm 0.02$	$0.32 \pm 0.03$	0.17	297
$^{134}\text{Cs}$	Linear	PS	$75.3 \pm 0.6$	$14.7 \pm 0.2$	49.840	$58.8 \pm 0.3$	$5.3 \pm 0.1$	667	4.3
	Logarithmic	PS	$49.5 \pm 0.4$	$1.9 \pm 0.1$	132–695	$45.3 \pm 0.4$	$1.4 \pm 0.1$	1450	3.1
$^{238}\text{Pu}$	Linear	PS	$41.9 \pm 1.5$	$14.7 \pm 0.2$	150–571	$24.4 \pm 0.8$	$2.4 \pm 0.1$	127	7.6
	Logarithmic	PS	$46.9 \pm 1.2$	$1.5 \pm 0.1$	552–678	$28.5 \pm 0.8$	$0.33 \pm 0.03$	2429	2.4

130

A. Tarancon et al./Analytica Chimica Acta 463 (2002) 125–134

Table 2

Relative error in  $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$  activities quantification in different water matrices (river (M3), purifying plant (M4), sea (AM), bottled (EB) and underground (AS)) by Cerenkov, liquid scintillation and plastic scintillation techniques

	Cerenkov		Liquid scintillation		Plastic scintillation	
	T-SiE (%)	SCR (%)	T-SiE (%)	SCR (%)	T-SiE (%)	SCR (%)
M3	–	–1.90	–3.23	0.04	0.73	0.15
M4	–	–8.52	–2.63	1.05	–0.34	–0.62
AM	–	–4.75	–1.33	1.47	–1.10	–1.03
EB	–	–0.88	–1.89	1.71	0.49	–0.18
AS ( $n = 3$ )	–	$-3.59 \pm 2.58$	$1.98 \pm 0.79$	$-1.64 \pm 0.69$	$0.27 \pm 0.74$	$-0.60 \pm 0.50$

Table 3

Quenching calibration function for different measurement techniques and quenching parameters

Quenching parameter	Cerenkov	Liquid scintillation	Plastic scintillation
T-SiE	–	$E = -0.0007x^2 + 0.595x + 31.321$ ; $R^2 = 0.9959$	$E = -0.0002x^2 - 0.1083x + 139.37$ ; $R^2 = 0.536$
SCR	$E = -226.04x^2 + 232.3x + 0.92$ ; $R^2 = 0.9997$	$E = -821.72x^2 + 1217.1x - 296.81$ ; $R^2 = 0.9996$	$E = -272.37x^2 + 600.39x - 153.48$ ; $R^2 = 0.928$

not applied in the Cerenkov technique. The functions obtained are shown in Table 3.

The relative accuracy obtained for the three techniques was similar, slightly higher for PS than for LS or Cerenkov, and always <4%. The higher values obtained with the Cerenkov technique may be due to the lower count rate for this technique, which may also account for the higher accuracy obtained with T-SiE than with the SCR calibration procedure.

The relative precision obtained for AS replicates was ca. 0.7% for LS and PS and higher for Cerenkov, which may be due to the lower count rate of this last technique.

From the results obtained it can be deduced that the performance of PS counting is comparable to that of the well-established LS technique for  $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$  determination in aqueous matrices.

### 3.1.3. Limit of detection

In addition to the activity level studied in the test set (300 dpm/g), two levels of lower activity, 23 and 2.3 dpm/g, were considered in the experimental approach to the limit of detection. The relative errors obtained in the quantification of each set are shown in Table 4. For each set, three spiked AS samples were measured.

These results reveal that both quenching calibration procedures, T-SiE and SCR, have similar behaviour. It is clear that the relative error increases when the activity level decreases. At 23 dpm/g, the results allow us to quantify the activity despite the poor precision achieved. At 2.3 dpm/g, semi-quantitative determination is still possible, but the uncertainty associated with the results is too high.

This behaviour places the experimental detection limit closer to 23 than to 2.3 dpm/g. This experimental detection limit for  $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$  using PS depends on the detector used, and it would be improved if an active guard detector (Quantulus) was used, as can be deduced from the background values quoted in Table 1. In any case, this experimental detection limit is close to the activity levels of environmental samples after the separation step and certainly

Table 4

Relative errors in  $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$  quantification at different activity levels

Activity (dpm/g)	Relative error (%) (T-SiE)	Relative error (%) (SCR)
300	$0.27 \pm 0.74$	$-0.60 \pm 0.50$
23	$7.58 \pm 6.04$	$4.70 \pm 2.56$
2.3	$22.38 \pm 20.69$	$7.03 \pm 20.9$



allows us to quantify these isotopes in liquid effluents or in any aqueous solution coming from the separation process of these radionuclides in radioactive waste.

### 3.1.4. Comparative study of the linear and logarithmic detector

Once the capability of PS to quantify  $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$  activity in a linear amplification detector (LN, Packard Tri-Carb 2000) was established, the detection efficiency and background in a logarithmic detector (LG, Quantulus EGG–Wallac) were determined. In addition to the logarithmic amplification, the main difference between these detectors was the background reduction system, pulse shape discrimination in the Packard Tri-Carb 2000 detector and pulse shape discrimination and active guard for Quantulus.

The spectra obtained with both detectors are shown in Figs. 2 and 3. The effect of the logarithmic amplification shifts and expands the lower energy range of the spectrum, where  $^{90}\text{Sr}$  is located, and shrinks higher energies, where the  $^{90}\text{Y}$  peak is located. As in the case of the linear detector, the contribution of each radionuclide is clearly distinguished. The figure also shows the background reduction by the active guard mode on the logarithmic detector.

The average of the results obtained for the test solutions is shown in Table 1. The values obtained with the LG detector clearly improve on the LN detector results. With regard to the LN detector values, the background in the full spectrum of the LG detector was significantly reduced, whereas detection efficiency slightly increased. The same behaviour was observed in the OW.

### 3.2. Other radionuclide performances

The capability of PS to determine radionuclides other than high-energy beta emitters was evaluated by quantifying a low-energy beta emitter ( $^3\text{H}$ ,  $E_{\text{max}}$  0.0186 MeV), a gamma-beta emitter ( $^{134}\text{Cs}$ ,  $E_{\text{max}}$  0.658 MeV) and an alpha emitter ( $^{238}\text{Pu}$ , 5.449–5.456 MeV). Measurements were made by both linear and logarithmic detectors. Three independent replicates were measured in the LN detector and single determinations were performed with the LG detector.

#### 3.2.1. Tritium

The spectra obtained for  $^3\text{H}$  measurements in both detectors are, as expected, located in the first channels. Nevertheless, logarithmic amplification characteristics

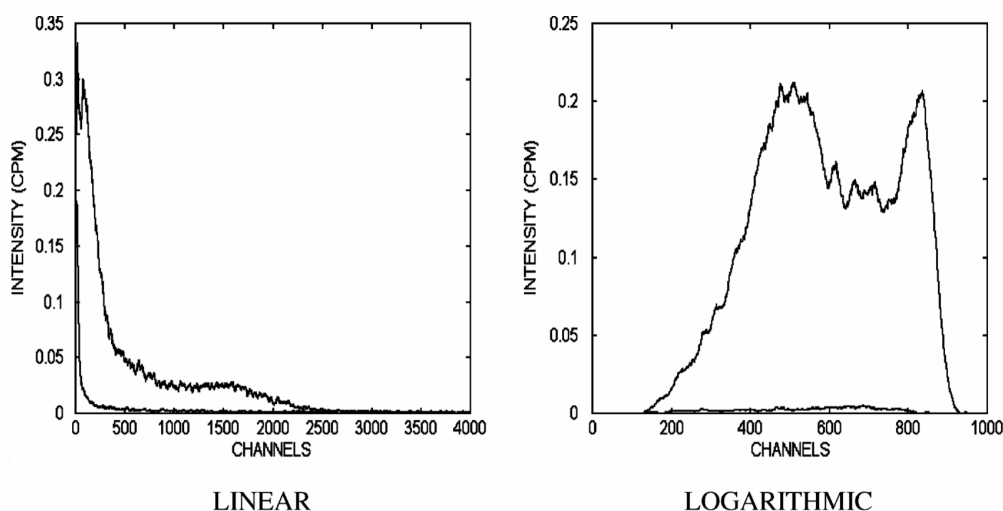


Fig. 2. Spectra of blank and  $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$  active unquenched solutions obtained using a plastic scintillator in two detectors with different amplification modes: linear and logarithmic.



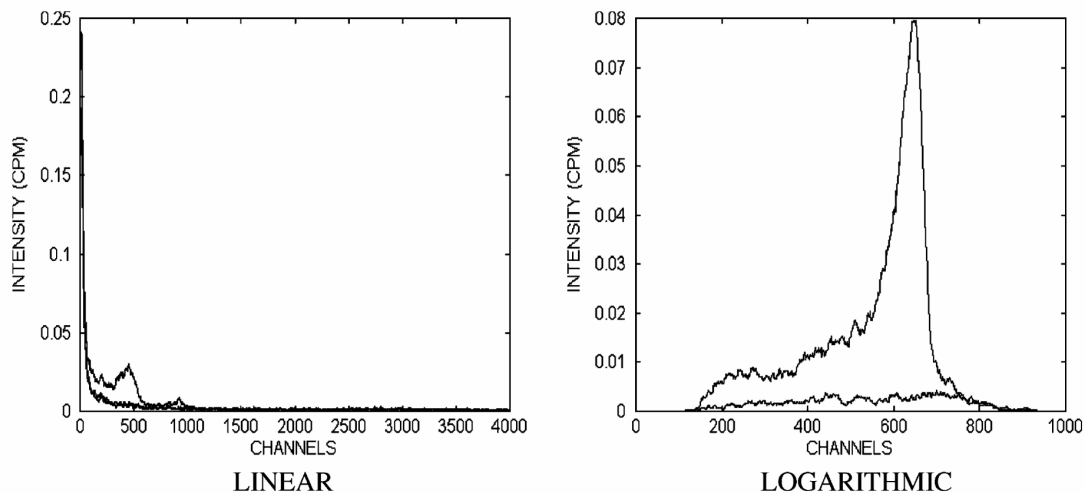


Fig. 3. Spectra of blank and  $^{238}\text{Pu}$  active solutions obtained using a plastic scintillator in two detectors with different amplification modes: linear and logarithmic.

allow us to distinguish, in the same spectrum, the  $^3\text{H}$  and  $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$  peaks, whereas in linear amplification, the  $^3\text{H}$  signal would remain totally hidden by the  $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$  peak.

Detection efficiency was very low and similar in both cases (Table 1), owing to the low-energy of the beta particle emitted, whose energy was spent mostly in interactions with the medium before reaching the scintillator beads. Background values depend critically on the detector used, especially at the low-level energy range. LG improves the results obtained with the LN detector reducing the theoretical limit of detection to ca. 5 Bq/g.

### 3.2.2. $^{134}\text{Caesium}$

$^{134}\text{Cs}$  spectra obtained in both detectors were similar to the spectra obtained in  $^{90}\text{Sr}$  measurements owing to the similar energy of the beta particle emitted.

Detection efficiency and background values for the beta-gamma emitter  $^{134}\text{Cs}$  are shown in Table 1. The efficiency value in the LG counter was unusually low, which may be due to the background reduction system of the LG detector.  $^{134}\text{Cs}$  disintegration is often detected simultaneously by the guard detector (gamma emission) and the main detector (beta particle). Both signals arrive in coincidence and the beta disintegra-

tion was mistaken for a cosmic background signal and cancelled.

The detection efficiency drawback was fully compensated by background reduction, which led to a FM and background better for the LG than for the LN detector.

Thus, the best behaviour of the plastic scintillator has been observed for high and medium energy beta emitters, whereas for low-energy radionuclides LSC is clearly better.

### 3.2.3. $^{238}\text{Plutonium}$

The spectra corresponding to  $^{238}\text{Pu}$  in the LG and LN detectors are similar and show a single peak due to the almost monoenergetic emission of this radionuclide.

Detection efficiency in the full spectrum and in the OW was very similar in both detectors (Table 1). The low efficiency value is due to the low penetration power of the alpha particles. Unless the isotope disintegration is close to the plastic scintillator, the energy is lost in interactions with the medium before reaching the beads.

The OWs were narrow in both detectors, and thus, the background values were lower than those obtained for the other isotopes. Again, LG detection registered

better results owing to the background reduction system.

### 3.3. Cleaning procedure

A good reason to use the PS technique is that it does not produce mixed waste. After measurement, solid plastic scintillator beads can easily be separated from the initial aqueous solution by filtration. Moreover, PS beads and vials potentially show reversibility when an effective cleaning procedure brings the scintillator beads back to their initial state.

The first arrays using PS were performed in the linear detector with  $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ . The cleaning procedure applied initially consisted of bead and vial immersion in water bath for 12 h. Thereafter, the background was measured and compared with the reference range obtained in the previous measurements. This range was established as  $13.920 \pm 0.215$  cpm and corresponds to the average  $\pm$  two standard deviations of an experimental series of independent blanks prepared with new scintillator material.

After 20 measurements of  $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$  followed by the cleaning procedure and blank preparation, 12 background values were included in the range of  $\pm 1$  S.D., six in the range of  $\pm 2$  S.D. and only three exceeded the  $2\sigma$  interval, showing memory effects. On applying a second, similar, cleaning process, the results for these three high blanks were within the reference interval. We would like to emphasise that the remaining activity in those that presented memory effects was  $< 2\%$  of the initial activity.

The plastic scintillator used in  $^3\text{H}$  measurements easily recovered the reference values following the cleaning protocol described earlier.

The results obtained by applying this cleaning procedure were not so good for  $^{134}\text{Cs}$  and  $^{238}\text{Pu}$ . After a cleaning the remaining activity could achieve up to four standard deviations over the reference range. To remove all the activity of these isotopes and to avoid memory effects in  $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ , an extensive cleaning procedure was developed. The new cleaning procedure had to be compatible with the composition of the plastic scintillator beads to avoid their degradation. Therefore, organic solvents and concentrated acids were avoided, and the new procedure included four successive steps of water, 0.1 M HCl, ultrasonic and non-ionic detergent treatment.

This procedure improved the previous values. The remaining activity of  $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ ,  $^3\text{H}$  and  $^{238}\text{Pu}$  was always removed in the first or the second washing attempt, whereas for  $^{134}\text{Cs}$ , up to four successive processes were needed in some cases. At any case, the counts registered never surpassed the reference value by more than 1 dpm.

## 4. Conclusions

According to the results obtained in this study, the PS technique can be used as an alternative to LS and the Cerenkov technique in beta emitter determination. Detection efficiency, background and relative errors in sample quantification achieved by using PS are similar to those obtained by LS and better than those provided by Cerenkov. Moreover, PS technique does not produce mixed waste from the measurement process, and the material can be reused in many cases after cleaning. Nowadays, the main drawback to introducing PS in routine measurements is its high cost, which may decrease if the demand rises. This study also shows the capability of plastic scintillators to quantify alpha- and beta-gamma emitters with similar performance to LS counting.

## Acknowledgements

The authors thank the CICYT for financial support (Grant AMB 99-0430) and Aguas de Barcelona for its collaboration in water sampling.

## References

- [1] A. Tahnassian, J. Eveloff, H. Tisdale, Liquid scintillation waste, in: *Liquid Scintillation Counting and Organic Scintillators*, 1991, pp. 573–575.
- [2] J.W. McCormick, Disposal of scintillation cocktails, in: *Liquid Scintillation Counting and Organic Scintillators*, 1991, pp. 561–571.
- [3] J. Hsu, J.K. Krieger, Mixed waste: a review from a generators perspective, in: *Liquid Scintillation Counting and Organic Scintillators*, 1991, pp. 557–560.
- [4] C.G. Potter, G.T. Warner, Scintillation counting of harvested biological samples with low energy beta emitters using solid scintillating filters, in: *Liquid Scintillation Counting and Organic Scintillators*, 1991, pp. 9–19.

- [5] D.A. Kalbhem, V.J. Tarkanen, Review of the evolution of safety, ecological and economical aspects of LSC materials and techniques, in: *Advances in Scintillation Counting*, 1984, p. 66.
- [6] J. Suontausta, T. Oikari, S. Weeb, A meltable thermoplastic scintillator, in: *Liquid Scintillation Spectrometry 1992, Radiocarbon (1993)* 173–178.
- [7] J. Thomson, Plastic scintillators: some novel applications, in: *Liquid Scintillation Spectrometry 1992, Radiocarbon (1993)* 179–184.
- [8] D. Yang, *J. Radioanal. Nucl. Chem. Lett.* 175 (5) (1993) 393–400.
- [9] J.R. Budnitz, *Health Physics*, Vol. 26, Pergamon Press, Oxford, 1974, pp. 165–178.
- [10] K.J. Hofstetter, Development of aqueous tritium effluent monitor, in: *Liquid Scintillation Counting and Organic Scintillators*, 1991, pp. 421–433.
- [11] G.F. Knoll, *Radiation Detection and Measurement*, Wiley, New York, 1979.
- [12] M. Einsend, *Environmental Radioactivity*, Academic Press, New York, 1987.
- [13] J.B. Birks, *The Theory and Practice of Scintillation Counting*, Pergamon Press, Oxford, 1964 (Chapter 9).
- [14] C.R. Hurlbut, Plastic scintillation: a survey, in: *Liquid Scintillation Applications and Technology II*.
- [15] J.H. Harley (Ed.), *HALS 300 Procedures Manual*, Environmental Measurements Laboratory, US Department of Energy, 1977.

**4.1.2. Comparative study of quenching correction procedures for  $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$  determination by Cerenkov, Liquid Scintillation and Plastic Scintillation techniques.**

**Tarancón, A.; Alonso, E.; García, J.F.; Rauret, G.;  
Analytica Chimica Acta 2002, 471(1), 135-143.**



Analytica Chimica Acta 471 (2002) 135–143

**ANALYTICA  
CHIMICA  
ACTA**

www.elsevier.com/locate/aca

## Comparative study of quenching correction procedures for $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ determination by Cerenkov, liquid scintillation and plastic scintillation techniques

A. Tarancón, E. Alonso, J.F. García\*, G. Rauret

*Departament de Química Analítica, Universitat de Barcelona, Diagonal 647, E-08028 Barcelona, Spain*

Received 22 March 2002; accepted 18 July 2002

### Abstract

$^{90}\text{Sr}$  is a beta emitter radionuclide produced in the fission processes of some nuclear activities. Its chemical equivalence to Ca makes its incorporation into the trophic chain and, finally, into humans, a relatively easy process.  $^{90}\text{Sr}$  achieves a secular equilibrium with the high-energy beta emitter  $^{90}\text{Y}$  in only a few weeks. Liquid scintillation and Cerenkov are the two radiochemical techniques used for  $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$  determination, but plastic scintillation has now appeared as a new alternative.

In this work, chemical and colour procedures for  $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$  determination using the three techniques are compared. The results show that best values are obtained with liquid and plastic scintillation techniques, using colour quenching correction and transformed spectral index of the external standard (T-Sie) as quenching parameter. In these conditions, relative errors for low activity samples  $\leq 2 \text{ Bq}^{-1}$  always  $< 3\%$ .

© 2002 Published by Elsevier Science B.V.

*Keywords:* Liquid scintillation; Plastic scintillation; Cerenkov; Strontium; Quenching correction

### 1. Introduction

$^{90}\text{Sr}$  (0.546 MeV) is one of the most significant radionuclides due to its widespread distribution in the environment and its biological behaviour [1]. Uranium radionuclides are involved in many nuclear activities (nuclear power plants, nuclear tests and nuclear weapons). In consequence, their fission products, such as  $^{90}\text{Sr}$ , have an important presence in the environment [2]. The half-life ( $t_{1/2} = 10,686$  days) of this medium energy beta emitter contributes to increase its importance in the biosphere.

Once the radioisotope is discharged into the environment, its accumulation is related to its adsorption

by the soils and by foliar deposition on plants. Strontium chemical equivalence to Ca facilitates  $^{90}\text{Sr}$  introduction into the trophic chain producing biological damage to humans by internal and external radiation. Therefore, the quantification of  $^{90}\text{Sr}$  is included in most environmental control plans [3].

Several methods have been developed for  $^{90}\text{Sr}$  determination [4,5]. They are mainly based on its chemical separation and further detection by liquid scintillation counting (LSC) [6] or on the separation and detection of  $^{90}\text{Y}$  (2.27 MeV) [7], a high-energy beta emitter in secular equilibrium with  $^{90}\text{Sr}$ , by using Cerenkov radiation [8,9]. A great deal of experience has been gained in both techniques. However, both methods show some disadvantages in regard to the generation of mixed waste [10–12] in LSC, or low detection efficiency in Cerenkov counting.

\* Corresponding author. Fax: +34-93-4021233.

E-mail address: jfgarcia@apolo.qui.ub.es (J.F. García).

Plastic scintillation could contribute to overcoming drawbacks. The use of plastic scintillation has been reported since 1960 [13,14] and has recently been applied to continuous measurements without generation of mixed waste [15,16]. Additionally, the high detection efficiency of this technique for high-energy beta emitter determination, as in the case of  $^{90}\text{Sr}$ , makes plastic scintillation a promising alternative to LSC and Cerenkov counting [17,18].

For any of the three techniques mentioned, the relationship between detection efficiency and sample composition must be established before any attempt is made at  $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$  quantification [19]. This relationship mainly depends on the type of quenching, which is related to the chemical composition of the sample, the volume of sample and the vials used, as well as the quenching parameter selected [20,21]. Among them, the type of quenching [22] and the quenching parameter [23,24] have been described as critical factors in the detection efficiency establishment. Therefore, they must be evaluated and optimised in order to improve the quality parameters obtained.

The objective of this work is to establish the optimum calibration procedure. For this purpose, different quenching correction procedures for the determination of  $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$  activity in environmental samples by plastic scintillation, liquid scintillation and Cerenkov counting have been compared. Calibration has been performed using three different quenching agents, which produce colour or chemical quench and three quenching parameters, two depending on the sample spectrum (spectral index of the sample (SIS) and SCR) and one depending on the gamma external source spectrum (transformed spectral index of the external standard, T-Sie). The best conditions of measurement, quenching agent and quenching parameter were determined in all cases as a function of the accuracy and precision of a set of test solutions.

## 2. Experimental

### 2.1. Reagents and solutions

All reagents used were of analytical or scintillation grade. A  $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$  active stock solution of  $511.99 \pm 7.67 \text{ dpm g}^{-1}$  (prepared from a standard of  $31.15 \pm$

$0.46 \text{ Mdpm g}^{-1}$  in 0.1 M HCl from Amersham International) was used for the preparation of calibration and test solutions.  $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$  are in secular equilibrium, although nominal activity was related to the  $^{90}\text{Sr}$  activity. The active solution was prepared by diluting a weighed amount of standard solution in a carrier solution with a composition of 0.1 M HCl,  $216.66 \mu\text{g ml}^{-1} \text{ YCl}_3$  and  $149.01 \mu\text{g ml}^{-1} \text{ Sr}(\text{NO}_3)_2$ .

Five water samples were used for the preparation of the test solutions. These samples came from the Rubí River (M3), the Martorell purifying plant (M4), the Mediterranean sea front of Vandellos I nuclear power plant (AM), underground water from the proximity of Ascó nuclear plant (Spain) (AS) and bottled drinking water FONTVELLA<sup>®</sup> (EB). All are located in Catalonia, NB Spain.

Five percent (v/v) nitromethane in water was used as the chemical quencher. Three solutions ( $0.8$ ,  $0.1$  and  $0.05 \text{ g}^{-1}$ ) of bromocresol green in water were used as colour quenchers.

For liquid scintillation measurements, Ophiphase-Hisafe<sup>®</sup> (from EGO-WALLAC) was used as the liquid scintillation cocktail. For plastic scintillation measurements, solid plastic scintillator beads (BC-400) were used instead of the scintillation cocktail. The diameter of the beads was between 250 and 500  $\mu\text{m}$ . Beads were supplied by Bicon<sup>®</sup>.

### 2.2. Apparatus

A Tri-Carb 2000 CA/LL liquid scintillation detector (Packard) with linear amplification, a multichannel analyser of 4096 channels (0–2000 KeV) and background reduction based on pulse-shape discrimination were used. For Cerenkov and LSC measurements, 7 ml vials (from Packard Instruments Co.) were used. For plastic scintillation, vials of plastic scintillation BC-408 (from Bicon<sup>®</sup>) were used. The shape of these vials was equivalent to the 7 ml polyethylene vials.

### 2.3. Procedure

#### 2.3.1. Measurement solution preparation

For Cerenkov and liquid scintillation measurements, the volume of the counting solutions was 3 ml in all cases and the solutions were placed in 7 ml polyethylene vials.

Two colour correction curves were produced for Cerenkov determinations. Five calibration solutions were prepared by adding 0.3 ml of the  $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$  active solution, 0–3 or 10 drops of 0.1 M bromocresol green and distilled water up to 3 ml. The solutions were green, corresponding to an acidic medium. After the measurement of the solutions, a basic medium was achieved by adding two drops of NaOH solution. The solutions turned blue and they were measured again. The activity in the vials was between 160 and 165 dpm.

Chemical and colour correction curves were produced scintillation determinations. For colour correction curves, four calibration solutions were prepared by adding 0.3 ml of the  $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$  active solution; 0–3 drops of 0.4 M bromocresol green, 2.2 ml of scintillation cocktail and distilled water to up 3 ml. As in Cerenkov measurements, two drops of NaOH solution were added between the first and second measurement. The total activity in the vials was between 159 and 164 dpm. For chemical correction curves, nitromethane was added instead of 0.4 M bromocresol green.

For  $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$  determination by plastic scintillation, two quenching correction curves were also produced. In this case, six calibration solutions were prepared by adding to the plastic scintillator vials 0.425 g of plastic scintillator beads and 0.2 g of different activity quenched solutions prepared previously by adding 0.244 ml of the  $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$  active stock solution, different amounts of bromocresol green (four solutions with 0–3 drops of  $0.005\text{ g}^{-1}$  and two vials with three drops of  $0.1\text{ g}^{-1}$ ) and distilled water up to 0.5 ml. Green samples were obtained. After first measurement, two drops of NaOH solution were added to each vial, which was remeasured. The activity in the vials was between 40 and 60 dpm for  $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ .

A set of test samples was prepared to evaluate the different quenching correction curves made by the three techniques. The set included three replicates of M4 and AS and single samples of the other water samples (M3, AM and EB). In test samples, the distilled water fraction was substituted by the samples studied. No quenching agent was added in any case. The activity of the samples was of the same order as the calibration solutions.

For plastic scintillation a blank was prepared for each calibrant and test solutions. For liquid scintilla-

tion and Cerenkov techniques just two blanks of extreme quenching were measured. Blanks of the other test solutions were calculated by interpolation. The amount of each fraction was always determined by weighing. Once prepared, the vials were shaken and left to stand in the dark for 2 h before measurement.

### 2.3.2. Cleaning procedure

Vials and beads of plastic scintillator were reused during the experiment. To remove remaining activity, a specific cleaning procedure was applied for each isotope [17]. After each cleaning procedure, a blank was prepared using cleaned vials and beads in order to check that the activity had been removed and both beads and vials could be reused.

### 2.3.3. Measurement step

Measurements were done in a Packard Tricarb-2000 detector. The influence of the low level (LL) option was first evaluated. The optimal conditions found for the different techniques were: Cerenkov, LL on liquid scintillation and plastic scintillation, LL off. In all cases, measurement time was five successive periods of 1 h.

### 2.3.4. Quenching correction and data treatment

All spectra were smoothed using the Savitzky–Golay algorithm and then averaged. For each active solution, a net spectrum was obtained by subtraction of its equivalent blank. Quenching correction curves were obtained fitting the detection efficiency in the optimum window (OW) and the quenching parameters (T-Sie, SIS, SCR). The OW was established using the unquenched calibration solutions and corresponds to the range of the spectra with best figure of merit ( $\text{FM} = E^2/B$ , where  $E$  is the efficiency and  $B$  the background).

The sample channel ratio parameter (SCR) was calculated using the OW and internal window (IW). The IW is that in which the difference between the SCR of the extreme quenched solutions was highest. The T-Sie parameter is the centre of gravity of the mathematically transformed spectrum of a gamma external source (Ba-133) [20]. The SIS parameter is the centre of gravity of the sample spectrum [20]. For test solutions, the activity was calculated by using the integrated net signal of the OW and its detection efficiency.



#### 2.4. Safety considerations

All the experimental work was done according to the regulations of the Spanish Nuclear Authorities (Consejo Seguridad Nacional) and the statutes of the University of Barcelona.

### 3. Results and discussion

Comparison between the three techniques, plastic scintillation, liquid scintillation and Cerenkov counting, based on the relative errors obtained in the quantification of a set of spiked test samples using several calibration curves for each technique.

Relative errors obtained for the test samples are shown in Table 1. In general, good results are obtained and the relative errors achieved, in most cases, are <5%.

Experimental precision of the determinations was calculated as the standard deviation of the replicates of AS samples. Values obtained are of the same order as those expected according to the theoretical distribution of the disintegration phenomena and the activity involved in each case.

Relative errors obtained for each quenching agent and parameter do not show a zero centred distribution. This behaviour could be attributed to the fact that quenching values obtained for the test samples are always concentrated in the central part of the curve and, therefore, local lack of fit in this zone implies a systematic error in the prediction. Nevertheless, the errors are always small. In addition it is important to mention the high correlation coefficients of the calibration functions, as can be seen in Table 2.

#### 3.1. Colour and chemical quenching agents

Attending to the unknown composition of the samples where  $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$  activity must be quantified, the behaviour of several quenching agents are compared in the determination of these radionuclides by using the underground water (AS). The results are shown in Fig. 1. Discussion is based on the mean values of the errors of the three replicates of the AS analysis.

When acidic and basic correction curves are used, the results obtained are very similar, especially for

the scintillation techniques. Relative errors are always <7%.

Chemical quenching correction has only been evaluated in liquid scintillation. With this technique, the worst results correspond to calibration using a chemical quencher, although even using this less appropriate chemical correction curve, the relative errors are <8%.

From the quenching curves (Fig. 2) it is clear that there is an equality between the colour quenching curves and the different behaviour of the chemical quenching curve. The results obtained show that the quencher included in the water sample matrix exhibits a behaviour closer to the colour quencher than to the chemical quenchers.

There was no significant difference between acidic or basic quenching correction function. However, if we consider that water samples have pH values close to 7 and that the  $\text{p}K_{\text{a}}$  of bromocresol green is 4, test samples will be in the indicator's basic zone. Thus, the use of basic correction curve is recommended.

#### 3.2. Quenching parameters: SIS, T-SIE, SCR

The two parameters related to the sample spectra, SCR and SIS, could be measured for all techniques. However, T-Sie cannot be recorded in Cerenkov measurements. The absence of scintillation solution makes it impossible to register the signals originating from the Compton electrons produced by the external gamma source.

As in the comparison of quenching agents, the discussion here is also based on the mean values of the relative error of the three replicates of AS water (Fig. 1).

The results obtained using SIS and SCR parameters are good enough to quantify  $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$  at low level in water samples with relative error <5%. SIS and SCR present a similar behaviour because the origin of both values is the original spectrum. The main difference between the two parameters is that the SIS value depends on the total spectrum, which includes the count rate from the disintegrations and the background contribution. In comparison in SCR the windows chosen are those which minimise the contribution of the blank. Therefore, when the activity of the sample is low, or when the blank spectrum has a great influence on the active spectra, SCR is a better option.



Table 1  
Relative errors in  $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$  activity quantification in different water matrices (river (M3), purifying plant (M4), sea (AM), bottled (EB) and underground (AS)) by Cerenkov liquid scintillation and plastic scintillation techniques using different calibration procedures (quenching parameter and quenching agent)

	Cerenkov																			
	Liquid scintillation						Plastic scintillation													
	SCR (%)		SIS (%)		T-Sie (%)		SCR (%)		SIS (%)		T-Sie (%)									
ACI	BAS	ACI	BAS	ACI	CHE	BAS	CHE	ACI	BAS	ACI	BAS	ACI	BAS	ACI	BAS					
M3	-1.55	-4.72	-1.90	-3.33	-0.26	-0.45	1.93	4.90	-3.23	-1.95	4.90	0.04	-0.11	1.64	-1.18	-0.01	0.73	0.57	0.15	-0.4
AM	-4.79	-5.85	-4.75	-5.35	1.21	1.31	4.40	7.34	-1.33	-0.02	7.34	1.47	1.41	1.41	-1.99	-1.89	-0.10	-0.03	-1.03	-1.38
EB	-0.82	-5.69	0.88	-1.43	1.19	1.05	3.27	6.39	-1.89	-0.59	6.39	1.71	1.56	1.56	-0.22	-0.24	0.49	0.39	-0.18	0.39
M4 <sub>1</sub>	-8.43	-10.23	-8.52	-9.34	0.68	0.50	2.76	5.91	-2.69	-1.40	5.91	1.13	1.03	2.47	-0.65	-0.43	0.18	-0.37	-0.05	-0.35
M4 <sub>2</sub>	-	-	-	-	0.37	0.24	2.83	6.07	-2.91	-1.62	6.07	0.62	0.51	2.60	-1.95	-2.00	-0.50	-0.69	-1.17	-1.39
M4 <sub>3</sub>	-	-	-	-	0.83	0.70	3.19	6.33	-2.29	-0.99	6.33	1.40	1.30	2.95	-	-	-	-	-	-
AS <sub>1</sub>	-4.70	-5.69	-4.7	-5.25	1.84	1.72	4.22	7.46	-1.39	-0.08	7.46	2.33	2.24	3.98	-1.03	-1.39	0.18	-0.37	-0.39	-1.46
AS <sub>2</sub>	-5.30	-6.48	-5.39	-5.93	0.36	0.11	2.32	5.21	-2.91	-1.63	5.21	0.95	0.87	2.03	-2.22	-1.89	-0.41	-0.21	-1.17	-1.47
AS <sub>3</sub>	-0.52	-1.62	-0.63	-1.13	1.26	1.14	3.57	6.70	-1.78	-0.48	6.70	1.65	1.50	3.34	-1.03	-0.98	1.06	1.52	-0.24	-0.63
AS	-3.51	-4.59	-3.57	-4.10	1.15	0.99	3.37	6.46	-2.03	-0.73	6.46	1.64	1.54	3.12	-1.43	-1.42	0.28	0.31	-0.60	-1.19
S (AS)	2.60	2.61	2.57	2.60	0.75	0.82	0.97	1.14	0.79	0.80	1.14	0.69	0.69	0.99	0.69	0.46	0.74	1.05	0.50	0.48

ACI: acidic; BAS: basic; CHE: chemical.

Table 2  
Quenching calibration functions for different measurement techniques, quenching parameters and quenching agents

	SIS	T-Sie	SCR
Cerenkov			
Acidic	Eff = $-0.15X^2 + 9.10X - 78.72$ , $R^2 = 0.9983$	–	Eff = $-116.04X^2 + 232.36X + 0.92$ , $R^2 = 0.9997$
Basic	Eff = $-0.12X^2 + 6.67X - 35.09$ , $R^2 = 0.9999$	–	Eff = $-229.6X^2 + 208.2X + 13.5$ , $R^2 = 0.9955$
LS			
Acidic	Eff = $-0.000761X^2 + 0.6913X - 5.3$ , $R^2 = 0.9998$	Eff = $-0.0007X^2 + 0.60X - 31.32$ , $R^2 = 0.9959$	Eff = $-821.7X^2 + 1217.1X - 296.8$ , $R^2 = 0.9996$
Basic	Eff = $-0.0008295X^2 + 0.734X - 10.84$ , $R^2 = 0.9973$	Eff = $-0.0006X^2 + 0.52X - 43.76$ , $R^2 = 0.9959$	Eff = $-592.8X^2 + 844.5X - 146.95$ , $R^2 = 0.9997$
Chemical	Eff = $-0.000964X^2 + 0.8332X - 37.59$ , $R^2 = 0.9981$	Eff = $-0.0013X^2 + 0.95X - 34.38$ , $R^2 = 0.9987$	Eff = $-2341X^2 + 3151X - 917.7$ , $R^2 = 0.9992$
PS			
Acidic	Eff = $-0.012X^2 + 6.63X - 765.3$ , $R^2 = 0.9157$	Eff = $-0.0002X^2 - 0.108X + 139.4$ , $R^2 = 0.5356$	Eff = $-272.4X^2 + 600.4X - 153.5$ , $R^2 = 0.9280$
Basic	Eff = $-0.017X^2 + 9.27X - 1138$ , $R^2 = 0.9569$	Eff = $-0.0021X^2 + 2.86X - 803.1$ , $R^2 = 0.8549$	Eff = $-2144.7X^2 + 3617X - 1362$ , $R^2 = 0.9992$

LS (liquid scintillation), PS (plastic scintillation).

A. Tarancón et al./Analytica Chimica Acta 471 (2002) 135–143

141

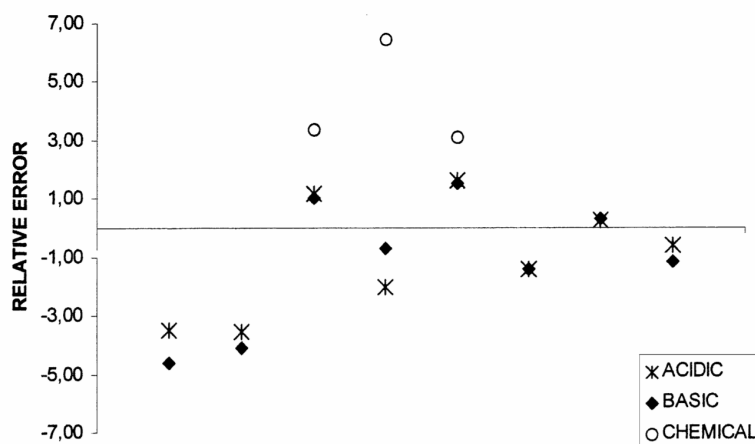


Fig. 1. Mean relative errors obtained in the quantification of  $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$  activity in AS samples using different quenching agents (acidic, basic or chemical), quenching parameters (SIS, T-Sie, SCR) and the measurement techniques (Cerenkov (C), liquid scintillation (LS) and plastic scintillation (PS)). Columns from left to right, C-SIS, C-SCR, LS-SIS, LS-T-Sie, LS-SCR, PS-SIS, PS-T-Sie, PS-SCR).

On the other hand, T-Sie is based on the spectrum of the external source, the activity of which is so high that it makes the contribution of the blank negligible. For that reason a low error, <1%, is obtained, making the T-Sie parameter the best option.

Taking this last fact into account, the uncertainty associated with SIS and SCR parameters depends on the activity of the samples: when low activity samples are measured, a long counting time is necessary.

It is worth paying attention to the good results obtained for plastic scintillation using T-Sie. One of the

problems described for the use of the external source is the wall effect produced by the diffusion of the scintillator into the vial wall with the result of producing photons of low energy when Compton electrons interact with the scintillator vial. This phenomenon can produce a distortion in the external source spectrum of the sample modifying the T-Sie value. In plastic scintillation are made of the same scintillator material as the beads, thus all Compton photons generated in the vial are equivalent, producing more reproducible spectra and better results.

From these results, it can be concluded that SIS, SCR and T-Sie offer good behaviour for the three techniques, although T-Sie appears as a more accurate parameter, due to its independence from the sample activity. SCR should be the chosen option in Cerenkov measurements due to its lower dependence from the sample activity level.

### 3.3. Techniques: Cerenkov, liquid scintillation and plastic scintillation

The three techniques are compared with attention to the values obtained for the AS series, excluding those based on chemical quenching correction.

As previously observed, all techniques can be used successfully to quantify low activities of  $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$  in

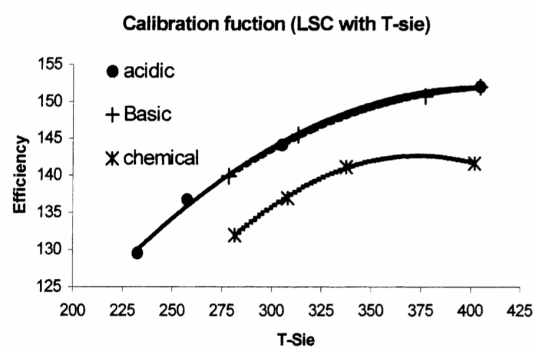


Fig. 2. Quenching calibration functions obtained using different quenching agents (acidic, basic and chemical).

Table 3

Optimum window, detection efficiency and background for  $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$  measured by different techniques (Cerenkov (C), liquid scintillation (LS) and plastic scintillation (PS))

	Optimum window (channels)	Efficiency (%; optimum window)	Background (dpm optimum window)
Cerenkov	2–53	60.1 ± 1.0	5.0 ± 0.1
LS	122–1649	152.0 ± 2.4	3.4 ± 0.1
PS	67–2180	158.3 ± 2.6	5.8 ± 0.1

water samples. Relative errors using Cerenkov counting are the worst due to the lower count rate registered with this technique compared to the value obtained for the other techniques for the same level of activity. In contrast, mixed waste reduction and easy sample preparation are the positive aspects of the Cerenkov technique.

The quality parameters and spectra obtained are very similar for liquid and plastic scintillation. Both techniques are based on the same scintillation phenomena with the only difference being the proximity between scintillator and sample. The liquid scintillation emulsion allows the maximum reduction of the distance between scintillator and radionuclide; therefore, even the low energy disintegrations produce high detection efficiencies. This is not the case for plastic scintillation, where the efficiency for, low energy emitters is poor. In any case medium–high-energy beta emitters can be detected with 100% efficiency by both techniques. By liquid and plastic scintillation counting using  $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$  can be quantified with relative errors <3%. Additionally, detection efficiency, background and good correlation between detection efficiency and quenching parameters make both scintillation techniques almost equivalent (Table 3). LSC has the advantage of higher detection efficiency for all beta emitters whereas the main positive side of plastic scintillation is the reduction of mixed water production.

#### 4. Conclusions

The behaviour of colour and chemical agents in relation to the detection efficiency is clearly different. For determination of  $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$  in water samples, colour quenching appears as the main mechanism in efficiency reduction.

Sample composition contribution to the counting efficiency can be properly represented either by sample

spectrum parameters (SCR and SIS) or for external standard parameters (T-Sie). Attention must be given to those parameters related to the sample spectrum, especially in low activity samples, due to their incapability to segregate sample and background spectra (SIS).

Among the alternative techniques for beta emitter detection, classical liquid scintillation or the new plastic scintillation counting are equivalent and better than Cerenkov counting.

The results show that  $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$  can be determined in low activity samples with relative errors of <3% by using a colour quenching agent the SCR or T-Sie quenching parameter and the liquid or plastic scintillation technique.

#### Acknowledgements

The authors thank the CICYT for financial support (Grant AMB 99-0430), the University of Barcelona for a training grant in Research and Teaching and Aguas de Barcelona for its collaboration in water sampling.

#### References

- [1] M. Einsenbud, *Environmental Radioactivity*, Academic Press, New York, 1987.
- [2] O. Berkovski, O. Voitsekhovitch, M. Nasvit, U. Zhelezniak, U. Sansone, The radiological consequences of the Chernobyl accident, in: A. Karaoglu, G. Desmet, G.N. Kelly, H.G. Menzel (Eds.), *European Commission*, ISBN 92-827-5248-8, 1996, pp. 283–293.
- [3] G. Rauret, S. Firsakova, The Transfer of Radionuclides Through the Terrestrial Environment to Agricultural Products, Including the Evaluation of Agrochemical Practises, EUR 16544 EN Office for Official Publications of the European Communities, ISBN 92-827-5248-8, 1996.
- [4] F. Schönhofer, *Sci. Total Environ.* 173/174 (1995) 29–40.
- [5] L. Salonen, Determination of  $^{90}\text{Sr}$  and  $^{89}\text{Sr}$  in Environmental Samples by LSC, in: Paper Presented at Interna-

- tional Symposium on Scintillation Counting and Related Techniques, 1977.
- [6] E.P. Horwitz, M.L. Dietz, D.E. Fisher, *Anal. Chem.* 63 (1991) 522.
- [7] J. Gougang, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 184 (1994) 255.
- [8] J. Suomela, L. Wallberg, J. Melin, *Methods for Determination of  $^{90}\text{Sr}$  in Food and Environmental Samples by Cerenkov Counting*, SSI-rapport, 1993, n: 93–11. ISSN: 0280–4434.
- [9] J.M. Torres, J. Tent, M. Ilauradó, G. Rauret, *J. Environ. Radioact.* 59 (2002) 113–125.
- [10] A. Tahnassian, J. Eveloff, H. Tisdale, *Liquid Scintillation Counting and Organic Scintillators*, 1991, pp. 573–575.
- [11] J.W. McCormick, *Liquid Scintillation counting and organic scintillators*, Lewis publishers inc., Chelsea, 1991, pp. 561–571. ISBN: 0-87371-246-3.
- [12] D.A. Kalbhem, V.J. Tarkanen, *Advances in Scintillation Counting*, University of Alberta, Edmonton, 1984, pp. 66–71. ISBN: 0-88864-967-31.
- [13] D. Steinberg, *Nature* 183 (1959) 1254–1255.
- [14] A. Karmen, H.R. Tritch, *Nature* 186 (1960) 150–151.
- [15] K.J. Hofstetter, *Fusion Technol.* 28 (1995) 1527–1531.
- [16] M. Lochny, W. Ullrich, U. Wenzel, *J. Alloys Compounds* 271–273 (1998) 31–37.
- [17] A. Tarancón, J.F. García, G. Rauret, *Analytica Chimica Acta*, 463 (2002) 125.
- [18] T.A. DeVol, J.M. Duiffey, A. Paulenova, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 249 (2) (2001) 295.
- [19] J.B. Birks, *The Theory and Practice of Scintillation counting*, Pergamon Press, 1964, Chapter 9.
- [20] *United Technologies Packard, Liquid Scintillation Analysis*, 1985.
- [21] J.M. Pates, G.T. Cook, A.B. Mackenzie, C.J. Passo Jr., *The Analyst* 123 (1998) 2201–2207.
- [22] R.A. Pacer, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 155 (1991) 129.
- [23] T. Makoto, N. Takashi, F. Haruo, A. Tamaru, *Appl. Radiat. Isotopes* 47 (1996) 123–126.
- [24] R.H. Elrich, R.P. Parker, *Appl. Radiat. Isotopes* 19 (1968) 263–271.

**4.1.3. Determination of beta emitters ( $^{90}\text{Sr}$ ,  $^{14}\text{C}$  and  $^3\text{H}$ ) in routine measurements using plastic scintillation beads.**

**Tarancon, A.; Garcia, J. F.; Rauret, G.**

**Nuclear Instruments & Methods in Physics Research, Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors, and Associated Equipment, 2004, 516(2-3), 602-609.**



ELSEVIER

Available online at [www.sciencedirect.com](http://www.sciencedirect.com)

SCIENCE @ DIRECT®

Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A 516 (2004) 602–609

**NUCLEAR  
INSTRUMENTS  
& METHODS  
IN PHYSICS  
RESEARCH**  
Section A[www.elsevier.com/locate/nima](http://www.elsevier.com/locate/nima)

## Determination of beta emitters ( $^{90}\text{Sr}$ , $^{14}\text{C}$ and $^3\text{H}$ ) in routine measurements using plastic scintillation beads

A. Tarancón, J.F. García\*, G. Rauret

*Departament de Química Analítica, Universitat de Barcelona, Diagonal 647, Barcelona E-08028, Spain*

Received 31 January 2003; received in revised form 27 August 2003; accepted 30 August 2003

### Abstract

Plastic scintillation has recently been shown to be a powerful alternative to liquid scintillation and Cherenkov techniques in radionuclide determination due to the good values obtained for the measurement parameters and the low amount of wastes generated. The present study evaluated the capability of plastic scintillation beads and polyethylene vials for routine measurements of beta emitters ( $^{90}\text{Sr}$ ,  $^{14}\text{C}$ ,  $^3\text{H}$ ).

Results show that high- and medium-energetic beta emitters can be quantified with relative errors less than 5% in low-activity aqueous samples, whereas low-energetic beta emitters can only be quantified in medium-activity samples.

© 2003 Elsevier B.V. All rights reserved.

*Keywords:* Plastic scintillation;  $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ ,  $^{14}\text{C}$ ;  $^3\text{H}$ ; Routine determination

### 1. Introduction

The problems faced by techniques used for beta emitter determination vary according to the origin of the samples (environmental, nuclear industry or biochemical research) and their activity. Among these techniques, liquid scintillation (LS) is the most widely used [1–3], although Cherenkov technique are usually chosen for those samples in which Cherenkov radiation can be measured [4].

Plastic scintillation (PS), which was first used in 1960 [5–7], has recently been shown to be a good alternative to these classical techniques [8]. PS has always been considered a very versatile technique, due to the large number of polymers and shapes that could be synthesized [9,10]. However, the

poor results obtained in its first analytical applications and its good response as a large surface area cosmic particle detector, prevented it being widely used for determining beta emitters activity in routine measurements.

New plastic scintillators not only overcome some of these drawbacks, but also introduce new possibilities for beta radionuclide quantification. The development of plastic scintillator beads and fibers [11–13] has led to the design of analytical technology able to determine beta emitter activity by continuous flow [14], remote [15,16] and routine [17] measurements, all of which achieve high detection efficiencies for high-energy beta emitters (around 50% for strontium [14]). Additional changes, such as selective extractant immobilization [18] on the bead surface (SPA technology [19]), have improved PS performance for some applications. Furthermore, one of the most

\*Corresponding author. Fax: +34-3-402-12-33.

E-mail address: [jfgarcia@apolo.qui.ub.es](mailto:jfgarcia@apolo.qui.ub.es) (J.F. García).

important advantages of PS measurements over LS ones is that, unlike the latter, PS does not produce mixed waste [20,21]. This waste is hazardous and its disposal supposes a serious problem for research and medical centers, due to its radioactive and organic properties [22,23].

Light production in PS and LS follows the same scintillation mechanism. Therefore, the distance between scintillator and radionuclide is one of the most critical parameters for obtaining good efficiency values [24] and must be as low as possible. This distance is very low for LS whereas it is higher in the case of plastic scintillation beads. As a consequence, results obtained for PS will be related to the capability of the beta particle to reach the scintillation beads, and therefore depends on the beta particle energy and the bead radius [25,26]. Currently, one of the most important limitations in the routine use of PS is its high cost. The use of plastic scintillation beads with polyethylene vials instead of plastic scintillation vials and beads will reduce the cost of analysis [8].

The present study evaluated the capability of plastic scintillation beads and polyethylene vials in determining the activity of three of the most important beta emitters, ( $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$  (high energy),  $^{14}\text{C}$  (medium energy) and  $^3\text{H}$  (low energy)), in low level aqueous spiked samples.

## 2. Experimental

### 2.1. Reagents

All reagents used were of analytical or scintillation grade.

$^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$  active stock solution of  $511.99 \pm 7.67$  disintegrations per minute (dpm/g) (prepared from a standard of  $31.15 \pm 0.46$  Mdpm/g in HCl 0.1 M, from Amersham International) was used for preparing the  $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$  calibration and test solutions.  $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$  were in secular equilibrium, although nominal activity was related to the  $^{90}\text{Sr}$  plus  $^{90}\text{Y}$  activities. It was prepared by diluting a weighed amount of standard solution in a carrier solution composed of 0.1 M HCl, 216.66  $\mu\text{g}/\text{ml}$  of  $\text{YCl}_3$  and 149.01  $\mu\text{g}/\text{ml}$  of  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ .

$^{14}\text{C}$  active stock solution of  $695.90 \pm 8.70$  disintegrations per minute (prepared from a standard of  $2.68 \pm 0.033$  Mdpm/g in a water solution of glucose 50  $\mu\text{g}/\text{g}$  and formaldehyde 1 mg/g, from CERCA-LEA) was used for preparing the  $^{14}\text{C}$  calibration and test solutions. It was prepared by diluting a weighed amount of the standard solution in a carrier solution composed of glucose 50  $\mu\text{g}/\text{g}$  and formaldehyde 1 mg/g in water.

$^3\text{H}$  active stock solution of  $6481.97 \pm 97.21$  disintegrations per minute (prepared from a standard of  $4.69 \pm 0.09$  Mdpm/g in water, from Amersham International) was used for preparing the  $^3\text{H}$  calibration and test solutions. It was prepared by diluting a weighed amount of the standard solution in distilled water.

Three different waters were used for preparing the test solutions. These samples came from the Mediterranean sea front of Vandellos I nuclear power plant (AM), ground water from near the Ascó nuclear plant of (Spain) (AS), and bottled drinking water FONTVELLA<sup>®</sup> (EB). All these places are located in Catalonia, NE of Spain.

Bromocresol green 0.05 g/l in water was used as the quenching agent for the calibration curves done for the three isotopes.

Solid plastic scintillator beads supplied by Bicon<sup>®</sup> (BC-400) were used as the plastic scintillation reagent. The diameter of the beads was between 250 and 500  $\mu\text{m}$ . Beads and measuring solutions were contained in 7 ml polyethylene vials (from Packard Instruments Co.).

### 2.2. Apparatus

A Quantulus liquid scintillation detector (EG&G Wallac) with logarithmic amplification, a multichannel analyzer of 4096 channels distributed in four segments of 1024 channels, alpha/beta discrimination and background reduction by active guard, were used.

### 2.3. Procedure

#### 2.3.1. Measurement solutions preparation

One color quenching correction curve was plotted for each of the three isotopes. In all cases, five calibration solutions were prepared by adding



to the vials 1.8 g of plastic scintillator beads and 1 g of different active quenched solutions, prepared previously in a separate flask. The composition of each solution is shown in Table 1.

A set of test samples was prepared to evaluate the quenching correction curves for each of the isotopes. The set included 3 replicates of AS, and single samples of AM and EB. In these test samples, the distilled water fraction was substituted by the water under study. At any case, quenching agent was added. The activity level of the samples was of the same order than the calibration solutions.

Blank solutions were prepared by substituting the active fraction by the carrier solution. Carrier solution was of 0.1 M HCl, 216.66  $\mu\text{g/ml}$  of  $\text{YCl}_3$  and 149.01  $\mu\text{g/ml}$  of  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  in the case of  $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$  measurements, distilled water for  $^3\text{H}$  determinations, and glucose 50  $\mu\text{g/g}$  and formaldehyde 1 mg/g in water in the case of  $^{14}\text{C}$ . A blank was prepared for each calibrant and test solution.

The amount of each fraction was always determined by weighing. Once prepared, the vials were shaken and left to stand in the dark for 2 h before measurement.

### 2.3.2. Cleaning procedure

Plastic scintillator beads were reused during the experiment. Prior to doing so a specific cleaning procedure was applied to each isotope in order to remove any remaining activity [27].

After each cleaning procedure, a blank was prepared using cleaned vials and beads in order to

check that any activity had remained and that beads could be reused.

### 2.3.3. Measurement step

Measurements were done in a Quantulus liquid scintillation detector (EG&G Wallac). Conditions of measurements were optimised for the coincident bias (CB) and multichannel analyser configuration (MCA) options. CB removes the 50 initial channels of each photomultiplier. MCA compares the signals received from the two photomultipliers accepting high or low differences between them depending on the option chosen and the radionuclide selected,  $^3\text{H}$  or  $^{14}\text{C}$ .

Coincident bias is an electronic tool which compares the amplitude of the pulses recorded by the two PMT and eliminates those in which the amplitude difference exceeds a certain threshold.

For  $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$  and  $^{14}\text{C}$  determinations, the measurement time was five successive periods of one hour, whereas for  $^3\text{H}$  it was twelve successive periods of one hour.

### 2.3.4. Quenching correction and data treatment

The spectra collected for each solution were smoothed using a Savitzky–Golay algorithm and then averaged. Net spectra were obtained by subtracting its equivalent blank solution. Quenching correction curves were obtained by fitting optimum window (OW) detection efficiencies for each set of calibration solutions to their respective values of the quenching parameters (SQP( $E$ ) and SCR). The detection efficiency of each test

Table 1  
Activity and composition of the quenching solutions added to calibration solutions

	Solutions activity (dpm)	Solution composition	
$^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$	45–55	ml of Active stock solution	0.12 ml
		ml of Quenching agent	0, 0.5, 1 ( twice) and 3 drops
		ml of Distilled water	Up to 1.2 ml
$^{14}\text{C}$	630–840	ml of Active stock solution	0.56 ml
		ml of Quenching agent	0, 0.22, 0.44, 0.55, 0.66 ml
		ml of Distilled water	Up to 1.2 ml
$^3\text{H}$	2710–2765	ml of Active stock solution	0.54 ml
		ml of Quenching agent	0, 0.22, 0.44, 0.55, 0.66 ml
		ml of Distilled water	Up to 1.2 ml

606

A. Tarancón et al. / Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A 516 (2004) 602–609

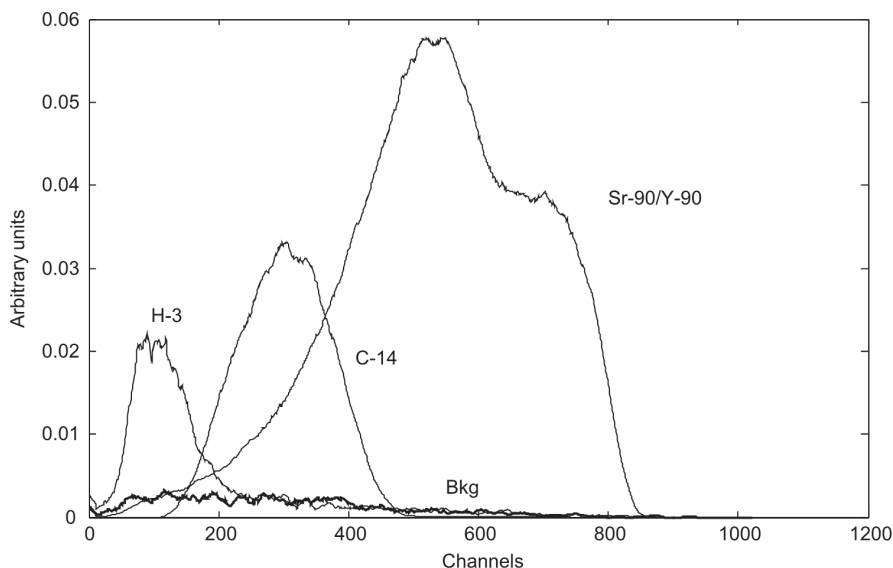
Fig. 1.  $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ ,  $^{14}\text{C}$ ,  $^3\text{H}$  active and background spectra.

Table 2

Measurement conditions, detection efficiency and background in the total and optimum window for  $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ ,  $^{14}\text{C}$  and  $^3\text{H}$  measurement

Optimal conditions		Activity (dpm/g)	Efficiency (%) (full spectrum)	Background (cpm) (full spectrum)	Optimum window	Efficiency (%) (optimum window)	Background (cpm) (optimum window)
MCA conf	C.B.						
$^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$	$^{14}\text{C}$	Low	$90.05 \pm 0.02$	$1.43 \pm 0.07$	396–849	$62.40 \pm 3.76$	$0.19 \pm 0.03$
$^{14}\text{C}$	$^{14}\text{C}$	High	$17.79 \pm 0.54$	$0.47 \pm 0.04$	175–405	$15.97 \pm 0.49$	$0.23 \pm 0.03$
$^3\text{H}$	$^3\text{H}$	Low	$2730$	$0.13 \pm 0.04$	$1.09 \pm 0.04$	44–189	$0.13 \pm 0.04$

detection limit of  $6.8 \times 10^{-4}$  Bq/ml. This value is better than the limit quoted by the Spanish nuclear authorities for liquid effluents monitoring [28] ( $8.5 \times 10^{-4}$  Bq/ml).

Two efficiency calibration procedures, one based on the sample spectrum (SCR) and the other on the external gamma source spectrum (SQP(E)), were applied in order to quantify the set of spiked water samples. Mathematical functions and correlation parameters for both calibration curves are shown in Table 3.

Relative errors obtained in quantifying single spiked samples and the three AS replicates are shown in Table 4. High accuracy is observed in all cases, as both absolute and relative errors obtained are lower than 1cpm and 3%. The precision obtained for AS determinations corresponds to the theoretical uncertainty associated to the activity level spiked.

On the basis of these values it can be concluded that plastic scintillation beads and polyethylene vials may be used as an alternative to classical

Table 3  
Quenching calibration functions for the different radionuclides and quenching parameters

	SQP(E)	SCR
$^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$	$\text{Eff} = -9.48 \cdot 10^{-4} X^2 + 1.28 X - 4.18 \cdot 10^2$ $R^2 = 0.9984$	$\text{Eff} = -5.31 \cdot 10^1 X^2 + 7.20 \cdot 10^1 X - 7.41$ $R^2 = 0.9919$
$^{14}\text{C}$	$\text{Eff} = -1.14 \cdot 10^{-3} X^2 + 1.88 X - 6.19 \cdot 10^2$ $R^2 = 0.9981$	$\text{Eff} = -3.59 \cdot 10^2 X^2 + 1.86 \cdot 10^2 X - 5.86 \cdot 10^1$ $R^2 = 0.9943$
$^3\text{H}$	$\text{Eff} = 4.57 \cdot 10^{-5} X^2 - 5.82 \cdot 10^{-2} X + 18.65$ $R^2 = 0.9073$	$\text{Eff} = 1.18 X^1 - 3.96 X + 4.20 \cdot 10^{-1}$ $R^2 = 0.8060$

Table 4  
Relative errors in quantifying  $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ ,  $^{14}\text{C}$  and  $^3\text{H}$  activity in different water matrices (sea (AM), bottled (EB) and underground (AS)) using different quenching parameters

Samples	$^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$		$^{14}\text{C}$		$^3\text{H}$	
	SQP(E) (%)	SCR (%)	SQP(E) (%)	SCR (%)	SQP(E) (%)	SCR (%)
AM	-1.34	-2.74	-2.16	-3.82	10.76	0.01
EB	-0.42	-1.13	-1.31	-2.97	-0.86	-15.08
AS ( $n=3$ )	$1.38 \pm 3.47$	$-0.77 \pm 3.26$	$0.64 \pm 0.51$	$-1.70 \pm 0.51$	$6.14 \pm 4.61$	$12.02 \pm 14.16$

methods for low level  $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$  determination in routine aqueous samples.

### 3.2. $^{14}\text{C}$

Optimum detector measurement conditions were established as  $^{14}\text{C}$  MCA configuration and high coincident bias. As with  $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ , the detection efficiency-background ratio did not vary with the MCA configuration and the final option was chosen by considering the detector recommendations for high-medium energy beta emitters. On the other hand, high coincident bias greatly influenced signal registration by cancelling a significant number of low energy signals. This cancellation mainly affects the background, whose signals are low energy, and, to a lesser extent, the active sample, whose signals are more energetic. The final result was an increase in the detection efficiency-background ratio and, therefore, an improvement in measurement conditions.

Background and  $^{14}\text{C}$  spectra of a calibration solution are plotted in Fig. 1 and confirm the above-mentioned hypothesis. Although the number of counts registered for each spectrum is not comparable, the position of both peaks is very

similar because high coincident bias cannot cancel the signal at this energy.

With regard to the  $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$  peak,  $^{14}\text{C}$  is narrower and is located at lower energies. This position implies a decrease in detection efficiency, although it would help in the resolution of  $^{14}\text{C}$  and  $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$  mixtures.

Detection efficiency, background and optimum window position figures are shown in Table 2. Values in the optimum and the full spectrum are similar due to the low background values obtained and to the fact that active and blank spectra coincide. It is worth noting the important decrease in detection efficiency for  $^{14}\text{C}$ , 17.79%, with regard to the value obtained for  $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ , 90%. This behavior must be related to a decrease in the radiation energy of the isotope measured. As beta energy decreases, the number of particles unable to reach the scintillator beads increases. This phenomenon constitutes a limitation of PS applications. Nevertheless, the efficiency stated will still enable plastic scintillation to be used for  $^{14}\text{C}$  quantification in low activity aqueous samples.

Results obtained for the test set are shown in Table 4. Absolute and relative errors were very low, less than 6cpm and 4%, and experimental

uncertainty (relative error  $\pm$  two standard deviations) was below 5%. This value coincides with the theoretical uncertainty associated with the measurement procedure and demonstrates the robustness of the technique.

Contrary to  $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$  results, the theoretical detection limit achieved ( $0.57 \times 10^{-2}$  Bq/ml) exceeds that recommended by the Spanish nuclear authorities recommendations for liquid effluents ( $0.37 \times 10^{-2}$  Bq/ml), although results can clearly be improved by increasing counting time and sample volume.

### 3.3. $^3\text{H}$

Tritium is a good example of a low energy beta emitter (18.6 keV), and its study will permit the evaluation of the ability of the plastic scintillation and polyethylene vials technique to these radionuclides. The best measurement conditions were low coincident bias and the  $^3\text{H}$  MCA configuration. For this isotope, the use of high coincident bias was not possible because the coincident device could not distinguish between the background signal and tritium disintegration signals and cancels both. Consequently, very few counts were registered using this option. The  $^3\text{H}$  MC configuration was chosen following the detector recommendations, although no difference was observed with respect to the  $^{14}\text{C}$  option.

The background and active spectra obtained are plotted in Fig. 1. The low energy location of both the tritium and the background spectra is responsible for the poor results obtained when the high coincident bias option was used. The location of the active tritium spectra in the first channels is due to its low energy and they can be seen even in LSC. In terms of the other isotopes measured, there was no significant overlapping between the peaks in either the total or the optimum window. The position of the  $^3\text{H}$  peak would help to resolve complex samples, including  $^3\text{H}$ ,  $^{14}\text{C}$  and  $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ .

The value obtained for the detection parameters in  $^3\text{H}$  determination with PS and polyethylene vials are shown in Table 1. In LS, the  $^3\text{H}$  peak is also located in the low energy range of the spectrum, although the detection efficiency is not as low as in the case of PS and polyethylene vials. This behavior is again related to the energy of the

beta particle emitted by the radionuclide. For tritium, the scintillator and emitter are close enough in LS to produce 60% detection efficiency, whereas in PS the distance is too great and radiation energy is dissipated in interactions with the medium before reaching the plastic beads. Reduction of the beads-radionuclide distance, in order to increase the detection efficiency, could be achieved by immobilising selective compounds on the beads surface, as in SPA technology, or by reducing the bead diameter. The first option depends on the chemical behavior of the element and cannot always be applied. Therefore, reducing the bead diameter will be the best approach when low energy beta emitters must be measured.

Slightly worst correlation, compared with those of  $^{90}\text{Sr}$  and  $^{14}\text{C}$ , was found between detection efficiency and quenching parameters for the two cases studied, SCR and SQP( $E$ ) (Table 3). This behavior was related to the high uncertainty of the measurement, which is associated to the low count rate registered. Better correlation was obtained for the SQP( $E$ ) calibration procedure due to high activity of the external standard source.

This fact is also responsible of the high relative errors obtained in sample quantification (Table 4) when SCR calibration procedure is applied. This high experimental uncertainty values agree with the theoretical uncertainty. Better results are obtained by using the SQP( $E$ ) procedure. Relative errors achieved in this case were lower than 10%.

On the other hand, the detection limit achieved for this radionuclide is 1.4 Bq/ml (for 1 ml of sample and 5 h of measurement), slightly higher than the value recommended by the Spanish authorities [28]<sup>1</sup> for liquid effluents (0.37 Bq/ml). Nevertheless, this limit could be achieved whenever the counting time were increased to 48 h (theoretical limit 0.30 Bq/ml).

On the basis of these results, the PS and polyethylene vials technique can only be recommended for tritium routine activity determination in medium level activity samples and when an

<sup>1</sup>Guía de Seguridad del Consejo de Seguridad Nacional (CSN). no 1.4 (Rev.1) Control y Vigilancia radiológica de efluentes líquidos y gaseosos emitidos por centrales nucleares.

external standard quenching parameter calibration procedure was used.

#### 4. Conclusions

The use of plastic scintillation and polyethylene vials is an alternative to liquid scintillation and Cerenkov techniques, which could be applied successfully to the activity determination of high and medium energy beta emitters, such as  $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$  and  $^{14}\text{C}$ , in routine measurements of low activity aqueous samples, producing relative errors less than 5%.

For low energy beta emitter determination, PS and polyethylene vials can be used with medium activity level samples, provided that the detection efficiency calibration is performed using an external quenching parameter. The measurement of low activity samples with PS can only be possible if low diameter beads are used.

The use of polyethylene vials, rather than the plastic scintillation ones as container of the scintillation beads, does not significantly affect the detection efficiency values obtained and provides a cheap and easily option for routine determinations.

Furthermore, the use of plastic scintillation beads reduces the production of mixed waste resulting from beta emitter determination.

#### Acknowledgements

The authors thank the CICYT for financial support (grant AMB 99-0430), University of Barcelona for training grant in Research and Teaching.

#### References

- [1] J.B. Birks, *The Theory and Practice of Scintillation Counting*, Pergamon Press, New York, 1964 (Chapter 9).
- [2] M. Einsenbud, *Environmental Radioactivity*, Academic Press, London, 1987.
- [3] F. Schönhofer, *Sci. Total Environ.* 173/174 (1995) 29.
- [4] J.M. Torres, J. Tent, M. Llauro, G. Rauret, *J. Environ. Radioactivity* 59 (2002) 113.
- [5] D. Steinberg, *Nature* 183 (1959) 1254.
- [6] A. Karmen, H.R. Tritsch, *Nature* 186 (1960) 150.
- [7] E. Rapkin, J.A. Gibbs, *Nature* 194 (1962) 34.
- [8] A. Tarancón, J.F. García, G. Rauret, *Analyt. Chim. Acta.* 436 (1) (2002) 125.
- [9] F.W. Markey, *Molecul. Cryst.* 4 (1968) 303.
- [10] J. Thomson, In *Liquid Scintillation Spectrometry 1992*, Radiocarbon, 1993, pp. 179–184.
- [11] J. Headrick, M. Sepaniak, S. Alexandratos, P. Datskos, *Anal. Chem.* 72 (2000) 1994.
- [12] A. Tanaka, Y. Kojima, *Polymer J.* 24 (4) (1993) 407.
- [13] S. Imai, S. Soramoto, K. Mochiki, T. Iguchi, *Rev. Sci. Instr.* 62 (4) (1991) 1093.
- [14] K.J. Hofstetter, *Fusion Technol.* 28 (1995) 1527.
- [15] R.W. Perkins, A.J. Schilk, R.A. Wagner, N.A. Wogman, US Patent No:5442180, 1995.
- [16] T. Oka, H. Fujiwara, K. Takashima, T. Usami, Y. Tsutaka, *J. Nucl. Sci. Technol.* 35 (12) (1998) 587.
- [17] T.A. DeVol, J.M. Duffey, A. Paulenova, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 249 (2) (2001) 295.
- [18] O.E. Egorov, S.K. Fiskum, M.J. O'Hara, J.K. Grate, *Anal. Chem.* 71 (1999) 5240.
- [19] N. Bosworth, P. Towers, *Nature* 341 (1959) 167.
- [20] A. Tahnassian, J. Eveloff, H. Tisdale, *Liquid Scintillation Counting and Organic Scintillators*, Lewis Publishers Inc., Chelsea, 1991, pp. 573–575.
- [21] J.W. McCormick, *Liquid Scintillation Counting and Organic Scintillators*, Lewis Publishers Inc., Chelsea, 1991, pp. 561–571.
- [22] J. Hsu, J.K. Krieger, *Liquid Scintillation Counting and Organic Scintillators*, Lewis Publishers Inc., Chelsea, 1991, pp. 557–560.
- [23] D.A. Kalbhem, V.J. Tarkanen, *Advances in Scintillation counting*, University of Alberta, Edmonton, 1984, pp. 66–71.
- [24] H.H. Ross, *Liquid Scintillation Counting and Organic Scintillators*, Lewis Publishers Inc., Chelsea, 1991, pp. 195–209.
- [25] A. Tarancón, E. Alonso, J.F. García, G. Rauret, *Anal. Chim. Acta* 471 (1) (2002) 135.
- [26] D. Yang, *J. Radioanal. Nucl. Chem. Lett.* 175 (5) (1993) 393.
- [27] A. Tarancón, J.F. García, G. Rauret, *Appl. Radiation Isot.* 59 (5–6) (2003) 373.

**4.1.4. Reusability of plastic scintillators used in beta emitter activity determination.**

**Tarancon, A.; Garcia, J. F.; Rauret, G.**

**Applied Radiation and Isotopes, 2003, 59(5-6), 373-376.**





ELSEVIER

Available online at [www.sciencedirect.com](http://www.sciencedirect.com)

Applied Radiation and Isotopes 59 (2003) 373–376

**Applied  
Radiation and  
Isotopes**[www.elsevier.com/locate/apradiso](http://www.elsevier.com/locate/apradiso)

## Reusability of plastic scintillators used in beta emitter activity determination

A. Tarancón\*, J.F. García, G. Rauret

*Departament de Química Analítica, Universitat de Barcelona, Diagonal 647, E-08028 Barcelona, Spain*

Received 5 June 2003; received in revised form 31 July 2003; accepted 7 August 2003

### Abstract

The use of plastic scintillation in the measurement of beta emitter activity is a suitable alternative to classical detection techniques in spite of the high cost and potential memory effects. Reuse of the plastic scintillator beads after a cleanup procedure would overcome both drawbacks.

In the present paper, we tested several cleaning solutions (water, HCl 0.1 M, commercial soap, EDTA 0.01 M pH = 3, citric acid 0.1 M pH = 3). The recommended procedure consists of the immersion of the beads in three consecutive citric acid baths for 24 h. If this protocol is followed, plastic beads contaminated with  $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ ,  $^{14}\text{C}$ , and  $^3\text{H}$  recover their initial condition, and can be used in successive determinations.

© 2003 Elsevier Ltd. All rights reserved.

*Keywords:* Plastic scintillation; Cleaning procedure; Reusability; Sr-90/Y-90

### 1. Introduction

Among the beta emitters,  $^{90}\text{Sr}$  ( $E_{\text{max}} = 0.5$  MeV,  $T_{1/2} = 28.5$  years), which is in secular equilibrium with  $^{90}\text{Y}$  ( $E_{\text{max}} = 2.2$  MeV,  $T_{1/2} = 64$  h),  $^{14}\text{C}$  ( $E_{\text{max}} = 0.1$  MeV,  $T_{1/2} = 5860$  years) and  $^3\text{H}$  ( $E_{\text{max}} = 0.018$  MeV,  $T_{1/2} = 13$  years) are some of the most analysed and can be considered as representative of the different energy ranges. All three are generated by nuclear activities and environmental protection agencies required to be monitored. Liquid scintillation counting is the most used technique to determine the activity of these isotopes (Schönhofer, 1995; Salonen, 1977). However the generation of large amounts of organic and radioactive waste (mixed waste) (Tahnassian et al., 1991; Kalbhem and Tarkanen, 1984), with important problems to be disposed due to their hazardous properties (McCormick, 1991), has led to the development of plastic scintillation counting (Tarancón, 2002a, b).

PS presents good detection parameters and does not generate mixed waste (Tarancón et al., 2003). However, high cost has confined its use to continuous (DeVol et al., 2001; Hofstetter, 1995) and remote measurements (Perkins et al., 1995). Reuse of plastic beads has not been considered up to now because memory effects can be found in some case when a simple cleaning procedure is used.

The objective of this study is to establish a cleaning procedure for plastic scintillation beads which will permit their regeneration and reuse. The cleaning solutions proposed were: water, HCl 0.1 M, non-ionic commercial soap COUNT-OFF™, EDTA 0.01 M (pH = 3), and citric acid 0.1 M (pH = 3) (Wenzel, 1993, 1996).

### 2. Experimental

#### 2.1. Reagents

All reagents used were of analytical grade.  $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ ,  $^3\text{H}$  from Amersham International  $^{14}\text{C}$  from CERCA-LEA active stocks solutions were used in beads contamination. Solid plastic scintillator beads supplied

\*Corresponding author. Tel.: +34-934-021-281; fax: +34-934-021-233.

E-mail addresses: [alex.taranon@apolo.qui.ub.es](mailto:alex.taranon@apolo.qui.ub.es) (A. Tarancón), [jfgarcia@apolo.qui.ub.es](mailto:jfgarcia@apolo.qui.ub.es) (J.F. García).

by Bicon<sup>®</sup> (BC-400) were used as the plastic scintillation reagent. The diameter of the beads was between 250 and 500  $\mu\text{m}$ . Beads and measuring solutions were contained in 7 ml polyethylene vials (from Packard Instruments Co.). Count-Off<sup>™</sup> was supplied by NEN<sup>™</sup>Life Science Products.

## 2.2. Procedure

Measurement solutions were prepared by adding 0.35 g of plastic scintillator beads and 0.2 g of the corresponding carrier solution to the polyethylene vials.

Values obtained using completely new beads are considered the reference values and are named “ref-new” beads. Beads used in previous experiments, which have reached a stable behaviour, using a conventional cleaning procedure (Tarancón, 2002a, b), close to that of the “ref-new” beads, are named “ref-used” beads.

“Ref-used” beads contamination was done by adding 1 ml of an active solution to each 1.8 g of beads. Active solution composition was 45% of the corresponding active stock solution and 55% distilled water. Mixture was slightly shaken by hand for homogenization and stood 24 h to allow contamination. After this time, beads were recovered by filtration.

Water, HCl 0.1 M, count-off solution, EDTA 0.01 M (pH = 3), and citric acid 0.1 M (pH = 3) cleaning solutions were used to clean contaminated beads. Each cleaning step consisted of immersing 1.2 g of beads in 100 ml of the corresponding cleaning solution. Beads and cleaning solution were placed in a glass bottle and shaken in an end-over-end shaker for 24 h.

Optimisation of the cleaning procedure was done in three experiments—Opti1, Opti2 and Opti3. After the

optimisation experiments, the optimum cleaning procedure was applied to beads contaminated with  $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ ,  $^3\text{H}$  and  $^{14}\text{C}$  (Table 1).

After each cleaning step, beads were filtered and dried at 40°C for 2 h in an oven. Some of the beads were used to prepare the corresponding measurement solutions, whereas the rest of the beads were used in the next cleaning step.

Measurements were done in a quantulus liquid scintillation detector (EGG&Wallac). Optimal conditions of measurement for each isotope were determined in a previous experience (Tarancón et al., 2003). Measurement time was five successive periods of 1 h for  $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$  and  $^{14}\text{C}$  determinations and eight successive periods of 1 h for  $^3\text{H}$ .

Count rate (cpm) and relative memory values were obtained for each isotope in its corresponding optimum window (OW) (Tarancón et al., 2003). Relative memory was calculated as the ratio between the remaining activity on beads, cpm/g, with regard to the activity added in the contamination procedure, expressed in dpm/g:

$$\text{RM}(\%) = \frac{(A - B)/\text{Eff}}{\text{Act}} \times 100, \quad (1)$$

where RM is the relative memory,  $A$  is the cpm/g of the beads cleaned by a specific cleaning solution,  $B$  is the cpm/g of the “ref-used” beads, Act is the dpm/g of the contaminated beads, and Eff is the detection efficiency.

Remaining activity is determined as the difference between the count rate (cpm) registered in the measurement of cleaned beads and “clean-used” beads solutions.

Table 1  
Cleaning and test optimization experiments

	Opti1	Opti2	Opti3	TestS	TestC	TestH
“Ref-new” beads	0.203 ± 0.007	0.203 ± 0.007	0.203 ± 0.007	0.203 ± 0.007	—	—
“Ref-used” beads	0.288 ± 0.053	0.295 ± 0.196	0.326 ± 0.085	0.307 ± 0.091	0.535 ± 0.007	0.761 ± 0.789
Citric acid 0.1 M	—	—	0.361 ± 0.109 (0.02%)	0.388 ± 0.044 (0.05%)	0.406 ± 0.042 (−0.25%)	0.714 ± 0.061 (−5.12%)
Citric acid 0.1 M	—	0.336 ± 0.028 (0.03%)	0.335 ± 0.113 (0.01%)	0.355 ± 0.024 (0.03%)	0.459 ± 0.117 (−0.15%)	0.694 ± 0.107 (−7.36%)
Citric acid 0.1 M	0.282 ± 0.031 (−0.01%)	0.242 ± 0.04 (−0.01%)	0.215 ± 0.025 (−0.05%)	0.255 ± 0.033 (−0.03%)	0.471 ± 0.088 (−0.12%)	0.789 ± 0.049 (3.10%)
Water	0.653 ± 0.310 (0.21%)	0.345 ± 0.048 (0.03%)	0.210 ± 0.079 (−0.05%)	—	—	—
HCl 0.1 M	0.315 ± 0.035 (0.02%)	0.321 ± 0.038 (0.02%)	0.228 ± 0.044 (−0.04%)	—	—	—
COUNT-OFF	0.308 ± 0.019 (0.01%)	0.289 ± 0.038 (−0.01%)	0.294 ± 0.036 (−0.01%)	—	—	—
EDTA 0.1 M	0.386 ± 0.062 (0.06%)	0.274 ± 0.039 (−0.01%)	0.229 ± 0.073 (−0.04%)	—	—	—

Results given are count rate (cpm/ml) and RM values (in parenthesis).



### 3. Results and discussion

Cleaning power is quantified by RM parameter. Absolute count rate (cpm/g) of the “cleaned” beads is compared with the values obtained for the reference beads (REF1 and REF2). In this way, cleaning steps are added consecutively (experiment Opti3) since no improvement is noticed or clean reference values are achieved (Table 1).

#### 3.1. Optimisation of the cleaning procedure

##### 3.1.1. Opti1

In this experiment, cleaning procedure consist on a single cleaning step. The contaminated beads were divided into five aliquots and each one was cleaned by one of the five cleaning solution studied. After that, each bead set was measured by triplicate. Previous experience showed uncertainty comes mainly from the measuring step. Table 1 shows the results obtained when an inactive solution was measured using the “ref-new”, “ref-used”, and “cleaned” beads.

The lowest cpm value was obtained for the citric acid solution, therefore it will be the solution chosen for the first step of the Opti2 experiment. It must be pointed out that the main part of the activity is removed and no significant  $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$  adsorption happens.

In spite of the fact that the use of a citric acid 0.1 M (pH = 3) solution can bring the beads to the “ref-used” level but not to the “ref-new” level, an additional cleaning step was considered.

##### 3.1.2. Opti2

In the Opti2 experiment, contaminated beads are first cleaned by a citric acid solution and then cleaned again separately with the five studied solutions.

The values achieved (Table 1) after the two cleaning steps are very close to the initial values of “ref-used” beads. However at any case “ref-used” is achieved. Again the citric acid solution produces the best results, and consequently, it is selected for next experiment as the cleaning solution for the first and second steps.

##### 3.1.3. Opti3

Table 1 shows the Opti3 results. In this case contaminated beads were cleaned twice by a citric acid solution and then an additional step was done with the five proposed solutions. Citric acid 0.1 M (pH = 3) and water are able to bring the beads to almost the “ref-new” level.

According to these results the proposed cleaning procedure for plastic scintillation beads consists of three successive baths of 1.2 g of beads in 100 ml of 0.1 M (pH = 3) citric acid solution for 24 h.

#### 3.2. Test experiments

The capability of the optimum protocol to remove residual activity of  $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ ,  $^{14}\text{C}$  and  $^3\text{H}$  (TestS, TestC and TestH) was evaluated.

Results obtained in the measurement of a blank solution using beads cleaned by the optimum procedure were compared with previous values of “ref-used” beads. Count rate (cpm/g) values and RM (in parenthesis) for each case are shown in Table 1.

##### 3.2.1. TestS

In order to establish the reproducibility of the cleaning procedure proposed,  $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$  contaminated beads were divided into five parts and the optimum cleaning protocol was applied to each group separately.

After the three cleaning steps proposed, the count rate value achieved is lower than that obtained with the “ref-used” beads and quite close to that of the “ref-new” beads. On the other hand, the relative standard deviation of these five replicates is approximately the same as the RSD obtained when only measurements dispersion was considered (optimisation experiments). Thus, no more uncertainty is introduced during the cleaning process.

##### 3.2.2. TestC

Count rate (cpm) and RM values obtained show that “ref-used” level is recovered after the first cleaning step and as consequence the second and the third step do not suppose any improvement in the results. Then, the protocol proposed for  $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$  can be successfully applicable to  $^{14}\text{C}$ , although, in order to save resources a single cleaning step is recommended when samples are only contaminated by  $^{14}\text{C}$ .

##### 3.2.3. TestH

Again after a single step contaminated beads recover from the “ref-used” level and as consequence the second and third steps do not have any effect on the beads. Therefore, a single step procedure is recommended when just tritium has been measured with plastic scintillator beads.

### 4. Conclusions

A cleaning procedure is proposed to clean plastic scintillator beads used in beta emitters activity determination. This protocol consists of three consecutive steps in which 1.2 g of beads are immersed in 100 ml of a citric acid 0.1 M (pH = 3) solution and shaken in a end-over-end shaker for 24 h. This protocol can be reduced to a single step if only  $^3\text{H}$  or  $^{14}\text{C}$  are present in the sample. This procedure is capable of eliminating any memory effect and to bring the plastic beads to a stable value.

Reusability of plastic scintillator beads means a great cost reduction in the measurement procedure because it requires a minimum amount of manpower whereas it reduces to zero the mixed waste produced.

Experiments were performed using always the same quantities, although there will be no problem to increase by tenth all quantities involved in the cleaning procedure described.

### References

- DeVol, T.A., Duiffey, J.M., Paulenova, A., 2001. Combined extraction chromatography and scintillation detection for off-line and on-line monitoring of strontium in aqueous samples. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 249 (2), 295.
- Hofstetter, K.J., 1995. Continuous aqueous tritium monitoring. *Fusion Technol.* 28, 1527–1531.
- Kalbhenn, D., Tarkanen, v.J., 1984. *Advances in Scintillation Counting*. University of Alberta, Edmonton, pp. 66–71, ISBN:0-88864-967-31.A.
- McCormick, J.W., 1991. *Liquid Scintillation Counting and Organic Scintillators*. Lewis Publishers Inc., Chelsea, pp. 561–571, ISBN 0-87371-246-3.
- Perkins, R.W., Schilk, A.J., Wagner, R.A., Wogman, N.A., 1995. Apparatus for field determinations of concentrations of radioactive constituents in a medium. US Patent no. 5442180.
- Salonen, L., 1977. Determination of  $^{90}\text{Sr}$  and  $^{89}\text{Sr}$  in environmental samples by LSC. Paper Presented at International Symposium on Scintillation Counting and Related Techniques.
- Schönhofer, F., 1995. Liquid scintillation spectrometry in environmental measurements. *Sci. Total Environ.* 173/174, 29–40.
- Tahnassian, A., Eveloff, J., Tisdale, H., 1991. Liquid scintillation waste. In: *Liquid Scintillation Counting and Organic Scintillators*, pp. 573–575.
- Tarancón, A., García, J.F., Rauret, G., 2002a. Mixed waste reduction by plastic scintillation. *Anal. Chim. Acta* 463 (1), 125–134.
- Tarancón, A., Alonso, E., García, J.F., Rauret, G., 2002b. Comparative study of quenching correction procedures for  $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$  determination by Cerenkov, liquid scintillation and plastic scintillation techniques. *Anal. Chim. Acta* 471 (1), 135–143.
- Tarancón, A., García, J.F., Rauret, G., 2003. Determination of beta emitters ( $^{90}\text{Sr}$ ,  $^{14}\text{C}$  and  $^3\text{H}$ ) in routine measurements using plastic scintillation. *Nucl. Instrum. Methods B*, submitted for publication.
- Wenzel, U., 1993. In-line control of a waste treatment process by solid scintillation counting. *Radiocarbon* 35 (3), 105–113.
- Wenzel, U., 1996. On-line scintillation counting on metiltex™ basis. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 203 (1), 87–96.

- 4.1.5. **First approach to radionuclide mixtures quantification by using plastic scintillators. Influence of plastic beads diameter.**  
**Tarancon, A.; Garcia, J. F.; Rauret, G.**  
**Analytica Chimica Acta, 2007, 590 (2), 232-238**

Available online at [www.sciencedirect.com](http://www.sciencedirect.com)

Analytica Chimica Acta 590 (2007) 232–238

ANALYTICA  
CHIMICA  
ACTA[www.elsevier.com/locate/aca](http://www.elsevier.com/locate/aca)

## First approach to radionuclide mixtures quantification by using plastic scintillators Influence of the diameter of the plastic beads

A. Tarancón<sup>a</sup>, J.F. García<sup>b,\*</sup>, G. Rauret<sup>a</sup><sup>a</sup> *Departament de Química Analítica, Universitat de Barcelona, Diagonal 647, E-08028 Barcelona, Spain*<sup>b</sup> *Departament de Pintura, Universitat de Barcelona, Pau Gargallo 4, E-08028 Barcelona, Spain*

Received 27 April 2006; received in revised form 20 October 2006; accepted 15 March 2007

Available online 18 March 2007

### Abstract

Recent studies have evaluated the capability of plastic scintillation (PS) as an alternative to liquid scintillation (LS) in radionuclide activity determination without mixed waste production. In order to complete the comparison, we now assess the extent to which PS can be used to quantify mixtures of radionuclides and the influence of the diameter of the plastic scintillation beads in detection efficiency.

The results show that the detection efficiency decreases and the spectrum shrink to lower energies when the size of the plastic scintillation beads increases, and that the lower the energy of the beta particle, the greater the variation takes place. Similar behaviour has been observed for beta–gamma and alpha emitters.

Two scenarios for the quantification of mixtures are considered, one including two radionuclides (<sup>14</sup>C and <sup>60</sup>Co) whose spectra do not overlap significantly, and the other including two radionuclides (<sup>137</sup>Cs and <sup>90</sup>Sr/<sup>90</sup>Y), where the spectra of one the isotopes is totally overlapped by the other. The calculation has been performed by using the conventional window selection procedure and a new approach in which the selected windows correspond to those with lower quantification errors. Relative errors obtained using the proposed approach (less than 10%) are lower than those of the conventional procedure, even when a radionuclide is completely overlapped, except for those samples with extreme activity ratios that were not included in the window optimization process.

© 2007 Elsevier B.V. All rights reserved.

**Keywords:** Plastic scintillation; Radionuclide mixtures; Mixed waste; Mixture quantification; Scintillator beads diameter

### 1. Introduction

Radionuclides are present in all compartments of the earth [1]. Environmental radioactivity monitoring programmes recommend the measurement of the different radionuclides in several types of samples in order to monitor their distribution [2,3].

Liquid scintillation counting (LS) is the most common measurement technique used for this purpose [4,5]. In routine determinations, LS is mainly focused on the quantification of beta emitters, although it can also detect alpha particles and gamma radiation. Despite its wide application, even in the quantification of certain radionuclides mixtures [6–11], LS has an

important drawback related to the mixed waste it produces as a consequence of the measurement process [12–14].

Recent studies have shown the capability of plastic scintillators (PS) as an alternative to LS. The replacement of liquid scintillation cocktails by PS beads prevents the production of mixed waste in the measurement step phase, although the quality of the results obtained in the determination of radionuclide activities is relatively similar [15–17]. However, the capability of PS to quantify mixtures has not been evaluated yet.

Previous studies on the application of PS [18,19] indicate that spectra distribution and detection efficiencies obtained in the measurement of different radionuclides depend on the type and energy of the particle or radiation emitted during the disintegration, as well as on the diameter of the scintillator beads.

The aim of this study is to establish the capability of PS to quantify mixtures of radionuclides and to evaluate the influence

\* Corresponding author. Tel.: +34 934021281; fax: +34 934021233.

E-mail address: [jfgarcia@ub.edu](mailto:jfgarcia@ub.edu) (J.F. García).

of the diameter of plastic scintillator beads on the detection efficiency.

## 2. Experimental

### 2.1. Reagents and solutions

All reagents used were of analytical or scintillation grade.  $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$  active stock solution of  $1180.5 \times 10^{-2} \pm 8.7 \times 10^{-2}$  Becquerel per gram ( $\text{Bq g}^{-1}$ ) (prepared from a standard of  $407.0 \pm 3.0 \text{ Bq g}^{-1}$  in the respective carrier solution (Table 1), from Amersham International) was used for preparing the  $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$  calibration and test solutions.  $^{90}\text{Sr}$  and  $^{90}\text{Y}$  were in secular equilibrium, although nominal activity was related to the  $^{90}\text{Sr}$  plus  $^{90}\text{Y}$  activities.

$^{14}\text{C}$  active stock solution of  $116.3 \pm 1.5 \text{ Bq g}^{-1}$  (prepared from a standard of  $446.7 \times 10^7 \pm 5.7 \times 10^7 \text{ Bq g}^{-1}$  in carrier solution from CERCA-LEA) was used for preparing the  $^{14}\text{C}$  calibration and test solutions.

$^3\text{H}$  active stock solution of  $859.3 \times 10^{-1} \pm 5.5 \times 10^{-1} \text{ Bq g}^{-1}$  (prepared from a standard of  $781.7 \times 10^7 \pm 5.0 \times 10^7 \text{ Bq g}^{-1}$  in water, from Amersham International) was used for preparing the  $^3\text{H}$  solutions.

$^{137}\text{Cs}$  active stock solution of  $755.6 \times 10^{-1} \pm 6.0 \times 10^{-1} \text{ Bq g}^{-1}$  (prepared from a standard of  $848.3 \times 10^5 \pm 6.7 \times 10^5 \text{ Bq g}^{-1}$  from CercaLea) was used for preparing the  $^{137}\text{Cs}$  calibration and test solutions.

$^{238}\text{Pu}$  active stock solution of  $1464.8 \times 10^{-2} \pm 6.7 \times 10^{-2} \text{ Bq g}^{-1}$  (prepared from a standard of  $834.3 \times 10^{-1} \pm 3.8 \times 10^{-1} \text{ Bq g}^{-1}$  from Centro de Investigaciones Energéticas Medioambientales y Tecnológicas (CIEMAT)).

$^{60}\text{Co}$  active stock solution  $154.2 \pm 1.6 \text{ Bq g}^{-1}$  (prepared from a standard of  $192.0 \times 10^4 \pm 2.0 \times 10^4 \text{ Bq g}^{-1}$  from CercaLea) was used for preparing  $^{60}\text{Co}$  calibration and test solutions.

All stock solutions were prepared by diluting a weighed amount of the standard solution in the corresponding carrier solution (Table 1).

Two different waters, subterranean water (AS) and ground water (SP), were spiked and then used as radioactive samples to validate calibration curves for quenched samples. Both waters were from the nearest of Ascó nuclear plant (Spain).

Bromocresol green  $0.05 \text{ g L}^{-1}$  in water was used as the quenching agent for the calibration curves done for  $^{60}\text{Co}$ ,  $^{14}\text{C}$ ,  $^{137}\text{Cs}$  and  $^{90}\text{Sr}$  isotopes.

Solid plastic scintillator beads supplied by Bicon<sup>®</sup> (BC-400) were used as the plastic scintillation reagent. The beads were divided in two groups depending on their diameter: small beads (diameter from 125 to 250  $\mu\text{m}$ ) and large beads (diameter range from 500 to 1000  $\mu\text{m}$ ).

Samples were measured in 7 mL polyethylene vials (from Packard Instruments Co.).

### 2.2. Apparatus

We used a Quantulus liquid scintillation detector (EG&G Wallac) with logarithmic amplification, a 4096 channel multi-channel analyzer distributed in four segments of 1024 channels, alpha/beta discrimination and background reduction by active guard.

### 2.3. Procedure

#### 2.3.1. Vial composition

The counting solutions were prepared by mixing 1.8 g of plastic scintillation beads and 1 mL of the solution to be measured in a polyethylene vial. Vials were shaken for 15 min in an ultrasonic bath and left to stand for 2 h in the dark before being measured. The amount of each fraction was always determined by weighing.

The blank counting solutions were composed of carrier solution, corresponding to the matrix of each radionuclide, whereas an amount of carrier was replaced with the radioactive standard the active counting solutions. The activity of the  $^{60}\text{Co}$ ,  $^{14}\text{C}$ ,  $^{137}\text{Cs}$ ,  $^3\text{H}$ ,  $^{238}\text{Pu}$  and  $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$  solutions was measured using small and large diameter beads are referred to in Table 2.

Calibration quench curves were done for  $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ ,  $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{60}\text{Co}$  and  $^{14}\text{C}$ . Calibration solutions of 1.2 mL were prepared in a polyethylene vial by mixing a fixed amount of radioactive standard, a variable amount of colour quenching agent and carrier solution up to 1.2 mL. The active standard fraction was substituted by the corresponding carrier solution in the blank solutions. One millilitre of the solution was added to the measuring vial in where 1.8 g of small plastic scintillation beads was previously added. Table 3 shows the proportion of quenching agent in the different calibration solutions.

The samples were filtered after measurement. The plastic scintillator was cleaned using a 0.1 M citric acid solution ( $\text{pH } 3$ )<sup>18</sup> and reused.

#### 2.3.2. Mixture solutions

Two sets of test solutions were prepared. The first set corresponds to ground water spiked with different amounts of  $^{137}\text{Cs}$  and  $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ . The relative activity ratios of  $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$  and  $^{137}\text{Cs}$  was 1:1, 1:2, 1:4, 2:1, 4:1, 8:1 and 80:1. The second set is made up of subterranean water spiked with  $^{60}\text{Co}$  and  $^{14}\text{C}$ . Twelve solutions, eight with the same activity of  $^{14}\text{C}$  and  $^{60}\text{Co}$  four with different activity ratios (1:2, 2:1, 1:4, 4:1), were prepared. The activity of  $^{60}\text{Co}$ ,  $^{14}\text{C}$ ,  $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$  and  $^{137}\text{Cs}$  are shown in Table 2.

Table 1

Composition of the carrier solutions used to dilute standards and to prepare blank solutions

Radionuclide	Carrier composition
$^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$	0.1 M HCl, 216 $\mu\text{g mL}^{-1}$ of $\text{YCl}_3$ and 149 $\mu\text{g mL}^{-1}$ of $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$
$^{137}\text{Cs}$	HCl 0.1 M
$^{60}\text{Co}$	10 $\text{m g}^{-1}$ $\text{CoCl}_2$ and 0.1 M HCl
$^{14}\text{C}$	Glucose 50 $\mu\text{g g}^{-1}$ and formaldehyde 1 $\text{mg g}^{-1}$ in water
$^3\text{H}$	Distilled water free of $^3\text{H}$
$^{238}\text{Pu}$	2 M nitric acid

Table 2

Relative errors (R.E.%) obtained in the quantification of  $^{14}\text{C}$ - $^{60}\text{Co}$  and  $^{137}\text{Cs}$ - $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$  samples using the proposed and the Conventional approach

Relation $^{14}\text{C}/^{60}\text{Co}$	Activity (dpm/g <sup>-1</sup> )		R.E. (%) Conventional procedure		R.E. (%) Proposed Procedure	
	$^{14}\text{C}$	$^{60}\text{Co}$	$^{14}\text{C}$	$^{60}\text{Co}$	$^{14}\text{C}$	$^{60}\text{Co}$
1:1	97.6	98.9	10.9	-18.6	0.4	-2.5
1:1	97.6	98.9	11.4	-20.3	-1.1	-3.5
1:1	97.6	98.9	4.2	-10.4	-2.1	-0.6
1:1	97.6	98.9	15.8	-15.4	4.6	-0.5
1:1	104.9	103.8	-10.9	12.5	-4.7	3.3
1:1	104.9	103.8	-2.3	2.5	-1.5	1.8
1:1	104.9	103.8	-7.7	3.3	-6.3	2.4
1:1	104.9	103.8	-8.3	5.5	-4.6	1.2
1:2	98.8	199.1	2.6	-5.2	-0.3	3.9
1:4	100.0	397.7	1.5	-19.4	-1.5	-0.5
2:1	201.4	99.9	3.7	-5.3	-3.0	1
4:1	386.2	96.9	6.4	-4.4	-5.5	-0.7
Relation $^{137}\text{Cs}$ - $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$	Activity (dpm/g <sup>-1</sup> )		R.E. (%) Conventional procedure		R.E. (%) Proposed Procedure	
	$^{137}\text{Cs}$	$^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$	$^{137}\text{Cs}$	$^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$	$^{137}\text{Cs}$	$^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$
1:1	41.4	41.0	22.1	-13.9	0.6	-3.1
1:2	42.5	82.1	11.7	8.4	-8.3	2.0
1:4	42.7	162.3	68.0	-12.6	-9.0	-1.8
2:1	82.0	40.9	7.2	-7.6	-1.1	-3.3
4:1	161.8	41.6	3.6	-8.6	-0.3	-7.1
8:1	16.4	2.7	3.9	5.3	-3.7	-2.6
80:1	163.6	2.7	11.8	7.8	-0.2	45.3

#### 2.4. Measurement step

The measurements conditions were LOW coincident bias (C.B.) and HIGH energy multichannel analyzer configuration. Counting time were five successive periods of one hour, except for  $^{60}\text{Co}$  and  $^{14}\text{C}$  quenching calibration solutions, which were counted for one hour, and  $^{60}\text{Co}$  and  $^{14}\text{C}$  mixture solution, which were counted for four periods of 1 h.

#### 2.5. Quenching correction and data treatment

The spectrum collected for each solution was smoothed using a Savitzky-Golay algorithm and then averaged [20]. The net spectrum was obtained by subtracting to the active or sample spectra the corresponding blank solution spectra. Detection efficiency was calculated as the ratio between the net counts in the range of the selected spectra and the activity added to the counting vial.

The quench correction curves were obtained by fitting the detection efficiencies of each set of calibration solutions to their respective quenching parameter values (SQP(E)). The SQP(E) parameter, the external standard quenching parameter, was calculated by the detector and corresponds to the end-point of the external gamma source ( $^{152}\text{Eu}$ ) spectrum.

As our objective was to quantify the activity of  $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$  and  $^{137}\text{Cs}$  or  $^{60}\text{Co}$  and  $^{14}\text{C}$  in mixtures, two calibration curves, each one corresponding to a different spectra range, were done for each radionuclide.

Two procedures were chosen to select the spectra ranges in which the  $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ ,  $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{60}\text{Co}$  and  $^{14}\text{C}$  detection efficiency were calculated. One based on the conventional approach in which the two ranges selected corresponds to the part of the spectra of  $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$  and  $^{137}\text{Cs}$  or  $^{60}\text{Co}$  and  $^{14}\text{C}$  that are less or not overlapped and the proposed procedure in which the two spectra ranges chosen corresponded to the windows in which the prediction error (P.E.) obtained in the quantification of the



Table 3  
Quenching curves solutions

Radionuclide	Volume radioactive standard (%)	Proportion quenching agent (%) (v/v)	No. of calibration solutions	Activity range (dpm g <sup>-1</sup> )
<sup>90</sup> Sr/ <sup>90</sup> Y	16	0, 0, 7.5, 15, 30, 45	6	117–120
<sup>137</sup> Cs	10	0, 0, 7.5, 15, 30, 45	6	370–474
<sup>60</sup> Co	10	0, 0, 8, 18, 40	5	377–520
<sup>14</sup> C	10	0, 0, 8, 18, 40	5	572–642

Reagents proportions in volume units, no. of calibration solutions and activity ranges.

activity of <sup>90</sup>Sr/<sup>90</sup>Y and <sup>137</sup>Cs or <sup>60</sup>Co and <sup>14</sup>C in the mixtures of the set was lower.

$$P.E = \frac{\Sigma(Aq_s - Ar_s)^2}{\Sigma Ar_s^2}$$

Ar<sub>s</sub> is the real activity of the sample “s” and Aq<sub>s</sub> is the quantified activity of “s”.

The activities of <sup>90</sup>Sr/<sup>90</sup>Y, <sup>137</sup>Cs, <sup>60</sup>Co and <sup>14</sup>C present in the <sup>90</sup>Sr/<sup>90</sup>Y/<sup>137</sup>Cs and <sup>60</sup>Co/<sup>14</sup>C mixtures were calculated through the following equation system:

$$E_{11}X + E_{12}Y = N_1$$

$$E_{21}X + E_{22}Y = N_2$$

$E_{ij}$  is the detection efficiency in the “i” spectra range of the “j” radionuclide, X and Y are the activities of the radionuclides present in the sample, and  $N_i$  are the net counts registered in the “i” spectra range.  $E_{ij}$  are obtained by interpolating the corresponding quenching parameter in the quenching calibration curve done for this radionuclide (“j”) in the corresponding spectra range (“i”).

### 3. Safety considerations

All experimental work was carried out in accordance with the regulations of the Spanish nuclear authorities (Consejo Seguridad Nacional) and the statutes of the University of Barcelona.

### 4. Results and discussion

#### 4.1. Influence of plastic bead diameter

In Plastic Scintillation, detection efficiency does not depend only on the type and energy of the particle or radiation emitted by the radionuclide and on the composition of the sample matrix, but also on the distance between the place where disintegration takes place and the scintillator bead is located. This distance, which is constant and about molecular size for liquid scintillation, is determined by the diameter of the plastic beads in plastic scintillation.

The first step was to evaluate how changes in the diameter of the plastic beads affect the detection efficiency and the distribution of the spectrum. For this purpose, several beta emitters of different ranges of energy (<sup>90</sup>Sr/<sup>90</sup>Y, <sup>14</sup>C and <sup>3</sup>H), two beta–gamma emitters (<sup>60</sup>Co and <sup>137</sup>Cs) and an alpha emitter (<sup>238</sup>Pu) were measured using two sets of plastic scintillator beads

with different diameters (from 100 to 250 μm and from 500 to 1000 μm).

The results obtained in the measurement of <sup>90</sup>Sr/<sup>90</sup>Y (Table 4) show that detection efficiency increases when large beads are replaced by small ones. In addition, a shift in the spectrum towards lower energy ranges can be also observed (Fig. 1). This behaviour is different to normally quench processes where the increase in efficiency appears correlated with a shift in the spectrum position to higher energies. The increase in detection efficiency from large to small beads is related to the decrease in the pathway that particles must follow before they reach the scintillator beads. Size reduction implies that more particles can interact with the scintillator and higher detection efficiency is obtained. This mechanism is also responsible for the spectrum shift. When large beads are used, the particles that do not reach the scintillator are the less energetic ones. The spectra (Fig. 1) corroborate this hypothesis, because the high energy threshold of both spectra are located at the same position, whereas the lower limit is shifted to high energies for the large beads. This shift is important and approximately the same order as the variations usually found in sample routine measurements (about 30 channels between extreme quenched samples) but it is important to note that the changes in the shape of the spectra are different for each of the two phenomena: merely a shift and compression in the spectrum,

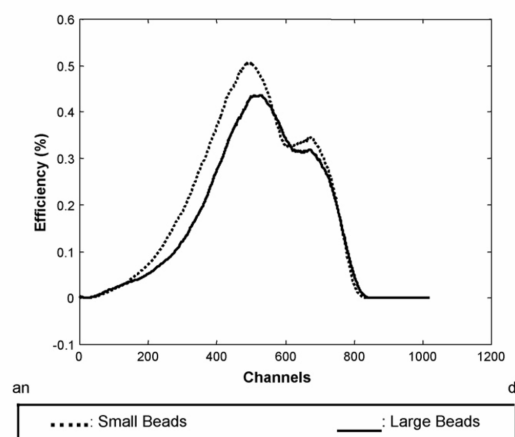


Fig. 1. <sup>90</sup>Sr/<sup>90</sup>Y spectrum distribution for plastic beads of 100–250 μm and 500–1000 μm of diameter.

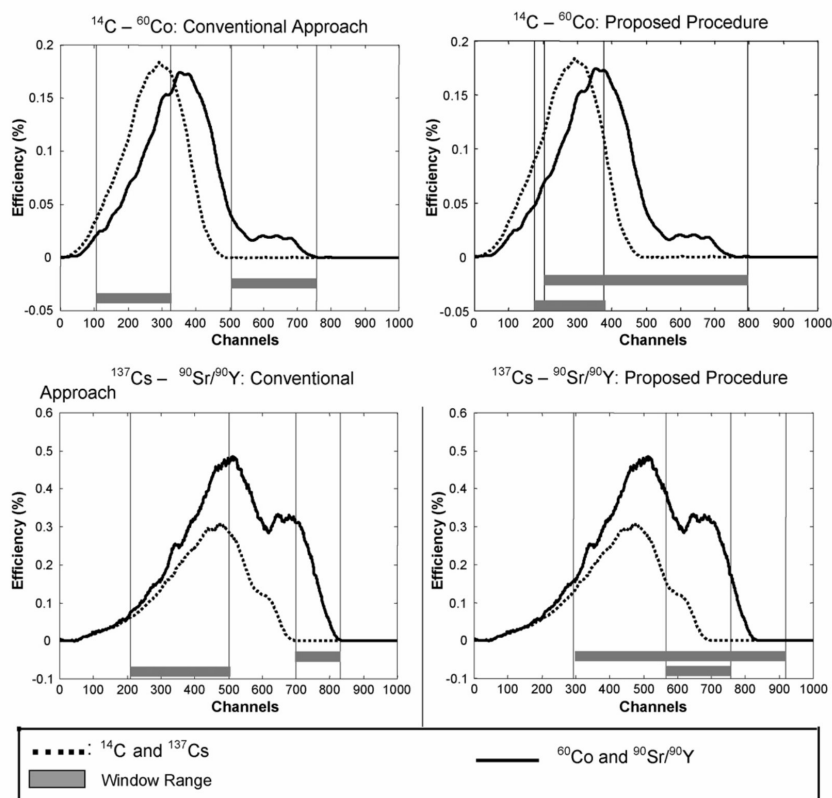


Fig. 2. Spectra distribution of the mixtures of  $^{14}\text{C}$ - $^{60}\text{Co}$  (a) and  $^{137}\text{Cs}$ - $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$  (b) using plastic scintillator beads of 100–250  $\mu\text{m}$  diameter. Position of the windows used in the proposed procedure and the conventional approach are indicated.

are lower than 5% (Table 2), even for those mixtures where the activity ratios are 1:4 or 4:1.

The conventional approach in the windows location seeks to select these ranges where at least the spectrum of one of the radionuclides is not overlapped. For this mixture, the windows are located at the bottom (100:325) and the top (500:750) ends of the spectrum where  $^{14}\text{C}$  and  $^{60}\text{Co}$  are little or not overlapped. This windows distribution is similar to that obtained by the proposed procedure, except for the width of the upper window. In the conventional procedure,  $^{60}\text{Co}$  is detected without interferences but with very low efficiency.

The results obtained in the quantification of the activities of both radionuclides in mixtures show relative errors that are clearly higher than those of the proposed procedure, in many cases up to 5%. These errors are especially high for  $^{60}\text{Co}$  in samples where there is less activity of this radionuclide. This behaviour could be related to the multiplicative effect that an error has on the determination of the detection efficiency when the absolute value of this variable is low. This situation is the consequence of the criteria used in the conventional approach, which gives priority to selectivity over detection efficiency.

#### 4.4. $^{137}\text{Cs}$ - $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$

In this mixture,  $^{137}\text{Cs}$  is entirely overlapped by the  $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$  spectrum (Fig. 2), whereas in  $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$  a small part of the top energy ranges are interference free.

Following the proposed procedure, the windows established for quantification are located at channels where there is very little influence of  $^{137}\text{Cs}$  on  $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$  (566:750) and at the range where both spectra are mainly distributed (294:920).

Quantification of the activities of both components ( $^{137}\text{Cs}$  and  $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ ) shows relative errors lower than 10% (Table 2) in all samples considered. As expected, errors are higher for the component of the mixture with lower activity. In this sense, when the ratio is around one order of magnitude or higher (8:1, 80:1), quantification of  $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$  is not possible. This behaviour is reasonable because the optimization process has been performed by taking into account only the samples with activity ratios less than 1:4. Outside the model, the quantification errors increase dramatically even though the  $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$  spectrum would have a part free of  $^{137}\text{Cs}$  interference.

The conventional approach recommends locating the windows at the range where the spectrum is not totally overlapped



(700:825) and at the part where both radionuclides ( $^{137}\text{Cs}$  and  $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ ) have the most part of their signal (200:500). As in the case of  $^{14}\text{C}$ – $^{60}\text{Co}$ , the position of the windows following this approach is very similar to that determined in the proposed procedure. The only difference corresponds again to the width of the first window indicated. Choosing a narrow window implies less efficiency for  $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$  detection.

Relative errors in the quantification of the radionuclide activities by using this procedure are higher than those obtained by applying the new approach (Table 2). This general trend could be related to the influence of the above mentioned low detection efficiency of the  $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$  in the activity calculations. In For mixtures where  $^{137}\text{Cs}$  is the minor component,  $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$  activity can be determined with less than 15% relative errors, however error linked to  $^{137}\text{Cs}$  rapidly increases to values of up to 50% when proportion is 1:4. This behaviour could be related to the fact that  $^{137}\text{Cs}$  spectrum was totally overlapped by the  $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$  signal, a situation that invalidates the use of this approach in the analysis of these kinds of mixtures. It is interesting to note that the relative errors in the determination of mixtures where the minor radionuclide is the  $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$  couple are, in general, between 5 and 10% for both components ( $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ ), even for ratios 1:80.

The results discussed in this section indicate that plastic scintillators can be used in mixture analysis and that the proposed approach for radionuclides determination enables us to quantify the activity of the components with lower relative errors than with the conventional procedure, even when the spectrum of one of the isotopes is totally overlapped. The proposed approach cannot be applied to mixtures with activity ratios not included in the modelling set.

The conventional approach shows useful results when both components of the mixtures are not entirely overlapped. However, the relative errors obtained are slightly higher than in the proposed procedure, which is probably due to the influence of the low detection efficiency of one of the radionuclides. Furthermore, the conventional approach yields better results for extreme activity ratios.

## 5. Conclusions

The use of plastic scintillators enables the quantification of the activities of the radionuclides included in mixtures. This behaviour is similar to that obtained by using liquid scintillators, although it does not entail problems related to the production of mixed waste.

The detection efficiency using PS depends on the diameter of the beads and the type of disintegration. This efficiency increases when the diameter decreases and its relative variation is more important as the energy of the emitted particle decreases.

The proposed approach, based on the optimum positioning of the windows used for signals integration, shows lower relative errors in the determination of the activities of the radionuclides included in a mixture than those obtained with the conventional approach. These results are obtained even when the spectrum of one of isotopes is totally overlapped. However, its application is limited to mixtures whose radionuclides ratios have been considered in the windows optimization step. For ratios outside of this range, and whenever the spectrum of all the isotopes included in the mixture have a part free of interferences, the classical approach yields better results.

## Acknowledgments

The authors wish to thank the Ministerio of Ciencia y Tecnología for its financial support (Grant PPQ-2002-00264) and the University of Barcelona for a training grant in research and teaching.

## References

- [1] M. Eisenbud, Academic Press, 1987.
- [2] Guía de Seguridad del Consejo de Seguridad Nacional (CSN), no. 1.4 (Rev.1).
- [3] P. Wallber, L. Moberg, *J. Environ. Radioact.* 63 (2002) 113–117.
- [4] F. Schönhofer, *Sci. Total Environ.* 173/174 (1995) 29–40.
- [5] J.B. Birks, Pergamon Press, 1964.
- [6] M.F. L'Annunziata (Ed.), Academic Press, 1998.
- [7] J. Mellado, A. Tarancón, J.F. García, G. Rauret, P. Warwick, *Appl. Radiat. Isot.* 63 (2) (2005) 207–215.
- [8] A. Noor, M. Zakir, R. Burhanuddin, L'annunziata M.F. Maming, *Appl. Radiat. Isot.* 47 (1996) 659–668.
- [9] C.D. Biggin, G.T. Cook, A.B. MacKenzie, M.J. Pates, *Anal. Chem.* 74 (3) (2002) 671–677.
- [10] S.A. Brown, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 264 (2) (2005) 505–509.
- [11] D. Stanga, I. Muntele, *Appl. Radiat. Isot.* 52 (2000) 621–626.
- [12] A. Tahnassian, J. Eveloff, H. Tisdale, *Liquid Scintillation Counting and Organic Scintillators*, Lewis Publishers Inc., Chelsea, 1991, pp. 573–575.
- [13] J.W. McCormick, *Liquid Scintillation Counting and Organic Scintillators*, Lewis Publishers Inc., Chelsea, 1991, pp. 561–571.
- [14] D.A. Kalbhem, V.J. Tarkanen, *Advances in Scintillation Counting*, University of Alberta, Edmonton, 1991, pp. 66–71.
- [15] A. Tarancón, J.F. García, G. Rauret, *Anal. Chim. Acta* 463 (1) (2002) 125–134.
- [16] A. Tarancón, E. Alonso, J.F. García, G. Rauret, *Anal. Chim. Acta* 471 (1) (2002) 135–143.
- [17] J.E. Roane, T.A. DeVol, *Anal. Chem.* 74 (2002) 5634–5929.
- [18] A. Tarancón, J.F. García, G. Rauret, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. A: Accelerators, Spectrom. Detectors, Assoc. Equip.* 516 (2–3) (2004) 602–609.
- [19] A. Tarancón, J.F. García, G. Rauret, *Appl. Radiat. Isot.* 59 (5–6) (2003) 373–376.
- [20] Matlab® software, The Mathworks Inc.

## **4.2. DESARROLLO DE UN SENSOR RADIOQUÍMICO PARA EFLUENTES LÍQUIDOS**

### **4.2.1. Development of a radiochemical sensor. Part I: feasibility study.**

**Tarancon, A.; Garcia, J. F.; Rauret, G.**

**Analytica Chimica Acta (2005), 538(1-2), 233-239.**

Available online at [www.sciencedirect.com](http://www.sciencedirect.com)

SCIENCE @ DIRECT®

Analytica Chimica Acta 538 (2005) 233–239

ANALYTICA  
CHIMICA  
ACTA[www.elsevier.com/locate/aca](http://www.elsevier.com/locate/aca)

## Development of a radiochemical sensor. Part I: Feasibility study

A. Tarancón<sup>a</sup>, J.F. García<sup>b,\*</sup>, G. Rauret<sup>a</sup><sup>a</sup> *Departament de Química Analítica, Facultat de Química, Universitat de Barcelona, C/ Martí Franqués 1, 08028 Barcelona, Spain*<sup>b</sup> *Departament de Pintura, Facultat de Belles Arts, Universitat de Barcelona, C/ Pau Gargallo 4, 08028 Barcelona, Spain*

Received 25 June 2004; received in revised form 19 January 2005; accepted 19 January 2005

Available online 1 April 2005

### Abstract

The evolution of nuclear activities and criteria for radiation protection have led to a continuous increase in measures to monitor and control the environment and therefore in the number of determinations required for such purposes. Classical analytical procedures are time-consuming, labor-intensive and generate a large amount of waste. The alternative use of sensors for such determinations has seen very limited development. The present study focuses on the evaluation of the behavior of a prototype radiochemical sensor for liquid effluents. The sensor is based on a receptor made of a plastic scintillator and is capable of continuous, on-time and accurate remote quantification of the activity of alpha, beta and beta-gamma emitters. Low-level active solutions of <sup>90</sup>Sr/<sup>90</sup>Y, <sup>238</sup>Pu, <sup>134</sup>Cs and <sup>60</sup>Co in matrices of groundwater, seawater and drinking water were quantified with prediction errors lower than 10% in most cases. The study also yields information about light generation and transmission and transducer configuration that will be useful in the design of future versions of this sensor.

© 2005 Elsevier B.V. All rights reserved.

*Keywords:* Radiochemical sensor; Plastic scintillator; Optical fibers; Liquid effluents; Remote; Radioactive waste

### 1. Introduction

Since the second half of the 20th century, many nuclear activities have been developed in the different compartments of the earth [1–4]. Nuclear weapons and power reactors have been the two most important industries; locally, medical and research activities have also introduced many different radionuclides into the environment [5,6]. At present, the decommissioning of nuclear installations, together with increased ecological awareness among the population, governments, and international institutions, has led to a marked increase in the control of the impact of these activities on the ecosystems and therefore on the number of measurements necessary for their implementation [7–10]. Recently, this ecological awareness has been moving toward an attitude about nuclear power that considers it as a provisional energy source to avoid the heating of the planet while new renewable options remain unavailable.

Radiation protection plans include the activity determination of many radionuclides in different matrices. These determinations usually follow the classical sequence of sampling, chemical treatment, preparation, measurement and data treatment. These steps require human effort, generate waste, and introduce an important delay between the moment when the compartment is sampled and the moment when the isotope activities are known. Attempts have been made to accelerate this process by establishing air radioactivity controls at some specific sites or world wide [11–14].

To overcome these inherent limitations of the analytical process, sensors are being developed for many routine applications. In the field of radioactivity, the most important advance is the use of area monitors for gamma emitters [15,16]. The reduction of some analytical steps has also been included in the development of continuous procedures for beta radionuclides determinations [17–20]. Nevertheless, no sensor for liquid and field applications has been described in the literature to date [21,22].

The aim of the present paper is to evaluate the behavior of a first prototype of a radiochemical sensor capable of

\* Corresponding author. Tel.: +34 934021281; fax: +34 934021233.  
E-mail address: [jfgarcia@apolo.qui.ub.es](mailto:jfgarcia@apolo.qui.ub.es) (J.F. García).

on-time, remote and continuous quantification of the activity of alpha, beta and beta–gamma emitters on liquid effluents.

The sensor includes a plastic scintillator receptor, where light is produced, a series of optical fibers to transport the signal to a remote position, and a transducer located at this distant position.

As transducers for light signals are very well established, this study concentrates on light production and transmission processes in the prototype.

A plastic scintillator was chosen in order to build up the receptor on the basis of the mechanical properties of this material, its wide sensitivity to the different types of particles and radiations and its ability to operate without consuming any reagent to produce the signal [23–28].

The prototype has three parts: a sample holder made of a plastic scintillator, light pipes of the same material and optical fibers. The behavior of each of these elements was studied successively in order to understand the processes, to establish the feasibility of the approach and to deduce some potential improvements for further developments of the sensor.

## 2. Experimental

### 2.1. Reagents and solutions

All reagents used were of reagent or analytical grade. The active stock solutions used for the preparation of calibration and test solutions were:

- $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$  calibrant of  $51.92 \times 10^4 \pm 76.66 \times 10^2$  Bq/g in HCl 0.1 M from Amersham international.
- $^{134}\text{Cs}$  calibrant of  $14.34 \times 10^4 \pm 71.66 \times 10^1$  Bq/g in CsCl 0.1 M and HCl 0.1 M from Amersham international.
- $^{238}\text{Pu}$  calibrant of  $83.43 \pm 0.39$  Bq/g in 2 M nitric acid from Centro de Investigaciones Energéticas Medioambientales y Tecnológicas (CIEMAT).
- $^{60}\text{Co}$  calibrant of  $53.33 \times 10^1 \pm 0.81$  Bq/g in 10 ml/g  $\text{CoCl}_2$  and 0.1 M HCl from CercaLea.

All the active solutions were prepared by diluting a weighed amount of standard solution in a weighed amount of the specific medium prepared previously with inactive distilled water.

Solid plastic scintillator (PS) beads (BC-400) with a diameter between 250 and 500  $\mu\text{m}$  were used as scintillation reagent in all sensor devices and were supplied by Bicon<sup>®</sup>.

Bromocresol 0.05 g/l and  $\text{CoCl}_2$  10 mg/g were used as quenching agent in the efficiency calibration.

Three different water samples were used to prepare test solutions. These samples came from the Mediterranean seafront of Vandellos I nuclear power plant (AM), ground water from the neighborhood of the Ascó nuclear plant (Spain) (AS) and bottled drinking water FONTVELLA<sup>®</sup> (EB). All the sampling points are located in Catalonia, NE of Spain.

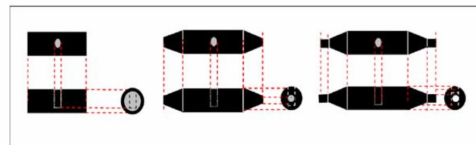


Fig. 1. SP1, SP2 and SP3 prototypes.

### 2.2. Apparatus

The sensor study included three prototypes: SP1, SP2 and SP3 (Fig. 1). Each prototype includes a new step to evaluate the process of disintegration detection and light collection as well as transmission to a remote position.

Sensor Prototype 1, SP1, is an empty cylinder made of BC-408 (10.3 mm  $\times$  10.0 mm of diameter) with a hole in the top to fill it with the aqueous sample and the plastic scintillation beads. A cap is used to seal the hole. Initially, SP1 was completely recovered by two films: An external black light-tight film, to avoid the entrance of external light into the sensor, and an internal reflective film focused to retain the photons produced in the scintillation medium inside the sensor. Once it was demonstrated that no external light came into the sensor and no scintillation events escaped from it, the protective films were removed from the two ends in order to allow the output of the scintillation events produced in the sample container.

Sensor Prototype 2, SP2, is like SP1 but with two conical light pipes of BC-408 added at each end in order to adapt the SP1 cylinder exit to the diameter of the optical fiber. The area reduction is from 83.2 to 1.8 mm<sup>2</sup>.

Sensor Prototype 3, SP3, is like SP2 but including a 0.1 mm diameter fiber optic linked to each end of the light pipe.

Quantulus Liquid Scintillation detector (EGG&Wallac) with logarithmic amplification, multichannel analyzer of 4096 channels (0–2000 keV) distributed in four segments of 1024 channels and background reduction by active and passive guard.

Tri-Carb 2000 CA/LL Liquid Scintillation detector (Packard) with linear amplification, multichannel analyzer of 4096 channels (0–2000 keV) and background reduction based on pulse-shape discrimination.

A polyethylene solid cylinder in the shape of a 20 ml vial and a transversal cylindrical hole in the middle was used to place the sensor prototypes into the detector. With this design the prototype's light exits are located in front of the PMT tubes.

### 2.3. Procedure

#### 2.3.1. Measurements and solution preparation

Samples were prepared by adding 0.02 g of plastic scintillation beads and 0.02 ml of aqueous solution to the sample container of the three sensor prototypes. After complete homogenization, the sample container was sealed with a cap

Table 1  
Activity, composition and number of calibration solutions prepared for each radionuclide

	Solutions activity (Bq/ml)	Quenched solution added (0.02 ml)	
$^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$	0.18–0.24	Milliliter of active stock solution	0.224 ml
		Milliliter of bromocresol green 0.1 g/l	0, 0.092, 0.182, 0.276 ml
		Milliliter of distilled water	Up to 0.5 ml
$^{134}\text{Cs}$	1.11–1.20	Milliliter of active stock solution	0.224 ml
		Milliliter of bromocresol green 0.1 g/l	0, 0.092, 0.138, 0.182, 0.276 ml
		Milliliter of distilled water	Up to 0.5 ml
$^{238}\text{Pu}$	0.12–0.16	Milliliter of active stock solution	0.224 ml
		Milliliter of bromocresol green 0.1 g/l	0, 0.092, 0.182, 0.276 (two times) ml
		Milliliter of distilled water	Up to 0.5 ml
$^{60}\text{Co}$	1.46–1.74	Milliliter of active stock solution	0.05 ml
		Milliliter of $\text{CoCl}_2$ 10 $\mu\text{m/l}$	0 (two times), 0.4, 0.6, 0.95 ml
		Milliliter of distilled water	Up to 1 ml

of black gum to avoid the entrance of light and the loss of sample solution.

Color quenching correction curves were established for  $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ ,  $^{238}\text{Pu}$ ,  $^{134}\text{Cs}$  and  $^{60}\text{Co}$  in SP3. The number and composition of calibration solutions are shown in Table 1. A set of test samples was prepared for each isotope by substituting the distilled water fraction by the water sample considered (AM, AS and EB). The activity of these samples was of the same order as the calibration solutions and no quenching agent was added.

Blank solutions were prepared by substituting the active fractions by the corresponding carrier solutions. A blank was prepared for each calibration and test solution.

The amount of each fraction was determined by weighing.

### 2.3.2. Cleaning procedure

SP1, SP2 and SP3 were cleaned following the same protocol. The content of the sensor was aspirated and the sample container was filled with 0.1 M HCl and let it stand for 20 min. This process was repeated at least 10 times and then the container was dried by capillarity with cellulose. After each cleaning procedure, a blank was prepared to check that no activity remained and prototypes could be reused.

### 2.3.3. Measurement step

Sensor prototypes were introduced into the detector counting chamber using the polyethylene support.

In Packard Tricarb-2000 detector, measurements were done with the low level (LL) option off. In Quantulus<sup>TM</sup> detector, the conditions for  $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$  were bias (CB) low and Beta energy (BE) high, whereas for  $^{238}\text{Pu}$ ,  $^{134}\text{Cs}$  and  $^{60}\text{Co}$  the optimum were CB low and BE low. In all cases, measurement time consisted in five successive periods of 1 h, except for  $^{238}\text{Pu}$ , where it was extended to 44 h. Samples were left to stand in darkness for 2 h before counting.

### 2.3.4. Data treatment and calibration

Spectra collected for each measurement were smoothed using the Savitzky–Golay algorithm. Detection efficiency

was calculated for the optimum window (OW) as the ratio between counts registered and activity of the sample. The OW corresponds to the range of the spectra with best figure of merit ( $FM = E^2/B$ , where  $E$  is the detection efficiency and  $B$  the background). For single and double measurements, theoretical uncertainties were calculated, whereas experimental standard deviation was used for replicate samples.

The sample channel ratio (SCR) was used as quenching parameter. SCR was calculated as the ratio of the counting rates measured in two windows of the averaged spectra. These two windows were established, for each isotope and counting mode, as those where the difference between the SCR of the extreme quenched solutions was highest.

Quenching correction curves were obtained by fitting optimum window detection efficiencies of the calibration solutions versus SCR. For test solutions, activity was calculated as the rate of the integrated signal in the optimum window and the detection efficiency. In this case, the detection efficiency was obtained by interpolation of the quenching parameter value on the corresponding quenching correction curve.

The prediction error (PE) for the test solutions was calculated as follows:

$$PE (\%) = 100 \times \left[ \frac{\sum (A_C - A_K)}{\sum (A_K)^2} \right]^{1/2}$$

where  $A_C$  is the calculated activity and  $A_K$  is the known activity.

### 2.3.5. Safety considerations

All the experimental procedures were performed in accordance with the regulations of the Spanish Nuclear Authorities (CSN) and the University of Barcelona.

## 3. Results and discussion

The development of the radioactivity sensor takes advantage of previous experiences in radionuclide detection techniques that could be adapted to remote and continuous mea-



surements. This paper starts from the behavior of the plastic scintillator in radionuclide detection (SP1), then goes on to study the sequence of light transmission (SP2) and to define the structure of a radioactivity sensor (SP3). The transference of this knowledge to a sensor without size restrictions is the subject of the article entitled Part II. The SP3 prototype includes the receptor and the light transmission system (light pipes and optical fibers) of the sensor. The transducer begins at the PMT to which the optical fibers are faced and is composed of the electronic chain of the scintillation instrument used in each case.

Thus, the first part of the paper is focused on the evaluation of the characteristics of the system by measuring a typical radioactive pollutant,  $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ , by using plastic scintillator beads in a 7 ml polyethylene vial (PS) and the prototypes SP1, SP2 and SP3.

Once the optical and transmission characteristics were established, SP3 was calibrated and used as a sensor to quantify the activity of a set of aqueous samples spiked with a  $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$  (beta emitter),  $^{238}\text{Pu}$  (alpha emitter),  $^{134}\text{Cs}$  and  $^{60}\text{Co}$  (beta and gamma emitters).

### 3.1. Signal production and transmission

First, the black protective sheet that recovers SP1, SP2 and SP3 was evaluated to verify that it acts as light barrier to the entrance and exit of photons from the scintillation cylinder. Thus, measurements of SP1 prototype were done when it was completely covered by the protective sheet. In the totally recovered SP1, the results obtained when SP1 was filled with PS beads and a blank solution ( $0.196 \pm 0.006 \text{ Bq}$ ,  $n = 6$ ) and filled with PS beads and a  $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$  solution ( $0.200 \pm 0.004 \text{ Bq}$ ,  $n = 3$ ) demonstrate that no signal passes through the light barrier of the sensor. This conclusion was confirmed by the values obtained once the protective sheet that covers the ends

of SP1 was removed and new measurements were performed by filling the SP1 with blank ( $0.232 \pm 0.004 \text{ Bq}$ ,  $n = 4$ ) and an active solution ( $2.624 \pm 0.208 \text{ Bq}$ ,  $n = 4$ ).

To characterize the light production and transmission, active solutions of  $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$  were measured with SP1 (with the ends opened), SP2 and SP3 prototypes using Quantulus<sup>TM</sup> and Packard transducers. The spectra obtained are shown in Fig. 2 together with those obtained in previous works using PS beads in a 7 ml polyethylene vials. As expected, a great similitude between PS and SP1 spectra can be observed because SP1 is in fact a PS vial. An interesting aspect is the slight shift of the  $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$  peak to the low energy range of the spectrum. This shift is more remarkable for SP2 and SP3 spectra. This behavior could be related to the loss of photons during the process of light transmission. The greatest loss happens between SP1 and SP2 and can be attributed to the presence of the light pipe which is unable to collect all photons produced in the scintillation media due to the reduction of the area available for light transmission. Another contribution to the signal reduction could be the no optimal optical coupling between the scintillation media (SP1) and the light pipe. This fact could also be solely responsible for the loss of photons between SP2 and SP3 since in this case there is no area reduction. Although this loss of photons supposes a loss of signal, we note that the prototypes, especially SP3, are capable of converting the energy of beta particles into photons and transmitting them through an optical fiber to be finally detected by the PMT. In addition,  $^{90}\text{Sr}$  and  $^{90}\text{Y}$  signals can be identified when a Quantulus<sup>TM</sup> transducer is used, which means that this kind of design, SP3, is capable of detecting particles with an energy of at least 0.55 MeV ( $^{90}\text{Sr}$ ).

These conclusions are supported by the detection efficiency values obtained (Table 2). Differences in the values for PS and SP1 could be related to the poor packaging of beads in the sensor, which could imply a longer path of beta

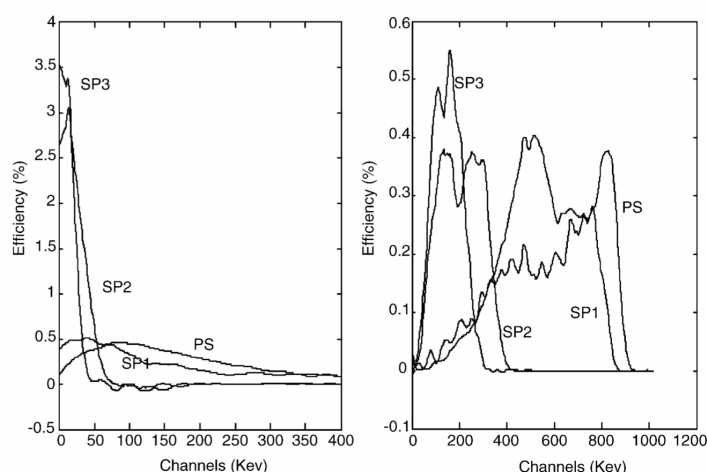


Fig. 2. PS, SP1, SP2 and SP3  $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$  spectra in Quantulus and Packard detectors.

Table 2  
Background and detection efficiency values for PS and the three prototypes SP1, SP2 and SP3 coupled to the Packard and Quantulus transducers

	Background (Bq)	Efficiency (%)
PS		
Packard ( $n=4$ )	$0.231 \pm 0.003$	$181.1 \pm 3.5$
Quantulus <sup>TM</sup> ( $n=1$ )	$0.028 \pm 0.002$	$191.1 \pm 3.1$
SP1		
Packard ( $n=4$ )	$0.232 \pm 0.004$	$157.4 \pm 12.7$
Quantulus <sup>TM</sup> ( $n=1$ )	$0.043 \pm 0.002$	$115.6 \pm 4.1$
SP2		
Packard ( $n=4$ )	$0.205 \pm 0.002$	$106.0 \pm 7.5$
Quantulus <sup>TM</sup> ( $n=1$ )	$0.021 \pm 0.001$	$95.4 \pm 3.5$
SP3		
Packard ( $n=4$ )	$0.195 \pm 0.001$	$80.6 \pm 5.2$
Quantulus <sup>TM</sup> ( $n=1$ )	$0.016 \pm 0.001$	$81.8 \pm 3.2$

particles before they reach the beads and, therefore, the loss of some disintegration. Additionally, some weak signals could be cancelled by the background reduction electronic procedures of the Quantulus<sup>TM</sup> detector. The decrease of the detection efficiency values obtained from SP1 to SP3 could be related to the loss of photons due to the light pipe (SP1–SP2) and the optical discontinuities (SP1–SP2 and SP2–SP3) of the medium. In any case, those results show the capability of the PS beads to be used as a receptor agent in radionuclide determination and their adequateness for sensor applications because they can be used in continuous and remote measurements without need of frequent replacement.

Another important aspect is the background values registered for the different prototypes (Table 2). Lower values correspond to SP2 and SP3. This behavior could be attributed to the reduction of the crosstalk component of background due to the interposition of the SP2 and SP3 between the two photomultipliers which isolates the PMT's one from the other. The potential direct path between the two PMT diminish according to the diameter reduction of light exists of SP1 and SP2 and SP3.

Conclusions about light transmission for the different prototypes are the same regardless of which detector is coupled. Nevertheless, the background and detection efficiency values can provide some helpful information for use in designing a new transducer that operates independently from commercial liquid scintillation equipment. First, the background obtained with the Quantulus detector, around ten times lower than that of the Packard detector, recommends the use of active shielding in any new sensor prototype.

Table 3  
SP3 calibration values for the radionuclides analyzed

Isotope	Optimum window	Background (Bq)	Efficiency range (%)	SRC range (arbitrary units)	Calibration curve
<sup>90</sup> Sr/ <sup>90</sup> Y	162–291	$0.015 \pm 0.001$	62.0–55.7	0.429–0.347	$\text{Eff} = 45.4\text{scr}^2 + 44.1\text{scr} + 35.0$ , $R^2 = 0.8482$
<sup>238</sup> Pu	1–160	$0.012 \pm 0.001$	4.89–1.47	0.425–0.241	$\text{Eff} = 11.67\text{scr}^2 + 8.71\text{scr} - 1.32$ , $R^2 = 0.9048$
<sup>134</sup> Cs	8–130	$0.010 \pm 0.001$	3.80	–	$\text{Eff} = 3.80$
<sup>60</sup> Co	1–89	$0.005 \pm 0.001$	1.18	–	$\text{Eff} = 1.18$

On the other hand, detection efficiency differences for the two detectors decrease as the maximum of the spectra also decrease, from SP1 to SP3. This behavior could be related to two facts, in SP1, to the cancellation of true signals in the process of background reduction by the Quantulus detector and, in SP3, by the lower loss in signals of this detector due to its logarithmic amplification. Thus, in addition to the active shield, logarithmic amplification is also convenient in the transduction of a new evolution of the sensor.

### 3.2. Radionuclides determination

Once the optical transmission properties of SP3 have been established, the next step is to evaluate the capability of this prototype to quantify the activity of a series of spiked aqueous samples. The Radionuclides studied were chosen to be illustrative of the variety of potential pollutants. The set includes a pure beta emitter <sup>90</sup>Sr/<sup>90</sup>Y, an alpha emitter <sup>238</sup>Pu, and two beta–gamma emitters, <sup>134</sup>Cs and <sup>60</sup>Co. Sea water (AM), ground water (AS), and bottled drinking water (EB) were used as matrix.

Detection efficiency calibration of SP3 was done by establishing a quenching calibration curve for each radionuclide. All measurements were performed in the Quantulus detector. Prediction errors (PE) were used to evaluate the results obtained in the quantification of the spiked samples.

#### 3.2.1. <sup>90</sup>Sr/<sup>90</sup>Y

Four solutions of known activity of <sup>90</sup>Sr/<sup>90</sup>Y and different quenching levels were measured in order to obtain the calibration curve. Background values corresponding to these four solutions do not show any correlation with the quenching level; thus, a constant background value was used in the efficiency calculations. The relationship between detection efficiency and quenching parameter (SCR) values obtained for these calibration samples allows the establishment of the quenching calibration curve (Table 3). As was expected, efficiency values in the optimum window decrease inversely with the concentration of the quenching agent. This fact could be related to the shift of the spectrum to the low energy range. Relative distribution of background and <sup>90</sup>Sr/<sup>90</sup>Y spectra situates the optimum window for these isotopes slightly above the first channels where background is located (Fig. 2).

The three types of spiked water samples were quantified by using the calibration curve. The activity level of these samples was of the same order of the calibration samples. Prediction errors obtained in all cases are lower than 10% (Table 4). These results are similar to those theoretically expected and

Table 4

Prediction errors (PE) for active solution in the different matrices (AS, underground water; EB, bottle water; AM, sea water)

	AS (n=3)	EB (n=1)	AM (n=1)	Total
$^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$	7.38	2.96	5.05	6.33
$^{238}\text{Pu}$	27.22	38.11	33.51	30.92
$^{134}\text{Cs}$	5.27	2.94	2.73	4.46
$^{60}\text{Co}$	6.30	4.01	2.99	5.71

demonstrate the capability of the sensor to quantify  $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$  in low level activity solutions.

### 3.2.2. $^{238}\text{Pu}$

In the case of this alpha emitter, five calibration solutions were measured. As for strontium measurements, background does not depend on the quenching level and an averaged value of the calibration blanks is used. Results obtained are shown in Table 3. The most important aspect is the low detection efficiencies achieved. These values must be related to the short path of the alpha particles in the scintillation media that makes most of the alpha events fail to reach the scintillator beads. Additionally, the low energy position of the optimum window also indicates that the alpha particles that interact with the beads have lost most of their energy on their way to the scintillator. Nevertheless, the results allow us to conclude that the radiochemical sensor device is alpha-particle sensitive. Furthermore, we are able to state that a reduction in the diameter of the plastic scintillation beads will improve the results obtained.

Quenching calibration and quantification of spiked waters were also done for  $^{238}\text{Pu}$ . Prediction errors obtained are around 30% for all samples. These results can be considered good if the low activity level, the low detection efficiency, and the theoretical uncertainty associated with this situation are taken into account. From these results, it is concluded that a new prototype would increase the volume available for sample detection in order to improve the values obtained.

### 3.2.3. $^{134}\text{Cs}$

Five solutions of known activity were prepared to calibrate the SP3 prototype for  $^{134}\text{Cs}$  quantification. In this case, no relationship was found either between the background and quenching parameter in the OW or between the detection efficiency and SCR. Therefore a constant value was chosen for both variables. The low value adopted for detection efficiency could probably be related to the low scintillation yield of the beta particles in these conditions. In spite of these findings, five spiked samples, three subterranean waters, one sea water, and one drinking water were quantified. Prediction errors obtained are lower than 5%. These results can be considered very good, especially for the most quenched water, AM, which validates the constant efficiency criteria adopted and the use of the prototype for beta–gamma radionuclides quantification even at low activity levels.

### 3.2.4. $^{60}\text{Co}$

In the case of  $^{60}\text{Co}$ , six calibration solutions of known activity were measured. As in  $^{134}\text{Cs}$ , no variation of background and detection efficiency versus quenching parameter was observed; thus, constant efficiency values were determined for both variables. In this scenario, the optimum window was established as that in which the series of detection efficiency values of the calibration solutions had a lower standard deviation.

Like  $^{134}\text{Cs}$ ,  $^{60}\text{Co}$  is a gamma–beta emitter and its spectrum distribution is due to the sum of the interaction of both types of radiation, beta and gamma, with the scintillator. The literature indicates that interaction of gamma radiation with the plastic scintillator is weak; thus, the spectrum is mainly due to beta contribution. Again, although detection efficiency is low, results show the capability of the SP3 prototype to quantify beta particles of energy of at least 0.32 MeV.

Five spiked samples of AS, EB, and AM were quantified in SP3. PE obtained at this activity level was better than 6% in all cases confirming those obtained with  $^{134}\text{Cs}$ .

## 4. Conclusions

The prototype of a radiochemical sensor based on the use of a plastic scintillator receptor demonstrated capability to detect and quantify alpha ( $^{238}\text{Pu}$ ), beta ( $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ ) and beta–gamma ( $^{134}\text{Cs}$ ,  $^{60}\text{Co}$ ) emitters in liquid effluents of different matrices at low activity levels.

Optical couplings and section changes are the main factors of signal reduction in the designed prototypes. Nevertheless, the system allows the conduction of light by using optical fibers connected to the transducer in adequate conditions to determine the radionuclides included in the samples.

Further development of this sensor should include active shielding and logarithmic amplification in the transducer. A higher sample capacity and plastic beads of smaller diameter should be used in the receptor.

## Acknowledgments

The authors thank the CICYT for financial support (Grant PPQ2002-00264) and the University of Barcelona for a training grant in research and teaching.

## References

- [1] R.L. Murray, *Understanding Radioactive Waste*, 5th ed., Batelle Press, Richland, WA, 2003.
- [2] M. Eissenbud, *Environmental Radioactivity from Natural, Industrial and Military Sources*, 4th ed., Academic Press, 1997.
- [3] K.H. Lieser, *Nuclear and Radiochemistry: Fundamentals and Applications*, 2nd rev. ed., Wiley/VCH, Berlin, 2001.
- [4] F.J. Sandalls, M.G. Segal, N. Victorova, *J. Environ. Radioactiv.* 18 (1) (1993) 5–22.



- [5] D.K. Smith, D.L. Finnegan, S.M. Bowen, *J. Environ. Radioactiv.* 67 (1) (2003) 5–51.
- [6] G. Silini, The 1988 UNSCEAR Report, vol. 5, No. 3, *Energia Nucleare*, Rome, 1988, pp. 9–27.
- [7] C.M. Vandecasteele, *J. Environ. Radioactiv.* 72 (1/2) (2004) 17–23.
- [8] Ch. Cosemans, A. De Goeysse, *Proceedings of the WM'98*, Tucson, AZ, USA, March 1–5, 1998, pp. 139–153.
- [9] *Comprehensive Nuclear-Test-Ban;1; Treaty*. <http://www.ctbto.org>.
- [10] Control y Vigilancia radiológica de efluentes líquidos y gaseosos emitidos por centrales nucleares. *Guía de Seguridad del Consejo de Seguridad Nacional (CSN)*, No. 1.4 (Rev. 1).
- [11] J. Schulze, M. Auer, R. Werzi, *Appl. Radiat. Isotopes* 53 (1/2) (2000) 23–30.
- [12] T.W. Bowyer, K.H. Abel, C.W. Hubbard, A.D. McKinnon, M.E. Panisko, R.W. Perkins, P.L. Reeder, R.C. Thompson, R.A. Warner, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 235 (1/2) (1998) 77–81.
- [13] A. Faanhof, D. Kotze, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 257 (1) (2003) 149–152.
- [14] J.P. Fontaine, F. Pointurier, X. Blanchard, T. Taffary, *J. Environ. Radioactiv.* 72 (1/2) (2004) 129–135.
- [15] R.W. Perkins, A.J. Schilk, R.A. Warner, N.A. Wogman, *US Patent* 93-11028419930819 (1995), 19 pp. (in English).
- [16] A.J. Schilk, M.A. Knopf, R.C. Thompson, C.W. Hubbard, K.H. Abel, D.R. Edwards, J.R. Abraham, *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res., Section A: Accelerators Spectrom., Detectors Assoc. Equip.* 353 (1–3) (1994) 477–481.
- [17] O. Egorov, M.J. O'Hara, J. Ruzicka, J.W. Grate, *Anal. Chem.* 70 (5) (1998) 977–984.
- [18] T.A. DeVol, J.M. Duffey, A. Paulenova, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 249 (2) (2001) 295–301.
- [19] T. Oka, H. Fujiwara, K. Takashima, T. Usami, Y. Tsutaka, *J. Nucl. Sci. Technol.* 35 (12) (1998) 587–864.
- [20] J.E. Roane, T.A. DeVol, *Anal. Chem.* 74 (21) (2002) 5629–5634.
- [21] G.F. Knoll, *Radiation Detection and Measurement*, Wiley, New York, 2000.
- [22] J.W. Grate, O.B. Egorov, *Anal. Chem.* 70 (23) (1998) 779A–788A.
- [23] A. Tarancón, J.F. García, G. Rauret, *Anal. Chim. Acta* 463 (1) (2002) 125–134.
- [24] A. Tarancón, E. Alonso, J.F. García, G. Rauret, *Anal. Chim. Acta* 471 (1) (2002) 135–143.
- [25] A. Tarancón, J.F. García, G. Rauret, *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res., Section A: Accelerators Spectrom. Detectors Assoc. Equip.* 516 (2–3) (2004) 602–609.
- [26] A. Tarancón, J.F. García, G. Rauret, *Appl. Radiat. Isotopes* 59 (5/6) (2003) 373–376.
- [27] J.W. McCormick, *Liquid Scintillation Counting and Organic Scintillators*, Lewis Publisher's Inc., Chelsea, 1991, pp. 561–571.
- [28] J.B. Birks, *The Theory and Practice of Scintillation Counting*, Pergamon Press, 1964 (Chapter 9).

**4.2.2. Development of a radiochemical sensor, Part 2: application to liquid effluents.**

**Tarancon, A.; Padró, A.; Garcia, J. F.; Rauret, G.  
Analytica Chimica Acta (2005), 538(1-2), 241-249.**

Available online at [www.sciencedirect.com](http://www.sciencedirect.com)

Analytica Chimica Acta 538 (2005) 241–249

**ANALYTICA  
CHIMICA  
ACTA**[www.elsevier.com/locate/aca](http://www.elsevier.com/locate/aca)

## Development of a radiochemical sensor, Part 2: Application to liquid effluents

A. Tarancón<sup>a</sup>, A. Padró<sup>b</sup>, J.F. García<sup>c, \*</sup>, G. Rauret<sup>a</sup><sup>a</sup> *Departament de Química Analítica, Universitat de Barcelona, Diagonal 647, E-08028 Barcelona, Spain*<sup>b</sup> *Serveis Científico-Tècnics, Universitat de Barcelona, Solé Sabaris 1, E-08028 Barcelona, Spain*<sup>c</sup> *Departament de Pintura, Universitat de Barcelona, Pau Gargallo 4, E-08028 Barcelona, Spain*Received 25 June 2004; received in revised form 19 January 2005; accepted 19 January 2005  
Available online 24 March 2005

### Abstract

Monitoring programmes to evaluate the impact of nuclear activities on the environment require an increasing number of analytical determinations. In such a scenario, the development of a sensor could be especially helpful to increase the limited analytical capabilities of laboratories. The present study continues an initial feasibility project and focuses on the evaluation of the capabilities of a radiochemical sensor for liquid effluents applicable to real samples. This sensor is capable of sending information about the specific activity and volume of a contamination episode to a remote position, on-line and continuously. The sensor is made of plastic scintillator beads and includes two receptors, one for alpha and beta particles and the other for gamma radiations. Contamination pulses of <sup>90</sup>Sr/<sup>90</sup>Y, <sup>134</sup>Cs and <sup>240</sup>Pu of different volumes and activity levels included in a continuous stream were quantified. Relative errors obtained for both magnitudes are, in the majority of the cases, less than 10%. Lower limits for these quantifications are 5 ml and around 1 Bq/ml. These thresholds could be improved in new designs adapted to specific problems.

© 2005 Elsevier B.V. All rights reserved.

*Keywords:* Radiochemical sensor; Plastic scintillator; Optical fibres; Liquid effluents; Remote; Radioactive waste

### 1. Introduction

The relationship between environmental protection and nuclear activities uses environmental monitoring programmes as an informative tool. These programmes include the activity determination of many radionuclides in the different natural compartments of the earth [1–3].

Few efforts have been made to develop sensors as an alternative to the classical analytical approach [4–6], and well established portable detection systems such as Geiger–Muller counters yield limited information of alpha and beta activity and are not compatible with direct measurements in liquid samples. The present article continues a previous study devoted to determining the feasibility of a radioactive sensor prototype for liquid effluents [7,8] (patent in process). Based on the results of that study, the objective here is to design and

evaluate the capability of an evolution of the initial proposal, which will be applicable to real samples.

The main changes with regard to the first version are related, in the receptor, to the absence of size restrictions and the use of long optical fibres. In the transducer, the changes are related to the incorporation of a periphery gamma detector that can also be used as active shielding.

The transducer is based on the architecture of a conventional liquid scintillation detector with logarithmic amplification.

### 2. Experimental

#### 2.1. Reagents and solutions

All reagents used were of reagent or analytical grade. The active stock solutions used for the preparation of calibration and test solutions were:

\* Corresponding author. Tel.: +34 9340 21281; fax: +34 9340 21233.  
E-mail address: [jfgarcia@apolo.qui.ub.es](mailto:jfgarcia@apolo.qui.ub.es) (J.F. García).

1.  $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$  calibrant of  $6.22 \times 10^4 \pm 9.32 \times 10^2$  disintegration per minute per gram (dpm/g) in 0.1 M HCl from Amersham International.
2.  $^{134}\text{Cs}$  calibrant of  $86.04 \times 10^7 \pm 4.30 \times 10^6$  dpm/g in 0.1 M CsCl and 0.1 M HCl from Amersham international.
3.  $^{240}\text{Pu}$  calibrant of  $8.16 \times 10^4 \pm 1.22 \times 10^3$  dpm/g in 2 M nitric acid from Centro de Investigaciones Energéticas Medioambientales y Tecnológicas (CIEMAT).

All the active solutions were prepared by diluting a weighed amount of standard solution in a weighed amount of the specific medium previously prepared with inactive distilled water.

## 2.2. Apparatus

A peristaltic pump Gilson Miniplus 3 with eight channels was used to pump solutions into the sensor. The tubing used was PVC purple–purple pump tubes 2.06 mm i.d. and 50 cm long.

A 1414 liquid scintillation detector (EGG&Wallac) with logarithmic amplification and a 1024-channel analyser was used. The detector was modified by EGG&Wallac to allow top entry of the bundles of optical fibres from the top. A reflective conical metallic piece, located in the measurement chamber, was used to reflect the transmitted light from the end of the fibres to the photomultipliers.

SenCont software was designed to control the 1414 detector and manage the files generated. This software enables acquisition time control with high accuracy and extreme reduction of detector dead time.

## 2.3. Sensor description

The sensor is composed of two parts, the receptor and the transductor, connected by optical fibres (patent in process). The receptor is made of plastic scintillator, and it is there that the signal related to the concentration of the radionuclides in the liquid effluent is produced. The transductor is composed of electronic units that convert the optical signals into electrical pulses and classifies them according to their origin, shape and energy. The spectrum obtained is finally stored for further data treatment. SenCont software commands the transductor and thus the entire measurement process.

The receptor structure is shown in Fig. 1. It is composed of two concentric cylinders surrounded by a plastic shield. The internal cylinder is the alpha–beta receptor, whereas the external cylinder is the gamma receptor.

The alpha–beta receptor is made of BC-408 plastic scintillator and it is externally coated, except for one of the sides, first by a light reflective layer and secondly by a black light-tight layer. The uncoated side is coupled to a pipe of light made of BC-408 plastic scintillator, which is also externally covered by a reflective and a light-tight layer except at its end. The pipe of light is coupled to a bundle of optical fibres prepared to conduct photons by total internal reflection. The alpha–beta cylinder is totally filled up with BC-400 plastic scintillator beads 250–500  $\mu\text{m}$  in diameter. This chamber is connected to the exterior by two stainless steel tubes (“in” and “out”) located on the same side as the fibres. These tubes cross the plastic scintillator wall of the cylinder, the pipe of light and the plastic shield. One of the tubes starts at the top of the chamber and the other at the bottom.

The gamma receptor is also made of BC-408 plastic scintillator and completely surrounds the alpha–beta receptor (Fig. 1). As in the alpha–beta receptor, the walls are coated by a reflective and by a light-tight layer. One of the sides of the cylinder is not coated and is coupled to a plastic pipe of light, again, externally coated. The end of the pipe is connected to an optical fibre bundle.

Each bundle of optical fibres, the alpha–beta and the gamma, is randomly divided into two sub-bundles before they reach the transductor.

A modified commercial liquid scintillation detector 1414 EGG&Wallac is used as transductor. Transduction begins with the pair of photomultiplier tubes (PMT), which are connected to a coincidence system to reduce electronic background. Each sub-bundle, from the alpha–beta or the gamma bundle, is positioned in front of one PMT. The pair of sub-bundles is changed depending on the receptor studied. The signal obtained by the PMT is amplified, converted to digital, analysed and stored in the computer. The transductor is controlled by SenCont software.

## 2.4. Sensor operation

The analysed effluent enters into the alpha–beta receptor by the “in” tube, fills the free space of the chamber and, once the chamber is completely full, leaves it by the “out” tube.

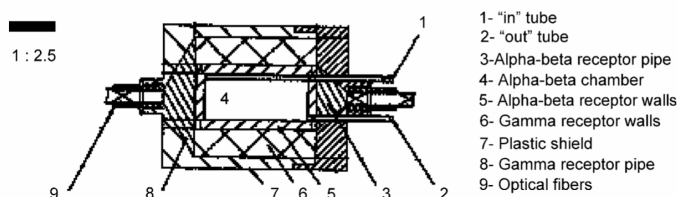


Fig. 1. Structure of the receptor.

The time of residence of the solution in the chamber depends on the effluent flow.

When the solution is in the chamber, the disintegration of an alpha or beta radionuclide interacts with the plastic scintillator beads and walls, starting the energy transfer process that will eventually conclude with the production of a flash of photons. Some of these photons strike the plastic scintillator walls, are transmitted to the pipe of light by reflection and finally enter the optical fibre bundle. Therefore, each disintegration event can be observed by the set of photons produced and collected in the optical fibres. The number of photons of each set depends on the energy and type of radioactive disintegration and the efficiency of the energy transfer process. No signal will be produced in the gamma receptor as a consequence of the disintegration of these alpha or beta emitters because alpha and beta particles cannot penetrate through the walls of the alpha–beta receptor and interact with the gamma receptor.

The disintegration of a gamma emitter will produce similar consequences in the plastic scintillator of the receptors regardless of whether it is located in the solution that surrounds the sensor or in the solution that is in the chamber of the alpha–beta receptor. The gamma rays emitted will penetrate and interact with the plastic scintillator of both gamma and alpha–beta receptors, producing a flash of photons that will be transmitted to the optical fibres bundles.

The alpha or beta radionuclides that surround the sensor will not produce any signal in the gamma receptor or in the alpha–beta receptor. The external plastic shield stops these disintegrations before they reach the scintillation media.

Finally, any cosmic ray that reaches the sensor will interact with both the gamma and the alpha–beta receptor, obtaining a signal in each.

Once the signals have been produced, the fibre optic conducts the photons to the remote position where the transducer is located. The signal coming from the alpha–beta receptor includes information about the alpha, beta and gamma emitters present in the liquid effluent plus the cosmic background, whereas the signal coming from the gamma receptor contains information about the gamma emitters and the cosmic background.

### 2.5. Procedure

Simulated effluent was introduced into the alpha–beta receptor through the “in” tube via a peristaltic pump. The flow was determined in each measurement by determining the volume pumped over a certain period of time. Normal flow was around 0.5 ml/min.

Background was established by measuring for 5 min a continuous flow of the corresponding carrier solution.

Punctual contaminations were done by pumping a known volume of an active solution into the alpha–beta receptor. Once the active solution had been loaded, a carrier solution was pumped into the sensor until the initial conditions were reached. During this period, successive spectra were captured

every 10 s. Initial conditions were reached when five consecutive 10 s measurements did not differ statistically from the previous background value. After this process, a new background measurement was made. All operations were carried out without allowing the entrance of air into the sensor.

A continuous contamination scenario was simulated by continuous pumping of an active solution and taking a measurement every 120 min.

The sensor was calibrated for each isotope ( $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ ,  $^{240}\text{Pu}$  and  $^{134}\text{Cs}$  in the alpha–beta receptor and  $^{134}\text{Cs}$  in the gamma receptor) by introducing punctual contamination pulses of increasing volumes from 0.2 to 20 ml and continuous contamination measurements (assimilated to a 60 ml pulse). Evaluation of the calibration curves was performed by measuring a set of nine unknown punctual contaminations (three activity levels and three contamination volumes) for  $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ ,  $^{240}\text{Pu}$  and  $^{134}\text{Cs}$  in the alpha–beta receptor and a set of five unknown pulses of  $^{134}\text{Cs}$  in gamma receptor.

### 2.6. Data treatment

The spectrum collected in each measurement was smoothed using a Savitzky–Golay algorithm.

It is possible to generate a signal profile for punctual contamination by plotting the counts registered (Bq) every 10 s versus the volume of effluent pumped through the sensor, from the moment when the pulse is introduced to the time when the measurement was made (Fig. 2). Two main parameters can be deduced from the signal profile: maximum counting rate and (B–A) parameter. Maximum counting rate was obtained by averaging all the values obtained between the maximum count value and this value minus four times its theoretical standard deviation. (B–A) parameter was calculated by measuring the difference between the volume values corresponding to the two inflection points of the signal profile. These values were obtained by applying the second derivative to the signal profile ( $\delta^2\text{Bq}/\delta V^2 = 0$ )

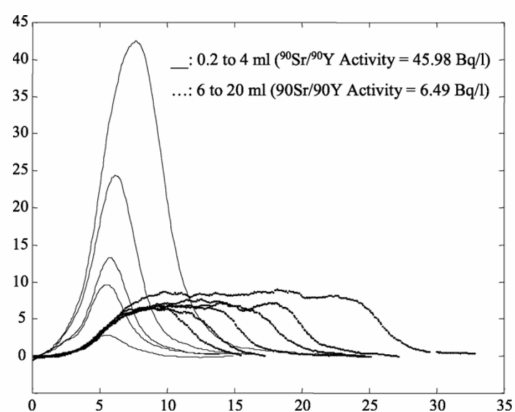


Fig. 2. Signal registered as a function of the effluent volume for different volumes of contamination pulse of  $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ .



Detection efficiency for the optimum window (OW) was calculated as the ratio between the net signal, maximum counting rate minus background value and the specific activity of the standard solution pumped. The OW corresponds to the range of the spectra with best figure of merit ( $FM = E^2/B$ , where  $E$  is the detection efficiency and  $B$  the background). Detection efficiency calibration was done for each radionuclide by fitting the detection efficiencies versus the (B-A) values for a series of punctual and the continuous contamination measure. Contamination volume calibration was also done for each radionuclide, by modelling the relationship between the volume of contamination pumped and the value of (B-A) parameter.

Activity determination of an unknown punctual contamination pulse was done by registering its signal profile and calculating the maximum counting rate and the (B-A) parameter. By using these data, the specific activity (Bq/ml) was determined by using the net signal and the detection efficiency calibration curve, whereas the volume of the contamination, and therefore the total activity of the contamination (Bq), was calculated by using the specific activity and the volume calibration curve.

Detection limits (Bq/ml) were calculated according to the Spanish Consejo de Seguridad Nuclear (CSN) criterion for control of liquid effluents of nuclear power plants:

$$DL = 2 \times s(B)/E$$

where  $s(B)$  is the experimental standard deviation of the background values registered in the calibration procedure and  $E$  the detection efficiency of the scenario considered, a punctual contamination of 0.2 ml or a continuous contamination.

### 2.7. Safety considerations

All experimental procedures were performed in accordance with the regulations of the Spanish Nuclear Authorities (Consejo de Seguridad Nacional) and the University of Barcelona.

## 3. Results and discussion

### 3.1. Characterisation of signal

#### 3.1.1. Alpha–beta receptor

The distribution of signals as a function of the type and energy of the radionuclide for the alpha–beta receptor are shown in Fig. 3. In all cases, the limiting step in the energy transfer process is the capability of the emitted particle to reach the scintillator. Thus, the order found is related to the penetration power of the different particles; first the high energy beta emitters,  $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$  and then the medium energy beta emitters,  $^{134}\text{Cs}$  and  $^{240}\text{Pu}$ .

The evolution of the signal versus the volume of the effluent for different contamination pulses shows a delay of 4–5 ml between the moment, when contamination pulse is

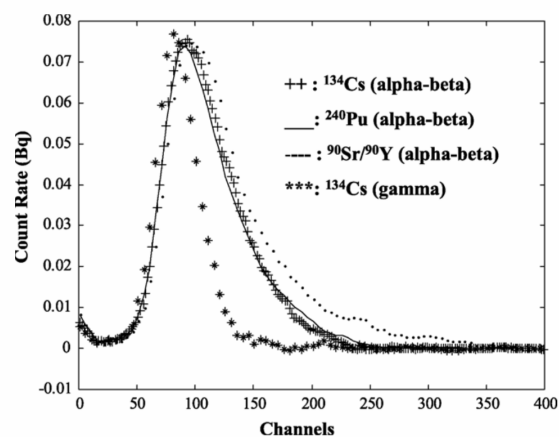


Fig. 3. Detection efficiency distribution of  $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ ,  $^{240}\text{Pu}$  and  $^{134}\text{Cs}$ , in the alpha–beta receptor and  $^{134}\text{Cs}$ , in the gamma receptor, for a contamination pulse of 20 ml at the effluent volume corresponding to the maxima signals.

pumped into the sensor and when it is detected (Fig. 4). After this point, the detection efficiency increases linearly since it achieves a plateau. The signal decreases sharply when the contamination ends. This behaviour could be related to the dynamics of the fluid in the interior of the detector. Probably the initial volume of the active solution easily reaches the plastic scintillator and the scintillation yield is maximal. Then active solution reaches some other parts of the scintillator where the scintillation yield is lower and, as a consequence, the increase of detection efficiency is lower. Finally, when the detector is full, the detection efficiency becomes constant. When the contamination pulse ends, the liquid effluent cleans the detector and the signal registered decreases quickly.

#### 3.1.2. Gamma receptor

The spectrum of  $^{134}\text{Cs}$  in the gamma detector is shown in Fig. 3. With regard to the spectrum obtained at the alpha–beta detector for this radionuclide, the position of the peak is located at slightly lower energies and the detection efficiency is clearly lower. This behaviour can be attributed to changes in geometry for the system sample-detector and to the relative size of both detectors.

The variations in the signal detected as a consequence of changes in the volume of the contamination pulse show detection efficiency increasing and decreasing faster in the gamma than in the alpha–beta receptor (Fig. 4). For any contamination volume, the radionuclide is observed in the gamma detector just 1 ml after the introduction of the pulse in the stream, whereas this signal is not detected in the alpha–beta system until 4–5 ml later. These results are due to the characteristics of the gamma radiation and the geometry of the sensor, and they corroborate the dynamic model proposed for the alpha–beta receptor.

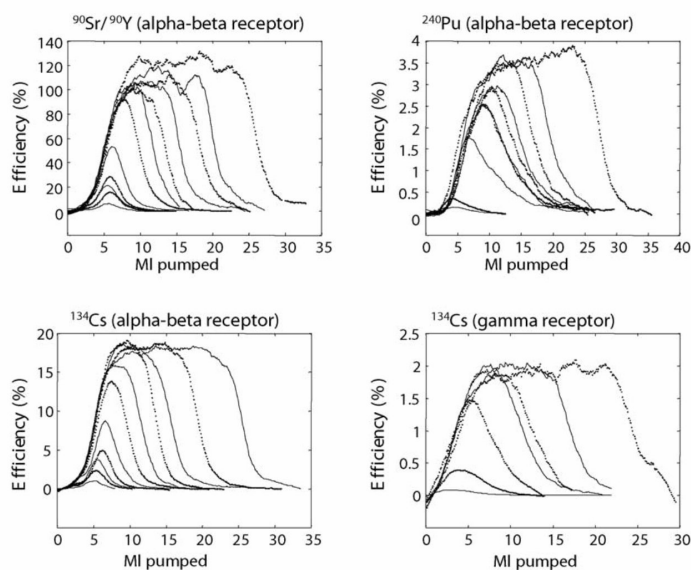


Fig. 4. Detection efficiency distribution for  $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ ,  $^{240}\text{Pu}$  and  $^{134}\text{Cs}$  in the alpha–beta receptor and for  $^{134}\text{Cs}$  in the gamma receptor, as a function of the effluent volume for different volumes of contamination pulse.

### 3.1.3. Background in alpha–beta and gamma detectors

The spectra of background obtained for alpha–beta and gamma systems are shown in Fig. 5. This figure also includes the coincidence spectrum obtained when signals coming from both detectors are measured simultaneously.

Gamma and alpha–beta spectra spread approximately over the same range of energies but the former does so with a slightly higher intensity. This fact could be related to the different size of both detectors. On the other hand, the coincidence spectrum of both systems shows a distribution similar to that obtained for each receptor but just covering around 1/3 of the area (0.365 Bq on the whole spectra). This difference, in this case of 0.457 Bq for the alpha–beta receptor, could

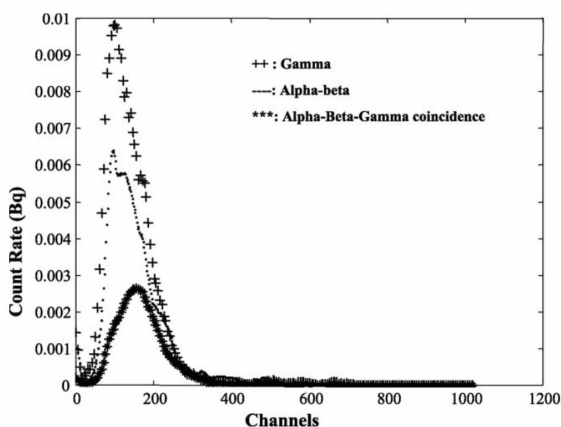


Fig. 5. Blank spectra of the alpha–beta receptor, gamma receptor and alpha–beta plus gamma receptors in coincidence.

be the reduction expected for background when the sensor operates in coincidence with a double transductor system.

### 3.2. Activity determination

The sensor's ability to quantify radionuclides in a liquid effluent was evaluated by determining the specific activity and the volume of the contamination pulse of several active solutions. For this purpose, the two systems were calibrated and then applied to the quantification of spiked solutions.

$^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ ,  $^{134}\text{Cs}$  and  $^{240}\text{Pu}$  were analyzed in the alpha–beta receptor, whereas the radionuclide quantified in the gamma receptor was  $^{134}\text{Cs}$ .

#### 3.2.1. Alpha–beta receptor

**3.2.1.1.  $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ .** Calibration of the alpha–beta receptor was performed by introducing a series of contamination pulses, between 0.2 and 20 ml and an infinite volume (included as 60 ml), in a continuous stream of the liquid effluent, Table 1. For each case, the maxima signal and the (B-A) parameter were obtained from the profile of total signal versus the volume of liquid effluent. By using this information and the corresponding background spectra, the net signals and the detection efficiencies at the optimum window (1:189) were calculated for each pulse and the two calibration models were built: detection efficiency versus (B-A) and volume of contamination versus (B-A) (Table 2). Calibration of the volume of contamination pulse versus (B-A) parameter shows a linear relationship with some dispersion at volumes below 3 ml.

Different scenarios can be considered in the application of these models: when the contamination pulse is very small (5 ml), intermediate volumes (5–15 ml) and continuous

Table 1  
Characteristics of the active solutions introduced in the sensor for calibration purposes

Pulse (ml)	<sup>90</sup> Sr/ <sup>90</sup> Y (alpha–beta receptor)			<sup>240</sup> Pu (alpha–beta receptor)			<sup>134</sup> Cs (alpha–beta receptor)			<sup>134</sup> Cs (gamma receptor)		
	Activity (Bq/ml)	Efficiency %	(B–A)	Activity (Bq/ml)	Efficiency %	(B–A)	Activity (Bq/ml)	Efficiency %	(B–A)	Activity (Bq/ml)	Efficiency %	(B–A)
0.2	45.98	6.01	2.83	1360.44	0.13	4.80	539.820	0.69	3.90	37883.67	0.04	5.02
0.2	45.98	5.44	3.13	1360.44	0.12	5.15	539.820	0.83	3.97	37883.67	0.03	5.03
0.2	45.98	5.18	2.87	1360.44	0.13	4.94	539.820	1.02	3.64	37883.67	0.03	5.57
0.5	45.98	13.95	3.0	1360.44	0.33	4.17	214.449	2.30	2.87	–	–	–
0.7	45.98	17.41	3.20	–	–	–	214.449	3.66	2.79	–	–	–
1	45.98	23.91	3.27	–	–	–	214.252	4.80	2.97	2143.06	0.17	5.34
1.5	45.98	34.30	3.40	–	–	–	214.252	6.29	2.58	2143.06	0.16	4.64
2	–	–	–	–	–	–	214.252	8.47	3.41	–	–	–
2	45.98	44.33	3.54	453.06	1.60	7.16	99.677	9.22	3.46	–	–	–
3	45.98	65.37	4.18	–	–	–	214.252	11.66	3.88	463.17	0.60	5.78
4	45.98	78.62	5.14	–	–	–	214.252	13.57	4.66	445.30	0.60	5.45
5	–	–	–	453.06	2.30	7.90	99.677	15.64	5.41	541.22	0.73	6.06
6	6.49	87.85	6.74	257.67	2.26	7.93	99.677	15.31	6.77	541.22	0.81	7.95
7	6.49	94.62	7.23	257.67	2.62	8.50	99.677	16.31	7.19	541.22	0.86	8.02
8	6.49	85.66	8.24	257.67	2.71	9.22	99.677	18.31	8.04	238.56	0.74	8.85
9	6.49	93.12	9.71	–	–	–	99.677	17.86	9.35	–	–	–
10	6.49	90.30	10.41	211.70	3.22	10.41	99.677	18.28	10.20	–	–	–
12	6.49	95.49	12.94	–	–	–	–	–	–	–	–	–
14	6.49	101.06	14.69	211.70	3.34	13.63	99.677	18.11	13.92	302.90	0.85	13.38
20	6.49	121.70	21.31	234.57	3.49	21.97	99.677	17.66	20.19	201.42	0.84	20.77
20	6.49	113.07	20.11	–	–	–	–	–	–	–	–	–
Infinite volume	1.08	123.90	60	26.21	3.19	60	–	–	–	13.91	1.34	60
Infinite volume	1.08	119.11	60	–	–	–	–	–	–	13.91	1.32	60
Infinite volume	1.08	108.62	60	–	–	–	–	–	–	13.91	1.19	60
Infinite volume	1.07	107.14	60	–	–	–	–	–	–	13.91	1.07	60
Infinite volume	1.07	124.78	60	–	–	–	–	–	–	–	–	–

Values correspond to the optimum windows.



contamination episode (>15 ml). For very small contamination pulses, the detection efficiency can be as low as 5–10% and there is a good deal of uncertainty regarding the volume of the contamination. Also, in the continuous episode, detection efficiency is high and constant, around 116%, and the contamination volume can be clearly established. In these two cases, detection limits can vary from 2.06 Bq/ml for a contamination pulse of  $(0.2\text{--}9.78\text{ ml}) \times 10^{-2}$  Bq/ml for a continuous contamination situation.

The quantification capability of the sensor was evaluated at three activity levels and three contamination volumes, Table 3.

Relative errors obtained in the specific activity determination are mainly due to the volume of the contamination pulse; for 2 ml, relative errors are up to 18%. This fact could be explained by the uncertainty associated with the determination of the (B-A) parameter and, therefore, of the detection efficiency in the optimum window for low contamination pulses. This behaviour could be expected whenever the contamination volume was smaller than 3–5 ml. Relative errors are also related to the activity level but, if the contamination pulse threshold of 5 ml is overcome, the specific activity can be determined with relative errors lower than 6% (10% for low activity level).

Similar discussion holds true for the results achieved in the determination of the volume of the pulse contamination, Table 3. Thus, for contamination pulses of less than 3–5 ml, the relative errors rose to 65%, whereas when this volume increased, the amount of the contamination pulse could be determined with relative errors lower than 8%.

These results indicate that contamination episodes of  $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$  in liquid effluents can be quantified in activity and volume whenever the pulse is not extremely small (<5 ml) and, even in these cases, the values determined could be considered a very good approximation to evaluate the importance of the contamination.

**3.2.1.2.  $^{240}\text{Pu}$ .** The behaviour found for  $^{240}\text{Pu}$  is very similar to that already described for  $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ . Calibration was done following the same procedure and the functions of the two models describing the evolution of detection efficiency in the optimum window (1:161) versus (B-A) and the relationship of volume of pulse contamination versus the same parameter are included in Table 2. As in the case of  $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ , the detection efficiency increases, as does the (B-A) parameter, to achieve a stationary value. In any case, the detection efficiency values for  $^{240}\text{Pu}$  are very low, probably due to the short pathway of alpha particles and the important loss of energy of these particles before they reach the plastic scintillator.

The relationship between the volume of the contamination pulse and the (B-A) parameter is linear, as it was for  $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ , with an important scattering for volumes lower than 3–5 ml.

Again, three different situations can be established for a contamination episode. First, for very small contamination pulses (<5 ml), there is considerable uncertainty in the deter-

mination of the value of (B-A) parameter and, therefore, in the detection efficiency and in the volume of contamination. Additionally, the values of detection efficiency obtained are lower than 2.5%. The second situation corresponds to contamination volumes between 5 and 15 ml. In this case, efficiency increases up to 3.5% and the (B-A) parameter is better defined. Finally, for continuous contamination episodes, the detection efficiency can be considered to remain constant (around this same 3.5%).

The detection limits calculated for the extreme situations of volume of contamination are 67.42 Bq/ml for pulses of 0.2 ml, and 2.68 Bq/ml for continuous contamination situations.

Several test samples of different volumes and activity levels were analysed, Table 3. At difference of the  $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$  results, relative errors obtained for  $^{240}\text{Pu}$  determination depend on both volume of contamination and activity level. It is clear that for low contamination volumes, e.g., 2 ml, the problems in finding out the value of the (B-A) parameter introduce an important error in the detection efficiency of the optimum window and, therefore, in the calculated activity value. For higher volumes, 7 ml, the (B-A) can be better established but the relative errors in the activity are up to 30%. Probably, in this case, the main problem comes from the low value of the detection efficiency for the alpha emitters. When the contamination volume is higher (12 ml) the determination of the activity is better established with relative errors of less than 10%.

The same behaviour can be found in the determination of the volume of contamination. For very small pulses, results show high relative errors of up to 38%; for 7 ml pulses and low and medium activity levels, relative errors of up to 24%; and for volumes of 12 ml, the values decrease to a maximum of 18%. The best result is obtained for 12 ml and high activity level: 13%.

These values allow the quantification of contamination episodes of  $^{240}\text{Pu}$  in liquid effluents with relative errors of less than 13% except for very small pulses that can also be detected and determined with higher errors.

**3.2.1.3.  $^{134}\text{Cs}$ .** Calibration and quantification of  $^{134}\text{Cs}$  solutions in the alpha-beta detector were done as in the two previous cases, Tables 1 and 3.

The relationships of detection efficiency at the optimum window (1:202) and volume of contamination versus the (B-A) parameter are similar to those described for  $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$  and  $^{240}\text{Pu}$  (Table 2). The difference, in this case, is that the stationary situation for detection efficiency is achieved for (B-A) values around 10 ml instead of 20 ml probably due to the gamma component of this radionuclide.

Calibration of contamination volume versus (B-A) shows the same problems pointed out in the two previous radionuclides: the important scattering in (B-A) determination for volumes of less than 3–5 ml.

This fact allows us to establish, in this case as well, three situations in the analysis of a contamination pulse: small

Table 2

Relationships between detection efficiency in the optimum window and (B-A) parameter and volume of contamination and (B-A) parameter for different radionuclides

Isotope	Efficiency vs. (B-A)	PV (pulse volume) vs. (B-A)
<sup>90</sup> Sr/ <sup>90</sup> Y (alpha–beta)	$116.241 - 534.975/(B-A)^{1.5}$	$-0.744 + 1.004 \times (B-A)$
<sup>240</sup> Pu (alpha–beta)	$3.787 - 35.656/(B-A)^{1.5}$	$-2.6123 + 1.0829 \times (B-A)$
<sup>134</sup> Cs (alpha–beta)	$20.034 - 71.186/(B-A)^{1.5}$	$-0.720 + 1.004 \times (B-A)$
<sup>134</sup> Cs (gamma)	$1.199 - 10.557/(B-A)^{1.5}$	$-1.644 + 1.054 \times (B-A)$

The contamination volumes used range between 3 and 20 ml plus a continuous episode quoted as 60 ml.

pulses (<5 ml), with detection efficiency lower than 15%; large contamination volumes (>10 ml), with detection efficiency constant around 20%, and the intermediate situations (5–10 ml), with intermediate efficiencies. The limits of detection for the extreme volumes are 16.22 Bq/ml for 0.2 ml and 0.78 Bq/ml for continuous contamination.

The results obtained in the quantification of the activity and the volumes of contamination episodes are shown in Table 3. The most important relative errors in the activity determination are found when the volume of the contamination pulse is very small (2 ml). In this case, relative errors can be up to 50%. Again, the origin of this problem could be related to the difficulties in determining (B-A) values in addition to the low values of detection efficiency for these short episodes. For larger contamination volumes at any activity level, the relative errors obtained are always less than 10%.

Similar behaviour can be observed in the determination of the volume of the contamination pulse. For very short pulses (2 ml), the relative errors can be as high as 40%, whereas when the volume is larger the errors decrease to maximum of 10%.

These results show the capability of the alpha–beta receptor to quantify the activity and the volume of any contamination episode of <sup>134</sup>Cs but also of <sup>90</sup>Sr/<sup>90</sup>Y and <sup>240</sup>Pu in liquid effluents with acceptable relative errors whenever the volume considered is not very small (<5 ml). For these cases, detection of the contamination is achieved and quantification errors are higher.

### 3.2.2. Gamma receptor

3.2.2.1. <sup>134</sup>Cs. The characteristic of beta and gamma emitter of the <sup>134</sup>Cs radionuclide allows its detection in the gamma receptor.

Table 3

Results obtained in the specific activity and volume of contamination quantification for different radionuclides

	Low activity level			Medium activity level			High activity level		
	2	7	12	2	7	12	2	7	12
<sup>90</sup> Sr/ <sup>90</sup> Y (alpha–beta receptor)									
Pulse volume (ml)	2	8	14	2	8	14	2	8	14
Activity (Bq/ml)	2.79	2.79	2.79	12.33	12.33	12.33	20.66	20.66	20.66
Efficiency (%)	48.33	93.63	107.67	50.05	94.71	10.26	36.79	95.29	106.27
B-A	3.96	8.24	15.74	4.03	8.51	14.21	3.57	8.67	14.23
Activity error (%)	-4.02	2.80	-9.38	-10.22	0.13	-6.38	17.89	-1.37	-1.97
Pulse volume error (%)	61.52	-5.82	7.53	64.95	-2.46	-3.38	41.79	-0.50	-3.30
<sup>240</sup> Pu (alpha–beta receptor)									
Pulse volume (ml)	2	7	12	2	7	12	2	7	12
Activity (Bq/ml)	97.57	97.57	97.57	262.12	262.12	262.12	282.12	282.12	282.12
Efficiency (%)	0.54	2.00	2.87	0.36	2.12	2.93	-0.56	2.45	3.17
B-A	4.94	7.37	11.50	4.76	7.70	12.04	4.07	8.93	15.00
Activity error (%)	26.37	29.70	-8.98	265.86	28.15	3.24	-318.98	-1.77	-9.35
Pulse volume error (%)	37.05	-23.35	-18.01	27.23	-18.19	-13.09	-10.43	0.83	13.62
<sup>134</sup> Cs (alpha–beta receptor)									
Pulse volume (ml)	2	7	12	2	7	12	2	7	12
Activity (Bq/ml)	25.00	25.00	25.00	141.12	141.12	141.12	338.69	338.69	338.69
Efficiency (%)	7.02	16.56	18.32	8.8516	16.63	18.33	7.76	16.18	18.28
B-A	3.11	7.49	12.01	3.43	7.59	12.05	3.23	6.99	11.79
Activity error (%)	42.81	1.87	4.12	-5.79	-6.17	-9.22	-52.29	6.24	4.28
Pulse volume error (%)	19.85	-2.85	-5.51	36.40	-1.49	-5.21	26.06	-10.00	-7.37
<sup>134</sup> Cs (gamma receptor)									
Pulse volume (ml)	2	7		7		7	12		
Activity (Bq/ml)	297.02	94.55		383.34		1307.47	542.86		
Efficiency (%)	0.30	0.75		0.77		0.82	0.89		
B-A	5.65	8.12		7.33		8.20	12.63		
Activity error (%)	-26.82	0.44		15.52		9.21	-7.24		
Pulse volume error (%)	115.88	-1.21		-6.35		0.02	-2.76		

Values correspond to the optimum windows.

Calibration and quantification of this isotope was done, in this case, by following the same procedure as in the alpha–beta receptor (Tables 1 and 3). The relationship between detection efficiency at the optimum window (13:81) and volume of contamination versus (B-A) parameter are included in Table 2. Extreme values of detection efficiency for short and continuous contamination are 0.04\* and 1.3%\*. These values are very low and imply detection limits of 114 Bq/ml for pulses of 0.2 ml, and 2.95 Bq/ml for continuous contamination.

According to the results obtained in the previous section, the capability of the gamma receptor was evaluated by quantifying spiked contamination pulses of 7 ml. Relative errors obtained in activity and volume determinations are less than 15 and 7%, respectively (Table 3). The already described limitation related to the (B-A) values for short contamination pulses is the factor responsible for the relative error obtained for activity, 25%, and volume, 115%, quantification in a 2 ml pulse. On the contrary, very good results are achieved for a pulse of 12 ml and high activity level: 7% for activity, and 3% for volume.

In spite of the low detection efficiency, these values show the capability of the gamma receptor to quantify contamination pulses of  $^{134}\text{Cs}$  whenever the volume of the contamination is higher than 5 ml.

#### 4. Conclusions

The radiochemical sensor developed overcomes the size limitation of the first prototype and can be applied to the determination of alpha, beta and beta–gamma radionuclides included in liquid effluents.

Specific activity and volume of a contamination pulse can be simultaneously established following the profile of the continuous signal detected.

Relative errors in the activity and volume quantification of  $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$  and  $^{134}\text{Cs}$  in the alpha–beta receptor are always lower than 10% for contamination pulses higher than 3–5 ml.

For the alpha emitter  $^{240}\text{Pu}$ , the relative errors obtained are, in general, less than 15%.  $^{134}\text{Cs}$  has also been quantified in the gamma receptor with similar values.

These results illustrate the capability and flexibility of the sensor designed to detect and determine successfully on-line, remotely and continuously the presence of different types of radionuclides in a liquid stream for contamination pulses higher than 5 ml and specific activities up to 1 Bq/ml.

The minimum volume and detection limits will improve with new designs adapted to specific problems.

These capabilities together with its compatibility with the aqueous media (no electric components in the receptor) bring this sensor to a favourable position as a tool for liquid effluents control with regard to existing gross detection systems as Geiger–Muller counters.

#### Acknowledgements

The authors wish to thank the Ministerio de Ciencia y Tecnología for financial support (Grant PPQ-2002-00264) and the University of Barcelona for a training grant in research and teaching.

#### References

- [1] G. Silini, The 1988 UNSCEAR report, *Energia Nucleare* (Rome) 5 (3) (1988) 9–27.
- [2] Comprehensive Nuclear-Test-Ban Treaty, [www.ctbto.org](http://www.ctbto.org).
- [3] Control y Vigilancia radiológica de efluentes líquidos y gaseosos emitidos por centrales nucleares, Guía de Seguridad del Consejo de Seguridad Nacional (CSN) no. 1.4 (Rev.1).
- [4] R.W. Perkins, A.J. Schilk, R.A. Warner, N.A. Wogman, U.S., Patent written in English. Application: US 93-11028419930819 (1995) p. 19.
- [5] T. Oka, H. Fujiwara, K. Takashima, T. Usami, Y. Tsutaka, *J. Nucl. Sci. Technol.* 35 (12) (1998) 587–864.
- [6] J.W. Grate, O.B. Egorov, *Anal. Chem.* 70 (23) (1998) 779A–788A.
- [7] A. Tarancón, J.F. García, G. Rauret, *Anal. Chim. Acta* 463 (1) (2002) 125–134.
- [8] A. Tarancón, E. Alonso, J.F. García, G. Rauret, *Anal. Chim. Acta* 471 (1) (2002) 135–143.

**4.2.3. Patente titulada: “Sensor radioquímico para fluidos”.  
PCT/ES2006/000083**

## Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/ES2006/000083

International filing date: 24 February 2006 (24.02.2006)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: ES  
Number: P200500480  
Filing date: 25 February 2005 (25.02.2005)

Date of receipt at the International Bureau: 08 May 2006 (08.05.2006)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland  
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

PCT/ES 2006/000083

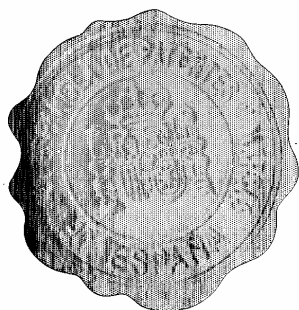


## CERTIFICADO OFICIAL

Por la presente certifico que los documentos adjuntos son copia exacta de la solicitud de PATENTE DE INVENCION número P 200500480, que tiene fecha de presentación en este Organismo el 2005-02-25.

INDICACIÓN DE PRIORIDAD: El código del país con el número de su solicitud de prioridad, que ha de utilizarse para la presentación de solicitudes en otros países en virtud del Convenio de París, es: ES 200500480.

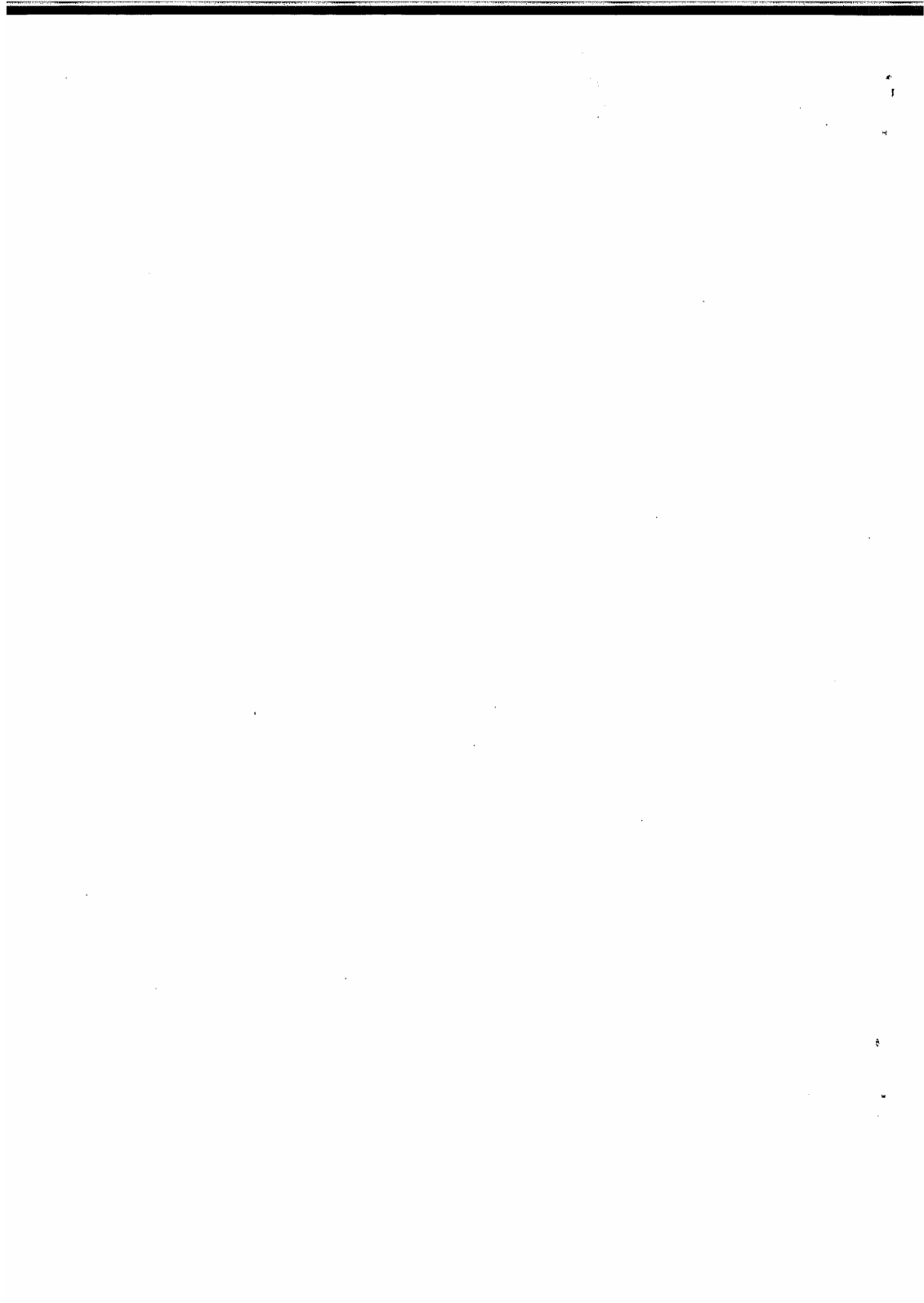
Madrid, 24 de Marzo de 2006



El Director del Departamento de Patentes  
e Información Tecnológica

P.D.

ANA Mª REDONDO MINGUEZ





MINISTERIO DE CIENCIA Y TECNOLOGÍA



Oficina Española de Patentes y Marcas

INSTANCIA DE SOLICITUD

NÚMERO DE SOLICITUD  
**P 200500480**

Generalitat de Catalunya  
Departament de Treball i Indústria  
Secretaria d'Indústria i Energia  
Núm. 0300E-

(1) MODALIDAD: <input checked="" type="checkbox"/> <b>PATENTE DE INVENCION</b> <input type="checkbox"/> <b>MODELO DE UTILIDAD</b>		FECHA Y HORA DE PRESENTACIÓN EN LA O.E.P.M. Data: <b>23 FEB 2005</b> Hora:	
(2) TIPO DE SOLICITUD: <input type="checkbox"/> ADICIÓN A LA PATENTE <input type="checkbox"/> SOLICITUD DIVISIONAL <input type="checkbox"/> CAMBIO DE MODALIDAD <input type="checkbox"/> TRANSFORMACIÓN SOLICITUD PATENTE EUROPEA <input type="checkbox"/> PCT: ENTRADA FASE NACIONAL		(3) EXP. PRINCIPAL O DE ORIGEN: MODALIDAD N° SOLICITUD FECHA SOLICITUD	
(5) SOLICITANTE (S): APELLIDOS O DENOMINACIÓN SOCIAL <b>UNIVERSIDAD DE BARCELONA</b>		(4) LUGAR DE PRESENTACIÓN: <b>BARCELONA</b> CÓDIGO <b>08</b>	
NOMBRE: <b>UNIVERSIDAD DE BARCELONA</b>		NACIONALIDAD: <b>ESPAÑOLA</b>	CÓDIGO PAÍS: <b>ES</b>
DOMICILIO: <b>Centro de Patentes de la UB, Baldiri Reixac, 4</b>		DN/CIF: <b>Q0818001J</b>	CNAE:    PYME:
LOCALIDAD: <b>BARCELONA</b>		TELÉFONO: <b>934034511</b>	
PROVINCIA: <b>BARCELONA</b>		FAX: <b>934034517</b>	
PAÍS RESIDENCIA: <b>ESPAÑA</b>		CORREO ELECTRÓNICO: <b>pascualsegura@pcb.ub.es</b>	
NACIONALIDAD: <b>ESPAÑOLA</b>		CÓDIGO POSTAL: <b>08028</b>	
		CÓDIGO PAÍS: <b>ES</b>	
		CÓDIGO PAÍS: <b>ES</b>	
(7) INVENTOR (ES): <b>TARACÓN SANZ</b> <b>GARCÍA MARTÍNEZ</b> <b>RAURET DALMAU</b>		NOMBRE: <b>ÁLEX JOSÉ FRANCISCO GEMMA</b>	NACIONALIDAD: <b>ESPAÑOLA</b> <b>ESPAÑOLA</b> <b>ESPAÑOLA</b>
(8) <input type="checkbox"/> EL SOLICITANTE ES EL INVENTOR <input checked="" type="checkbox"/> EL SOLICITANTE NO ES EL INVENTOR O ÚNICO INVENTOR		(9) MODO DE OBTENCIÓN DEL DERECHO: <input checked="" type="checkbox"/> <b>INVENC. LABORAL</b> <input type="checkbox"/> <b>CONTRATO</b> <input type="checkbox"/> <b>SUCESIÓN</b>	
(10) TÍTULO DE LA INVENCION: <b>SENSOR RADIOQUÍMICO PARA FLUIDOS</b>			
(11) EFECTUADO DEPÓSITO DE MATERIA BIOLÓGICA: <input type="checkbox"/> SI <input checked="" type="checkbox"/> <b>NO</b>			
(12) EXPOSICIONES OFICIALES: LUGAR    FECHA			
(13) DECLARACIONES DE PRIORIDAD: PAÍS DE ORIGEN    CÓDIGO PAÍS    NÚMERO    FECHA			
(14) EL SOLICITANTE SE ACOGE A <b>EXENCIÓN</b> DE PAGO DE TASAS <input checked="" type="checkbox"/>			
(15) AGENTE /REPRESENTANTE: NOMBRE Y DIRECCIÓN POSTAL COMPLETA. (SI AGENTE P.I., NOMBRE Y CÓDIGO) ( RELLENÉSE, ÚNICAMENTE POR PROFESIONALES) <b>PASCUAL SEGURA CAMARA (agente 764/1, colegiado 528, con poder general del primer solicitante registrado con el nº 20030239). Centro de Patentes de la UB, Baldiri Reixac, 4. 08028 BARCELONA</b>			
(16) RELACIÓN DE DOCUMENTOS QUE SE ACOMPAÑAN: <input checked="" type="checkbox"/> DESCRIPCIÓN Nº DE PÁGINAS: <b>20</b> <input checked="" type="checkbox"/> Nº DE REVINDICACIONES: <b>11</b> <input checked="" type="checkbox"/> DIBUJOS. Nº DE PÁGINAS: <b>5</b> <input type="checkbox"/> LISTA DE SECUENCIAS Nº DE PÁGINAS: <input checked="" type="checkbox"/> RESUMEN <input type="checkbox"/> DOCUMENTO DE PRIORIDAD <input type="checkbox"/> TRADUCCIÓN DEL DOCUMENTO DE PRIORIDAD		FIRMA DEL SOLICITANTE O REPRESENTANTE  (VER COMUNICACIÓN)	
NOTIFICACIÓN SOBRE LA TASA DE CONCESIÓN: Se le notifica que esta solicitud se considerará retirada si no procede al pago de la tasa de concesión; para el pago de esta tasa dispone de tres meses a contar desde la publicación del anuncio de la concesión en el BOPI, más los diez días que establece el art. 81 del R.D. 2245/1986.		FIRMA DEL FUNCIONARIO 	

MOD. 3101 - 1 - EJEMPLAR PARA EL EXPEDIENTE

NO CUMPLIMENTAR LOS RECUADROS ENMARCADOS EN ROJO

ILMO. SR. DIRECTOR DE LA OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS  
informacion@oepm.es  
www.oepm.es

C/ PANAMÁ, 1 • 28071 MADRID





MINISTERIO DE CIENCIA Y TECNOLOGÍA



Oficina Española de Patentes y Marcas

NÚMERO DE SOLICITUD  
**P 200500480**

### RESUMEN Y GRÁFICO

Gen. **FECHA DE PRESENTACIÓN**  
Dep. **25 FEB. 2005**  
Sec. **11:00**  
Núm. **0300E-**

RESUMEN (Máx. 150 palabras)

Data **25 FEB. 2005** Hora

#### Sensor radioquímico para fluidos

Registre d'entrada

**El aparato para la determinación de radionúclidos en un flujo continuo de un fluido comprende una cámara alfa-beta que convierte radiación alfa, beta y gamma en fotones; una cámara gamma que convierte radiación gamma en fotones; un blindaje protector externo que aísla la cámara alfa-beta y la cámara gamma de la luz UV-visible ambiental; y medios para enviar separadamente los fotones generados en las cámaras a una unidad de análisis. Permite determinaciones en línea, remota y continuamente.**

GRÁFICO

Mod. 31031

(VER INFORMACIÓN)



**EJEMPLAR ORIGINAL**

Oficina Española de Patentes y Marcas

Generalitat de Catalunya  
 Departament de Treball i Indústria  
 Secretariat d'Indústria i Energia

Núm. 0300E

**SOLICITUD DE PATENTE DE INVENCION P 200500480**

Data 25 FEB. 7005

NÚMERO DE SOLICITUD 200500480

<p>(12) <b>SOLICITUD DE PATENTE DE INVENCION P 200500480</b></p> <p>Data 25 FEB. 7005</p>		<p>(21) NÚMERO DE SOLICITUD 200500480</p>
<p>(31) NÚMERO</p>	<p>DATOS DE PRIORIDAD (32) FECHA</p>	<p>(22) FECHA DE PRESENTACION</p>
<p>(71) SOLICITANTE (S) <b>UNIVERSIDAD DE BARCELONA</b></p> <p>DOMICILIO <b>Centro de Patentes de la UB. Baldri Reixac 4. 08028 Barcelona</b> NACIONALIDAD <b>Española</b></p>		<p>(62) PATENTE DE LA QUE ES DIVISORIA</p>
<p>(72) INVENTOR (ES) <b>ÁLEX TARANCÓN SANZ; JOSÉ FRANCISCO GARCÍA MARTÍNEZ; GEMMA RAURET DALMAU</b></p>		
<p>(51) Int. Cl.</p>	<p>GRÁFICO (SÓLO PARA INTERPRETAR RESUMEN)</p>	
<p>(54) TÍTULO DE LA INVENCION <b>Sensor radioquímico para fluidos</b></p>		
<p>(57) RESUMEN <b>Sensor radioquímico para fluidos</b></p> <p>El aparato para la determinación de radionúclidos en un flujo continuo de un fluido comprende una cámara alfa-beta que convierte radiación alfa, beta y gamma en fotones; una cámara gamma que convierte radiación gamma en fotones; un blindaje protector externo que aísla la cámara alfa-beta y la cámara gamma de la luz UV-visible ambiental; y medios para enviar separadamente los fotones generados en las cámaras a una unidad de análisis. Permite determinaciones en línea, remota y continuamente.</p>		

Mod. 31061

BOLETA BÁSICA DE LA MEMORIA

### Sensor radioquímico para fluidos

Esta invención se relaciona con el campo de las actividades nucleares y particularmente con el control de la presencia de radionúclidos en el medio ambiente.

### ESTADO DE LA TÉCNICA

Durante la segunda mitad del siglo veinte, se han desarrollado numerosas actividades nucleares en diferentes partes de la Tierra. Dos de las industrias más importantes han sido la de armas nucleares y la de reactores nucleares; localmente, las actividades médicas y de investigación también han introducido varios radionúclidos en el medio ambiente. Los residuos radioactivos son tratados, almacenados o vertidos al medio ambiente dependiendo de su composición química y radioquímica. Así, directa o indirectamente, la consecuencia de estas actividades nucleares y del tratamiento de residuos, incluso trabajando bajo control, es la diseminación de radionúclidos en el medio ambiente. Los caminos seguidos en esta diseminación están relacionados con el origen de los radionúclidos, el proceso en el que se han visto envueltos y su naturaleza química, entre otros. El peligro potencial derivado de la presencia de radionúclidos en el medio ambiente hace necesario su control.

Los planes de protección radiológica incluyen la determinación de la actividad de numerosos radionúclidos en diversas matrices. Estas determinaciones suelen seguir el clásico enfoque analítico basado en la toma de muestra y el posterior traslado de la muestra al laboratorio donde se lleva a cabo el tratamiento, la medida y el análisis de datos. Estos pasos requieren mano de obra, generan residuos e introducen un importante lapso de tiempo entre el momento en el que se muestrea el compartimiento y el momento en que se conoce la actividad del isótopo. Algunas aproximaciones a la información rápida han sido realizadas mediante el establecimiento de controles de la radioactividad en el aire en algunos puntos específicos del mundo.

Para superar las limitaciones inherentes al proceso analítico, se han desarrollado sensores con diversas aplicaciones rutinarias. En el campo de la radioactividad el avance más importante es el uso de monitores del área de

emisores gamma (cfr. US 5.442.180). La reducción de algunos pasos analíticos también se ha incluido en el desarrollo de procedimientos para la determinación de radionúclidos beta (cfr. US 6.303.936). Sin embargo, no se ha descrito ningún sensor hasta la fecha para aplicaciones de campo y sobre fluidos (cfr. G.F. Knoll "Radiation detection and measurement", New York, John Wiley and Sons, Inc. 2000; J.W. Grate et al., "Sequential injection separation system with stopped-flow radiometric detection for automated analysis of <sup>99</sup>Tc in nuclear waste", Analytical Chemistry 1998, vol. 70, pp 977A-84A). Por lo tanto, detectar y determinar la radioactividad en fluidos es un problema todavía no resuelto en su totalidad.

#### EXPLICACIÓN DE LA INVENCION

La presente invención soluciona alguno de los problemas mencionados antes mediante la provisión de un aparato para la detección de radioactividad en fluidos. El aparato tiene la capacidad y flexibilidad de detectar y determinar exitosamente en línea ("on-line"), remota, y continuamente la presencia de diferentes tipos de radionúclidos en una muestra.

Así, un aspecto de la invención se refiere a un aparato para la determinación de radionúclidos en un flujo continuo de un fluido, que comprende: (i) una cámara alfa-beta que convierte radiación alfa, beta y gamma en fotones y que está en contacto con el fluido, donde dicha cámara comprende un tubo de entrada y un tubo de salida para permitir el flujo de fluido; (ii) una cámara gamma que convierte radiación gamma en fotones, y que cubre total o parcialmente la cámara alfa-beta, estando dicha cámara gamma aislada del fluido y de los fotones generados en la cámara alfa-beta; (iii) un blindaje protector externo que aísla la cámara alfa-beta y la cámara gamma de la luz UV-visible ambiental; y (iv) medios para enviar separadamente los fotones generados en las cámaras respectivas a una unidad de análisis que convierte los fotones respectivos en señales eléctricas respectivas y que procesa estas señales.

Como es bien entendido, fluido se define como un estado no sólido de la materia en el que los átomos o moléculas están libres para moverse, como en un gas o en un líquido, por lo que la muestra a analizar por el aparato puede tener diferente naturaleza y puede proceder de diferentes fuentes,

tales como agua de ríos o mares, residuos líquidos de hospitales o plantas nucleares, aire, flujos de gases generados en plantas nucleares, etc. El término "radionúclido" significa núclido que contiene isótopos que se descomponen o emiten radiación, entendiéndose por "núclido" una especie de átomo que se distingue por el número de neutrones o protones que contiene.

En una realización particular de la invención, el material activo de ambas cámaras es centelleador plástico sólido. Un centelleador plástico es una solución sólida de un soluto fluorescente, un luminóforo, en un disolvente polimérico, y puede fabricarse con diferentes formas. Centelleadores plásticos sólidos adecuados para esta invención y bien conocidos por expertos en la materia, son aquellos basados en poliviniltolueno, polietileno, polipropileno, polimetilmetacrilato y otros, con un luminóforo disuelto tal como PPO (2,5-difeniloxazol) o POPOP (1,4-bis-[2-(5-feniloxazolil)]-benceno). En presencia de un centelleador plástico sólido, las partículas alfa y beta y la radiación gamma pueden interactuar con la molécula disolvente polimérica que se excitará a un estado energético superior. Después, la molécula polimérica se relaja mediante la transferencia de energía a otra molécula polimérica o a una molécula luminófora. Finalmente, el luminóforo se relaja y emite un fotón que puede detectarse mediante un dispositivo de detección de fotones, como un fotomultiplicador. Se obtienen más fotones hasta que toda la energía del evento de radioactividad es convertida en fotones. En cada evento de radioactividad se produce un conjunto de fotones. Así, el número de fotones producidos se relaciona con la energía del evento radioactivo y, el número de conjuntos de fotones generados en un periodo de tiempo se relaciona con la actividad de la muestra.

En una realización más particular, la cámara gamma está formada por un bloque sólido de centelleador plástico sólido. En otra realización particular, la cámara alfa-beta comprende un hueco definido por una pared que la separa de la cámara gamma. Particularmente, el hueco está relleno de bolitas de centelleador plástico sólido y/o la pared está formada por centelleador plástico sólido. Una realización preferida de la invención es aquella en la que la cámara alfa-beta tiene el hueco relleno de bolitas de centelleador plástico sólido y la pared que la separa de la cámara gamma está formada también por centelleador plástico sólido. El hecho de que tanto las paredes como las bolitas sean de centelleador plástico asegura que todas las partículas alfa y

beta encontrarán un centelleador para depositar su energía.

Las bolitas de centelleador plástico preferidas son aquéllas que tienen un diámetro entre 250 y 500  $\mu\text{m}$ . Las bolitas preferiblemente tienen forma esférica y son transparentes a la luz visible. La interacción entre las bolitas y las partículas alfa y beta depende de la proximidad de las bolitas y la partícula, por lo que la partícula podría perder parte de su energía en interacciones con el medio sin producir ninguna señal detectable. Esto tiene especial relevancia para partículas alfa y partículas beta de baja energía que necesitan bolitas de diámetro menor para ser detectadas correctamente, ya que cuanto menor es el diámetro de las bolitas, menor es la distancia entre las bolitas y las partículas, mayor es la energía depositada y mayor es la señal obtenida.

Además, en una realización particular, la cámara alfa-beta y la cámara gamma están recubiertas con capas que reflejan los fotones generados dentro, excepto por los sitios respectivos de sujeción de los respectivos medios de envío. Las paredes reflectantes se usan para evitar la pérdida de fotones y permiten que llegue a los medios de envío el máximo número de fotones.

En otra realización de la invención, los medios para enviar separadamente los fotones generados en las cámaras respectivas a una unidad de análisis son fibras ópticas. Una configuración preferida de las fibras ópticas para el propósito de la invención es aquella en la que un haz único que procede de cada cámara se divide aleatoriamente en dos subhaces antes de alcanzar la unidad de análisis. Cada subhaz de cada par está situado delante de un dispositivo detector de fotones y se compara la señal que proviene de los subhaces de cada par. Los eventos que se producen simultáneamente en los subhaces de cada par son debidos a eventos de radioactividad verdaderos y son aceptados, mientras que aquéllos que sólo se obtienen en uno de los subhaces de cada par son debidos a efectos de fondo y pueden rechazarse, reduciendo así el fondo registrado.

En otra realización, la cámara alfa-beta y la cámara gamma tienen formas definidas por cilindros concéntricos y están provistas de conductos tronco-cónicos en uno de los lados para adaptarse a las fibras ópticas,

ambos conductos apuntando hacia direcciones opuestas.

Finalmente, en otra realización, el blindaje protector externo tiene una parte desmontable para tener acceso al hueco de la cámara alfa-beta, para  
5 cambiar las bolitas de centelleador plástico sólido o limpiar la cámara, por ejemplo.

La estructura y el funcionamiento del aparato se describen en detalle en la descripción de realizaciones particulares.

10

Otro aspecto de la invención se refiere a un método para la determinación de radionúclidos en un flujo continuo de un fluido utilizando el aparato definido anteriormente. En una realización particular, el fluido es un líquido.

15 El aparato de la invención es capaz de determinar separadamente la actividad procedente de emisores radionúclidos alfa o beta y la actividad producida por emisores gamma. Las determinaciones se realizan en línea ("on-line"), remota y continuamente. El aparato, aplicado a un fluido potencialmente radioactivo, proporciona información continua sobre el nivel  
20 de actividad a una estación central. Dependiendo de la aplicación, las cámaras del aparato tendrán tamaño y forma diferentes.

El aparato de la invención está conectado a una unidad de análisis que convierte los fotones respectivos que proceden de cada cámara en señales  
25 eléctricas respectivas y que procesa estas señales. La unidad de análisis puede discriminar entre energías y tipo de radiación. En esta descripción, el término "unidad de análisis" podría llamarse "transductor". También en esta descripción, el aparato de la invención podría llamarse "receptor". Ambas partes, el aparato de la invención junto con la unidad de análisis formarán un  
30 "sensor" o un "detector". Así, el aparato de la invención es susceptible de ser comercializado tanto solo como acoplado a una unidad de análisis.

A lo largo de la descripción y las reivindicaciones la palabra "comprende" y sus variantes no pretenden excluir otras características técnicas, aditivos,  
35 componentes o pasos. El resumen de esta solicitud se incorpora aquí como referencia. Para los expertos en la materia, otros objetos, ventajas y características de la invención se desprenderán en parte de la descripción y

en parte de la práctica de la invención. Los siguientes modos de realización y dibujos se proporcionan a modo de ilustración, y no se pretende que sean limitativos de la presente invención.

## 5 DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

La FIG. 1A muestra una vista general de la estructura del aparato interna y externamente.

10 La FIG. 1B muestra la estructura detallada del aparato: (1) tubo de entrada; (2) tubo de salida; (3) cono de la cámara alfa-beta; (4) cámara alfa-beta; (5) paredes de la cámara alfa-beta; (6) cámara gamma; (7) blindaje protector; (8) cono de la cámara gamma; (9) medios de envío; (10) parte desmontable.

15 La FIG. 2 representa la distribución de la eficiencia de detección (E, en %) para  $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$  en la cámara alfa-beta (FIG. 2A) y para  $^{134}\text{Cs}$  en la cámara gamma (FIG. 2B) en función del volumen de fluido (ml bombeados) para diferentes volúmenes del pulso de contaminación.

20 La FIG. 3 representa la distribución de la eficiencia de detección (tasa de contaje, CR, en Bq) de  $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ (---),  $^{240}\text{Pu}$ ( \_\_ ) y  $^{134}\text{Cs}$ (+++ ) en la cámara alfa-beta y  $^{134}\text{Cs}$ (\*\*\*) en la cámara gamma, para un pulso de contaminación de 20 ml en el volumen correspondiente a las señales máximas. El eje-x indica los canales (C).

25 La FIG. 4 muestra los espectros del blanco para la cámara alfa-beta (---), la cámara gamma (++) y las cámaras alfa-beta más gamma (\*\*\*) en coincidencia. Se representa la tasa de contaje (CR, en Bq) frente a los canales (C).

30

## EXPOSICIÓN DETALLADA DE MODOS DE REALIZACIÓN

### Descripción detallada del aparato

35 El aparato está hecho de centelleador plástico y es en esta parte donde la señal óptica, relacionada con la concentración de radionúclidos en el fluido, se produce. La señal óptica es conducida a través de fibras ópticas a una



- unidad de análisis. La unidad de análisis se compone de unidades electrónicas y es en esta parte donde la señal óptica se convierte en un pulso eléctrico y se clasifica según su origen, forma y energía. Los espectros se almacenan en un ordenador donde se realiza el tratamiento de los datos. El ordenador también controla todo el proceso de medida. El aparato está formado por dos cilindros concéntricos, el cilindro interno es la cámara alfa-beta y el cilindro externo es la cámara gamma. Este conjunto está rodeado por una blindaje de plástico.
- 10 La cámara alfa-beta es un cilindro hecho de centelleador plástico sólido BC-408 (Bicron), recubierto externamente, excepto por una de sus caras laterales, primero por una capa reflectante a los fotones y en segundo término por una capa negra opaca. La cara sin recubrir está acoplada a un cono de fotones hecho de plástico que también está recubierto externamente por una capa reflectante y una de opaca excepto en su extremo donde se acopla un haz de fibras ópticas, preparadas para conducir los fotones en el visible por reflexión interna total. El cilindro de la cámara alfa-beta está totalmente relleno de bolitas de centelleador plástico sólido BC-400 (Bicron). Esta cámara está conectada al exterior del aparato mediante dos tubos de acero inoxidable (de entrada y de salida) situados en la misma cara por donde se acoplan las fibras. Estos tubos atraviesan la pared de centelleador plástico del cilindro, el cono de fotones y el blindaje de plástico. Uno de los tubos empieza en la parte superior de la cámara y el otro en la inferior.
- 25 La cámara gamma es un cilindro hecho de centelleador plástico sólido que rodea completamente la cámara alfa-beta. Las paredes están también recubiertas por las capas reflectante y opaca. Como en la cámara alfa-beta, una de las caras del cilindro no está recubierta y está acoplada a un cono de fotones de plástico, que de nuevo está externamente recubierto por las capas reflectante y opaca. El extremo del cono de fotones está conectado a un haz de fibras ópticas preparado para conducir los fotones del visible por reflexión interna total. El conjunto completo, incluyendo las dos cámaras, sus conos de fotones y el acoplamiento a los haces de fibras ópticas, se incluye en un cilindro de plástico negro que actúa de blindaje.
- 35

### Funcionamiento del aparato

El aparato puede funcionar de dos maneras: sumergiéndolo en el fluido a analizar (de esta manera el fluido rodea al aparato y también entra en la cámara alfa-beta); y simplemente introduciendo el fluido en la cámara alfa-beta.

El fluido a analizar entra en el cilindro de la cámara alfa-beta por el tubo de entrada, llena el espacio libre de la cámara y una vez está completamente llena, sale de la cámara por el tubo de salida. El tiempo de residencia del fluido en la cámara alfa-beta depende del flujo. En cualquier caso, cuando el fluido está dentro de la cámara la desintegración de los radionúclidos que están en el fluido interacciona con el centelleador plástico de las paredes y bolitas iniciando un proceso de transferencia de energía que termina con la producción de una avalancha de fotones. Algunos de estos fotones llegan a las paredes de centelleador plástico, son conducidos hacia el cono de fotones y por último hacia el haz de fibras ópticas. Por lo tanto, se puede observar cada proceso de desintegración por el conjunto de fotones producidos y recogidos en las fibras ópticas. Las características de este conjunto de fotones dependen de la energía y del origen de cada desintegración radioactiva. No se producirá señal en la cámara gamma como consecuencia de la desintegración de estos emisores alfa o beta porque las partículas alfa y beta no pueden penetrar a través de las paredes de la cámara alfa-beta e interaccionar con la cámara gamma.

La desintegración de un emisor gamma producirá consecuencias similares en el centelleador plástico de las cámaras tanto si está localizado en el fluido que rodea el aparato como en el fluido que está dentro de la cámara alfa-beta. Los rayos gamma emitidos penetrarán e interaccionarán con el centelleador plástico de ambas, cámaras gamma y alfa-beta, produciendo una avalancha de fotones que serán transmitidos a los haces de fibras ópticas.

Los radionúclidos alfa o beta que rodean el aparato no producirán ninguna señal en la cámara gamma ni en la cámara alfa-beta. El blindaje de plástico externo detiene estas desintegraciones antes de que alcancen al medio centelleador. Cualquier radiación cósmica que llegue al volumen del aparato

interaccionará probablemente con las dos cámaras, gamma y alfa-beta, produciendo una señal en ambos sistemas. Una vez producidas las señales, las fibras ópticas conducen los fotones hacia una posición remota donde se localiza la unidad de análisis. El haz único que procede de cada cámara se divide aleatoriamente en dos subhaces antes de alcanzar la unidad de análisis.

La unidad de análisis se constituye a partir de unidades electrónicas comerciales. Parte de dos pares de tubos fotomultiplicadores (PMT). Cada par se utiliza para acoplar los dos subhaces de cada cámara. Los dos PMT de cada cámara están conectados a un sistema de coincidencia para reducir el fondo. La señal que viene de la cámara alfa-beta incluye información sobre los emisores alfa (a), beta (b) y gamma (c) incluidos en el fluido más el fondo cósmico (bc) (a+b+c+bc) mientras que la señal proveniente de la cámara gamma incluye información sobre los emisores gamma y el fondo cósmico (c+cb). Después, ambas señales tienen un proceso de coincidencia y un proceso de anticoincidencia obteniéndose la señal (c+cb) y la señal (a+b) por separado. Estas señales son amplificadas, convertidas a digitales, analizadas y almacenadas en el ordenador.

#### Reactivos y disoluciones

Todos los reactivos utilizados fueron de grado reactivo o analítico. Los patrones utilizados para la preparación de las muestras de calibración y validación fueron:

- 1) Patrón de  $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$  de  $6.22 \cdot 10^4 \pm 9.32 \cdot 10^2$  desintegraciones por minuto y por gramo (dpm/g) en HCl 0.1M de Amersham International.
- 2) Patrón de  $^{134}\text{Cs}$  de  $86.04 \cdot 10^7 \pm 4.30 \cdot 10^6$  dpm/g en CsCl 0.1M y HCl 0.1M de Amersham International.
- 3) Patrón de  $^{240}\text{Pu}$  de  $8.16 \cdot 10^4 \pm 1.22 \cdot 10^3$  dpm/g en ácido nítrico 2M del Centro de Investigaciones Energéticas Medioambientales y Tecnológicas (CIEMAT).

Todas las soluciones activas se prepararon diluyendo una cantidad pesada de patrón en una cantidad pesada del medio específico preparado previamente con agua destilada inactiva

### Otros aparatos

Se utilizó una bomba peristáltica Gilson Miniplus 3 con ocho canales para bombear las soluciones en el aparato. Los tubos usados eran de PVC de 2.06 mm d.i. y 50 cm de longitud. Se empleó un detector de centelleo líquido 1414 (EGG&Wallac) con amplificación logarítmica y un analizador multicanal de 1024 canales. El detector fue modificado por EGG&Wallac para permitir la entrada de los haces de fibras ópticas por arriba. Se utilizó una pieza cónica metálica y reflectante para transmitir los fotones desde el final de la fibras ópticas hacia los fotomultiplicadores. El programa SenCont se diseñó para controlar el tiempo de medida con gran precisión y extrema reducción del tiempo muerto.

### Procedimiento

La corriente simulada fue introducida en la cámara alfa-beta a través del tubo de entrada mediante una bomba peristáltica. El flujo se determinaba en cada medida determinando el volumen bombeado durante un cierto periodo de tiempo. El flujo normal estaba alrededor de 0.5 ml/min. El fondo se estableció al medir durante cinco minutos un flujo continuo de la correspondiente disolución transportadora. Las contaminaciones puntuales se realizaron mediante el bombeo de un volumen conocido de una solución activa dentro de la cámara alfa-beta. Una vez la solución introducida, se bombeó una disolución transportadora en el aparato hasta alcanzar las condiciones iniciales. Durante este periodo de tiempo, se capturaba un espectro cada diez segundos. Las condiciones iniciales se alcanzaron cuando cinco medidas consecutivas de 10 segundos no difirieron estadísticamente del valor de fondo previo. Después de este proceso se realizó una nueva medida de fondo. Todas las operaciones se realizaron evitando la entrada de aire en el aparato. El escenario de contaminación continua se simuló mediante el bombeo continuo de una solución activa y tomando una medida cada 120 minutos. El aparato se calibró para cada isótopo ( $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ ,  $^{240}\text{Pu}$  y  $^{134}\text{Cs}$  en la cámara alfa-beta y  $^{134}\text{Cs}$  y en la cámara gamma) introduciendo pulsos de contaminación puntuales de un volumen creciente desde 0.2 hasta 20 ml y medidas de contaminación continua (asociadas a volúmenes de 60 ml). La evaluación de las curvas de calibración obtenidas se realizó mediante la medida de nueve contaminaciones puntuales desconocidas (tres niveles de

actividad y tres volúmenes de contaminación) para  $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ ,  $^{240}\text{Pu}$  y  $^{134}\text{Cs}$  en la cámara alfa-beta y un conjunto de siete pulsos de contaminación desconocidos de  $^{134}\text{Cs}$  en la cámara gamma.

#### 5 Tratamiento de la señal

El espectro recogido en cada medida se suavizó usando un algoritmo Savitzky-Golay. Es posible generar un perfil de señal para una contaminación puntual mediante la representación de las cuentas registradas (Bq) cada 10 segundos frente al volumen de fluido bombeado a través del aparato, desde el momento en el que el pulso es introducido hasta que la medida se realiza. Pueden deducirse dos parámetros principales del perfil de señal: la tasa máxima de contaje y el parámetro (B-A). La tasa máxima de contaje se obtuvo al promediar todos los valores obtenidos entre el máximo valor de contaje y su valor menos cuatro veces la desviación teórica asociada a ese valor. El parámetro (B-A) se calculó a partir de la diferencia entre los valores correspondientes a los dos puntos de inflexión del perfil de señal. Estos valores se obtuvieron al aplicar la segunda derivada al perfil de señal ( $d^2\text{Bq}/dV^2 = 0$ ).

La eficiencia de detección en la ventana óptima (OW) se calculó como la ratio entre la señal neta, tasa máxima de contaje menos el valor del fondo, y la actividad específica de la solución patrón bombeada. La OW corresponde al intervalo del espectro con mejor figura de mérito ( $\text{FM} = E^2/B$ , donde E es la eficiencia de detección y B el fondo). Se realizó la calibración de la eficiencia de detección para cada radionúclido mediante el ajuste de las eficiencias de detección en función de los valores (B-A) para una serie de contaminaciones puntuales y para las medidas de contaminación continua. La calibración del volumen de contaminación también se realizó para cada radionúclido, mediante la modelización de la relación entre el volumen de contaminación bombeado y el valor del parámetro (B-A).

La determinación de actividad de un pulso puntual de contaminación desconocido se realizó registrando su perfil de señal y calculando la tasa máxima de contaje y el parámetro (B-A). Con estos datos, la señal neta y la curva de calibración de eficiencia de detección, se calculó la actividad específica (Bq/ml), mientras que el volumen de contaminación y por tanto la

actividad total de la contaminación (Bq) se calculó a partir de la actividad específica y la curva de calibración de volumen. Los límites de detección (Bq/ml) se calcularon en relación al criterio del Consejo de Seguridad Nuclear (CSN) Español para el control de corrientes líquidas en plantas nucleares:

5 (DL=  $2 \cdot s(B)/\text{Eff}$ ), donde  $s(B)$  es la desviación estándar experimental de los valores de fondo registrados en el proceso de calibración y  $\text{Eff}$  es la eficiencia de detección del escenario considerado, un volumen de contaminación puntual o una contaminación continuada.

#### 10 Caracterización de la señal

Cámara alfa-beta: La distribución de señales en función del tipo y energía del radionúclido para la cámara alfa-beta se muestra en al FIG. 3. A medida que la energía decrecía, las posiciones de los picos se desplazaban hacia bajas

15 energías y la eficiencia de detección decrecía. La evolución de la señal respecto al volumen de fluido para diferentes pulsos de contaminación mostró un retraso de 4-5 ml desde el momento en el que el pulso fue bombeado dentro del aparato hasta que fue detectado (cfr. FIG. 2). Después de este punto, la eficiencia de detección aumentaba linealmente hasta que alcanzaba

20 una meseta (cuando la cámara está llena la eficiencia de detección es constante), para un volumen relacionado con la importancia de la contaminación. La señal decreció bruscamente cuando el pulso de contaminación finalizó.

25 Cámara gamma: El espectro de  $^{134}\text{Cs}$  en la cámara gamma se muestra en la FIG. 3. Para cualquier volumen de contaminación, se observó el radionúclido en la cámara gamma justo 1 ml después de la introducción del pulso en el flujo, mientras que no se detectaba señal en la cámara alfa-beta hasta después de 4-5 ml. Por otro lado, la eficiencia de detección de la cámara

30 alfa-beta era un orden de magnitud superior que la del sistema gamma.

Fondo en las cámaras alfa-beta y gamma: Los espectros del fondo obtenido para las cámaras alfa-beta y gamma se muestran en la FIG 4. Esta figura también incluye el espectro de coincidencia obtenido cuando las señales que

35 vienen de ambos detectores se miden simultáneamente. Los espectros gamma y alfa-beta se extendían aproximadamente sobre el mismo intervalo de energías aunque el primero lo hacía con una ligera mayor intensidad. Por

otro lado, el espectro de coincidencia de los dos sistemas mostraba una distribución similar a la obtenida para cada cámara pero sólo cubriendo 1/3 del área (0.365 Bq en todo el espectro). Esta diferencia, en este caso 0.457 Bq para la cámara alfa-beta puede considerarse una estimación de la reducción del fondo cuando el aparato funciona en coincidencia con un sistema doble de transducción.

#### Determinación de la actividad

La capacidad del aparato para cuantificar radionúclidos en una corriente líquida se evaluó mediante la determinación de la actividad específica y el volumen de una serie de pulsos de contaminación de diversas soluciones activas. Con este propósito, los dos sistemas fueron calibrados y aplicados a la cuantificación de muestras marcadas. En la cámara alfa-beta se analizaron muestras de  $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ ,  $^{240}\text{Pu}$  y  $^{134}\text{Cs}$  mientras que en la cámara gamma el radionúclido analizado fue  $^{134}\text{Cs}$ .

Cámara alfa-beta,  $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ : La calibración de la cámara alfa-beta se realizó introduciendo una serie de pulsos de contaminación, desde 0.2 a 20 ml y un volumen infinito (asimilado a 60 ml), en un flujo continuo de la corriente líquida (cfr. TABLA 1). Para cada caso, se obtuvieron la señal máxima y el parámetro (B-A) del perfil de la señal total en relación al volumen de la corriente líquida. Mediante esta información y el correspondiente espectro de fondo, se calcularon para cada pulso las señales netas y las eficiencias de detección en la ventana óptima (1:189) y se construyeron los dos modelos de calibración (eficiencia de detección frente (B-A) y volumen de contaminación frente (B-A) (cfr. TABLA 2). La calibración del volumen del pulso de contaminación respecto al parámetro (B-A) mostró una relación lineal con algunas dispersiones a volúmenes por debajo de 3 ml. Pueden considerarse diferentes escenarios en la aplicación de estos modelos: para pulsos de contaminación muy pequeños, la eficiencia de detección podía ser tan baja como de 5-10% y en el episodio continuo, la eficiencia de detección era alta y constante, alrededor de 116% y el volumen de contaminación podía ser establecido con claridad. En ambos casos los límites de detección podían variar, considerando que la cámara alfa-beta estaba aislada, desde 2.06 Bq/ml para un pulso de contaminación de 0.2 ml hasta  $9.8 \cdot 10^{-2}$  Bq/ml para una situación de contaminación continua. La capacidad de cuantificación del aparato fue

evaluada a tres niveles de actividad y a tres volúmenes de contaminación (cfr. TABLA 3). Los errores relativos obtenidos en la determinación de la actividad específica fueron debidos mayoritariamente al volumen de contaminación; para 2 ml, los errores fueron superiores al 18%. Si el umbral de pulso de contaminación de 5 ml se superaba, la actividad específica podía ser determinada con errores relativos menores a 6% (10% para niveles de actividad bajos). En la determinación del volumen del pulso de contaminación, para pulso de contaminación de menos de 3-5 ml, los errores relativos aumentaban al 65%, mientras que si este volumen aumentaba, el valor de los pulsos de contaminación podía ser determinado con errores relativos inferiores al 8%. Estos resultados indican que episodios de contaminación de  $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$  en corrientes líquidas podían ser cuantificados en actividad y volumen siempre y cuando el pulso no fuese extremadamente bajo ( $< 5$  ml) e, incluso en estos casos, los valores determinados podían ser considerados como una buena aproximación para evaluar la importancia de la contaminación.

Cámara alfa-beta,  $^{240}\text{Pu}$ : La calibración se realizó siguiendo el mismo procedimiento y las funciones que describen los dos modelos que describen la evolución de la eficiencia de detección en la ventana óptima (1:161) frente (B-A) y la relación entre el volumen de contaminación del pulso frente al mismo parámetro (cfr. TABLA 2). Para pulsos de contaminación muy pequeños ( $< 5$  ml), los valores de la eficiencia de detección obtenidos fueron más bajos que 2.5%. La segunda situación corresponde a volúmenes de contaminación entre 5 y 15 ml. En este caso, la eficiencia incrementaba hasta 3.5% y el parámetro (B-A) se definió con mayor claridad. Finalmente, para episodios de contaminación continuada, la eficiencia de detección podía ser considerada constante alrededor de este 3.5%. Los límites de detección calculados para las situaciones extremas de los volúmenes de contaminación fueron de 67.42 Bq/ml, para pulsos de 0.2 ml y 2.68 Bq/ml para situaciones de contaminación continua. Para bajos volúmenes de contaminación, e.g. 2 ml, hubo un importante error en la eficiencia de detección en la ventana óptima y, por tanto, en el cálculo del valor de actividad. Para volúmenes mayores, 7 ml, el parámetro (B-A) se pudo establecer mejor pero los errores relativos en la actividad solían ser hasta un 30%. Cuando el volumen de contaminación era superior, 12 ml, la determinación de la actividad se estableció mejor con errores relativos menores del 10%. El mismo comportamiento se podía encontrar en la determinación del volumen de contaminación. Para pulsos



- muy pequeños, los resultados mostraban errores relativos altos hasta el 38%; para pulsos de 7 ml y niveles de actividad medios y bajos, los errores relativos eran hasta el 24%; y para volúmenes de 12 ml los valores decrecían hasta un máximo de 18%. El mejor resultado se alcanzó para 12 ml y un nivel de actividad alto, 13%. Estos valores permitieron la cuantificación de episodios de contaminación de  $^{240}\text{Pu}$  en corrientes líquidas con errores relativos inferiores al 13% excepto para pulsos pequeños que también podían ser determinados con errores elevados.
- 10 Cámara alfa-beta,  $^{134}\text{Cs}$ : La calibración y cuantificación de las soluciones de  $^{134}\text{Cs}$  en el detector alfa-beta se realizaron como en los dos casos previos (cfr. TABLAS 1 y 3). Las relaciones entre la eficiencia de detección en la ventana óptima (1:202) y el volumen de contaminación frente al parámetro (B-A) fueron similares a aquellas descritas para  $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$  y  $^{240}\text{Pu}$ . (cfr. TABLA 2). En el análisis del pulso de contaminación, podían encontrarse tres situaciones: pulsos pequeños (< 5 ml) con una eficiencia de detección inferior al 15%; volúmenes de contaminación grandes (> 10 ml) con una eficiencia constante alrededor del 20%, y situaciones intermedias (5-10 ml) con valores de eficiencia intermedios. Los límites de detección para las situaciones extremas fueron 16.22 Bq/ml para 0.2 ml y 0.78 Bq/ml para contaminaciones continuas. Para pulsos de contaminación pequeños (< 2 ml) los errores relativos eran superiores al 50%. Para volúmenes grandes a cualquier nivel de actividad, los errores relativos obtenidos eran inferiores al 10%. Se observó el mismo comportamiento en la determinación de los volúmenes de los pulsos de contaminación. Para pulsos muy pequeños (2 ml) los errores relativos podían ser tan altos como el 40%, mientras que cuando el volumen era más grande, los errores decrecían hasta un máximo de un 10%. Estos resultados muestran la capacidad de la cámara alfa-beta para cuantificar la actividad y el volumen de cualquier episodio de contaminación de  $^{134}\text{Cs}$  pero también de  $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$  y  $^{240}\text{Pu}$  en corrientes líquidas con unos errores relativos aceptables siempre y cuando el volumen considerado no fuera muy pequeño (< 5 ml). Para estos casos, la detección de la contaminación se conseguía y los errores de cuantificación eran más elevados.
- 35 Cámara gamma,  $^{134}\text{Cs}$ : La característica del radionúclido  $^{134}\text{Cs}$  de ser emisor gamma y beta permitió su detección en la cámara gamma. La calibración y cuantificación de este isótopo se realizó, en este caso, siguiendo el mismo

procedimiento que la cámara alfa-beta (cfr. TABLAS 1 y 3). La relación entre la eficiencia de detección en la ventana óptima (13:81) y el volumen de contaminación frente al parámetro (B-A) se incluye en la TABLA 2. Los valores extremos de la eficiencia de detección para contaminaciones pequeñas o continuas eran de 0.04% y 1.3%. Los valores eran muy pequeños e implican unos límites de detección de 114 Bq/ml para pulsos de 0.2 ml y 2.95 Bq/ml para contaminaciones continuas. Teniendo en cuenta los resultados obtenidos en la sección previa, la capacidad de la cámara gamma se evaluó mediante la cuantificación de pulsos de contaminación de 7 ml. Los errores relativos obtenidos en la determinación de la actividad y el volumen fueron inferiores al 15% y 7% respectivamente (cfr. TABLA 3). Para pulsos de 2 ml los errores relativos obtenidos fueron superiores al 25% para la actividad y 115% para el volumen. Por el contrario, se alcanzaron muy buenos resultados por un pulso de 12 ml y un nivel de actividad alto: 7%, para la actividad, y 3% para el volumen. A pesar de esta baja eficiencia de detección, estos valores muestran la capacidad de la cámara gamma para cuantificar pulsos de contaminación de  $^{134}\text{Cs}$  siempre y cuando el volumen de contaminación fuera superior a 5 ml.

**TABLA 1. Características de las soluciones activas introducidas en el aparato para la calibración.** Los valores corresponden a las ventanas óptimas.

	volumen de pulso (ml)	Actividad (Bq/ml)	Eficiencia (%)	Fondo (Bq)
$^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ (alfa-beta)	0.2	45.98	5.53	0.61
	60	1.07	116.7	0.80
$^{240}\text{Pu}$ (alfa-beta)	0.2	1360.44	0.13	0.49
	60	26.21	2.75	0.56
$^{134}\text{Cs}$ (gamma)	0.2	37883.67	0.034	0.17
	60	13.90	1.23	0.17

**TABLA 2. Relaciones entre la eficiencia de detección en la ventana óptima y el parámetro (B-A) y el volumen de contaminación y el parámetro A-B para radionúclidos diferentes.** Los volúmenes de contaminación utilizados oscilan entre 3 y 20 ml más un episodio continuo asimilado a 60 ml.

Isótopo	Eficiencia vs (B-A)	PV (volumen de pulso) vs (B-A)
<sup>90</sup> Sr/ <sup>90</sup> Y (alfa-beta)	$Ef = 116.241 - 534.975/(B-A)^{1.5}$	$PV = -0.744 + 1.004*(B-A)$
<sup>240</sup> Pu (alfa-beta)	$Ef = 3.787 - 35.656/(B-A)^{1.5}$	$PV = -2.6123 + 1.0829*(B-A)$
<sup>134</sup> Cs (alfa-beta)	$Ef = 20.034 - 71.186/(B-A)^{1.5}$	$PV = -0.720 + 1.004*(B-A)$
<sup>134</sup> Cs (gamma)	$Ef = 1.199 - 10.557/(B-A)^{1.5}$	$PV = -1.644 + 1.054*(B-A)$

**TABLA 3. Resultados obtenidos en la actividad específica y la cuantificación del volumen de contaminación para diferentes radionúclidos. Los valores corresponden a las ventanas óptimas. Volumen de pulso, en ml = PV; Actividad, en Bq/ml = A; Eficiencia, en % = E; Error de actividad, en % = AE; Error de volumen de pulso, en % = PVE.**

		Nivel de actividad bajo			Nivel de actividad medio		
<sup>90</sup> Sr/ <sup>90</sup> Y (cámara alfa-beta)	PV	2	8	14	2	8	14
	A	2.79	2.79	2.79	12.33	12.33	12.33
	E	48.33	93.63	107.6	50.05	94.71	10.26
	(B-A)	3.96	8.24	15.74	4.03	8.51	14.21
	AE	-4.02	2.80	-9.38	-10.22	0.13	-6.38
	PVE	61.52	-5.82	7.53	64.95	-2.46	-3.38
<sup>240</sup> Pu (cámara alfa-beta)	PV	2	7	12	2	7	12
	A	97.57	97.57	97.57	262.12	262.1	262.12
	E	0.54	2.00	2.87	0.36	2.12	2.93
	(B-A)	4.94	7.37	11.50	4.76	7.70	12.04
	AE	26.37	29.70	-8.98	265.86	28.15	3.24
	PVE	37.05	-23.35	-18.01	27.23	-18.19	-13.09
<sup>134</sup> Cs (cámara alfa-beta)	PV	2	7	12	2	7	12
	A	25.00	25.00	25.00	141.12	141.1	141.12
	E	7.02	16.56	18.32	8.8516	16.63	18.33
	(B-A)	3.11	7.49	12.01	3.43	7.59	12.05
	AE	42.81	1.87	4.12	-5.79	-6.17	-9.22
	PVE	19.85	-2.85	-5.51	36.40	-1.49	-5.21
<sup>134</sup> Cs (cámara gamma)	PV	2	7	7			
	A	297,02	94,55	383,34			
	E	0,30	0,75	0,77			
	(B-A)	5,65	8,12	7,33			
	AE	-26,82	0,44	15,52			
	PVE	115,88	-1,21	-6,35			

TABLA 3 (continuación)

		Nivel de actividad alto		
$^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ (cámara alfa-beta)	PV	2	8	14
	A	20.66	20.66	20.66
	E	36.79	95.29	106.27
	(B-A)	3.57	8.67	14.23
	AE	17.89	-1.37	-1.97
	PVE	41.79	-0.50	-3.30
$^{240}\text{Pu}$ (cámara alfa-beta)	PV	2	7	12
	A	282.1	282.12	282.12
	E	-0.56	2.45	3.17
	(B-A)	4.07	8.93	15.00
	AE	-	-1.77	-9.35
	PVE	-10.43	0.83	13.62
$^{134}\text{Cs}$ (cámara alfa-beta)	PV	2	7	12
	A	338.6	338.69	338.69
	E	7.76	16.18	18.28
	(B-A)	3.23	6.99	11.79
	AE	-52.29	6.24	4.28
	PVE	26.06	-10.00	-7.37
$^{134}\text{Cs}$ (cámara gamma)	PV	7	12	
	A	1307,47	542,86	
	E	0,82	0,89	
	(B-A)	8.20	12,63	
	AE	9,21	-7,24	
	PVE	0.02	-2.76	

## REIVINDICACIONES

1. Aparato para la determinación de radionúclidos en un flujo continuo de un fluido, que comprende:
- 5
- (i) una cámara alfa-beta (4) que convierte radiación alfa, beta y gamma en fotones y que está en contacto con el fluido, donde dicha cámara comprende un tubo de entrada (1) y un tubo de salida (2) para permitir el flujo de fluido;
- 10
- (ii) una cámara gamma (6) que convierte radiación gamma en fotones, y que cubre total o parcialmente la cámara alfa-beta (4), estando dicha cámara gamma aislada del fluido y de los fotones generados en la cámara alfa-beta (4);
- 15
- (iii) un blindaje protector externo (7) que aísla la cámara alfa-beta (4) y la cámara gamma (6) de la luz UV-visible ambiental; y
- (iv) medios (9) para enviar separadamente los fotones generados en las cámaras respectivas (4,6) a una unidad de análisis que convierte los fotones
- 20
- respectivos en señales eléctricas respectivas y que procesa estas señales.
2. Aparato según la reivindicación 1, donde el material activo de ambas cámaras (4,6) es centelleador plástico sólido.
- 25
3. Aparato según la reivindicación 2, donde la cámara gamma (6) está formada por un bloque sólido de centelleador plástico sólido.
4. Aparato según la reivindicación 3, donde la cámara alfa-beta (4) comprende un hueco definido por una pared que la separa de la cámara
- 30
- gamma (6).
5. Aparato según la reivindicación 4, donde el hueco está relleno de bolitas de centelleador plástico sólido y/o la pared está formada por centelleador plástico sólido.
- 35
6. Aparato según la reivindicación 5, donde la cámara alfa-beta (4) y la cámara gamma (6) están recubiertas con capas que reflejan los fotones

generados dentro, excepto por los sitios respectivos de sujeción de los respectivos medios de envío (9).

5 7. Aparato según la reivindicación 6, donde los medios de envío (9) son fibras ópticas.

10 8. Aparato según la reivindicación 7, donde la cámara alfa-beta (4) y la cámara gamma (6) tienen formas definidas por cilindros concéntricos y están provistas de conductos tronco-cónicos (3,8) en uno de los lados para adaptarse a las fibras ópticas, ambos conductos apuntando hacia direcciones opuestas.

15 9. Aparato según la reivindicación 8, donde el blindaje protector externo tiene una parte desmontable (10) para tener acceso al hueco de la cámara alfa-beta.

10. Método para la determinación de radionúclidos en un flujo continuo de un fluido utilizando el aparato definido en cualquiera de las reivindicaciones 1-9.

20 11. Método según la reivindicación 10, donde el fluido es un líquido.

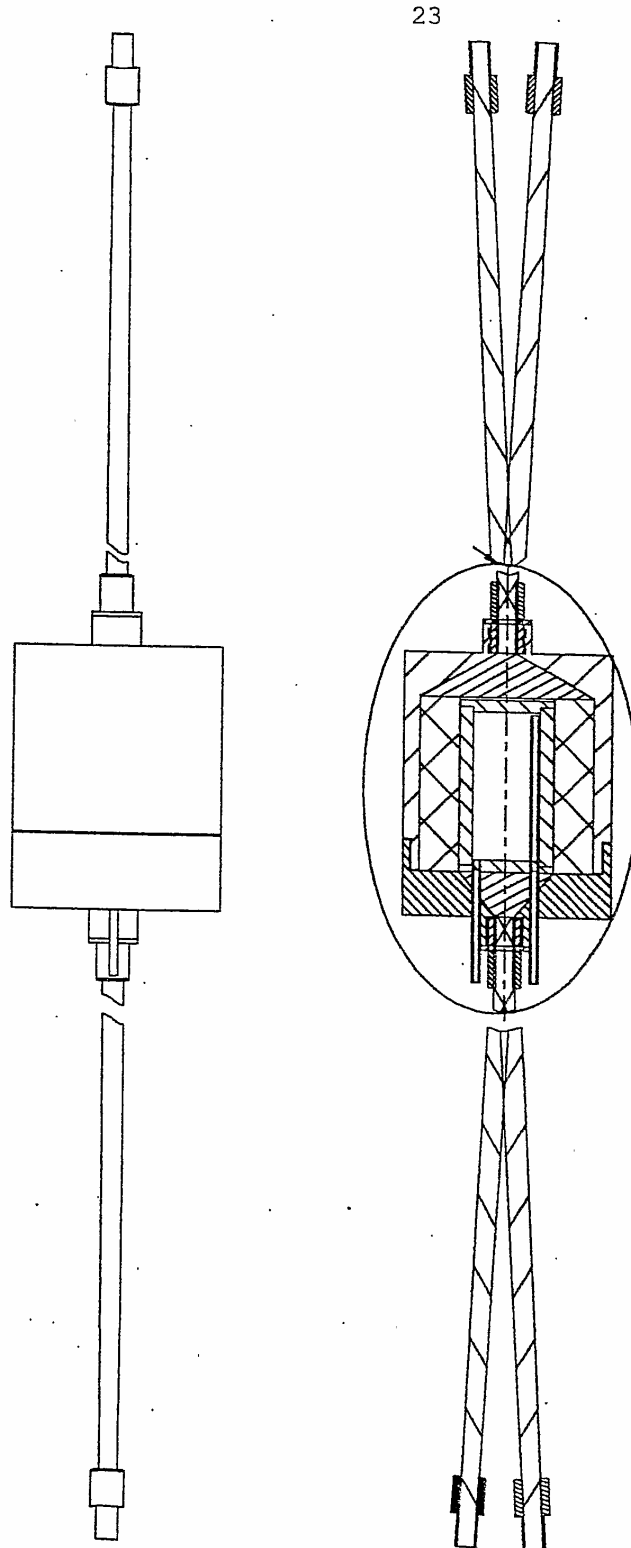
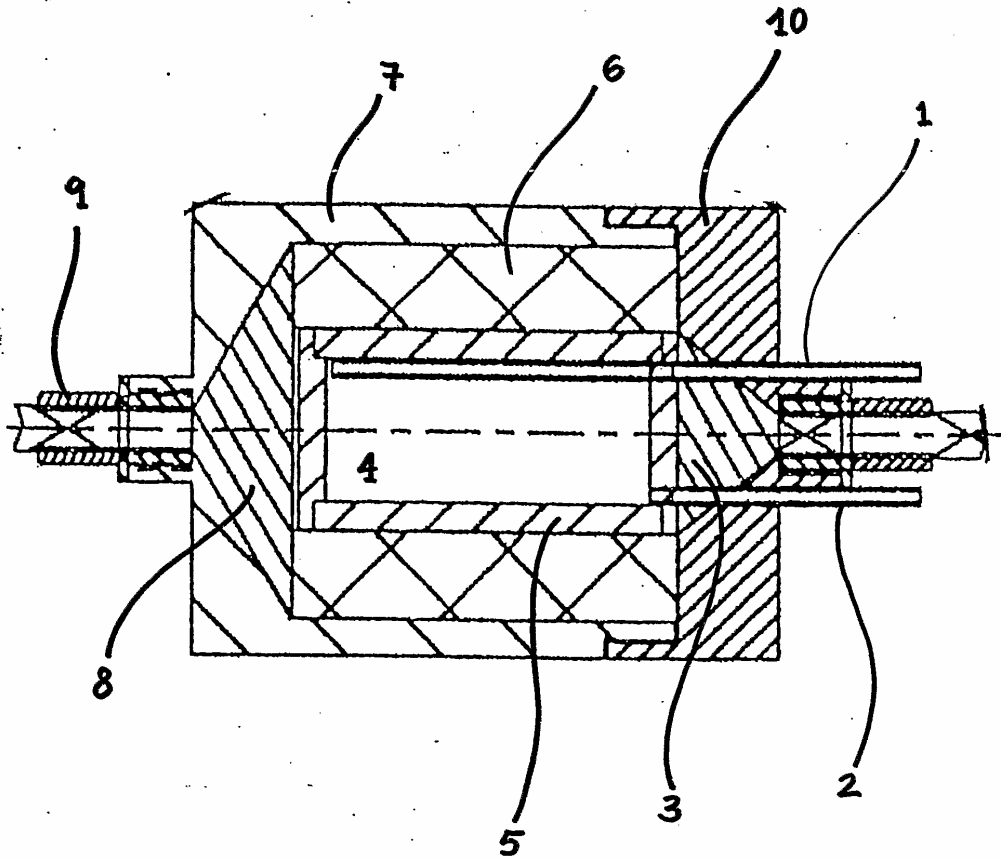


FIG. 1A



FIG. 1B



25

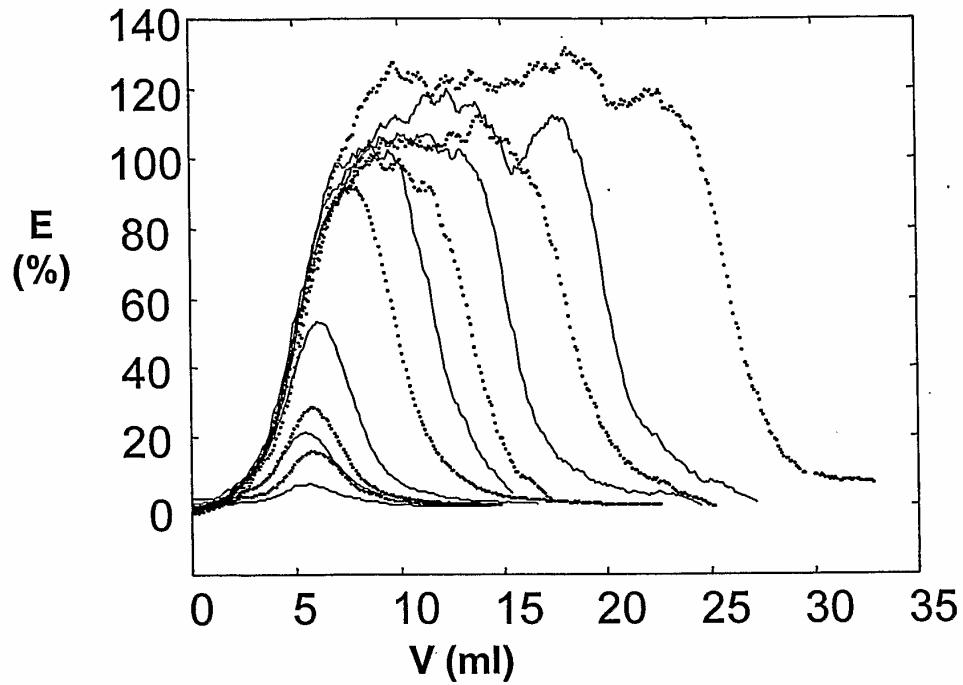
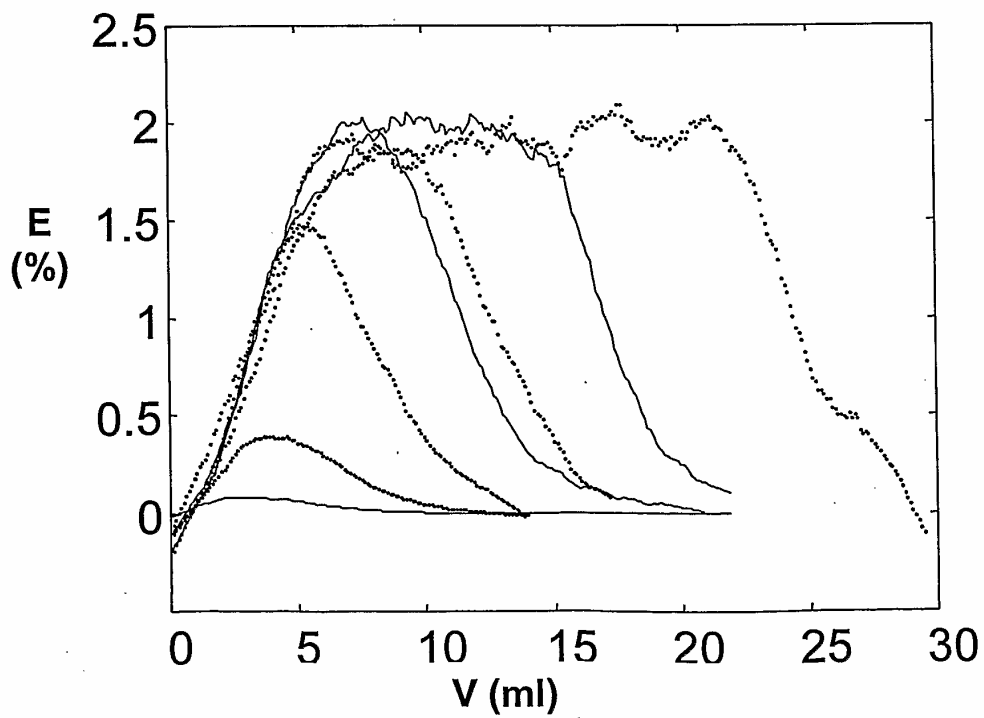
**FIG. 2A****FIG. 2B**

FIG. 3

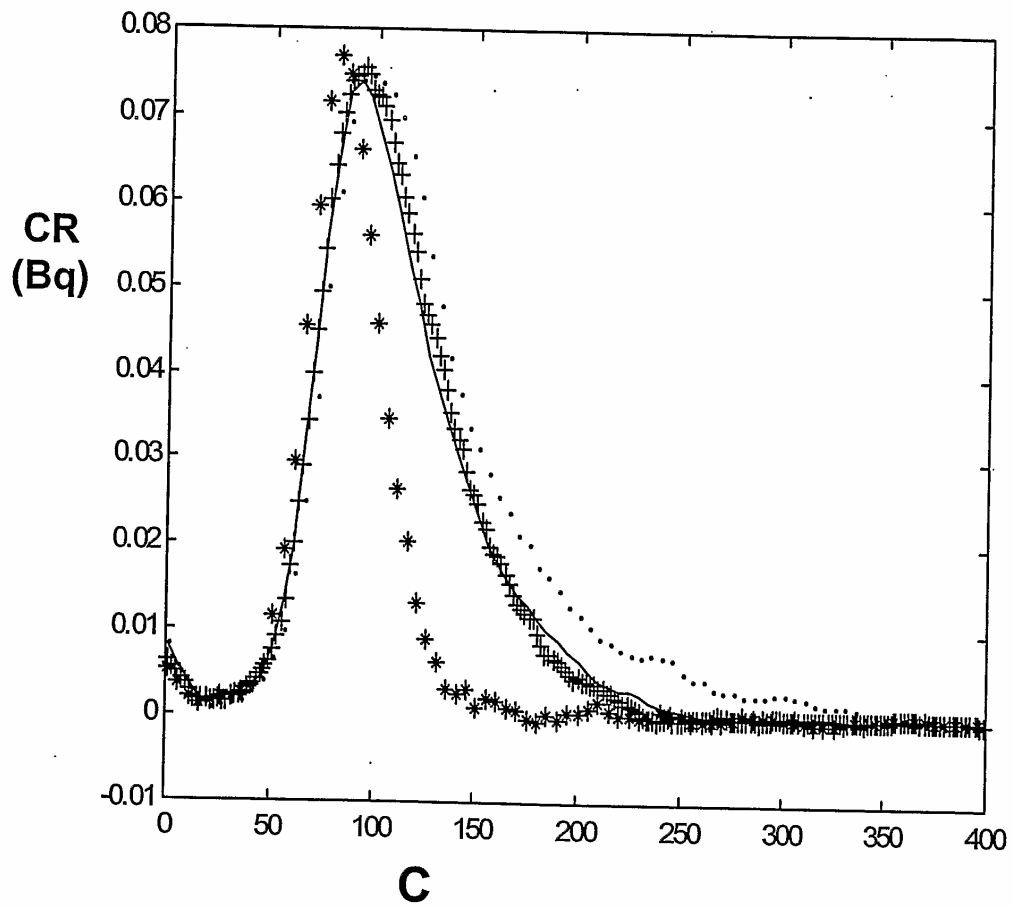
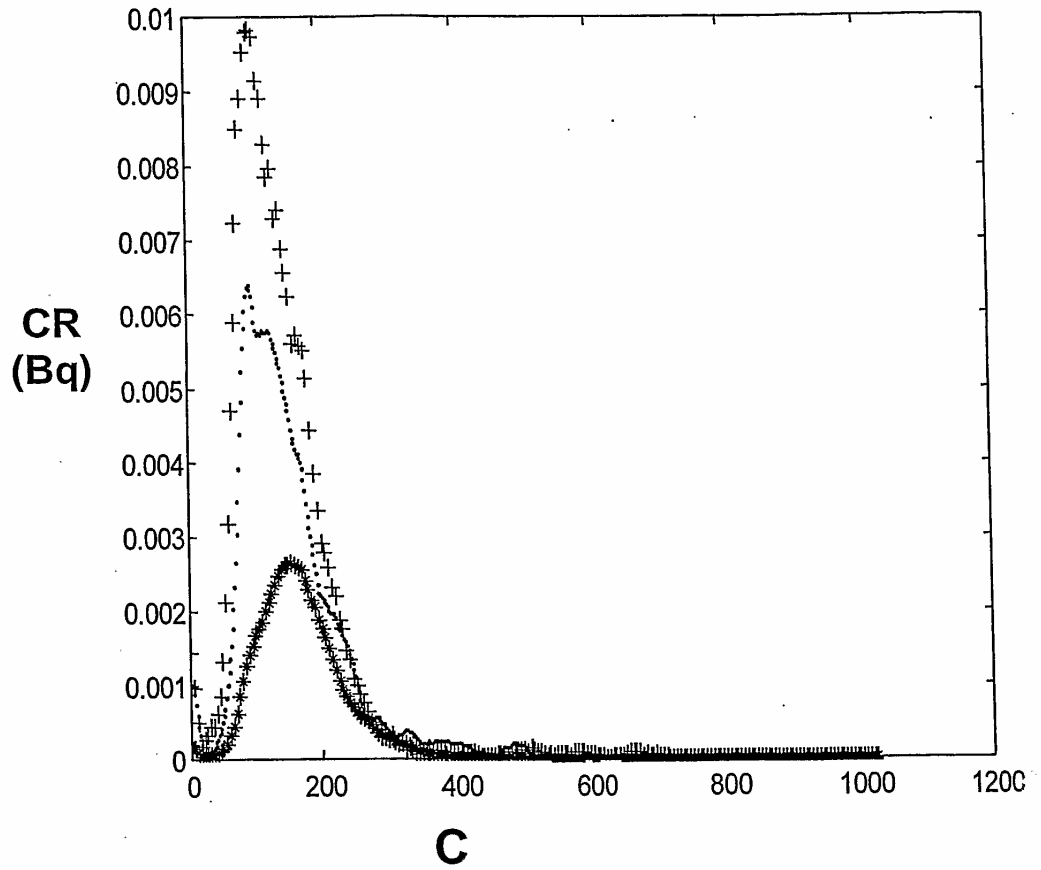


FIG. 4





## **5. RESULTADOS**



## **5. RESULTADOS**

El modelo de sensor empleado durante el trabajo experimental se basa en el uso de celdas de medida heterogéneas en las cuales la muestra pasa a través de un lecho sólido del material sensible al analito. En el caso del sensor radioquímico desarrollado el material sensible a los emisores de radioactividad es el centellador plástico, tanto en forma de bloque como en forma de esferas.

Aunque la estructura básica de un sensor consta de receptor y transductor, el trabajo de esta tesis se ha centrado en el estudio y desarrollo de un receptor de centellador plástico capaz de transformar la energía de las emisiones radioactivas, alfa, beta y gamma, en una señal óptica, y que se encuentra acoplado a fibras ópticas, el medio empleado para enviar la señal óptica a una posición remota. En lo que se refiere al transductor se han empleado detectores comerciales adecuadamente modificados que se encargan de transformar la señal óptica en señal eléctrica.

Inicialmente se llevó a cabo el estudio del centellador plástico en forma de bolas como material sensible para la cuantificación de emisores betas y se compararon sus prestaciones analíticas con las de las técnicas clásicas de detección de emisores beta, el centelleo líquido y el cerenkov. Dada la sensibilidad que este material tiene también respecto a las emisiones alfa y beta-gamma, se extendió el estudio de su capacidad para la determinación de este tipo de emisiones. Finalmente también se llevó a cabo el estudio del centelleo plástico como técnica de rutina para el análisis de radionucleidos, ya que por sí mismo presenta ventajas respecto a las técnicas clásicas de detección.

El conocimiento de las características del centelleo plástico se empleó en la construcción primero de tres prototipos iniciales de sensor y posteriormente en la construcción de un prototipo final. Los tres prototipos iniciales se diseñaron para proporcionar información sobre la producción de la señal óptica cuando una solución radioactiva (con emisores alfa, beta y gamma) se introduce en un dispositivo similar a un vial de centelleo plástico, y sobre la transmisión de dicha señal óptica a través de fibras ópticas. El prototipo final, de un tamaño mayor, incorpora dos modificaciones que lo aproximan a un equipo de detección de radioactividad en remoto, como son la capacidad de trabajar con un efluente que



circula a través de él y disponer de fibras ópticas con el fin de enviar la señal a una posición remota.

Tanto en el caso de los prototipos iniciales como en el del prototipo final se emplearon detectores comerciales como transductor con el propósito de simplificar la etapa de detección. La innovación y mejora de la configuración del transductor se abordará en próximos desarrollos.

### **5.1. EVALUACIÓN DEL CENTELLEO PLÁSTICO PARA LA MEDIDA DE EMISORES BETA, ALFA Y BETA-GAMMA**

El objetivo de esta primera etapa consistió en el estudio de la capacidad del centellador plástico como material para la detección de emisores de partículas alfa y beta. Por otro lado, y dada la nula generación de residuos mixtos que se deriva del uso de centelladores plásticos, también se planteó el uso del centelleo plástico como técnica alternativa al centelleo líquido para la cuantificación de radionucleidos emisores de partículas beta. Finalmente, con este mismo objetivo, se estudiaron los procedimientos de limpieza del centellador plástico.

Así, la primera etapa del trabajo experimental consistió en el estudio de la respuesta del centello plástico en presencia de un emisor beta de elevada energía. Este es el caso del  $^{90}\text{Sr}$  ( $E_{\text{max}}=0.546\text{Mev}$ ) que se encuentra en equilibrio secular con el  $^{90}\text{Y}$  ( $E_{\text{max}}=2.27\text{Mev}$ ) y que tiene gran importancia a nivel medioambiental ya que es uno de los productos de fisión nuclear más importantes. Los resultados se compararon con los obtenidos por centelleo líquido y cerenkov, las técnicas empleadas habitualmente para cuantificar éste y otros emisores beta.

Los estudios posteriores se centraron exclusivamente en el uso del centelleo plástico. Así se estudio su capacidad de detección de un emisor de partículas beta de muy baja energía,  $^3\text{H}$  ( $E_{\text{max}}=18,6\text{ KeV}$ ), un emisor de partículas alfa,  $^{238}\text{Pu}$  ( $E_{\text{max}}=5.449\text{-}5.456\text{ MeV}$ ) y un emisor de partículas beta y radiación gamma (en adelante emisores beta/gamma),  $^{134}\text{Cs}$  ( $E_{\text{max}}=0.658\text{ MeV}$ ).

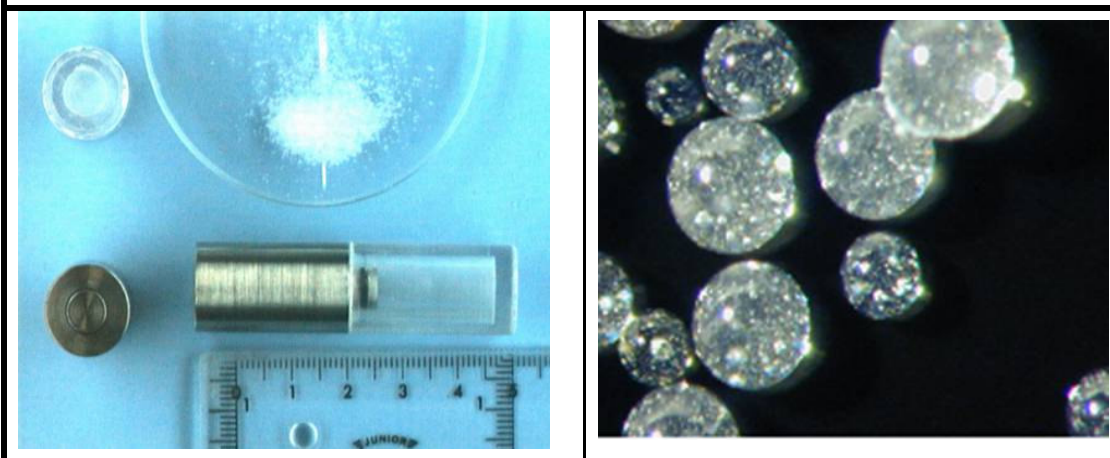
A continuación se llevo a cabo la evaluación del centelleo plástico como técnica de análisis en rutina. Con esta finalidad se realizó la cuantificación de muestras de  $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ ,  $^3\text{H}$  ( $E_{\text{max}}=18,6\text{ KeV}$ ) y  $^{14}\text{C}$  (emisor de partículas beta de

energía media:  $E_{\max}=156$  KeV). Igualmente y empleando bolas de centellador plástico de diferentes diámetros se cuantificaron de mezclas de  $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$  y  $^{137}\text{Cs}$  (emisor beta/gamma:  $E_{\max}=0.512$  (95%) y  $E_{\max}=1.174$ (5%)) y de  $^{14}\text{C}$  y  $^{60}\text{Co}$  (emisor beta/gamma:  $E_{\max}=0.318$  (99 %) y  $E_{\max}=1.491$  (1%)).

Finalmente se estudió la aplicación de diversos procedimientos de lavado de centellador plástico contaminado con  $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$  con el objetivo de evaluar su reutilización.

Las bolas de centellador plástico empleado en el trabajo experimental son de base polimérica en poliviniltolueno, BC-400, de un diámetro que varía entre 250 y 500 micras (Tamaño 2), aunque también se emplearon bolas de un diámetro entre 100 y 250 micras (Tamaño 1) y de diámetro entre 500 y 1000 micras (Tamaño 3). Para una parte de las medidas con las bolas de centellador plástico se utilizaron viales de centellador plástico, BC-408. En estos viales la pared es de centellador plástico y el tapón de acero, siendo su tamaño similar al de los viales de centelleo líquido de 7 mililitros de polietileno suministrados por Packard (Figura 6). Los viales de polietileno fueron empleados para las medidas por centelleo líquido, cerenkov y en parte de las realizadas con bolas de centellador plástico en las que se substituyó el vial de centellador plástico por el vial de polietileno.

**Figura 6:** Imágenes del centellador plástico y de los viales de centellador plástico



En las medidas por centelleo plástico la relación entre volumen de disolución acuosa a medir y la masa de bolas de centellador fue de 1.8 gramos de

centellador por 1 mililitro de disolución, ya que así se aseguraba que no hubiese solución sobrenadante. Las bolas de centellador plástico se vertían en primer lugar para garantizar una mezcla homogénea entre las bolas y la disolución.

En general se puede distinguir entre medidas de soluciones para la calibración, ya sean blancos o activos, y medidas de muestras marcadas (blancos o activos). En las medidas de patrones activos se emplearon disoluciones de un patrón radioactivo en agua destilada con una composición radioquímica conocida. En las medidas de blancos el patrón radioactivo se substituyó por una disolución de la misma composición química pero sin componente radioactivo. En las medidas de muestras marcadas, blancos o activos, el agua destilada se reemplazó por un agua de origen natural.

El tiempo de medida del vial se varió según el experimento, aunque en todos los casos se realizaron medidas repetidas (5 repeticiones generalmente) para controlar la reproducibilidad de la etapa de medida. El espectro final correspondió a la media de las medidas repetidas y al posterior suavizado del promedio.

Los detectores comerciales empleados fueron:

- Tri-Carb 2000 CA/LL (Packard): Detector de centelleo líquido con amplificación lineal, multicanal de 4000 canales y reducción del fondo a partir de la comparación de los pulsos obtenidos por los dos fotomultiplicadores.
- Quantulus™ (Perkin-Elmer): Detector de centelleo líquido con amplificación logarítmica, dos multicanales de 2048 que se encuentran a su vez divididos en dos secciones, multiconfigurable, con reducción pasiva del fondo a través de un blindaje asimétrico de plomo y cobre, y con reducción activa de fondo ya que presenta un detector guarda que se emplea para cancelar las señales del fondo cósmico que se detectan en el detector guarda y en el detector de la muestra.

Para una disolución activa patrón, el valor de eficiencia de detección corresponde al cociente entre el número de cuentas netas, activo menos blanco, y la actividad añadida al vial.

La calibración de la eficiencia de detección, o curva de quenching, se realizó mediante la modelización de la eficiencia de detección y el parámetro de quenching, ya fuera calculado (SCR) o determinado por el detector (T-Sie y SIS en caso del detector Packard y SQP (E) en el caso del detector Quantulus), obtenidos en la medida de una serie de disoluciones patrón de actividad conocida a los que previamente se añadieron cantidades variables de un compuesto químico que provoca quenching químico o de color.

### **5.1.1. Comparación de la detección mediante centelleo plástico, centelleo líquido y cerenkov**

La comparación de las tres técnicas se realizó a través de la medida de  $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$  en el detector Tri-Carb 2000 CA/LL a tres niveles:

- Estudio de la eficiencia de detección y de los espectros del fondo y de los patrones.
- Estudio de las curvas de calibración.
- Cuantificación de muestras marcadas.

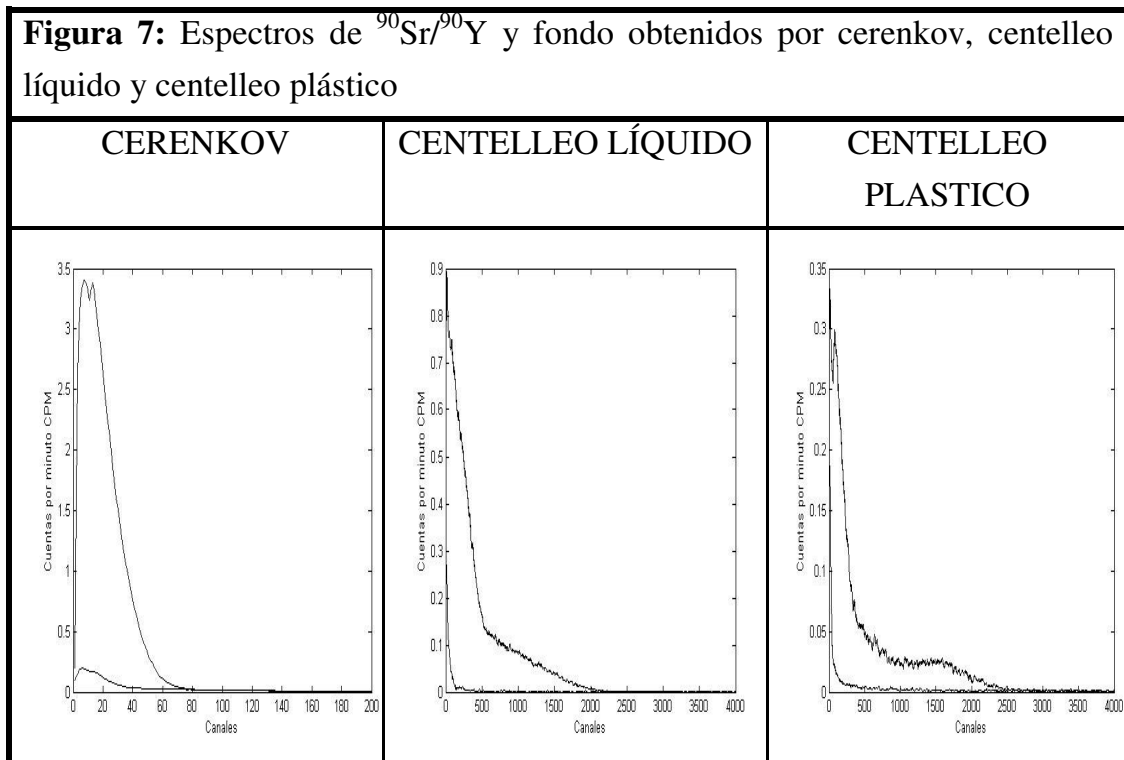
En las medidas por centelleo plástico se emplearon bolas de centellador plástico de diámetro entre 250 y 500 micras (Tamaño 2) en viales de centellador plástico, ya que así se garantizaba que cualquier desintegración pudiera dar lugar a una interacción con el centellador, ya fuera con las bolas o con la pared del vial.

#### Parámetros analíticos obtenidos en la medida de $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$

Los espectros del fondo y de una disolución patrón de  $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ , obtenidos por cerenkov, centelleo líquido y centelleo plástico se muestran en la Figura 7.

El espectro del fondo para las tres técnicas se sitúa principalmente a bajas energías, como corresponde a un detector de amplificación lineal. Cabe destacar la similitud entre los espectros del fondo obtenidos por centelleo líquido y

plástico. En estos espectros el principal componente es la interacción del fondo cósmico con el centellador, algo que no se da en la medida por cerenkov.



En el caso de las disoluciones de  $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ , el espectro obtenido por cerenkov se encuentra situado a bajas energías y difiere de manera sustancial de los espectros de centelleo líquido y centelleo plástico los cuales alcanzan aproximadamente el mismo intervalo de canales. Esta diferencia se debe a que sólo una parte de las partículas beta emitidas en la desintegración del  $^{90}\text{Y}$  superan la energía umbral de 0.511 Mev a partir de la cual se obtiene señal cerenkov. En el espectro de centelleo líquido y de centelleo plástico se diferencian dos zonas, una a bajas energías que corresponde a la señal de  $^{90}\text{Sr}$  y una a altas energías, hasta el canal 2500, que corresponde al  $^{90}\text{Y}$ . Así, como sucedía en el espectro del fondo, la similitud entre ambos espectros permite concluir que el mecanismo de interacción de la partícula beta con el centellador y la consecuente producción de fotones son muy parecidos.

Además se puede decir que en centelleo plástico el proceso dominante es la interacción de la partícula emitida con el centellador y no la emisión de radiación cerenkov antes de alcanzar las bolas de centellador plástico.

Estas impresiones se confirman al observar los datos de fondo y eficiencia de detección que se muestran en la Tabla 15.

<b>Tabla 15:</b> Parámetros obtenidos por cerenkov, centelleo líquido y centelleo plástico en la ventana total y la ventana óptima			
	<b>Cerenkov</b>	<b>Centelleo líquido</b>	<b>Centelleo plástico</b>
<b>Ventana total</b>			
<b>Eficiencia (%)</b>	69.1 ± 1.1	215.3 ± 3.3	181.1 ± 3.5
<b>Fondo (cpm)</b>	7.4 ± 0.2	16.4 ± 0.2	13.9 ± 0.2
<b>Ventana óptima</b>			
<b>Canales</b>	2-53	122-1649	67-2180
<b>Eficiencia (%)</b>	60.1 ± 1.0	152.0 ± 2.4	158.3 ± 2.6
<b>Fondo (cpm)</b>	5.0 ± 0.1	3.4 ± 0.1	5.8 ± 0.1
<b>Figura de mérito</b>	725.8	6718	4297

La eficiencia de detección obtenida por cerenkov en la ventana total, todo el espectro, es del 69%, lo que es habitual para el fenómeno cerenkov, mientras que en centelleo líquido y en centelleo plástico está cerca del 200%, lo que indica que prácticamente todas las partículas beta emitidas en la desintegración del  $^{90}\text{Sr}$  y del  $^{90}\text{Y}$  depositan su energía en el centellador. Cabe recordar que la eficiencia máxima es del 200% para el caso del  $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$  en equilibrio secular.

La ventana óptima es aquella donde el parámetro Figura de Mérito,  $\text{Eficiencia}^2/\text{Fondo}$ , es mayor. La posición de las respectivas ventanas óptimas también es muy similar, un poco más grande para centelleo plástico, mientras que la eficiencia de detección es la misma lo que finalmente deriva en una Figura de Mérito mayor para centelleo líquido.

Estas diferencias observadas entre las dos técnicas de centelleo se deben, probablemente, a que algunas partículas beta de baja energía no llegan a interaccionar con las bolas de centellador plástico, disipando toda o parte de su energía en interacciones con el medio sin llegar a producir fotones. A pesar de todo, las diferencias son pequeñas, por lo que se puede afirmar que ambas técnicas son similares para la detección de  $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ .

### Calibración: Comparación de los tipos de quenching y parámetros de quenching

El proceso de calibración más habitual en centelleo consiste en la modelización de la eficiencia de detección frente a un parámetro de quenching para una serie de muestras patrón con composiciones químicas variables. En función del compuesto químico que provoca el quenching se puede hablar de quenching de color, si el compuesto absorbe los fotones emitidos por el centellador, o de quenching químico, si el compuesto inhibe la transferencia de energía entre el disolvente y el soluto que componen el centellador.

Los parámetros de quenching empleados han sido el SCR, calculado a partir del cociente entre las cuentas de dos ventanas del espectro de la muestra, el SIS, calculado por el detector y que corresponde al centro de gravedad del espectro de la muestra, y el T-Sie que corresponde al centro de gravedad del espectro modificado matemáticamente de una fuente externa que irradia la muestra.

Los agentes de quenching empleados han sido dos: verde de bromocresol en medio ácido (color-ácido) y en medio básico (color-básico) y nitrometano (químico).

De las tres técnicas estudiadas sólo el centelleo líquido presenta quenching químico ya que en cerenkov no tienen lugar procesos de transferencia energética y en centelleo plástico el contacto entre moléculas del disolvente del centellador y las moléculas de solución es mínimo, sólo se dan en la superficie de la bola de centellador, y por tanto es de esperar que la solución no pueda intervenir en los procesos de transferencia energética.

Con el fin de evaluar qué tipo de agente de quenching y qué parámetro de quenching son los más apropiados, se llevó a cabo la cuantificación de tres muestras de aguas subterránea marcadas con  $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ . Los errores relativos obtenidos se encuentran en la Tabla 16. Al comparar los tres agentes de quenching se observa que los resultados menos favorables se obtienen con quenching químico mientras que los resultados obtenidos en los medios básico y ácido son similares, por lo que se puede concluir que la absorción de los fotones

a un color u otro acaba por dar los mismos resultados y que los mejores resultados en la medida de aguas subterráneas se obtienen empleando una curva de calibración de color.

Al analizar los resultados obtenidos empleando diferentes parámetros de quenching, primero cabe destacar que el T-Sie no se puede emplear en la medida por cerenkov, ya que al no haber centellador la irradiación con una fuente gamma externa no produce ninguna señal. Si comparamos los resultados obtenidos con calibraciones que emplean los otros dos parámetros, SIS y SCR, que se obtienen a partir del espectro de la muestra, podemos ver cómo al nivel de actividad en el que hemos trabajado, los errores relativos son similares y siempre inferiores al 5%.

En cuanto al parámetro T-Sie, los errores relativos obtenidos son similares a los obtenidos empleando SIS y SCR. Sin embargo a bajas actividades es de esperar que este parámetro ofrezca mejores resultados ya que el espectro a partir del que se obtiene el parámetro no depende de la muestra si no de la actividad del estándar externo, que es muy elevada y por tanto tiene una elevada incertidumbre.

**Tabla 16:** Errores relativos obtenidos en la cuantificación de tres muestras de agua subterránea en función de la técnica, parámetro de quenching y agente de quenching

		Quenching color (ácido)	Quenching color (básico)	Quenching Químico
<b>Cerenkov</b>	SIS	$-3.51 \pm 2.60$	$-4.59 \pm 2.61$	--
	SCR	$-3.57 \pm 2.57$	$-4.10 \pm 2.60$	--
<b>Centelleo líquido</b>	SIS	$1.15 \pm 0.75$	$0.99 \pm 0.82$	$3.37 \pm 0.97$
	T-Sie	$-2.03 \pm 0.79$	$-0.73 \pm 0.80$	$6.46 \pm 1.14$
	SCR	$1.64 \pm 0.69$	$1.54 \pm 0.69$	$3.12 \pm 0.99$
<b>Centelleo plástico</b>	SIS	$-1.43 \pm 0.69$	$-1.42 \pm 0.46$	--
	T-Sie	$0.28 \pm 0.74$	$0.31 \pm 1.05$	--
	SCR	$-0.60 \pm 0.50$	$-1.19 \pm 0.48$	--



### Cuantificación de muestras marcadas mediante cerenkov, centelleo líquido y centelleo plástico

Para finalizar la comparación entre las tres técnicas se llevó a cabo la cuantificación de muestras de origen diverso marcadas con  $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ . Las aguas empleadas, libres de radionucleidos, fueron: M3, agua superficial procedente de la riera de Rubí; M4, agua superficial procedente de la depuradora de Martorell; AM, agua de mar cercana a la central nuclear de Vandellós; EB, agua embotellada Fontvella®; AS, agua subterránea procedente de los alrededores de la central nuclear de Ascó. Los análisis del agua subterránea se realizaron por triplicado. Los errores relativos obtenidos se muestran en la Tabla 17.

Aunque todos los errores relativos fueron inferiores al 5%, los mejores resultados se obtuvieron con centelleo plástico. Por otro lado, los valores más altos fueron obtenidos por cerenkov, lo que se debe a la inferior eficiencia de detección y por tanto a una inferior tasa de contaje.

<b>Tabla 17:</b> Errores relativos obtenidos en la cuantificación de muestras marcadas por cerenkov, centelleo líquido y centelleo plástico					
	<b>Cerenkov</b>	<b>Centelleo líquido</b>		<b>Centelleo plástico</b>	
	SCR (%)	T-SIE (%)	SCR (%)	T-SIE (%)	SCR (%)
<b>M3</b>	-1.90	-3.23	0.04	0.73	0.15
<b>M4</b>	-8.52	-2.63	1.05	-0.34	-0.62
<b>AM</b>	-4.75	-1.33	1.47	-1.10	-1.03
<b>EB</b>	-0.88	-1.89	1.71	0.49	-0.18
<b>AS (n=3)</b>	-3.59± 2.58	1.98 ± 0.79	-1.64± 0.69	0.27±0.74	-0.60±0.50

Todos estos resultados permiten concluir que las prestaciones del centelleo plástico para la cuantificación de un emisor beta de alta energía,  $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ , son muy similares a las obtenidas por centelleo líquido, lo que convierte al centelleo plástico en una técnica alternativa al centelleo líquido y a la detección por cerenkov y una técnica de detección potencialmente útil para la construcción de un sensor radioquímico.

Además, el uso de centelleo plástico permite separar el centellador de la muestra después de la medida, lo que representa un gran ventaja respecto al centelleo líquido donde, tras la medida, se genera un residuo mixto que representa un peligro potencial y cuya gestión es complicada, suponiendo finalmente un coste adicional. En el caso del centelleo plástico, el centellador se puede reutilizar o gestionar como un residuo plástico normal, mientras que la disolución acuosa radioactiva se gestiona como cualquier otro tipo de residuo radioactivo acuoso.

### **5.1.2. Determinación de emisores alfa ( $^{238}\text{Pu}$ ), beta ( $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ , y $^3\text{H}$ ) y beta/gamma ( $^{137}\text{Cs}$ ) por centelleo plástico en un detector logarítmico y uno lineal.**

Continuando el estudio del centelleo plástico como material de detección aplicable al desarrollo de un sensor radioquímico, se llevó a cabo el análisis por centelleo plástico de otros radionucleidos de características diferentes al  $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ . Así, se estudió la respuesta de las bolas de centellador plástico en viales de centellador plástico frente un emisor beta de baja energía,  $^3\text{H}$ , un emisor alfa,  $^{238}\text{Pu}$ , y un emisor beta/gamma,  $^{134}\text{Cs}$ .

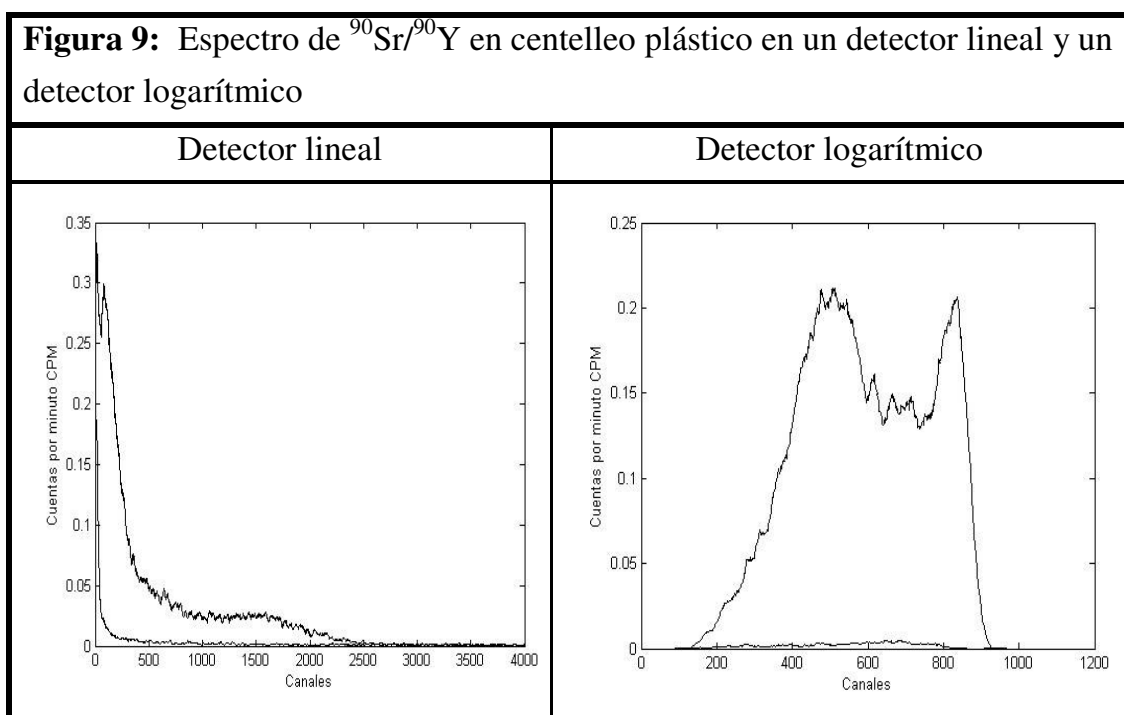
Las medidas se realizaron en los detectores Packard y Quantulus, lo que permitió evaluar el tipo de amplificación del detector, lineal o logarítmico, y los beneficios que aportan los diferentes tipos de blindaje, activo y pasivo, de los que disponen ambos detectores.

Dado que el  $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$  había sido detectado anteriormente en el detector Packard, se decidió incorporarlo también a la lista de radionucleidos estudiados. Así, en la Figura 9 se muestran los espectros del activo y del blanco de  $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ , mientras que en la Tabla 18 se encuentran los valores de eficiencia de detección, fondo y Figura de Mérito para las ventanas total y óptima de todos los isótopos en ambos detectores.

La principal diferencia que se observa entre los espectros del activo y del fondo deriva de la diferente amplificación de la señal. Así, en el caso del detector Quantulus™, de amplificación logarítmica, la amplificación es mayor a bajas energías, lo que ensancha la señal de esta zona, mientras que la señal a altas

energías se encuentra comprimida. Ese es el motivo que hace que se observe una gran banda con un pico ancho a mitad del espectro,  $^{90}\text{Sr}$ , y un pico más estrecho a altas energías, correspondiente al  $^{90}\text{Y}$ , y cuya banda se solapa con la del  $^{90}\text{Sr}$ . También es remarcable la posición del blanco en la zona central del espectro.

En contraposición, en el detector lineal toda la señal del blanco se sitúa en la zona de menor energía y respecto al activo se puede ver un pico estrecho a bajas energías, correspondiente al  $^{90}\text{Sr}$ , y una banda ancha que llega hasta el canal 2500 correspondiente al  $^{90}\text{Y}$ .



En los parámetros de medida, se observa un ligero incremento de la eficiencia de detección en el detector Quantulus y, lo que es más relevante, un descenso muy considerable del valor del fondo. Esta reducción se aprecia también en la ventana óptima, obteniéndose un valor de Figura de Mérito considerablemente superior al obtenido en el detector Packard. Este resultado es fruto de los dos sistemas de blindaje que incorpora el detector Quantulus. Por un lado el blindaje asimétrico de plomo y cobre que recubre la cámara de detección y que atenúa parte de la radiación cósmica y por otro el blindaje activo que permite cancelar el resto de las señales que provienen de la radiación cósmica sin que ello afecte a la capacidad de detección del isótopo contenido en la disolución.

**Tabla 18:** Parámetros de medida obtenidos por centelleo plástico de  $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ ,  $^3\text{H}$ ,  $^{134}\text{Cs}$  y  $^{238}\text{Pu}$  en un detector lineal y uno logarítmico

Isótopo	Detector	Eficiencia (%) (Ventana Total)	Fondo (cpm) (Ventana Total)	Ventana Óptima (Canales)	Eff (%) (Ventana Óptima)	Fondo (cpm) (Ventana Óptima)	Figura de Mérito
$^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$	Tri-Carb2000 CA/LL	181.1 ± 3.5	13.9 ± 0.2	67-2180	158.3 ± 2.6	5.8 ± 0.1	4297
	Quantulus™	191.0 ± 3.1	1.7 ± 0.1	313-914	179.3 ± 2.9	1.4 ± 0.1	24069
$^3\text{H}$	Tri-Carb 2000 CA/LL	0.22 ± 0.02	14.5 ± 0.2	1-14	0.27 ± 0.03	2.0 ± 0.1	0.04
	Quantulus™	0.30 ± 0.02	1.7 ± 0.1	30-163	0.33 ± 0.02	0.32 ± 0.03	0.17
$^{134}\text{Cs}$	Tri-Carb 2000 CA/LL	75.3 ± 0.6	14.7 ± 0.2	49.840	58.8 ± 0.3	5.3 ± 0.1	667
	Quantulus™	49.5 ± 0.4	1.9 ± 0.1	132-695	45.3 ± 0.4	1.4 ± 0.1	1450
$^{238}\text{Pu}$	Tri-Carb 2000 CA/LL	41.9 ± 1.5	14.7 ± 0.2	150-571	24.4 ± 0.8	2.4 ± 0.1	127
	Quantulus™	46.9 ± 1.2	1.5 ± 0.1	552-678	28.5 ± 0.8	0.33 ± 0.03	2429

El efecto de la amplificación logarítmica se pone de manifiesto especialmente en la medida de  $^3\text{H}$ , emisor beta de muy baja energía. En el detector de amplificación lineal la señal del activo coincide con la del fondo y se sitúa en los primeros canales (V.O.: 1-14). En el detector de amplificación logarítmica el espectro de  $^3\text{H}$  se ensancha y aunque sigue coincidiendo con el fondo lo hace en menor medida y, lo que es más importante, se sitúa en una zona donde la coincidencia con el espectro del  $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$  es menor, lo que facilitaría su detección en caso de que ambos se presentasen en disolución, algo difícil en un detector de amplificación lineal donde la señal de  $^3\text{H}$  estaría completamente solapada por la de  $^{90}\text{Sr}$ . Por otro lado, los sistemas de reducción de fondo hacen que la Figura de Mérito en el detector logarítmico sea muy superior.

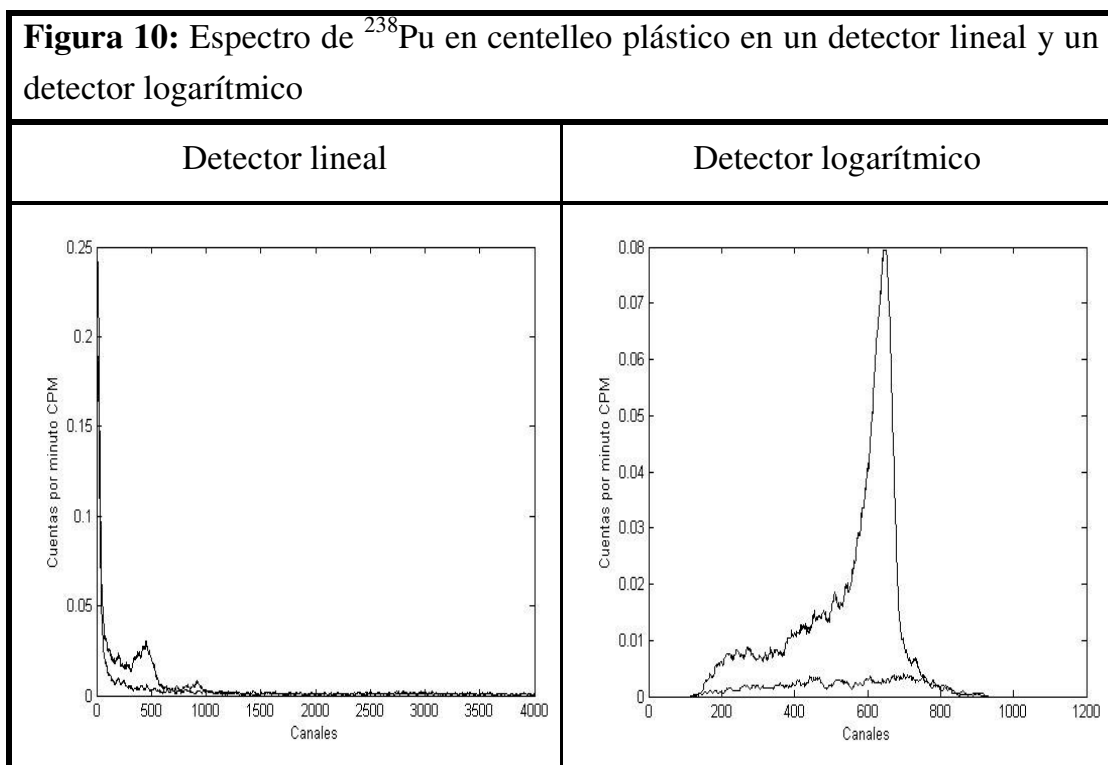
En cuanto al valor de eficiencia obtenido, se observa que es extremadamente bajo en ambos detectores. Esto es debido a que el Tritio se desintegra emitiendo partículas beta de muy baja energía cuyo recorrido en el medio acuoso es del orden de micras. Esto hace que muchas de estas partículas interaccionen con el medio antes de llegar a la superficie del centellador con lo que gran parte o toda la energía se pierde sin producir señal, y en caso de alcanzar la superficie del centellador lo hacen con muy poca energía, lo que explicaría la posición del espectro.

A pesar de esta baja eficiencia de detección cabe destacar que el centellador plástico, en forma de bolas, es capaz de detectar partículas beta emitidas por  $^3\text{H}$ , lo que valida su uso como herramienta de detección de este radionucleido. Esta capacidad puede aplicarse ya sea en un sensor o como alternativa al centelleo líquido evitando la generación de residuos mixtos, ya que el  $^3\text{H}$  es un isótopo de especial relevancia por ser producido y vertido en grandes cantidades como residuo líquido por las centrales nucleares, por ser muy utilizado en ensayos bioquímicos y porque dada su baja energía sólo puede ser detectado mediante técnicas de centelleo.

Un hecho similar tiene lugar en el caso del  $^{238}\text{Pu}$ , un emisor alfa. En este caso y a pesar de tener una energía muy elevada la partícula alfa dado su bajo poder de penetración, no siempre es capaz recorrer la distancia que separa el lugar donde se produce la desintegración y la superficie del centellador ya que sufre la pérdida de toda o parte de su energía en interacciones con el medio que

recorre. Así la eficiencia de detección obtenida es inferior, alrededor de 40%, a la que se podría esperar en centelleo líquido (cercana al 100%), aunque de nuevo hay que destacar la capacidad de las bolas de centellador plástico para la determinación de emisores alfa.

En cuanto al espectro, Figura 10, en ambos detectores se observa un pico relativamente ancho. Esto es debido a que la partícula alfa, que posee una energía definida, puede excitar al centellador a diferentes estados energéticos, obteniéndose una distribución en energías, y a que no todas las partículas alfa realizan el mismo recorrido y por lo tanto alcanzan el centellador con diferente energía.



Por último, en el caso del  $^{134}\text{Cs}$ , los dos aspectos a destacar son que a diferencia del resto la eficiencia de detección es inferior en el detector Quantulus que en el detector Packard y que en este último es del 75%. El primer hecho tiene su explicación en que el  $^{134}\text{Cs}$  es un emisor gamma por lo que parte de la radiación emitida es detectada por el detector guarda pudiéndose producir coincidencia y por tanto cancelaciones, erróneas en este caso, con señales de partículas beta provenientes del detector de la muestra.

En lo que respecta al valor de eficiencia, se explica por el hecho de que algunas de las partículas menos energéticas del espectro beta de emisión del  $^{134}\text{Cs}$  pierden su energía con interacciones con el medio antes del alcanzar el centellador hasta el punto de no producir señal, tal como pasaba en el caso del  $^3\text{H}$ , del  $^{238}\text{Pu}$  e incluso del  $^{90}\text{Sr}$ . Esto permite concluir que al usar bolas de centellador plástico la eficiencia de detección de una partícula radioactiva disminuye a medida que disminuye la energía de la partícula emitida ya que ésta debe recorrer un camino por la disolución antes de alcanzar el centellador, con la posibilidad de perder parte o toda su energía en dicho recorrido.

### **5.1.3. Aplicación del centelleo plástico a la determinación en rutina de emisores beta.**

Como ya se ha visto en los anteriores apartados, el centelleo plástico es una buena alternativa al centelleo líquido ya que permite detectar los emisores beta y alfa, comúnmente medidos por centelleo líquido, sin generar residuos mixtos. Sin embargo el coste de las bolas y los viales de centelleo plástico sugiere tomar medidas para la reducción del coste del análisis, por lo que se decidió sustituir los viales de centelleo plástico por viales de polietileno pudiéndose además aumentar el volumen de muestra.

En estas nuevas condiciones se llevó a cabo el estudio del uso como técnica de rutina de las bolas de centellador plástico con viales de polietileno para la determinación de los tres isótopos beta más analizados por centelleo líquido:  $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ ,  $^3\text{H}$  y  $^{14}\text{C}$ . La relación entre la masa de las bolas de centellador y el volumen de solución se mantuvo en 1.8 gramos de centellador por mililitro de solución, siendo el volumen de muestra empleado de 1 mililitro.

La calibración se llevó a cabo mediante la modelización del parámetro de quenching frente a la eficiencia de detección, para una serie de patrones a los que se añadió una cantidad variable de verde de bromocresol. Los parámetros de quenching empleados fueron SCR y SQP(E), parámetro de quenching que proporciona el detector Quantulus™, detector empleado en este apartado, a partir del espectro generado por su fuente externa.

La validación de las curvas de calibración se realizó con la medida de muestras marcadas. Las muestras de agua medidas fueron tres replicados de un agua subterránea procedente de las cercanías de Ascó, AS, un agua de mar de la costa cercana a Vandellós, AM, y un agua embotellada comercial (Fontvella), EB.

En este caso, previo a la calibración, se realizó la optimización de las condiciones de medida detector para cada isótopo, configuración del multicanal (MCA para alta ( $^{14}\text{C}$ ) o baja ( $^3\text{H}$ )) energía y el nivel de coincidencia entre fotomultiplicadores (Coincident Bias (C.B.), alta (High) o baja (Low)) (Tabla 19).

<b>Tabla 19:</b> Parámetros de medida de $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ , $^{14}\text{C}$ y $^3\text{H}$ en centelleo plástico con viales de polietileno				
	M.C.A./C.B.	Ventana Óptima	Eficiencia (%) (ventana óptima)	Fondo (cpm) (ventana óptima)
$^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$	$^{14}\text{C}/\text{Low}$	396-849	$124.79 \pm 3.76$	$0.19 \pm 0.03$
$^{14}\text{C}$	$^{14}\text{C}/\text{High}$	175-405	$15.97 \pm 0.49$	$0.23 \pm 0.03$
$^3\text{H}$	$^3\text{H}/\text{Low}$	44-189	$0.13 \pm 0.04$	$0.37 \pm 0.02$

En el caso de  $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$  las condiciones de medida más adecuadas son las menos restrictivas, ya que las señales recibidas son de elevada energía y prácticamente no hay interferencia con el fondo. Esto ya no se cumple en la detección de  $^{14}\text{C}$ , de energía inferior, en la que en las mejores condiciones la opción C.B. se sitúa en “high”. La opción C.B. elimina parte de la señal que se registra en los 100 primeros canales, ya que sólo acepta las señales que se registran en los dos fotomultiplicadores que tienen un número de fotones muy similar. Esta restricción afecta en mayor medida a la señal de fondo que a la señal de  $^{14}\text{C}$  lo que hace que al final, y a pesar de perder una parte de la señal, la Figura de Mérito sea mayor en estas condiciones.

Por contraposición, esta reducción del fondo es negativa en el caso de la medida de  $^3\text{H}$ , ya que al ser emisor de partículas beta de muy baja energía, el sistema de comparación entre los fotomultiplicadores no distingue entre señales



de fondo y las derivadas de una desintegración, por lo que la opción C.B. debe situarse en “low” evitando la pérdida de la totalidad de las señales. En cuanto a la configuración del multicanal se sitúa en baja energía (MCA-<sup>3</sup>H) ya que, aunque no hay diferencias con la otra opción (MCA-<sup>14</sup>C), es lo que recomienda el fabricante del detector.

### Cuantificación de <sup>90</sup>Sr/<sup>90</sup>Y

Como se puede observar por la posición de la ventana óptima, el espectro de <sup>90</sup>Sr/<sup>90</sup>Y ocupa prácticamente todos los canales del espectro. Si comparamos el dato de eficiencia de detección en todo el espectro, 180%, con el obtenido empleando bolas de centellador con viales de centellador plástico, 191% (Tabla 15), podemos concluir que el uso del vial de centelleo plástico no aporta una mejora de la señal y es de esperar que para emisores beta menos energéticos esta diferencia sea inferior ya que el recorrido de las partículas será menor, por lo que el uso de viales de polietileno queda justificado.

El hecho de que el espectro del blanco y el activo apenas coincidan permite obtener un límite de detección para cinco horas de medida de  $6.8 \cdot 10^{-1}$  Bq/L. Este valor es inferior al requerido por el Consejo de Seguridad Nuclear (CSN) para el control de efluentes provenientes de centrales nucleares (calculado a partir del blanco más dos veces su desviación estándar)  $8.5 \cdot 10^{-1}$  Bq/L.

En cuanto a la cuantificación de muestras marcadas, Tabla 20, los resultados son satisfactorios ya que se obtienen unos errores relativos del orden de la incertidumbre teórica asociada y además no se observan diferencias significativas entre los dos parámetros de quenching estudiados.

<b>Tabla 20:</b> Errores relativos en la cuantificación por centelleo plástico con viales de polietileno de muestras marcadas de <sup>90</sup> Sr/ <sup>90</sup> Y		
	<b>SQP(E) (%)</b>	<b>SCR (%)</b>
<b>AM</b>	-1.34	-2.74
<b>EB</b>	-0.42	-1.13
<b>AS (n=3)</b>	$1.38 \pm 3.47$	$-0.77 \pm 3.26$

### Cuantificación de $^{14}\text{C}$

La posición de la ventana óptima para  $^{14}\text{C}$  indica que el pico es más estrecho y se sitúa a energías más bajas que los del  $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ , como corresponde a su inferior energía. Sin embargo, la señal de fondo registrada es más alta, a causa de la mayor contribución del fondo a bajas energías, lo que dificultará su cuantificación.

El valor de eficiencia de detección es de 15,97 %, inferior al obtenido para  $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$  por centelleo plástico y para  $^{14}\text{C}$  por centelleo líquido (cercano al 90%). Esto se debe a que parte de las partículas no tienen energía suficiente para recorrer la distancia entre el lugar donde ocurre la desintegración y el centellador (cosa que sí pasa en centelleo líquido) y por tanto no producen señal. Se comprueba de nuevo la relación existente en centelleo plástico entre la eficiencia de detección y la energía de la partícula.

A pesar de este bajo valor de eficiencia de detección, el centelleo plástico es capaz de cuantificar  $^{14}\text{C}$  en muestras con un nivel de actividad de  $0.57 \cdot 10^1$  Bq/L. Este límite de detección es ligeramente superior al requerido por el CSN,  $0.37 \cdot 10^1$  Bq/L, límite que se podría alcanzar si el tiempo de medida se incrementase de las 5 horas empleadas a 12 horas. En cuanto a los errores relativos obtenidos en la cuantificación de las muestras marcadas, Tabla 21, son siempre inferiores al 5%, incertidumbre teórica asociada, lo que valida el uso de la técnica a los niveles de actividad empleados.

<b>Tabla 21:</b> Errores relativos en la cuantificación por centelleo plástico con viales de polietileno de muestras marcadas de $^{14}\text{C}$		
	SQP(E) (%)	SCR (%)
<b>AM</b>	-2.16	-3.82
<b>EB</b>	-1.31	-2.97
<b>AS (n=3)</b>	$0.64 \pm 0.51$	$-1.70 \pm 0.51$

### Cuantificación de $^3\text{H}$

El análisis de  $^3\text{H}$  por centelleo plástico es el de mayor dificultad a causa de su baja energía y a que las señales de fondo y  $^3\text{H}$  sean muy similares, lo que hace que el valor de fondo siempre sea alto, incluso en la ventana óptima, y que los sistemas de reducción de fondo por comparación de la señal no sean tan útiles. Por último, en centelleo plástico, la falta de un contacto íntimo entre la partícula emitida y el centellador hace que sólo las partículas que sean emitidas cerca de la superficie del centellador puedan dar señal, obteniéndose como consecuencia una eficiencia de detección del 0,13%.

A pesar de estos bajos valores de eficiencia de detección, la determinación de  $^3\text{H}$  por centelleo plástico con viales de polietileno es viable, aunque el empleo de estrategias para aumentar la señal potenciaría su uso como herramienta de cuantificación en continuo o en discontinuo. Este es el caso de la reducción de la distancia entre el centellador y el punto donde se produce la desintegración, como sucede en centelleo líquido, mediante el uso de centelladores de diámetro inferior o la inserción de reactivos selectivos en la superficie del centellador.

La dificultad para la cuantificación de  $^3\text{H}$  se vuelve a mostrar al analizar las muestras marcadas. Los errores relativos obtenidos son muy altos para las muestras que sufren un elevado nivel de quenching, AM, y cuando se emplea SCR como parámetro de quenching ya que este parámetro depende de la tasa de contaje, muy baja en este caso, mientras que el SQP(E) al depender del estándar externo siempre tiene una tasa de contaje muy elevada. Así, empleando este parámetro, los resultados son siempre inferiores 11% (Tabla 22).

<b>Tabla 22:</b> Errores relativos en la cuantificación por centelleo plástico con viales de polietileno de muestras marcadas de $^3\text{H}$		
	<b>SQP(E) (%)</b>	<b>SCR (%)</b>
<b>AM</b>	10.76	0.01
<b>EB</b>	-0.86	-15.08
<b>AS (n=3)</b>	6.14±4.61	12.02±14.16

Finalmente cabe destacar que en estas condiciones de medida no se alcanzan los límites de detección requeridos,  $1.4 \cdot 10^3$  Bq/L obtenido frente a 370 Bq/L que marca la normativa, aunque aumentando el tiempo de medida de 12 horas a 48 horas, el límite teórico alcanzado sería de 300 Bq/L.

Se puede concluir que el uso de viales de polietileno frente a viales de centellador plástico es beneficioso por la reducción del coste y el aumento del volumen de muestra permitido. En esta configuración, el centelleo plástico es una alternativa a las técnicas clásicas para la cuantificación de emisores beta, centelleo líquido y cerenkov, ya que permite la cuantificación de  $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$  y  $^{14}\text{C}$  con errores inferiores al 5% sin generar residuos mixtos.

#### **5.1.4. Influencia del diámetro del centellador en la detección de radionucleidos mediante bolas de centellador plástico de diferente diámetro**

Como ya se ha comentado anteriormente el uso de bolas de centellador plástico de diferente diámetro que supongan una disminución o aumento de la distancia entre el punto donde se produce la desintegración y la superficie del centellador puede ser útil para detectar mejor aquellas partículas de baja energía que requieren recorridos cortos, o bien para detectar exclusivamente aquellas de una energía elevada y que tienen, por tanto, un alcance mayor.

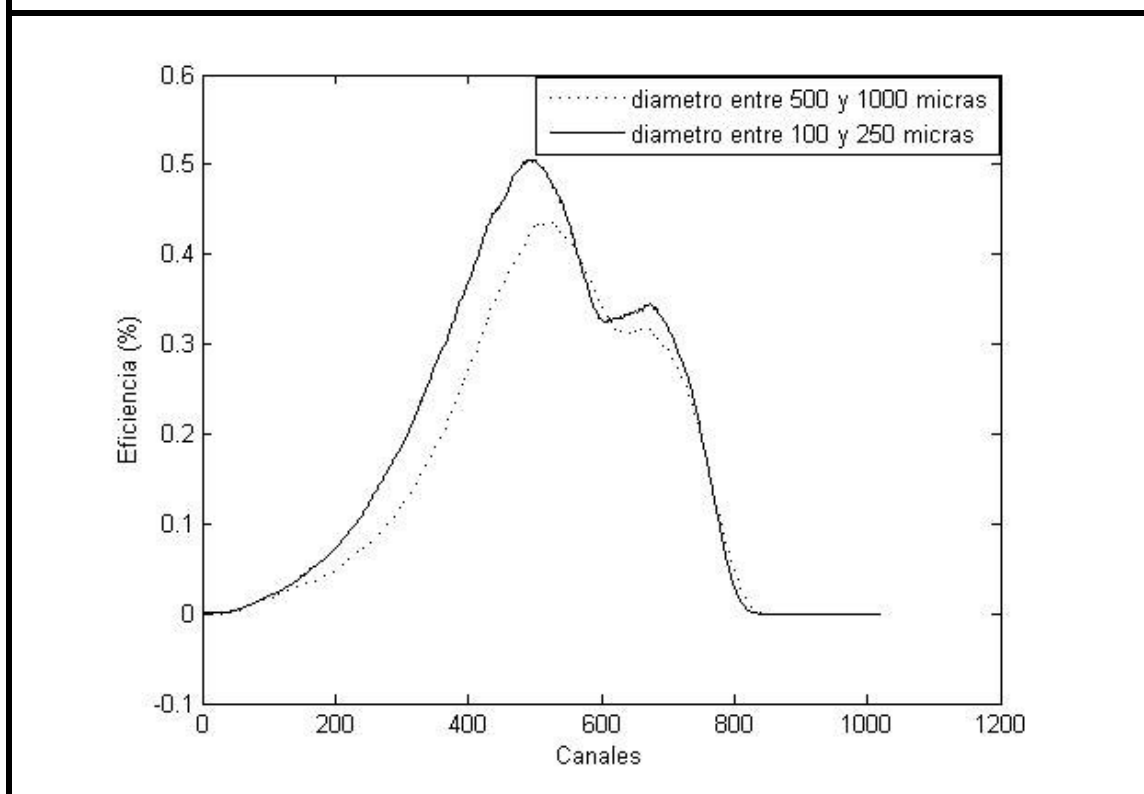
Así se llevó a cabo el estudio de la detección de  $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ ,  $^3\text{H}$ ,  $^{14}\text{C}$ ,  $^{238}\text{Pu}$ ,  $^{60}\text{Co}$  y  $^{137}\text{Cs}$  con bolas de centellador plástico de diámetro inferior y superior al utilizado hasta ahora: diámetro pequeño (Tamaño 1, entre 100 y 250 micras) y diámetro grande (Tamaño 3, entre 500 y 1000 micras).

El detector Quantulus™ fue empleado para la medida de los viales de polietileno que contenían 1.8 gramos de bolas de centellador plástico y 1 ml de disolución radioactiva o de blanco. Los resultados obtenidos en la medida de tres replicados para cada isótopo se muestran en la Tabla 23, mientras que en la Figura 11 se muestra el espectro de  $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ , que sirve de ejemplo para el resto de radionucleidos.

A bajas energías el espectro, empleando bolas de diámetro pequeño, es más intenso, mientras que el máximo se encuentra desplazado a bajas energías respecto al obtenido cuando se usan bolas de diámetro más grande. El final del espectro para ambos tipos de bolas de centellador es coincidente.

El aspecto más relevante, la mayor intensidad de las bolas de Tamaño 1 a bajas energías, se puede atribuir al hecho de que al reducir la distancia entre las bolas de centellador las partículas de menor energía tienen mayor probabilidad de alcanzar el centellador, con lo que se registra un aumento del número de partículas de baja energía que lo alcanzan y un aumento de las partículas de energía media que llegan con una energía superior a la que lo harían con bolas del Tamaño 3.

**Figura 11:** Espectros de  $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$  medidos con bolas de centellador plástico entre 100-250 micras y entre 500-1000 micras



Los valores de eficiencia de detección demuestran que al disminuir el diámetro de las bolas de centellador aumenta la eficiencia de detección. Este hecho tiene especial relevancia para los isótopos de menor energía como son el  $^3\text{H}$  y el  $^{14}\text{C}$  donde la eficiencia con las bolas pequeñas llega a ser el doble.

Especialmente en el caso de  $^3\text{H}$ , el hecho de que el uso de bolas de menor diámetro implique al mismo tiempo un aumento del área superficial de centellador disponible también justifica el importante aumento de la eficiencia.

Por último cabe destacar el caso del  $^{238}\text{Pu}$ , un emisor de partículas alfa. En este caso el incremento relativo de la eficiencia de detección es menor respecto al que se da para resto de radionucleidos. Esto es relativamente sorprendente ya que los emisores alfa tienen un recorrido muy pequeño y es de suponer que una disminución de la distancia suponga un incremento en la eficiencia. Sin embargo, las partículas alfa a diferencia de las betas tienen un recorrido lineal, debido a su gran masa, por lo que el aumento de la distancia no es tan efectivo como lo es para una partícula beta, cuyo recorrido es tortuoso. Así las partículas alfa alcanzan el centellador de una forma más eficiente, por lo que el efecto de la variación del diámetro en la eficiencia de detección es menor.

<b>Tabla 23:</b> Parámetros de media obtenidos con bolas de centellador plástico diámetros entre (500-1000 $\mu\text{m}$ ) y (100-250 $\mu\text{m}$ )				
<b>Isótopo</b>	<b>diámetro (500-1000 <math>\mu\text{m}</math>)</b>		<b>diámetro (100-250 <math>\mu\text{m}</math>)</b>	
	<b>Máximo (Canales)</b>	<b>Eficiencia (%)</b>	<b>Máximo (Canales)</b>	<b>Eficiencia (%)</b>
$^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$	517 $\pm$ 3	156.46 $\pm$ 4.01	490 $\pm$ 4	185.6 $\pm$ 1.4
$^{14}\text{C}$	312 $\pm$ 6	17.47 $\pm$ 1.51	301 $\pm$ 7	41.83 $\pm$ 0.97
$^3\text{H}$	103 $\pm$ 4	0.24 $\pm$ 0.01	100 $\pm$ 3	0.53 $\pm$ 0.04
$^{60}\text{Co}$	410 $\pm$ 7	29.35 $\pm$ 2.51	377 $\pm$ 3	49.82 $\pm$ 0.42
	646 $\pm$ 6		654 $\pm$ 4	
$^{137}\text{Cs}$	500 $\pm$ 4	69.93 $\pm$ 1.68	464 $\pm$ 2	91.50 $\pm$ 0.62
$^{238}\text{Pu}$	647 $\pm$ 6	56.85 $\pm$ 0.99	629 $\pm$ 8	63.32 $\pm$ 1.80

Los resultados confirman la hipótesis de que el uso de bolas de diámetro inferior aumenta la eficiencia de detección y por tanto las prestaciones de la técnica. Además, la diferente respuesta de los radionucleidos a bolas de centellador plástico de diferente tamaño en función de su energía y de la naturaleza de la partícula emitida permite proponer el uso combinado de bolas de diferente tamaño para la resolución de mezclas de radionucleidos.

### 5.1.5. Cuantificación de mezclas binarias de radionucleidos mediante centelleo plástico

Como última etapa en el estudio de la capacidad del centellador plástico para el análisis de radionucleidos se llevó a cabo la cuantificación de mezclas. Las mezclas estudiadas fueron  $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}/^{137}\text{Cs}$  y  $^{14}\text{C}/^{60}\text{Co}$ , como ejemplos de dos posibles situaciones, la primera en la que un espectro cubre totalmente al del otro y la segunda en la que los espectros están parcialmente solapados.

Las bolas de centellador plástico empleadas fueron las del Tamaño 1, de diámetro comprendido entre 100 y 250 micras, ya que son la que presentan una mayor eficiencia de detección. Como en los casos anteriores, se emplearon viales de polietileno de 7ml a los que se añadió 1.8 gramos de centellador y 1 ml de muestra y se midieron en el detector Quantulus<sup>TM</sup>.

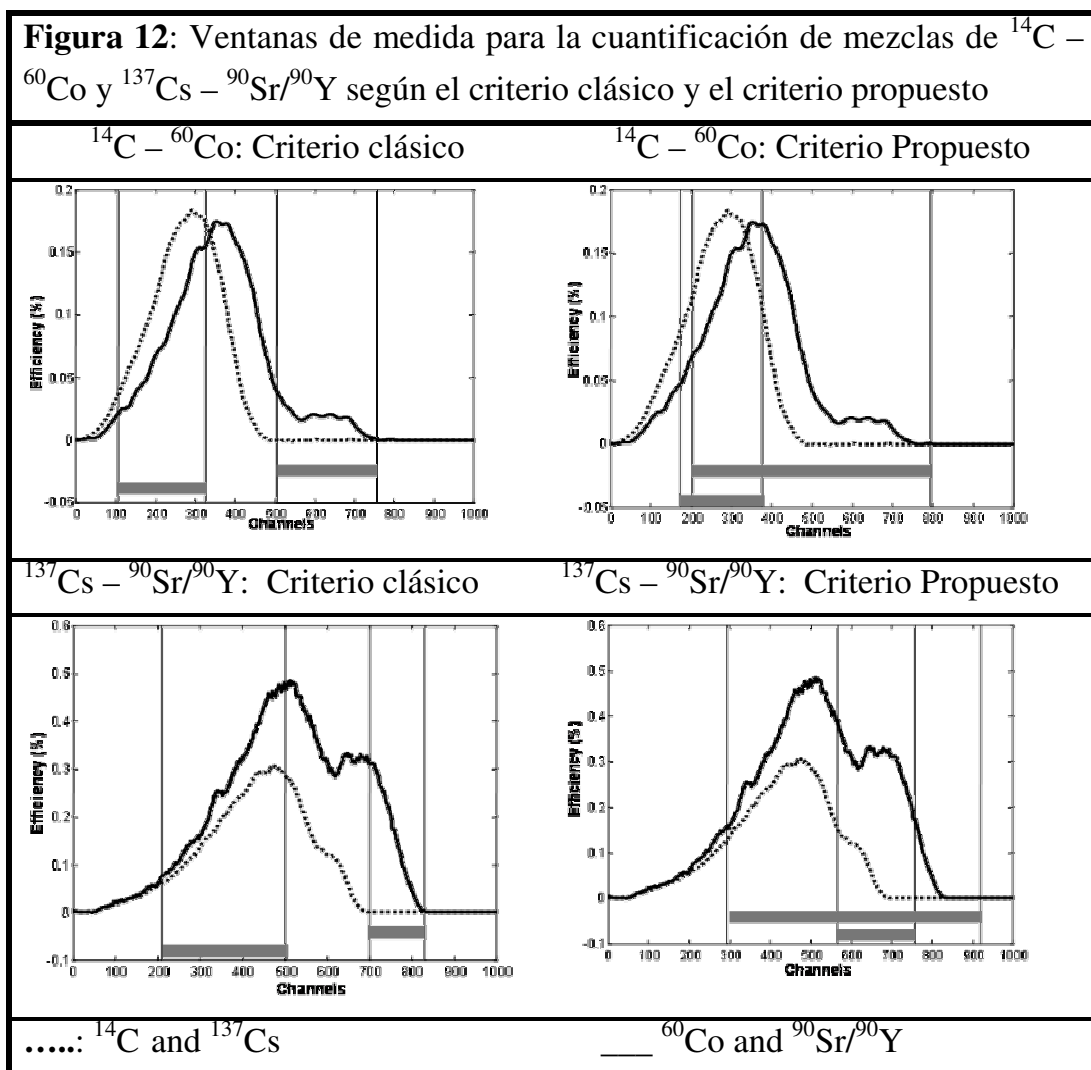
Dado que las mezclas disponen de dos radionucleidos, se construyeron dos curvas de calibración para cada isótopo a partir de la medida de una serie de patrones con composiciones diferentes de verde de bromocresol, compuesto que provoca quenching de color, y la modelización de los valores de eficiencia de detección en dos ventanas de integración diferentes y el parámetro de quenching obtenido a partir del espectro de la fuente externa (SQP(E)).

Las ventanas de integración se escogieron siguiendo dos criterios (clásico y propuesto) Figura 12. En el criterio clásico se escogen las ventanas en las que hay menor o nulo solapamiento entre los espectros de los componentes de la mezcla. Así se seleccionaron las ventanas donde el espectro del componente más energético de la mezcla ( $^{60}\text{Co}$  y  $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ ) no se superpone con el espectro del componente menos energético ( $^{14}\text{C}$  y  $^{137}\text{Cs}$ ) y las ventanas en las que el espectro del emisor menos energético registra una menor contribución por parte del isótopo más energético.

Según el criterio propuesto, la dos ventanas de integración son aquellas que cuantifican mejor una serie de muestras. Con el fin de obtener las dos ventanas de integración que cumplen esta premisa se aplicó un programa de cálculo, el cual permitía calcular el error relativo obtenido para una amplia combinación de ventanas que cubrían todo el espectro de integración,

obteniéndose finalmente como las ventanas óptimas aquellas que ofrecían un error medio más bajo.

Las curvas de calibración se validaron con un conjunto de muestras en las que las que la relación de actividades entre los componentes de la mezcla fue variable. Así, para la mezcla  $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$  y  $^{137}\text{Cs}$  se empleó agua superficial y las proporciones relativas de las actividades fueron 1:1, 1:2, 1:4, 2:1, 4:1, 8:1 y 80:1. En el caso de  $^{14}\text{C}$  y  $^{60}\text{Co}$  se empleó agua subterránea y las proporciones relativas de las actividades fueron 1:1, 1:2, 2:1, 1:4, 4:1.



El cálculo de la actividad de cada muestra se obtuvo resolviendo el sistema de ecuaciones,



$$E_{11} \cdot X + E_{12} \cdot Y = N_1$$

$$E_{21} \cdot X + E_{22} \cdot Y = N_2$$

donde,  $E_{ij}$  es la eficiencia de detección en la ventana “i” del radionucleido “j”, X e Y son las actividades de los radionucleidos presentes en la muestra y  $N_i$  son las cuentas netas registradas en la ventana “i”.  $E_{ij}$  se obtiene al interpolar el correspondiente valor del parámetro de quenching en la curva de calibración realizada para ese radionucleido, “j”, en la ventana correspondiente, “i”.

Los errores relativos obtenidos en el cálculo de la actividad de las muestras se muestran en la Tabla 24. Para la mezcla  $^{14}\text{C}$  y  $^{60}\text{Co}$ , las ventanas según el procedimiento propuesto, se sitúan en la zona donde el  $^{14}\text{C}$  está poco solapado con el  $^{60}\text{Co}$  (177:377) y en la parte del espectro ocupada por ambos isótopos (209:769). Para esta configuración los errores relativos obtenidos son inferiores al 5% en todos los casos incluso para las mezclas con mayor diferencia de actividad (1:4 o 4:1).

Por otro lado la aproximación clásica intenta seleccionar aquellas ventanas con menor superposición entre los radionucleidos. Para esta mezcla las ventanas seleccionadas fueron (100:325) y (500:750) siendo esta última exclusiva para el  $^{60}\text{Co}$ . El hecho de que esta ventana sea tan pequeña hace que las eficiencias de detección sean bajas, lo que hace que errores relativos obtenidos sean superiores al 5% en muchos casos. Estos errores son especialmente importantes para el  $^{60}\text{Co}$  en las muestras cuya contribución es menor.

Para la mezcla de  $^{137}\text{Cs}$  y  $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$  las ventanas descritas por el procedimiento propuesto son (566:750) donde la contribución de  $^{137}\text{Cs}$  es pequeña, y (294:920) que cubre todo el espectro. Los errores relativos obtenidos son inferiores al 10% excepto para las muestras con grandes desproporciones. Este es el caso de la proporción  $^{137}\text{Cs}:^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$  de 80:1, muestra no incluida en el conjunto de calibración, lo que nos permite recomendar que el procedimiento sólo se emplee en muestras con relaciones de actividad dentro del intervalo de calibración.

**Tabla 24:** Errores relativos obtenidos en la aplicación del procedimiento clásico y propuesto para la cuantificación de mezclas de  $^{14}\text{C}$ - $^{60}\text{Co}$  y  $^{137}\text{Cs}$ - $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ 

Relación $^{14}\text{C}/^{60}\text{Co}$	Actividad (dpm/g)		R.E (%) Procedimiento clásico		R.E (%) Procedimiento propuesto	
	$^{14}\text{C}$	$^{60}\text{Co}$	$^{14}\text{C}$	$^{60}\text{Co}$	$^{14}\text{C}$	$^{60}\text{Co}$
1:1	97.6	98.9	10.9	-18.6	0.4	-2.5
1:1	97.6	98.9	11.4	-20.3	-1.1	-3.5
1:1	97.6	98.9	4.2	-10.4	-2.1	-0.6
1:1	97.6	98.9	15.8	-15.4	4.6	-0.5
1:1	104.9	103.8	-10.9	12.5	-4.7	3.3
1:1	104.9	103.8	-2.3	2.5	-1.5	1.8
1:1	104.9	103.8	-7.7	3.3	-6.3	2.4
1:1	104.9	103.8	-8.3	5.5	-4.6	1.2
1:2	98.8	199.1	2.6	-5.2	-0.3	3.9
1:4	100.0	397.7	1.5	-19.4	-1.5	-0.5
2:1	201.4	99.9	3.7	-5.3	-3.0	1
4:1	386.2	96.9	6.4	-4.4	-5.5	-0.7
Relación $^{137}\text{Cs}$ - $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$	Actividad (dpm/g)		R.E (%) Procedimiento clásico		R.E (%) Procedimiento propuesto	
	$^{137}\text{Cs}$	$^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$	$^{137}\text{Cs}$	$^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$	$^{137}\text{Cs}$	$^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$
1:1	41.4	41.0	22.1	-13.9	0.6	-3.1
1:2	42.5	82.1	11.7	8.4	-8.3	2.0
1:4	42.7	162.3	68.0	-12.6	-9.0	-1.8
2:1	82.0	40.9	7.2	-7.6	-1.1	-3.3
4:1	161.8	41.6	3.6	-8.6	-0.3	-7.1
8:1	16.4	2.7	3.9	5.3	-3.7	-2.6
80:1	163.6	2.7	11.8	7.8	-0.2	45.3

En el procedimiento clásico las ventanas se sitúan en una zona donde la contribución del  $^{137}\text{Cs}$  es nula (700:825) y un intervalo donde ambos tienen una gran parte de la señal (200:500). De nuevo los errores resultantes son superiores

a los obtenidos por el procedimiento propuesto excepto para la proporción 80:1. Esto puede deberse a la baja eficiencia de  $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$  en la primera ventana, que es la causa de la mala cuantificación, que posteriormente se propaga en el cálculo de la actividad de  $^{137}\text{Cs}$ . Esto es especialmente relevante en las muestras en las que el  $^{137}\text{Cs}$  se encuentra en menor proporción.

Los resultados obtenidos para los dos conjuntos de mezclas permiten concluir que para resolver mezclas la mejor estrategia es escoger aquellas ventanas en las que se obtiene una mayor eficiencia de detección, procedimiento propuesto, frente a aquellas que en la que se prioriza la separación entre las bandas, procedimiento clásico. Por otro lado el procedimiento propuesto permite el uso de los centelladores plásticos para la cuantificación de mezclas de radionucleidos aunque sus espectros estén solapados, teniendo en cuenta la salvedad que sólo se pueden cuantificar las muestras cuya relación de actividades se encuentre dentro del conjunto de muestras empleadas en el proceso de calibración.

#### **5.1.6. Estudio de la reutilización del centellador plástico**

Como ya se ha comentado anteriormente el centelleo plástico es una alternativa al centelleo líquido, ya que al poder separar el centellador de la disolución no se genera ningún tipo de residuo mixto y el residuo obtenido es de la misma naturaleza que la muestra inicial. El centellador usado puede descartarse como residuo plástico o bien reutilizarse tras haber pasado un proceso de lavado que lo devuelva a sus condiciones iniciales, con la ventaja de que reduciría el coste total del análisis.

Con el fin de reutilizar las bolas de centellador plástico se planteó el uso de diversas soluciones de lavado. Las cinco soluciones estudiadas fueron: agua, ácido clorhídrico 0.1M, jabón comercial de descontaminación radioactiva COUNT-OFF, EDTA 0.1M a pH=3 y ácido cítrico 0.1M a pH=3.

En el experimento inicial las bolas de centellador limpias fueron medidas para establecer un valor de referencia, bolas nuevas, y posteriormente contaminadas con  $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$  durante un periodo de 24 horas. Después de filtrarlas y dividir las en cinco partes iguales cada porción se lavó con una de las cinco disoluciones de lavado propuestas. El lavado consistió en el agitado durante 24

horas de una mezcla de 1.2 gramos de bolas contaminadas y 100 mililitros de la solución de lavado correspondiente. Después del lavado las bolas fueron filtradas, secadas y medidas en las condiciones iniciales. Los resultados obtenidos para cada lavado fueron comparados con los valores de referencia obtenidos para bolas de centellador nuevas y bolas de centellador usadas y limpias. Este último conjunto corresponde a bolas usadas en trabajo rutinario que tras ser lavadas sistemáticamente no recuperan el valor inicial sino que se estabilizan en un valor denominado "referencia usadas". De cada lavado se obtuvieron bolas de centellador plástico para realizar tres medidas, por lo que la Tabla 25 muestra la media y la desviación estándar del número de cuentas por minuto y el tanto por ciento de actividad que permanece en las bolas de centellador respecto a la actividad añadida o memoria relativa (entre paréntesis).

Bolas de referencia nuevas	0.203 ± 0.007
Bolas de referencia usadas	0.288 ± 0.053
Ácido cítrico 0.1M a pH=3	0.282 ± 0.031 (-0.01%)
Agua	0.653 ± 0.310 (0.21%)
Ácido clorhídrico 0.1M	0.315 ± 0.035 (0.02%)
COUNT-OFF	0.308 ± 0.019 (0.01%)
EDTA 0.1M a ph=3	0.386 ± 0.062 (0.06%)

De todas las soluciones propuestas, tan sólo el ácido cítrico 0.1M a pH=3 permitió alcanzar los valores obtenidos para las bolas de referencia usadas mientras que el peor resultado, obtenido para el simple lavado con agua, es capaz de eliminar el 99.79% de la actividad añadida. Sin embargo, en ningún caso se alcanzó el valor de las bolas de centellador plástico nuevas, por lo que se decidió llevar a cabo un lavado adicional. Así, en el siguiente experimento las bolas de centellador contaminadas se lavaron primero con una disolución de ácido cítrico 0.1M a pH=3 y posteriormente se ensayaron de nuevo las cinco soluciones de lavado, Tabla 26.

	Bolas de referencia nuevas	0.203 ± 0.007
	Bolas de referencia usadas	0.295 ± 0.019
Primer Lavado	Ácido cítrico 0.1M a pH=3	0.336 ± 0.028 (0.03%)
Segundo Lavado	Ácido cítrico 0.1M a pH=3	0.242 ± 0.04 (-0.01%)
	Agua	0.345 ± 0.048 (0.03%)
	Ácido clorhídrico 0.1M	0.321 ± 0.038 (0.02%)
	COUNT-OFF	0.289 ± 0.038 (-0.01%)
	EDTA 0.1M a pH=3	0.274 ± 0.039 (-0.01%)

De nuevo el lavado con ácido cítrico 0.1M a pH=3 vuelve a ofrecer los mejores resultados aunque sin alcanzar los valores obtenidos con bolas de centellador nuevas. Se decidió llevar a cabo un tercer experimento en el que después de dos lavados con ácido cítrico 0.1M a pH=3, se evalúan de nuevo las cinco soluciones de lavado, Tabla 27.

	Bolas de referencia nuevas	0.203 ± 0.007
	Bolas de referencia usadas	0.326 ± 0.085
Primer Lavado	Ácido cítrico 0.1M a pH=3	0.361 ± 0.109 (0.02%)
Segundo Lavado	Ácido cítrico 0.1M a pH=3	0.335 ± 0.113 (0.01%)
Tercer Lavado	Ácido cítrico 0.1M a pH=3	0.215 ± 0.025 (-0.05%)
	Agua	0.210 ± 0.079 (-0.05%)
	Ácido clorhídrico 0.1M	0.228 ± 0.044 (-0.04%)
	COUNT-OFF	0.294 ± 0.036 (-0.01%)
	EDTA 0.1M a pH=3	0.229 ± 0.073 (-0.04%)

Al aplicar un tercer lavado con una disolución de ácido cítrico 0.1M a pH=3 se alcanzó un valor de cuentas por minuto que no difiere significativamente del obtenido para las bolas de centellador plástico nuevas, por lo que se decidió adaptar esta estrategia, tres lavados consecutivos con una disolución de ácido cítrico 0.1M a pH=3 como protocolo de lavado final. Cabe destacar sin embargo, que con un sólo lavado prácticamente se consigue alcanzar el valor de las bolas de centellador usadas y limpias, y que el uso de otras

disoluciones en posteriores lavados permite también alcanzar valores muy buenos.

El protocolo óptimo fue aplicado a un conjunto de bolas contaminadas con  $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ ,  $^3\text{H}$  o  $^{14}\text{C}$ . El lavado de las bolas de centellador se realizó por quintuplicado y tras cada lavado se extrajo una parte del centellador para ser medido, con lo que el valor de desviación estándar mostrado en la Tabla 28 corresponde a la incertidumbre asociada al protocolo de lavado.

**Tabla 28:** Resultados obtenidos, tras la aplicación de tres etapas de lavado a bolas de centellador plástico contaminadas con  $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ ,  $^3\text{H}$  y  $^{14}\text{C}$

	<b>Bolas nuevas</b>	<b>Bolas usadas</b>	<b>1<sup>er</sup> Lavado</b>	<b>2<sup>o</sup> Lavado</b>	<b>3<sup>er</sup> Lavado</b>
$^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$	$0.20 \pm 0.01$	$0.31 \pm 0.09$	$0.39 \pm 0.04$ (0.05%)	$0.35 \pm 0.02$ (0.03%)	$0.26 \pm 0.03$ (-0.03%)
$^3\text{H}$		$0.535 \pm 0.01$	$0.41 \pm 0.04$ (-0.25%)	$0.46 \pm 0.12$ (-0.15%)	$0.47 \pm 0.11$ (-0.12%)
$^{14}\text{C}$		$0.76 \pm 0.79$	$0.71 \pm 0.06$ (-5.12%)	$0.69 \pm 0.11$ (-7.36%)	$0.79 \pm 0.05$ (3.10%)

Para  $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$  el valor obtenido después de tres lavados es inferior al de las bolas de centellador usadas y ligeramente superior al de las bolas de centellador nuevas, por lo que se puede afirmar que las bolas se han limpiado. Por otro lado cabe destacar que la incertidumbre observada es similar a la obtenida en los experimentos anteriores lo que permite concluir que la incertidumbre total del proceso de lavado es atribuible mayoritariamente al proceso de medida y no a la operación de lavado.

En cuanto a los resultados obtenidos en las contaminaciones con  $^3\text{H}$  y  $^{14}\text{C}$ , no se dispone de valores de bolas de centellador nuevas por lo que los resultados sólo se pueden comparar con los de las bolas de centellador limpias y usadas. Así, en ambos casos después del primer lavado se alcanza el valor de referencia, por lo que se puede concluir que sólo es necesario una etapa para lavar las bolas de centellador contaminadas con  $^3\text{H}$  y  $^{14}\text{C}$ .

El protocolo finalmente adoptado consiste en tres lavados consecutivos de 24 horas de 1.2 gramos de bolas de centellador plástico en 100 mililitros de una disolución de ácido cítrico 0.1M a pH=3. Este protocolo permite devolver las bolas de centellador plástico a su estado inicial, por lo que se pueden reutilizar en nuevos análisis reduciéndose de esta forma el coste de los análisis.

## **5.2. DESARROLLO DE UN SENSOR RADIOQUÍMICO PARA EFLUENTES LÍQUIDOS**

La detección mediante sensores tiene como objetivo la cuantificación de los analitos en las mismas condiciones de exactitud, precisión y reproducibilidad que cualquier otra técnica analítica en discontinuo, con unos límites de detección adecuados al problema estudiado y con capacidad de detección en línea, para disponer de la información en tiempo real, en continuo, para estar continuamente informados del contenido de la muestra, y de forma remota para poder operar en lugares de difícil acceso o de elevada peligrosidad.

Para cumplir estas especificaciones, el sensor desarrollado en esta tesis se basa en el centelleo plástico como técnica de detección. Como hemos visto anteriormente, el centelleo plástico presenta un comportamiento similar al de las técnicas clásicas de detección de emisores de partículas beta de alta energía, y es capaz de determinar el resto de emisiones radioactivas, partículas beta de baja y media energía, partículas alfa y radiación gamma. Centrándonos en la detección en continuo, el centelleo plástico ofrece una serie de ventajas sobre las técnicas clásicas de detección de radionucleidos. Así, al ser sólido no genera grandes cantidades de residuos y su mezcla con una muestra acuosa que fluye es más simple que en el caso de un centellador líquido de elevada densidad. Por otro lado se trata de un material que permite trabajar a temperatura y presiones ambiente. Por último, es una técnica que no consume reactivos, lo que aumenta su autonomía.

El sensor de centelleo plástico diseñado consta de una celda de centellador plástico rellena de bolas de centellador plástico, a través de la cual fluye la muestra, y se encuentra acoplada a fibras ópticas las cuales envían la señal óptica producida en el centellador a una posición remota. Con el fin de entender el mecanismo de producción y transmisión de la señal óptica en la primera parte del

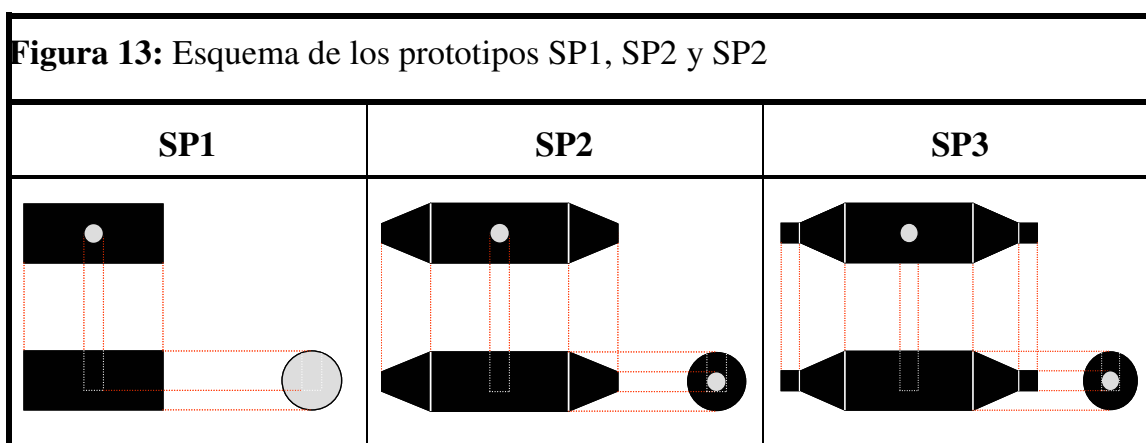
estudio, se construyeron tres prototipos iniciales, SP1, similar a un vial de centelleo plástico, SP2 y SP3, en el que las fibras ópticas ya están acopladas.

Para este primer estudio de generación y transmisión de la señal, se utilizó como transductor un equipo de centelleo comercial. Esta circunstancia limitó el tamaño de los prototipos de receptor al volumen de la cámara de detección e impidió que pudiesen ser medidos en continuo, si bien este aspecto no era relevante en esta etapa del trabajo. Así se estudió la respuesta a diversos radionucleidos en dos detectores comerciales, Packard y Quantulus™.

Los resultados obtenidos para estos prototipos se emplearon en el diseño y construcción del prototipo final. Este prototipo final no tiene restricciones de tamaño e incluye dos manojos de fibras ópticas de un metro de longitud para enviar la señal a un detector comercial que fue previamente modificado para que las fibras entrasen por la parte superior y ocupasen el lugar del vial. Estas condiciones permiten el trabajo en continuo, por lo que se llevó a cabo el estudio de la respuesta del sensor al paso de diversos tipos de soluciones radioactivas a través de él.

### 5.2.1. Estudio de la producción y transmisión de la señal en los prototipos S1, S2 y S3

El estudio de los prototipos de sensor SP1, SP2 y SP3 tiene como objetivo obtener información sobre la producción de la señal (SP1) y sobre su transmisión tras hacerla converger (SP2) y hacerla pasar a través de una fibra óptica (SP3). Los esquemas de los prototipos SP1, SP2 y SP3 se muestran en la Figura 13.





El prototipo SP1 es un cilindro de centellador plástico BC-408 (Bicron) de tamaño 10,3 milímetros por 10.0 milímetros de diámetro y con un agujero (2.6 mm. de diámetro por 6.0 mm. de alto) en la parte superior por donde las bolas de centellador plástico (0.02 gramos) y la muestra (0.02 mililitros), en este orden, son introducidas. Las bolas de centellador plástico empleadas en todo el estudio tienen un diámetro de entre 250 y 500 micras. El orificio era tapado antes de la medida con goma negra para evitar la entrada de luz y la salida de solución.

Inicialmente el prototipo SP1 estaba recubierto por completo con una capa reflectante y una capa de color negro para asegurar una máxima reflexión de la señal en el interior y evitar la salida y entrada de luz al y desde el exterior. Tras comprobar este extremo, las capas que cubrían la base se extrajeron para poder permitir la salida de los fotones producidos en su interior en los posteriores análisis.

El prototipo SP2 incluye un cono de centellador plástico BC-408 que reduce el área de salida de  $83.2 \text{ mm}^2$  a 1.8 milímetros al cuadrado y que sirve para adaptar las salidas de SP1 al diámetro de la fibra óptica.

El prototipo SP3 incorpora una fibra óptica, de 0.15 milímetro de diámetro y 2 milímetros de largo, acoplada a la salida de cada cono de centellador del SP2.

Para efectuar las medidas, los diferentes receptores se colocaron en un soporte macizo de plástico del mismo tamaño que un vial de 20 mililitros el cual se había perforado a media altura para alojar el dispositivo, de forma que al introducirlo en la cámara de medida la salida del prototipo se situase encarada a la zona más sensible de los dos fotomultiplicadores.

### **5.2.2. Comparación de las señales de SP1, SP2 y SP3**

Inicialmente se comprobó que las capas reflectante y opaca y el tapón plástico impedían la salida de luz del interior del sensor, para lo que se llevaron a cabo las medidas de un blanco ( $0.196 \pm 0.006$  cuentas por segundo (CPS),  $n=6$ ) y de un activo de  $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$  ( $0.200 \pm 0.004$  CPS,  $n=3$ ) con el SP1 completamente tapado, y posteriormente medidas de un blanco ( $0.232 \pm 0.004$  CPS,  $n=4$ ) y un activo ( $2.624 \pm 0.208$  CPS,  $n=4$ ) con el SP1 abierto por los laterales. Los datos

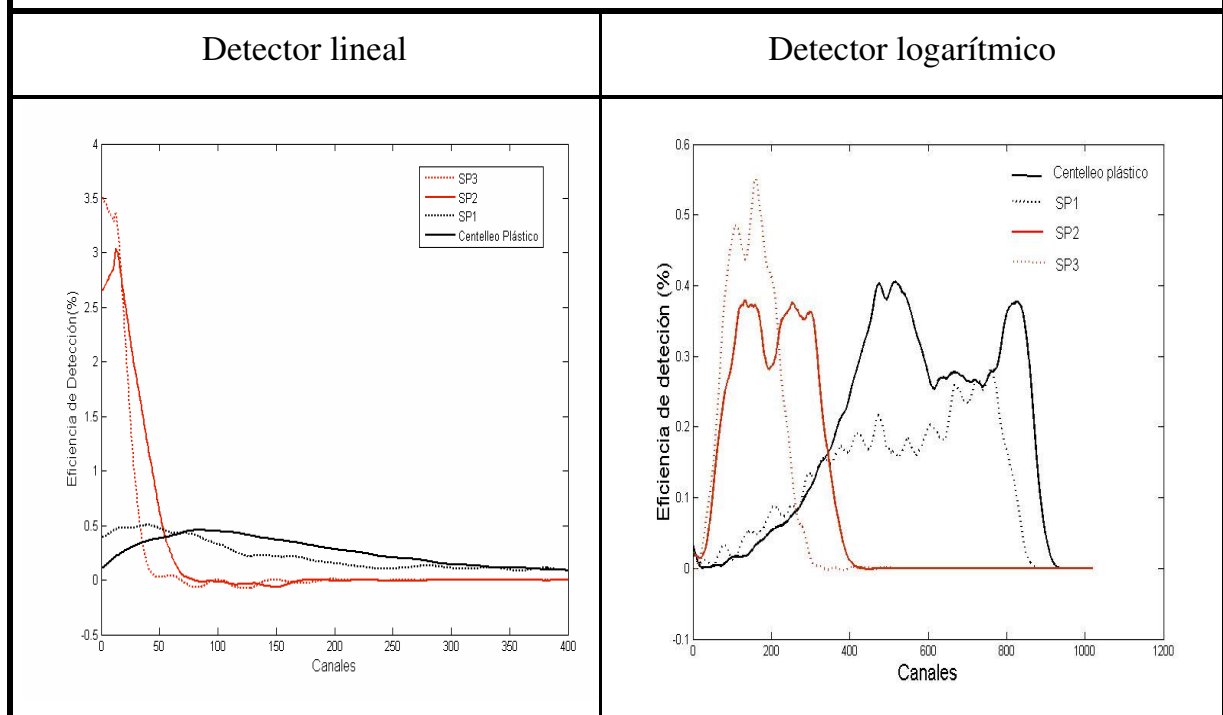
confirmaron la opacidad del recubrimiento y aseguran que en el prototipo SP3 la luz salga sólo por las fibras ópticas.

A continuación se realizaron los primeros ensayos con los prototipos SP1, SP2 y SP3 que consistieron, tal como se realizó para el estudio de las bolas de centellador plástico, en la medida de la respuesta de los receptores frente a una disolución de un emisor de partículas beta de alta energía,  $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ , empleando los detectores de amplificación lineal, Packard, y amplificación logarítmica, Quantulus.

#### 5.2.2.1. Espectros de $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$

En la Figura 14 se muestran los espectros obtenidos con el detector Packard y el detector Quantulus™ utilizando los tres prototipos iniciales: SP1, SP2 y SP3. También se incluye el espectro obtenido al medir  $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$  con bolas de centellador plástico en un vial de centellador plástico (PS).

**Figura 14:** Espectros de eficiencia de  $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$  en vial de centelleo plástico (PS) y prototipos de sensor SP1, SP2 y SP3 en detector lineal y logarítmico



Los espectros de centelleo plástico y el prototipo SP1 son muy similares, aunque este último se encuentra desplazado hacia la zona de menor energía y, como se puede ver en el espectro obtenido en del detector logarítmico, la parte de la señal perdida corresponde mayoritariamente al  $^{90}\text{Sr}$ , de menor energía. La pérdida de señal del prototipo SP1 al prototipo SP2 es muy grande y en ambos detectores el espectro de este último se encuentra situado a muy bajas energías. Esto significa que gran parte de los fotones se pierden bien en la discontinuidad entre el cilindro de centellador plástico y el cono de centellador bien como consecuencia de la reducción del área de salida de los fotones. A pesar de esto en el detector Quantulus™ se siguen detectando los picos de  $^{90}\text{Sr}$  de  $^{90}\text{Y}$ . Finalmente en el caso del prototipo SP3 se observa más pérdida de señal debido a la presencia de una nueva discontinuidad en el recorrido óptico, por lo que el espectro se desplaza a energías más bajas

#### 5.2.2.2. Eficiencia de detección y señal de fondo

Los valores de eficiencia confirman lo visto en el análisis de los espectros, Tabla 29. Así, se observa una disminución de la eficiencia de detección del prototipo SP1 respecto a la obtenida en la medida convencional, siendo el valor máximo del 200% ya que el  $^{90}\text{Sr}$  y el  $^{90}\text{Y}$  se encuentran en equilibrio secular y el valor de actividad de referencia es el del  $^{90}\text{Sr}$ . Esta variación puede ser debida a un peor empaquetamiento de las bolas de centellador plástico en el sensor SP1, ya que a causa del pequeño volumen de muestra empleado la relación entre el volumen de disolución añadida y los gramos de bolas de centellador fue superior al empleado en las medidas en vial. Por otro lado la disminución observada cuando se utiliza el detector Quantulus™ es mucho más importante lo que puede deberse a que los mecanismos de cancelación de la señal en este detector son más restrictivos a medida que la energía de la señal recibida disminuye.

El paso de SP1 a SP2 es el que se da a una mayor disminución de la señal, tal como ya se vio en el análisis de los espectros, lo que es debido como se comentó antes a la reducción del área de salida de los fotones y a la conexión entre el centellador y el cono de centellador. A pesar de esto la eficiencia de detección obtenida está cerca del 100%, lo que implica que parte de las desintegraciones de  $^{90}\text{Sr}$  se detectan.

**Tabla 29:** Valores de fondo y eficiencia de  $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$  en vial de centelleo plástico (PS) y prototipos de sensor SP1, SP2 y SP3 en detector lineal y logarítmico

		Fondo (CPS)	Eficiencia (%)
<b>PS</b>	Packard (n=4)	$0.231 \pm 0.003$	$181.1 \pm 3.5$
	Quantulus™ (n=1)	$0.028 \pm 0.002$	$191.1 \pm 3.1$
<b>SP1</b>	Packard (n=4)	$0.232 \pm 0.004$	$157.4 \pm 12.7$
	Quantulus™ (n=1)	$0.043 \pm 0.002$	$115.6 \pm 4.1$
<b>SP2</b>	Packard (n=4)	$0.205 \pm 0.002$	$106.0 \pm 7.5$
	Quantulus™ (n=1)	$0.021 \pm 0.001$	$95.4 \pm 3.5$
<b>SP3</b>	Packard (n=4)	$0.195 \pm 0.001$	$80.6 \pm 5.2$
	Quantulus™ (n=1)	$0.016 \pm 0.001$	$81.8 \pm 3.2$

Finalmente, en el prototipo SP3 la eficiencia de detección se vuelve a reducir y los resultados de ambos detectores se equiparan. En el detector Packard esta reducción de eficiencia es inferior a la que tiene lugar entre el prototipo SP1 y el SP2, lo permite concluir que la pérdida de señal como consecuencia de la reducción de área de salida es similar a la reducción de señal debida a la presencia de discontinuidades ópticas, por lo que en diseños posteriores se procurará que el diámetro de salida de la celda de centellador y el diámetro de las fibras ópticas sea lo más similar posible.

En cuanto a la señal de fondo los resultados obtenidos ponen de manifiesto dos hechos. Por un lado la conveniencia de utilizar un detector con blindaje de plomo y sobretodo con un sistema de cancelación de las señales de fondo cósmico como es el caso del detector Quantulus™. Los valores del fondo obtenidos utilizando este detector son un orden de magnitud más bajo que los alcanzados con el detector Packard.

Por otro lado a medida que se reduce el área de salida de los fotones se reduce en fondo. Esto puede ser debido a que cuanto más pequeña es el área de salida de los fotones, menor es el área de los fotomultiplicadores que están una en frente de la otra, lo que finalmente se traduce en una reducción de la parte del fondo denominada “cross-talk”.

En resumen, los resultados obtenidos nos permiten concluir que el receptor formado por centellador plástico más fibras ópticas es un sistema que permite la determinación de radionucleidos y el envío de la señal óptica a posiciones remotas.

Por otro lado, la calidad del proceso de determinación depende de la minimización de los factores que provocan las transferencias de la energía ineficientes como pueden ser una distancia excesiva entre el centellador y la disolución, la reducción del área de los materiales por los que se transmite la señal óptica y la presencia de discontinuidades en los materiales que se encuentran en el camino que recorren los fotones.

### 5.2.3. Calibración del prototipo inicial SP3 ( $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ , $^{134}\text{Cs}$ , $^{238}\text{Pu}$ y $^{60}\text{Co}$ )

Una vez demostrada la capacidad de detección del prototipo SP3, se llevó a cabo su calibración para la medida de un emisor beta de alta energía,  $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ , dos emisores beta-gamma de energía media,  $^{134}\text{Cs}$  y  $^{60}\text{Co}$ , y un emisor alfa,  $^{238}\text{Pu}$ .

Dado que las medidas se realizaron en el detector Quantulus™ previamente se establecieron las condiciones de medida óptimas para cada isótopo. Así, las medidas de  $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$  se realizaron en la configuración del multicanal “ $^{14}\text{C}$ ” y C.B. “Low” mientras que el resto se realizaron en la configuración de multicanal “ $^3\text{H}$ ” y C.B. “Low”.

La calibración se llevó a cabo mediante curva de quenching. Se prepararon una serie de patrones con un contenido variable de verde de bromocresol y se estableció una ecuación que correlaciona los valores de eficiencias de detección y parámetros de quenching obtenidos al medir cada patrón. En este caso el parámetro de quenching empleado fue el SCR, ya que la aplicación de una fuente externa sería muy compleja en un sensor remoto y porque los rayos gamma de la fuente externa podrían interactuar con el soporte de polietileno y las fibras ópticas de tal forma que el SQP registrado no fuese indicativo de la variación en composición de la muestra. Los valores de la ventana óptima, eficiencia de detección, fondo y la curva de calibración obtenida para cada radionucleido se muestran en la Tabla 30.

**Tabla 30:** Parámetros de medida de  $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ ,  $^{238}\text{Pu}$ ,  $^{134}\text{Cs}$  y  $^{60}\text{Co}$  en prototipo SP3

Isótopo	Ventana óptima	Fondo (Bq)	Eficiencia (%)	Curva de calibración
$^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$	162-291	$0.015 \pm 0.001$	62.0-55.7	$\text{Eff} = 45.4\text{scr}^2 + 44.1\text{scr} + 35.0$ $R^2 = 0.8482$
$^{238}\text{Pu}$	1-160	$0.012 \pm 0.001$	4.89-1.47	$\text{Eff} = 11.67\text{scr}^2 + 8.71\text{scr} - 1.32$ $R^2 = 0.9048$
$^{134}\text{Cs}$	8-130	$0.010 \pm 0.001$	3.80	$\text{Eff} = 3.80$
$^{60}\text{Co}$	1-89	$0.005 \pm 0.001$	1.18	$\text{Eff} = 1.18$

En primer lugar cabe destacar la diferencia entre la eficiencia de detección en la ventana óptima obtenida para  $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$  y la obtenida para el resto de los isótopos estudiados. Este comportamiento se puede atribuir a que en el primer caso la mayor parte de la señal se debe al  $^{90}\text{Y}$ , emisor beta de muy alta energía, que es capaz de generar un número elevado de fotones, mientras que para energías de 0.5 MeV o inferiores,  $^{90}\text{Sr}$ ,  $^{134}\text{Cs}$ ,... la eficiencia del centellador es menor y parte de los fotones se pierden a causa del diseño del sensor, obteniéndose además un espectro que se sitúa en la misma zona que el espectro del fondo.

En el caso del  $^{238}\text{Pu}$ , a pesar de su elevada energía, la distancia entre las bolas de centellador hace que sólo una parte de las partículas alfa emitidas acaben dando señal óptica, lo que finalmente deriva en un valor de eficiencia y una posición del espectro muy similar a la obtenida para los emisores beta de energía media. A pesar de estos bajos valores de eficiencia cabe destacar que el sistema de detección propuesto es capaz de determinar los emisores de partículas alfa y los emisores de partículas beta de una energía igual o superior a la del  $^{60}\text{Co}$  318 KeV.

En las medidas de  $^{134}\text{Cs}$  y  $^{60}\text{Co}$  no se encontró una correlación satisfactoria entre la eficiencia de detección y el parámetro de quenching, ya que la dispersión era del mismo orden que la tendencia observada. Por este motivo se modificó el criterio de selección de la ventana óptima optando por aquella ventana que ofreciese para los patrones una serie de valores de eficiencia de detección con la

menor dispersión, es decir, con una desviación estándar relativa más baja. Este valor de eficiencia de detección se aplicó como valor de eficiencia de detección constante.

Las curvas de calibración se validaron mediante la medida de muestras de agua marcadas. Las muestras medidas fueron tres replicados de agua subterránea de las cercanías de Ascó (AS), una muestra de agua de mar de la costa de Vandellós (AM) y una muestra agua embotellada Fontvella (EB). En la Tabla 31 se muestran los errores de predicción obtenidos para cada tipo de agua y para el conjunto de las determinaciones (Total).

Los errores de predicción obtenidos son en todos los casos inferiores al 10% excepto para el caso del  $^{238}\text{Pu}$ , lo que valida el uso del prototipo y también el uso de un valor de eficiencia de detección constante para la determinación de  $^{134}\text{Cs}$  y  $^{60}\text{Co}$ . Los elevados errores obtenidos para  $^{238}\text{Pu}$  se pueden atribuir al bajo nivel de actividad empleado en el marcaje de las muestras el cual deriva, a causa de la baja eficiencia de detección, en una tasa de conteo muy baja y por tanto en una elevada incertidumbre asociada a los parámetros de eficiencia de detección y SCR.

<b>Tabla 31:</b> Errores relativos obtenidos en la cuantificación con el prototipo SP3 de muestras marcadas con $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ , $^{238}\text{Pu}$ , $^{134}\text{Cs}$ y $^{60}\text{Co}$				
	<b>AS (n=3)</b>	<b>EB (n=1)</b>	<b>AM (n=1)</b>	<b>Total (n=5)</b>
$^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$	7.38	2.96	5.05	6.33
$^{238}\text{Pu}$	27.22	38.11	33.51	30.92
$^{134}\text{Cs}$	5.27	2.94	2.73	4.46
$^{60}\text{Co}$	6.30	4.01	2.99	5.71

Los resultados mostrados permiten concluir que el uso de un sistema de detección basado en centelleo plástico y que emplea fibras ópticas como medio de traslado de la señal es una aproximación viable para la cuantificación de emisores de partículas beta de media y alta energía y alfa. Sin embargo, los valores de eficiencia de detección obtenidos, la posición de los espectros y las limitaciones estructurales asociadas al prototipo SP3 sugieren la construcción de un nuevo prototipo en el que se puedan realizar las medidas de forma continua y

remota y en el que se incorporen las modificaciones que lleven a superar las limitaciones del prototipo SP3.

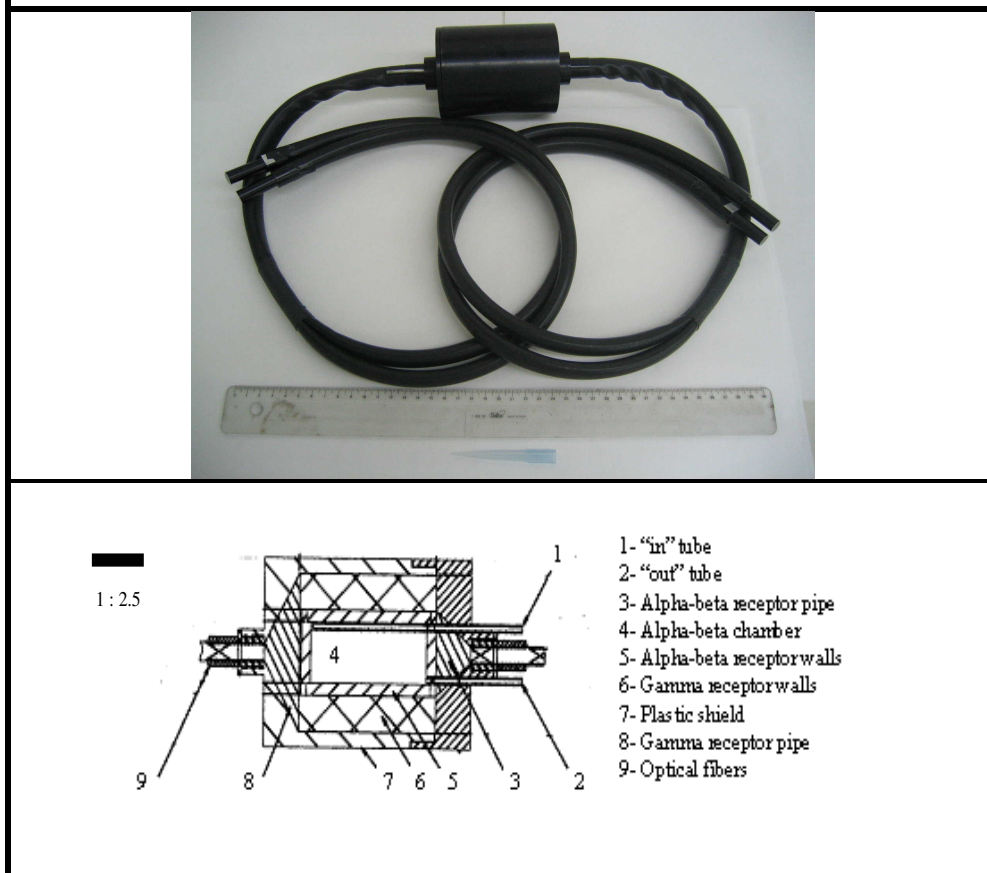
#### **5.2.4. Diseño de un sensor radioquímico para la medida remota, a tiempo real y en continuo**

Los resultados obtenidos en los anteriores experimentos con bolas de centellador plástico y con los prototipos SP1, SP2 y SP3 del sensor se emplearon para diseñar un nuevo prototipo que pudiese operar en remoto y en continuo. Algunas de las consideraciones que se tuvieron en cuenta fueron:

- La presencia de discontinuidades en los materiales del camino óptico reducen la cantidad de fotones que llegan al detector.
- Una reducción progresiva del área de salida de los fotones implica una pérdida de fotones por lo que, en caso de que sea necesaria tal reducción, ha de ser lo mínima posible.
- La existencia de un detector guarda que se encuentre cerca de la muestra pero sin entrar en contacto directo con ella permite por un lado la detección de los emisores gamma de la muestra y por otro la detección del fondo cósmico. Así, la aplicación de un sistema de coincidencias y cancelación de señales entre el detector guarda y el de la muestra permitirá una reducción considerable del ruido de fondo en la medida de la muestra.
- Un volumen de muestra reducido dificulta el análisis y hace que la tasa de contaje sea baja obteniéndose un límite de detección mayor.
- Dividir la señal óptica en dos y enviarla a dos fotomultiplicadores aislados ópticamente reduce el ruido electrónico y el “cross-talk” y, por tanto, el fondo total.

Con el nuevo prototipo de sensor, diseñado en base a estas conclusiones, el objetivo es la medida en continuo y de forma remota de los radionucleidos emisores de partículas beta, alfa o radiación gamma que se encuentren presentes en un fluido en movimiento. En la Figura 15 se muestra el esquema y una vista del receptor conectado a las fibras ópticas.



**Figura 15:** Imagen y esquema del sensor

El receptor está compuesto por dos cámaras de detección de forma cilíndrica: la cámara alfa/beta y la cámara gamma. Las paredes de la cámara alfa/beta son de centellador plástico BC-408 y el interior está repleto de bolas de centellador plástico BC-408 de diámetro entre 250 y 500 micras. La pared exterior se encuentra recubierta por una capa de material reflectante y una capa de material opaco a la luz excepto por uno de los laterales en los que se ha acoplado un cono de centellador plástico al que por el otro extremo se le ha acoplado un manojo de fibras ópticas. El manojo de fibras ópticas se subdivide posteriormente de forma aleatoria en dos submanojos, de forma que los fotones que salen de cada submanejo serán detectados por un fotomultiplicador diferente. Finalmente dos tubos metálicos conectan el interior de la cámara alfa/beta con el exterior para permitir el flujo de la muestra a su través.

La cámara gamma es un cilindro hueco por la parte central, zona en la que se ubica la cámara alfa/beta, de forma que la cámara alfa/beta queda completamente rodeada por la cámara gamma, quedando finalmente como dos cilindros concéntricos. Está compuesta de centellador plástico BC-408 y también

se encuentra recubierta de una capa de reflectante y una capa de aislante óptico. Como en el caso de la cámara alfa/beta, un cono de centellador plástico conecta la cámara gamma con un manojo de fibras ópticas que también se divide en dos submanojos.

Por último, una capa de blindaje plástico recubre por completo al sensor evitando la entrada de luz exterior en el interior de las cámaras.

El receptor puede funcionar tanto sumergido en la solución a analizar o bien bombeando la solución hacia el interior de la cámara alfa/beta, siendo esta última opción la empleada durante la experimental. La muestra se introduce mediante una bomba peristáltica por el tubo “in”, recorre toda la cámara alfa/beta y sale del sensor por el tubo “out” sin haber entrado en contacto con la cámara gamma. Así la cámara alfa/beta es sensible a los átomos emisores de partículas alfa, beta y radiación gamma presentes en el fluido y también a la radiación gamma y radiación cósmica que se origina en el exterior del sensor. Por otro lado la cámara gamma al no entrar en contacto con la muestra solo es sensible a los emisores de radiación gamma y a la radiación cósmica, ya que sólo estos tipos de radiación son capaces de atravesar los materiales que separan la cámara gamma del exterior y de la cámara alfa/beta.

La señal coincidente en ambas cámaras corresponde a la radiación gamma y la radiación cósmica, mientras que la señal de la cámara alfa/beta que no es coincidente se puede considerar que corresponde a la emisión de partículas alfa y beta. La aplicación de un sistema de cancelación de señales coincidentes permitiría eliminar la contribución de la radiación cósmica y de los emisores de radiación gamma en la señal final de la cámara alfa/beta reduciéndose significativamente el fondo de esta cámara. Por otro lado la señal coincidente o la señal neta de la cámara gamma nos permitiría obtener información sobre los emisores de radiación gamma en la muestra.

Como transductor se emplearon los componentes de un detector comercial, 1414 de Wallac (actualmente Perkin Elmer), modificado tanto como para poder acceder a los fotomultiplicadores y alojar los manojos de fibras ópticas en su interior como para gestionar la adquisición de datos. La modificación consistió en retirar el contrapeso situado en la parte superior de la

celda de medida y acoplar las fibras ópticas cuyos extremos quedan situados a 90° respecto a los fotomultiplicadores. Para dirigir los fotones a la superficie de los fotomultiplicadores se instaló una pieza triangular metalizada que reflejaba la señal. Al disponer de dos fotomultiplicadores tan sólo se pudieron medir de forma simultánea un par de submanojos de fibras ópticas, por lo que las señales de las cámaras alfa/beta y gamma no pudieron ser medidas simultáneamente.

El transductor se gestionó con un programa que permitía medidas en continuo con un tiempo de duración mínimo de 10 segundos y el envío de los datos de los contajes a un ordenador para su almacenamiento y visualización por pantalla con un tiempo muerto extremadamente bajo. Así se pudo registrar el paso de las disoluciones radioactivas a través del sensor en continuo, remoto y en línea. Las disoluciones se bombearon mediante una bomba peristáltica y usando tubos de PVC a una velocidad de 0.5 mililitros por minuto. La bomba se situó antes del sensor y el llenado se realizó por empuje de la disolución al interior del sensor.

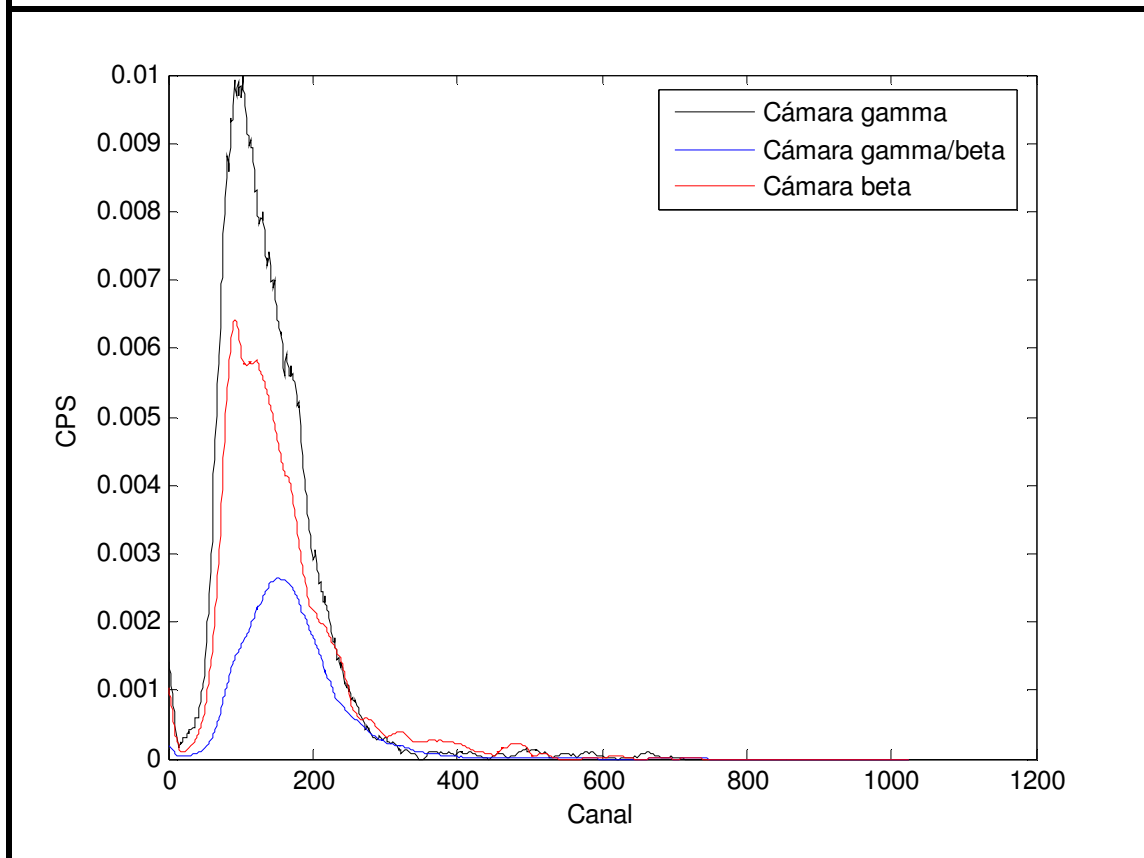
### **5.2.5. Caracterización de la señal de la cámaras alfa/beta y gamma**

La caracterización del sensor se inició con la medida de la señal del fondo de las cámaras alfa/beta y gamma y la medida conjunta de un submanejo de fibras proveniente de cada una de las cámaras. En la Figura 16 se muestran los espectros de ambas cámaras y de la medida en conjunto correspondientes a una medida de 5 horas de tiempo. Ambos espectros se sitúan en los primeros canales siendo el espectro de la cámara gamma el más intenso, lo que puede ser debido a su mayor tamaño. En cuanto al espectro coincidente de ambas cámaras cabe destacar que se sitúa en la zona de los espectros de fondo de mayor energía y que representa, aproximadamente, 1/3 del espectro de la cámara alfa/beta. La diferencia entre los espectros de ambas cámaras en coincidencia y el de la cámara alfa/beta (0.457 Bq) es una estimación del valor de fondo que se podría obtener en coincidencia.

El estudio de la respuesta del sensor a los diferentes emisores de radioactividad se llevó a cabo de dos formas. Por un lado se reprodujo un suceso de contaminación continua mediante la medida durante 120 minutos de disoluciones con diferentes componentes radioactivos fluyendo a través del

sensor de forma continua. Por otro lado se reprodujo un suceso de contaminación puntual mediante medidas continuadas de 10 segundos mientras un volumen variable de solución radioactiva era introducido an un caudal de fluido que circulaba continuamente a través del sensor.

**Figura 16:** Espectro del fondo de la cámara alfa/beta, de la cámara gamma y el de coincidencia de ambas cámaras

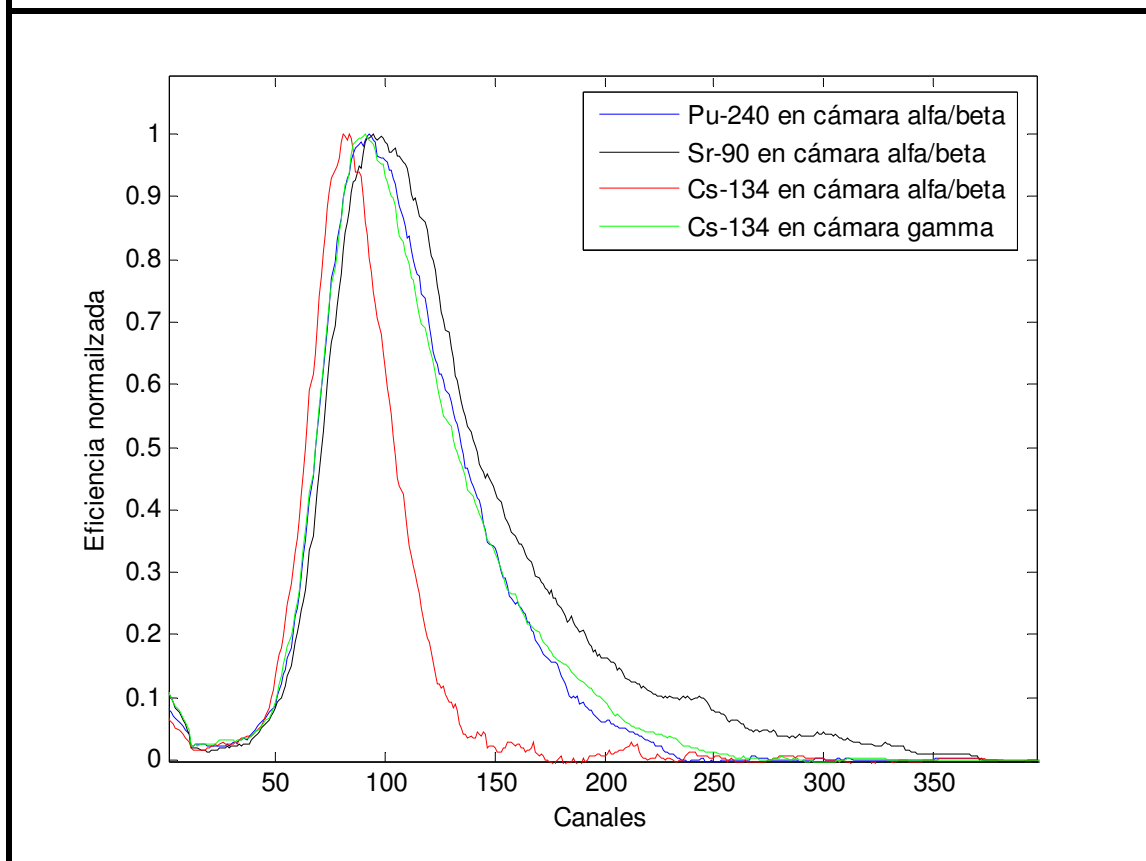


En la figura 17 se muestran los espectros de  $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$  y  $^{238}\text{Pu}$  en la cámara alfa/beta y de  $^{134}\text{Cs}$  en la cámara gamma correspondientes a un suceso de contaminación continua y por tanto con un tiempo de medida de 120 minutos. Los espectros mostrados corresponden a la eficiencia de detección normalizada respecto al valor máximo de eficiencia de detección para cada radionucleido.

Tal como sucedía en los espectros del fondo, la señal no supera en ningún caso el canal 350, lo que implica que hay una pérdida de fotones en algún punto del proceso de detección y envío de la señal. En este caso a los factores ya conocidos, como son el contacto entre muestra y centellador, las discontinuidades ópticas y la reducción del área de salida de los fotones, hay que

añadir la ineficiente transmisión de los fotones desde la salida de la fibras hasta la superficie del fotomultiplicador a través del elemento reflector.

**Figura 17:** Espectros de  $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ ,  $^{134}\text{Cs}$  y  $^{238}\text{Pu}$  en la cámara alfa/beta y de  $^{134}\text{Cs}$  en la cámara gamma



Centrándonos en cada isótopo, al igual que sucedía en el prototipo SP3, los espectros de  $^{137}\text{Cs}$  y  $^{238}\text{Pu}$  son muy similares y se encuentran desplazados a bajas energías si los comparamos con el espectro de  $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ , lo que se atribuye de nuevo a la mayor capacidad de las partículas beta de energía elevada,  $^{90}\text{Y}$ , para alcanzar la superficie del centellador y producir como consecuencia un número de fotones mayor que las partículas beta de menor energía,  $^{137}\text{Cs}$  y  $^{90}\text{Sr}$ , o alfa,  $^{238}\text{Pu}$ , con bajo poder de penetración.

En cuanto al espectro generado en la cámara gamma, vemos que todavía sale más desplazado hacia bajas energías. Este hecho tiene su explicación en el pequeño número de fotones que se generan como consecuencia de la poca probable interacción entre la radiación gamma y un material compuesto de átomos de bajo número atómico, el centellador plástico.

Las conclusiones obtenidas en el análisis de los espectros se complementan con los parámetros de medida obtenidos. En la Tabla 32 se muestran los valores de eficiencia de detección, fondo y límite de detección para medidas de un suceso de contaminación puntual de 0.2 mililitros (tiempo de medida de 10 segundos) y un suceso de contaminación continua (tiempo de medida de 120 minutos). Los valores de eficiencia obtenidos no se han dividido entre el volumen ya que se desconoce el volumen de solución que es capaz de alojar la cámara alfa/beta.

	<b>Volumen (ml)</b>	<b>Tiempo (s)</b>	<b>Eficiencia (%)</b>	<b>Fondo (CPS)</b>	<b>Límite de detección (Bq/ml)</b>
$^{90}\text{Sr}$ , $^{90}\text{Y}$ cámara $\alpha$ - $\beta$	0.2	10	5.5	0.61	3.0
	60	1200	117	0.80	$9.1 \cdot 10^{-2}$
$^{240}\text{Pu}$ cámara $\alpha$ - $\beta$	0.2	10	0.13	0.49	9.4
	60	1200	2.8	0.56	1.6
$^{134}\text{Cs}$ cámara $\gamma$	0.2	10	0.034	0.17	75.9
	60	1200	1.2	0.17	0.77

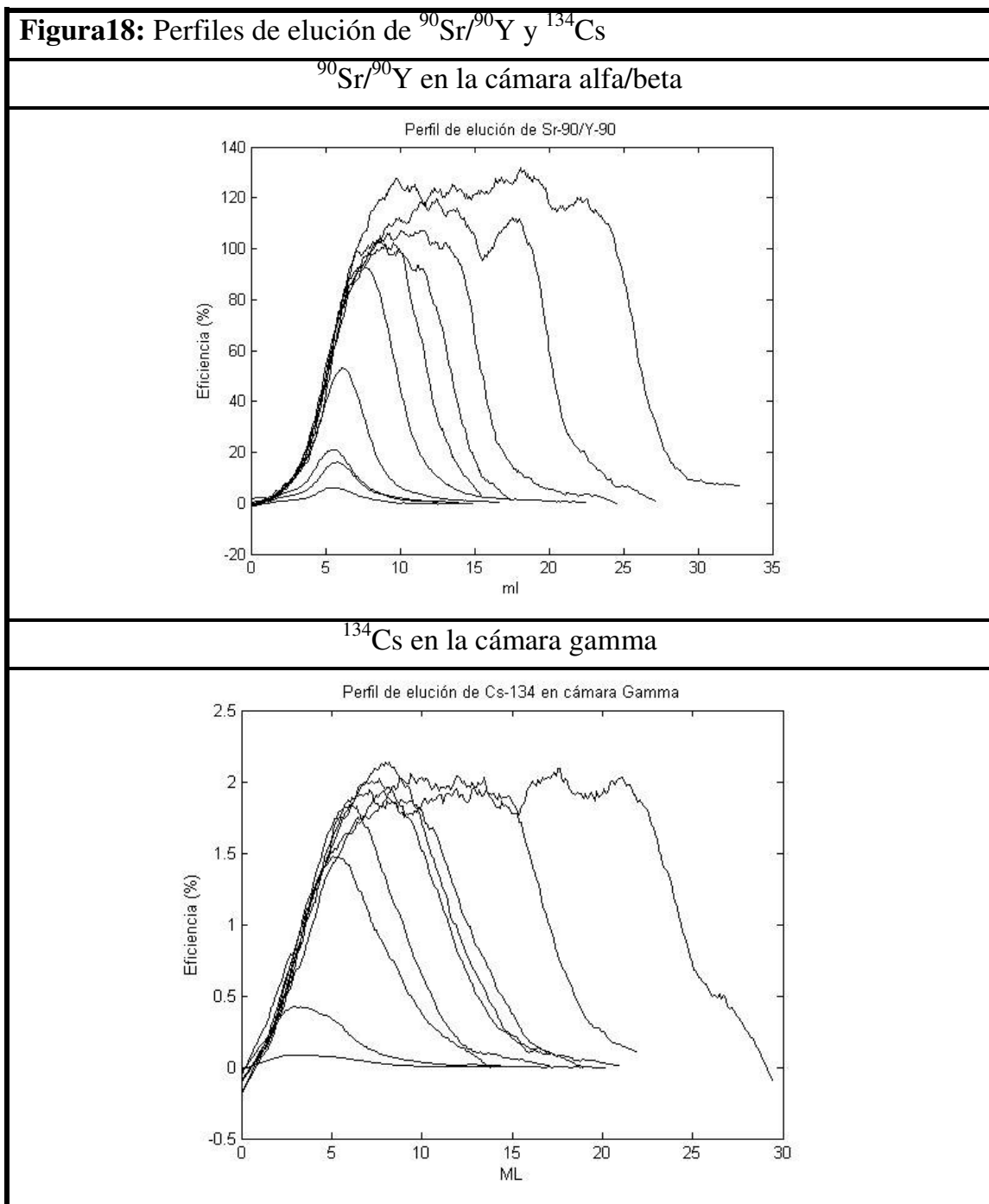
Los valores de eficiencia obtenidos concuerdan con la posición de los espectros y son más bajos que los obtenidos para el prototipo SP3. Sin embargo estos valores demuestran la capacidad del sensor para detectar partículas alfa, partículas beta de alta y media energía y radiación gamma en continuo y de forma remota.

Continuando con el análisis de las prestaciones del sensor se llevó a cabo el estudio de la respuesta del sensor frente a sucesos de contaminación puntuales, simulados mediante el bombeo de volúmenes variables, entre 0.2 mililitros y 20 mililitros, de una disolución radioactiva.

En este caso el valor de fondo se estableció como la medida de la señal producida durante cinco minutos por una disolución libre de radionucleidos que fluye por el sensor. Una vez establecido el valor del fondo se llevó a cabo el bombeo de un volumen conocido de una disolución radioactiva a una velocidad de 0.5 mililitros por minuto. Inmediatamente a continuación, la disolución libre de radionucleidos fue bombeada de nuevo tomándose medidas sucesivas de 20 segundos hasta recuperar el valor de fondo inicial. Se consideró que el valor de fondo inicial se había alcanzado cuando, tras haber detectado la presencia del paso de radionucleidos por el interior del sensor, cinco medidas consecutivas de 20 segundos no diferían estadísticamente del valor de fondo inicial. El nuevo fondo se estableció con una nueva medida de 5 minutos.

Los radionucleidos medidos siguiendo este procedimiento fueron  $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ ,  $^{134}\text{Cs}$  y  $^{240}\text{Pu}$  en la cámara alfa/beta y  $^{134}\text{Cs}$  en la cámara gamma. En la Figura 18 se muestran los perfiles de elusión obtenidos para diversos sucesos de contaminación de volumen variable de  $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ , medido en la cámara alfa/beta, y  $^{137}\text{Cs}$ , medido en la cámara gamma. En cada perfil se muestran las cuentas por segundo obtenidos en cada medida de 20 segundos frente al volumen de disolución que ha circulado a través del sensor.

En la cámara alfa/beta la señal empieza a ascender entre 4 o 5 mililitros después de inyectar la muestra, momento en el que se puede considerar que la muestra empieza a circular por el interior de la cámara alfa/beta. La tasa de contaje alcanza un valor máximo, que depende del volumen de contaminación inyectado, y posteriormente desciende hasta recuperar el valor inicial. A partir de cierto volumen de contaminación, que oscila entre 5 y 8 mililitros, la tasa de contaje alcanza un valor máximo que se mantiene estable durante un cierto periodo de tiempo, lo que indica que el sensor está lleno. Este valor se mantiene constante para volúmenes superiores, siendo el tiempo de duración del valor máximo dependiente del volumen de contaminación inyectado. La falta de precisión para determinar el volumen útil exacto del sensor y para establecer una tasa de contaje máxima se debe a los diferentes recorridos que puede tomar la disolución por el interior de la cámara alfa/beta. Así, la disolución puede circular por caminos preferentes quedando inhabilitada parte del interior de la cámara o bien acceder a zonas de eficiencia de detección diferente a la media y que posteriormente son difíciles de abandonar por la disolución.



Por lo que respecta a la cámara gamma la principal diferencia reside en el hecho de que la señal asciende antes, desde que la muestra es inyectada, lo que es atribuible a la geometría del sensor y al hecho de que la radiación gamma, por su propia naturaleza, es capaz de alcanzar el centellador antes de entrar en la cámara alfa/beta.



El primer estudio de las propiedades del sensor revela su capacidad para detectar la emisión de partículas alfa y beta y radiación gamma en un líquido que fluye de forma que podemos detectar la presencia de radionucleidos en el momento exacto en el que entran en el sensor y además hacerlo desde una posición remota. Por otro lado, la cámara gamma del sensor es sensible a la radiación gamma que proviene del exterior o del interior, por lo que el propósito de utilizarla como detector guarda de la cámara alfa/beta para reducir la señal de fondo se muestra posible en este prototipo. Finalmente cabe destacar que a partir de los perfiles de elución se puede ver cómo la tasa de conteo máxima es constante a partir de cierto volumen de contaminación y que la amplitud de la banda de elución depende del volumen de contaminación.

Respecto al resto de radionucleidos,  $^{134}\text{Cs}$  y  $^{240}\text{Pu}$  en la cámara alfa/beta, el comportamiento es similar al descrito.

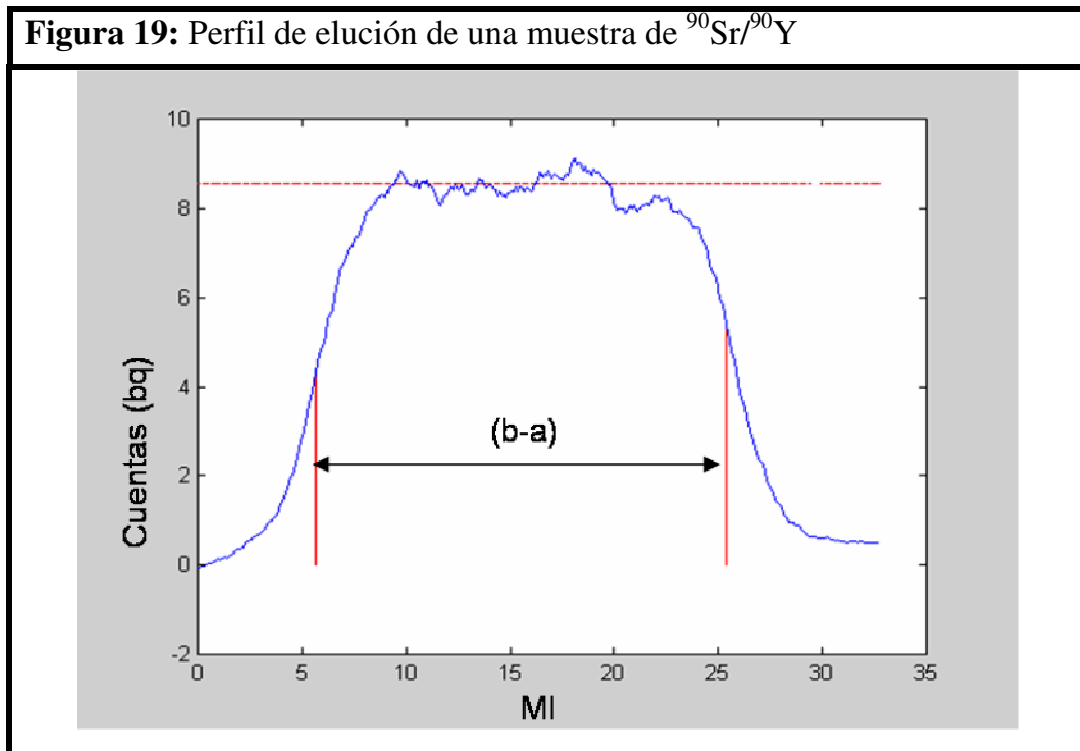
#### **5.2.6. Calibración y validación de las cámaras alfa/beta y gamma**

La calibración del sensor se llevó a cabo mediante la medida de muestras patrón de volumen variable, de 0,2 a 20 mililitros, de  $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ ,  $^{134}\text{Cs}$  y  $^{238}\text{Pu}$  en las cámaras alfa-beta y gamma.

Como ya vimos anteriormente, la tasa de conteo y por tanto la eficiencia de detección varían con el volumen de la contaminación añadida por lo que se decidió llevar a cabo dos calibraciones. Por un lado calibrar la eficiencia de detección respecto al ancho de la banda del perfil de elución y por otro lado calibrar también el volumen de la contaminación respecto al ancho de la banda del perfil de elución.

El ancho de la banda del perfil de elución, denominado parámetro B-A, se definió como la diferencia entre los dos puntos de inflexión del perfil de elución y se calculó como la diferencia entre los dos puntos en los que la segunda derivada del perfil de elución es igual a cero. Para calcular el valor de la eficiencia de detección se escogió el valor de la tasa de conteo máximo. Este valor se estableció como la media de los valores que están en el intervalo entre la tasa máxima de conteo y dicho valor menos cuatro veces la incertidumbre teórica asociada a este valor. El perfil de elución, el valor máximo de la tasa de

contaje y el parámetro B-A de una muestra de volumen de contaminación superior a 20 ml se muestran en la Figura 19.



Las curvas obtenidas al correlacionar la eficiencia de detección y el volumen de contaminación de los diferentes pulsos de contaminación medidos, respecto al parámetro (B-A) se muestran en la Tabla 33.

**Tabla 33:** Curvas de calibración para  $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ ,  $^{134}\text{Cs}$  y  $^{238}\text{Pu}$  en la cámara alfa/beta y de  $^{134}\text{Cs}$  en la cámara gamma

Isótopo	Eficiencia de detección (Eff)	Volumen (V)
$^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ ( $\alpha/\beta$ )	$\text{Eff} = 116.241 - 534.975 / (\text{B-A})^{1.5}$	$V = -0.744 + 1.004 * (\text{B-A})$
$^{240}\text{Pu}$ ( $\alpha/\beta$ )	$\text{Eff} = 3.787 - 35.656 / (\text{B-A})^{1.5}$	$V = -2.612 + 1.083 * (\text{B-A})$
$^{134}\text{Cs}$ ( $\alpha/\beta$ )	$\text{Eff} = 20.034 - 71.186 / (\text{B-A})^{1.5}$	$V = -0.720 + 1.004 * (\text{B-A})$
$^{134}\text{Cs}$ ( $\gamma$ )	$\text{Eff} = 1.199 - 10.557 / (\text{B-A})^{1.5}$	$V = -1.644 + 1.054 * (\text{B-A})$

La correlación entre el volumen y el parámetro B-A es lineal a partir de un volumen de 5 mililitros y, como se puede ver en las ecuaciones, la pendiente es cercana a uno lo que indica que la diferencia entre los puntos de inflexión

coincide con el volumen de la contaminación. Para volúmenes inferiores esto no es así, ya que el volumen de contaminación es inferior al volumen útil del sensor y circula por el interior del sensor, dando una señal constante y obteniéndose un valor de B-A superior al del volumen de contaminación.

Las curvas de calibración se validaron con la medida de muestras de volumen y nivel de actividad variables. Los errores relativos obtenidos en la determinación de la actividad y el volumen de pulsos de contaminación de  $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$  en el receptor alfa/beta se muestran en la Tabla 34.

<b>Tabla 34:</b> Errores relativos obtenidos en la cuantificación de muestras de diferente volumen y diferente actividad de $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$				
Volumen	Parámetro	Actividad: 2.79 Bq/ml	Actividad: 12.33 Bq/ml	Actividad: 20.6 Bq/ml
2	Actividad (%)	-4.02	-10.22	17.89
	Volumen (%)	61.52	64.95	41.79
8	Actividad (%)	2.80	0.13	-1.37
	Volumen (%)	-5.82	-2.46	-0.50
14	Actividad (%)	-9.38	-6.38	-1.97
	Volumen (%)	7.53	-3.38	-3.30

Los errores más grandes se obtienen en la determinación de sucesos de contaminación de 2 mililitros y concretamente en la determinación del volumen, lo que es debido a la elevada incertidumbre asociada al parámetro B-A y a que para calcular este valor se ha tenido que llevar a cabo una extrapolación. Para volúmenes superiores los errores están siempre por debajo del 10% para ambos parámetros.

En el caso del  $^{238}\text{Pu}$ , Tabla 35, la situación se repite, y para volúmenes pequeños la incertidumbre asociada al cálculo del parámetro B-A hace que se cometa un elevado error en la cuantificación tanto del volumen como de la actividad del pulso. Así el uso del sensor sólo se debe destinar a pulsos de un volumen superior a 5 mililitros y con niveles de actividad superiores a 100 Bq/ml.

**Tabla 35:** Errores relativos obtenidos en la cuantificación de muestras de diferente volumen y diferente actividad de  $^{238}\text{Pu}$ 

Volumen	Parámetro	Actividad: 97.57 Bq/ml	Actividad: 262.12Bq/ml	Actividad: 282.12 Bq/ml
2	Actividad (%)	26.37	265.86	-318.98
	Volumen (%)	37.05	27.23	-10.43
8	Actividad (%)	29.70	28.15	-1.77
	Volumen (%)	-23.35	-18.19	0.83
14	Actividad (%)	-8.98	3.24	-9.35
	Volumen (%)	-18.01	-13.09	13.62

La detección de  $^{137}\text{Cs}$  se puede llevar a cabo en la cámara alfa/beta y en la cámara gamma. En la cámara alfa/beta, Tabla 36, como ya vimos para  $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ , los errores relativos obtenidos son siempre inferiores al 10% a excepción de los valores correspondientes a aquellas determinaciones de muestras con un volumen de contaminación inferior a 5 ml.

**Tabla 36 :** Errores relativos obtenidos en la cuantificación de muestras de diferente volumen y diferente actividad de  $^{134}\text{Cs}$  en la cámara alfa/beta

Volumen	Parámetro	Actividad: 25.00 Bq/ml	Actividad: 141.12 Bq/ml	Actividad: 338.69 Bq/ml
2	Actividad (%)	42.81	-5.79	-52.29
	Volumen (%)	19.85	36.40	26.06
8	Actividad (%)	1.87	-6.17	6.24
	Volumen (%)	-2.85	-1.49	-10.00
14	Actividad (%)	4.12	-9.22	4.28
	Volumen (%)	-5.51	-5.21	-7.37

En la cámara gamma, Tabla 37, se comprobó de nuevo la incapacidad del sistema para cuantificar sucesos de contaminación de un volumen de 2 mililitros y en cambio el buen comportamiento para muestras de un volumen superior a 7 mililitros incluso a niveles de actividad bajos.

**Tabla 37:** Errores relativos obtenidos en la cuantificación de muestras de diferente volumen y actividad de  $^{134}\text{Cs}$  en la cámara gamma

Volumen	Parámetro	Actividad (Bq/ml)				
		297	95	384	1308	543
2	Actividad (%)	-26,82	--	--	--	--
	Volumen (%)	115.88	--	--	--	--
7	Actividad (%)	--	0,44	15.52	9,21	--
	Volumen (%)	--	-1.21	-6.35	0.02	--
12	Actividad (%)	--	--	--	--	-7,24
	Volumen (%)	--	--	--	--	-2.76

El conjunto de estos resultados demuestran la viabilidad del prototipo de sensor para la cuantificación en continuo y en remoto del volumen y la actividad de un proceso de contaminación puntual de  $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ ,  $^{134}\text{Cs}$  y  $^{238}\text{Pu}$  cuyo volumen sea superior al propio volumen del sensor.

### 5.3. EVOLUCIÓN Y TRANSFERENCIA DE LA TECNOLOGÍA

El principal resultado de la presente tesis es el haber desarrollado una tecnología innovadora que ha sido patentada. En concreto en la patente se declara como invención un sensor radioquímico para fluidos capaz de determinar los radionucleidos presentes en un flujo continuo de un fluido y que comprende una cámara alfa-beta que convierte la radioactividad alfa, beta, gamma en fotones; una cámara gamma que convierte la radiación gamma en fotones; un blindaje protector que aísla ópticamente ambas cámaras y medios para enviar la señal óptica producida en ambas cámaras a una posición remota. El equipo funciona en remoto, en línea y de forma continua. Finalmente la cámara alfa-beta consiste en un lecho de bolas de centellador plástico a través de las cuales circula la muestra. Dicho sensor radioquímico es una innovación tecnológica ya que es el único instrumento de medida de radioactividad que permite la cuantificación de los radionucleidos emisores de partículas beta y alfa y radiación gamma presentes en un fluido que fluye de forma remota, continua y a tiempo real.

En la actualidad el desarrollo de dicho equipo se encuentra en un estado inicial y está pendiente de las especificaciones que futuras aplicaciones puedan requerir. De hecho el sensor diseñado en esta tesis es suficientemente versátil como para encontrar diversas aplicaciones.

Una de estas aplicaciones, fruto de las necesidades derivadas de las recientes normativas europeas y nacionales que contemplan en control radiológico del agua de bebida, es el uso del sensor para la medida de aguas prepotables. Esta aplicación esta siendo desarrollada en la actualidad de forma conjunta entre el grupo Questram del Departamento de Química Analítica de la Universidad de Barcelona y Adasa Sistemas, empresa del grupo Emte, y tiene como principal finalidad el conocimiento del contenido global de radioactividad presente en un agua prepotable. Para esta aplicación es de gran valor la capacidad para observar cambios de tendencias en el contenido de emisores beta, alfa y gamma en grandes flujos de agua siendo los niveles de actividad a analizar muy bajos. Para este caso el agua es tratada y conducida hacia el equipo de medida que se encuentra fuera del flujo de agua donde se encuentra el sensor y donde se produce la detección continuada del nivel de radioactividad de la muestra, por lo que no se requiere el uso de fibras ópticas.

Otra aplicación del sensor diseñado es la determinación del nivel de actividad en fluidos situados en zonas de difícil acceso, en zonas donde el nivel de actividad ambiental es suficientemente alto como para que sea un riesgo para la presencia de un operador en la zona o en zonas de elevados campos magnéticos o eléctricos que pueden interferir con el equipo de medida. Este es el caso de las centrales nucleares y concretamente de los tanques de almacenamiento de residuos que posteriormente pueden ser vertidos. Para estos casos el equipo debe disponer de fibras ópticas para enviar la señal óptica producida por el sensor hacia un lugar remoto donde se ubica el transductor y donde se realiza el tratamiento final de la señal.

Las nuevas tecnologías que se pueden diseñar a partir del sensor desarrollado en esta tesis responden a necesidades concretas de mercado y como tal suponen una nueva etapa en el proceso de transferencia de tecnología.



## **6. CONCLUSIONES**





## **6. CONCLUSIONES**

El uso de bolas de centellador plástico permite la detección de partículas beta de cualquier energía sin la generación del residuo mixto habitual en las medidas por centelleo líquido.

La eficiencia de detección al utilizar bolas de centellador plástico depende de la energía de la partícula a detectar. Así la eficiencia de detección para emisores beta de alta energía,  $^{90}\text{Y}$ , se sitúa cerca del 100% y es similar a la obtenida en centelleo líquido, mientras que para emisores beta de energía media,  $^{14}\text{C}$ , se obtiene un valor del 16%. Para los emisores beta de muy baja energía,  $^3\text{H}$ , la eficiencia de detección obtenida es del 0.3%.

En el caso de la determinación de  $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ , un emisor beta de alta energía, la similitud entre los espectros de centelleo plástico y centelleo líquido demuestran que en centelleo plástico la señal obtenida se debe a un fenómeno de centelleo. Respecto a la capacidad de cuantificación de muestras por centelleo plástico, ésta es similar a la de cerenkov y centelleo líquido, lo que demuestra la capacidad del centelleo plástico como alternativa a las técnicas clásicas para la determinación de emisores beta de alta energía.

Se ha establecido la capacidad del centellador plástico como técnica de rutina para la determinación de los emisores beta más habituales,  $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ ,  $^{14}\text{C}$  y  $^3\text{H}$ . En este caso el sistema de calibración que emplea el espectro de una fuente gamma externa para la determinación del parámetro de quenching es el procedimiento que ofrece unos errores inferiores en la cuantificación a causa de la baja incertidumbre asociada al cálculo de este parámetro.

Las bolas de centellador plástico también tienen capacidad para detectar partículas alfa. En este caso la eficiencia de detección es elevada (47% para  $^{238}\text{Pu}$ ) si bien no se alcanza el 100%.

La reducción del tamaño de las bolas de centellador plástico hace disminuir la distancia media entre el lugar donde se produce la desintegración y la bola de centellador, lo que se traduce en un aumento en la eficiencia de detección de cualquier radionucleido. Este aumento es muy importante para los

emisores de partículas beta de media energía y para los emisores alfa. En contraposición, el aumento del diámetro de las bolas produce el efecto contrario, especialmente para aquellos radionucleidos menos energéticos.

La reutilización del centellador plástico es viable ya que la aplicación de un procedimiento de lavado permite devolver las bolas a una situación con un valor de fondo reproducible y prácticamente equivalente a la de centellador nuevo. El procedimiento de lavado consiste en tres sesiones de 24 horas de agitación de una mezcla de 1.2 gramos de centellador con 100 mililitros de una disolución de ácido cítrico 0.1M a pH=3.

El uso de centellador plástico es una opción válida para la construcción de un sensor para la detección de los radionucleidos emisores de partículas alfa y beta y radiación gamma en un flujo, ya que al atravesar el fluido la mezcla de bolas de centellador plástico se produce la señal adecuada para cuantificar los radionucleidos presentes en la solución.

El primer prototipo de sensor construido, similar a un vial de centellador plástico y con fibras ópticas acopladas, es capaz de determinar la presencia de emisores beta y alfa en una disolución, lo que valida el uso de fibras ópticas como medio para enviar la señal a una posición remota.

La eficiencia de detección obtenida con este prototipo es inferior a la obtenida en vial. Esto se debe a la presencia de discontinuidades ópticas en el camino de los fotones y a la existencia de estrechamientos del área que tienen que atravesar los fotones. El resultado final de ambos efectos es un descenso del número de fotones que finalmente llegan al detector y, por tanto, un descenso de la eficiencia de detección.

A partir de las conclusiones obtenidas en el primer prototipo se ha diseñado y construido un sensor polivalente que dispone de dos cámaras de detección, alfa/beta y gamma. La cámara alfa/beta está repleta de bolas de centellador plástico y dispone de los conectores necesarios para que la muestra fluya por su interior, por lo que el sensor está preparado para el trabajo en continuo. La cámara gamma rodea a la cámara alfa/beta pero está aislada de la muestra y, por tanto, sólo es sensible a la radiación cósmica y la radiación

gamma. Finalmente, el sensor incorpora fibras ópticas acopladas a ambas cámaras.

En esta configuración ambas cámaras pueden realizar las medidas a tiempo real, en continuo y desde una posición remota de la actividad presente en un fluido.

El sensor construido puede trabajar por inmersión, haciendo fluir la muestra por su interior, o bien en una posición fuera del efluente de manera que se ha de forzar el paso del efluente por su interior.

El sensor es capaz de detectar y cuantificar la presencia de emisores beta de media y alta energía,  $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$  y  $^{134}\text{Cs}$ , en un fluido de forma continua.

El prototipo polivalente de sensor es capaz de detectar y cuantificar la presencia de emisores alfa,  $^{240}\text{Pu}$ , en un fluido de forma continua.

La detección de los emisores gamma presentes en la muestra se puede hacer a través de la información que ofrecen ambas cámara. Este hecho valida su uso como detector de la radiación gamma del fluido. Por otro lado también valida la estrategia de utilizar la señal de la cámara gamma para la reducción de las señales de fondo cósmico y radiación gamma que se registran en la cámara alfa-beta, aumentando de esta forma las capacidades de detección de los radionucleidos beta y alfa.

La capacidad del sensor para trabajar en continuo ofreciendo información en tiempo real permite conocer no sólo la actividad de la muestra que circula por su interior sino también el volumen de contaminación que ha pasado por el interior del sensor.

El diseño de sensor ha sido patentado ya que es el único equipo capaz de informar del contenido de radionucleidos beta, gamma y alfa presentes en fluido de forma continua, remota y en tiempo real, basado en dos cámaras de detección, una de las cuales en contacto íntimo con la muestra, y que dispone de medios para enviar la señal a una posición remota.

En resumen, el trabajo de esta tesis ha permitido:

- Establecer la capacidad del centelleo plástico como alternativa al centelleo líquido para la medida de radionucleidos sin la generación de residuos mixtos.
- Diseñar, construir, validar y patentar un sensor para la determinación en continuo, a tiempo real y de forma remota de los radionucleidos presentes en un efluente líquido.