

Selección, preparación y uso de patrones para espectrometría gamma

CSN



Colección
Informes Técnicos 11.2004
Serie
Vigilancia Radiológica
Ambiental
Procedimiento 1.4

Selección, preparación y uso de patrones para espectrometría gamma

Autores: Begoña Quintana
José M. Pérez Iglesias

Colección
Informes Técnicos 11.2004
Serie Vigilancia Radiológica Ambiental



Índice

| | |
|---|----|
| 1. Antecedentes | 6 |
| 2. Introducción | 7 |
| 3. Programas de vigilancia | 8 |
| 3.1. Programa de vigilancia radiológica ambiental en el entorno de las centrales nucleares | 8 |
| 3.2. Programa de vigilancia radiológica ambiental de las instalaciones del ciclo combustible y centro de investigación | 9 |
| 3.3. Programa de vigilancia radiológica ambiental de las instalaciones en desmantelamiento y clausura | 10 |
| 3.4. Red de vigilancia nacional | 11 |
| 3.5. Radionucleidos e intervalo energético de interés | 12 |
| 4. Matrices y geometrías en espectrometría gamma | 13 |
| 4.1. Matrices | 13 |
| 4.2. Tratamientos | 16 |
| 4.3. Geometrías | 19 |
| 5. Preparación de patrones | 23 |
| 5.1. Preparación de disoluciones patrón | 23 |
| 5.2. Elaboración de patrones de calibración | 24 |
| 6. Correcciones a la eficiencia de fotopico en el intervalo [46,54; 1.800] keV | 26 |
| 6.1. Introducción | 26 |
| 6.2. Decaimiento de los radionucleidos durante el tiempo de contaje | 27 |
| 6.3. Suma aleatoria o apilamiento de señales | 28 |
| 6.4. Suma en coincidencia | 29 |
| 6.5. Autoabsorción | 32 |
| 6.6. Método de simulación de Monte Carlo | 36 |
| 7. Determinación del espectro energético del patrón de calibración | 38 |
| 7.1. Intervalo de energía | 38 |
| 7.2. Radionucleidos en el patrón | 39 |
| 8. Base de datos | 42 |
| 9. Referencias | 43 |

1. Antecedentes

La calidad de los resultados obtenidos en los diferentes programas de vigilancia radiológica ambiental ha constituido un objetivo prioritario desde la implantación de los mismos.

La medida de la radiactividad en muestras ambientales implica un amplio proceso que incluye desde la recogida y preparación de muestras representativas, pasando, en algunos casos por el análisis químico de las mismas, hasta la calibración de los equipos de medida; la fiabilidad del resultado final no puede ser evaluada de manera simple, siendo necesario considerar las distintas etapas del proceso. Además, también hay que contar con el hecho de que los laboratorios que participan en estos programas de vigilancia radiológica ambiental tienen diferentes capacidades técnicas y diferentes estructuras organizativas lo que supone distintos recursos para llevar a cabo una adecuada gestión de la calidad.

Ya en las jornadas técnicas sobre “Calidad en el control de la radiactividad ambiental”, celebradas en Bilbao en septiembre de 1998, se identificaron como aspectos más problemáticos, los temas relacionados con la preparación de patrones radiactivos, el cálculo de incertidumbre y la normativa aplicable, acordándose establecer grupos de trabajo en cada una de estas áreas.

En octubre de 1998, con motivo de la reunión anual del CSN y los laboratorios, se constituyeron formalmente tres grupos de trabajo: Patrones, Incertidumbres y Normas. En la primera reunión de este último se crearon cuatro grupos específicos para cada una de las etapas fundamentales del proceso de medida de la radiactividad ambiental: Muestreo, Preparación y Preservación de Muestras, Análisis y Equipos de Medida.

El primero de estos grupos, Patrones Radiactivos (GPR), nace con una motivación esencial, la de resolver uno de los problemas más importantes en el campo de las medidas radiactivas como es la selección, preparación y utilización de patrones de calibración adecuados a las características físico-químicas de la matriz objeto de estudio, a las geometrías de la muestra a medir y a los radioisótopos cuyo análisis se pretende realizar. Este proceso conlleva no solo la selección de los patrones primarios más adecuados en función del tipo de equipamiento utilizado y de los radionucleidos a determinar, sino también la selección del suministrador idóneo, la posterior preparación de los patrones secundarios a partir de los primarios, su conservación o estabilización temporal y finalmente, la confirmación de la bondad de todo proceso, y por lo tanto de los patrones utilizados.

En la primera etapa el GPR se plantea unos objetivos que se pueden resumir como:

- Desarrollo de procedimiento de selección de patrones certificados, empezando por los requeridos para espectrometría gamma de alta y baja energía.
- Análisis de la conservación de patrones.
- Análisis de la posibilidad de obtención de patrones nacionales certificados.
- Desarrollo de procedimientos de preparación de fuentes de calibración y de trazado, en función de las características de la matriz y de las diferentes geometrías y métodos de medida.

Estos objetivos fueron alcanzados y dieron lugar a las correspondiente acciones de implementación de los mismos.

2. Introducción

En una segunda etapa y después de considerar los diferentes aspectos que, relacionados con las calibraciones de los equipos, interesan a los laboratorios de radiactividad ambiental y teniendo en cuenta qué datos proporcionan, se acordó que el primer objetivo del GPR en esta nueva etapa sería el de abordar el problema de la calibración en energía y eficiencia en espectrometría gamma con detectores de germanio hiperpuro. Este objetivo es ambicioso y abarca muchos aspectos que se matizan en objetivos más concretos. Por una parte, aquellos que se refieren al campo de aplicación (matrices, geometrías, radionucleidos, etc.) y, por otra, aquellos que se refieren al proceso de calibración (trazabilidad, fuentes de calibración, procesos de corrección, funciones de calibración, etc.), todo ello en una consideración del nuevo marco normativo internacional.

Entre los primeros se plantean como objetivos concretos, los siguientes:

- Identificación de los radionucleidos implicados en los diferentes programas de vigilancia que se llevan a cabo en los laboratorios.
- Clasificación de las matrices y geometrías que intervienen en las medidas por espectrometría gamma involucradas en dichos programas.
- Proponer una librería de constantes de radionucleidos de uso general fácilmente actualizable.

Los objetivos concretos que se refieren al proceso de calibración son:

- Elaboración de un conjunto de recomendaciones o procedimientos para la elaboración de fuentes de calibración a partir de disoluciones patrón de manera que se garantice la calidad de los mismos.
- Elaboración de un documento que incluya recomendaciones sobre procedimientos para considerar las correcciones que pueden afectar a los datos experimentales. Las correcciones a considerar son: corrección por suma en coincidencia, corrección por autoabsorción, corrección por decaimiento, corrección por tiempo muerto y apilonamiento.
- Definición del intervalo de energía de interés, selección de las líneas recomendadas para la propuesta de una disolución patrón para espectrometría gamma.

3. Programas de vigilancia

Este capítulo contiene una compilación de los diferentes Programas de Vigilancia actualmente en curso orientada a conocer los radionucleidos que habrán de ser determinados por espectrometría gamma y así evaluar el conjunto de radionucleidos de interés para esta técnica metrológica.

3.1. Programa de vigilancia radiológica ambiental en el entorno de las centrales nucleares

| Tipo de muestra | Análisis realizados |
|--|--|
| Aire | Actividad beta total Sr-90 Espectrometría γ I-131 |
| Radiación directa | Tasa de dosis integrada |
| Agua potable | Actividad beta total Actividad beta resto Sr-90 Tritio Espectrometría γ |
| Agua de lluvia | Sr-90 Espectrometría γ |
| Agua superficial y subterránea | Actividad beta total Actividad beta resto Tritio Espectrometría γ |
| Suelo, sedimentos y organismos indicadores | Sr-90 Espectrometría γ |
| Leche y cultivos | Sr-90 Espectrometría γ I-131 |
| Carne, huevos, peces, mariscos y miel | Espectrometría γ |

3.2. Programa de vigilancia radiológica ambiental de las instalaciones del ciclo de combustible y centro de investigación

| Tipo de muestra | Tipos de análisis | | | |
|---|--|---|--|--|
| | Juzbado | Ciemat | Sierra Albarrana | Planta Quercus |
| Aire | Actividad α total Espectrometría α de uranio | Actividad α total Actividad β total I-131 Sr-89, Sr-90 Espectrometría α H-3 | Actividad α total Sr-90 Espectrometría γ H-3 C-14 | Actividad α total Total U natural Th-230, Ra-226, Pb-210, Radón (Rn 222 y descendientes) |
| Radiación directa | Tasa de dosis integrada | | Tasa de dosis integrada | Tasa de dosis integrada |
| Aguas subterránea, superficial y potable | Actividad α total Actividad β total Actividad β resto (en superficial y potable) Espectrometría α de uranio (excepto en sondeos) | Actividad α total Actividad β total Actividad β resto I-131 Sr-89, Sr-90 Espectrometría γ H-3 | Actividad β total Actividad β resto Sr-90 Espectrometría γ H-3 C-14 Tc-99 I-129 | Actividad α total Actividad β total (en superficial) Actividad β resto (en superficial) U natural Th-230, Ra-226, Pb-210 |
| Suelo | Actividad α total Espectrometría α de uranio | Sr-89, Sr-90 Espectrometría γ | Sr-90 Espectrometría γ | Actividad α total U natural Th-230, Ra-226, Pb-210 |
| Sedimentos y organismos indicadores | Actividad α total Espectrometría α de uranio | Sr-89, Sr-90 (en sedimentos) U-total Espectrometría γ | Actividad β total (sedimentos) Sr-90 (organismos indicadores) Espectrometría γ H-3 (organismos indicadores) C-14 (organismos indicadores) | Actividad α total Actividad β total U natural Th-230, Ra-226, Pb-210 |
| Alimentos | Actividad α total Espectrometría α de uranio | I-131 (en leche y vegetales de hoja ancha) Sr-89, Sr-90 Espectrometría γ | Sr-90 (peces y carne) Espectrometría γ | Actividad α total Actividad β total (peces) U natural Th-230, Ra-226, Pb-210 |

3.3. Programa de vigilancia radiológica ambiental de las instalaciones en desmantelamiento y clausura

| Tipo de muestra | Tipos de análisis | | |
|-------------------------------------|---|---|--|
| | Central nuclear Vandellós I | La Haba | FUA |
| Aire | Actividad β total Sr-90 Espectrometría γ C-14 H-3 | Actividad α total U natural Th-230 Ra-226 Pb-210 Rn-222 y descendientes | Flujo de Rn-222 en la superficie del dique restaurado |
| Radiación directa | Tasa de dosis integrada | Tasa de dosis integrada | |
| Aguas subterráneas y superficial | (Sólo agua de mar) Actividad β total Actividad β resto Espectrometría γ H-3 (sólo en agua de mar en profundidad: Am-241, Pu-238, Sr-90) | Actividad α total Actividad β total Actividad β resto U-natural Th-230 Ra-226 Pb-210 | Actividad α total Actividad β total Actividad β resto Th-230 Ra-226 Pb-210 U-total Espectrometría α |
| Agua de lluvia | Espectrometría γ Sr-90 H-3 | | |
| Suelo | Sr-90 Espectrometría γ | U-natural Th-230 Ra-226 | |
| Sedimentos y organismos indicadores | (también arena de playa) Sr-90 Espectrometría α Am-241 Pu-238 | (Sólo sedimentos) Actividad α total U-natural Th-230 Ra-226 Pb-210 | |
| Alimentos | Sr-90 Espectrometría γ Am-241 (peces y mariscos) Pu-238 (peces y mariscos) | U-natural Th-230 Ra-226 Pb-210 | |



3.4. Red de vigilancia nacional

3.4.1. Red de estaciones de muestreo: Red Densa

| Tipo de muestra | Tipos de análisis |
|------------------------|---|
| Aerosoles | Alfa total Beta total Espectrometría gamma Sr-90 |
| Radioyodos en aire | I-131 |
| Depósito total (suelo) | Beta total Espectrometría gamma Sr-90 |
| Agua superficial | Alfa total Beta total/resto H-3 Espectrometría gamma |
| Agua potable | Alfa total Beta total Espectrometría gamma Sr-90 |
| Leche | Espectrometría gamma Sr-90 |

3.4.2. Red de estaciones de muestreo: Red Espaciada

| Tipo de muestra | Tipos de análisis |
|------------------|--|
| Aerosoles | Cs-137 Be-7 |
| Agua superficial | Cs-137 |
| Agua potable | H-3 Sr-90 Cs-137 Alfa total Beta total/resto Isótopos naturales |
| Leche | Sr-90 Cs-137 |
| Dieta tipo | Sr-90 Cs-137 |

3.5. Radionucleidos e intervalo energético de interés en espectrometría gamma

En la espectrometría gamma se detectará la existencia y, en todo caso, se determinará el contenido de, al menos, los siguientes radionucleidos:

Radionucleidos de origen natural:

| | |
|--------|--------|
| Be-7 | Pb-212 |
| K-40 | Bi-214 |
| Tl-208 | Pb-214 |
| Pb-210 | |

Radionucleidos de origen artificial:

| | |
|-------|--------|
| Cr-51 | Ru-103 |
| Mn-54 | Ru-106 |
| Co-58 | I-131 |
| Co-60 | Cs-134 |
| Fe-59 | Cs-137 |
| Zn-65 | Ba-140 |
| Nb-95 | La-140 |
| Zr-95 | Ce-144 |

Además debe considerarse que existen radionucleidos gamma que se cuantifican o pueden al menos cuantificarse por espectrometría gamma y que por tanto deben ser incluidos en el listado de interés. Éstos son:

| | |
|--------|--------|
| Am-241 | U-235 |
| Ra-226 | U-234 |
| U-238 | Th-230 |

Así el intervalo energético de interés se extenderá desde la energía de emisión del Pb-210 (46,54 keV) hasta la del K-40 (1460,8 keV).

4. Matrices y geometrías en espectrometría gamma

4.1. Matrices

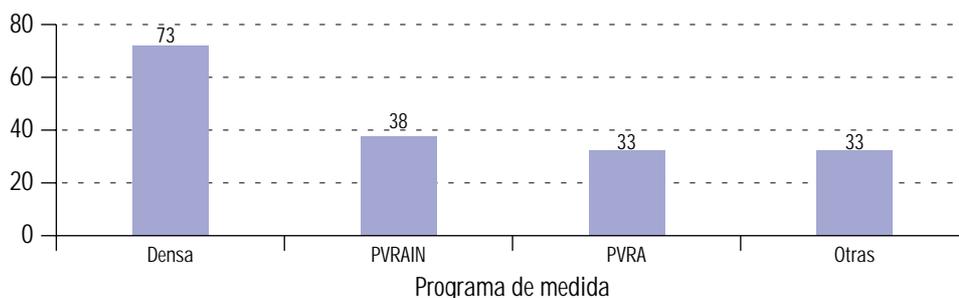
Con el objetivo de la búsqueda de información referida a las matrices y geometrías utilizadas por los laboratorios en la medida de radionucleidos por espectrometría gamma en los distintos programas de vigilancia radiológica, el GPR planteó la recopilación de esta información a través de una petición de la misma a los laboratorios implicados en estos programas de vigilancia.

Esta petición se envió a 33 laboratorios. En la misma, basándose en una muestra de ejemplo, se solicitaba que se cubriesen los campos siguientes:

- Organización.
- Red de Vigilancia a la que se refiere la medida (Red Densa, Red Espaciada), Programa de Vigilancia Radiológica Ambiental (PVRA), Programa de Vigilancia Radiológica Ambiental Independiente (PVRAIN), Otros)
- Detector utilizado (Tipo y dimensiones).
- Matriz inicial.
- Tratamiento seguido (sin detallar).
- Matriz final.
- Geometría utilizada en la medida.
- Observaciones.

Respondieron a esta solicitud 19 laboratorios con un total de 177 medidas. La distribución de estas medidas por programas de medida es la siguiente:

Figura 1. Número de medidas por redes estudiadas en cada programa.



Lógicamente, como se puede apreciar en este gráfico, las medidas más numerosas corresponden al programa de medida (REM: Red Densa) a la que pertenece el mayor número de laboratorios.

La cuestión siguiente consiste en saber, para cada una de estos programas de medida, las matrices iniciales, sus tratamientos, y las matrices finales que se utilizan en la medida por espectrometría gamma.

Antes de proceder a esta clasificación, hemos de señalar que la información original proporcionada por los laboratorios refiere un total de:

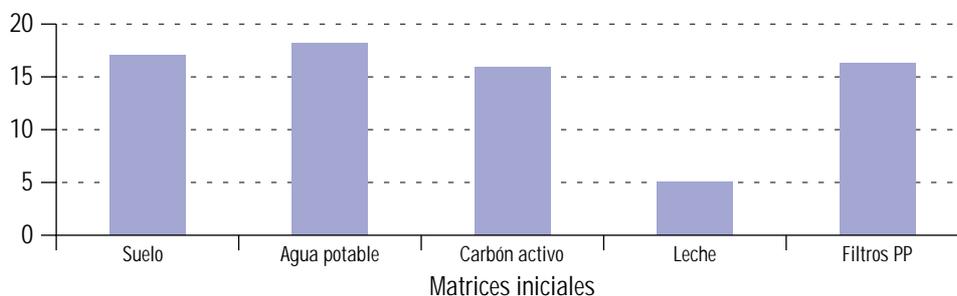
48 matrices iniciales

28 tipos de tratamientos

47 matrices finales

Parece lógico pensar que esta ingente variedad de matrices y tratamientos se deba mas bien a la poca uniformidad en la nomenclatura que emplea cada laboratorio que a la realidad de los hechos. Por ello, y con el riesgo de no traducir fielmente la información facilitada, hemos filtrado esta información, resultando las siguientes distribuciones:

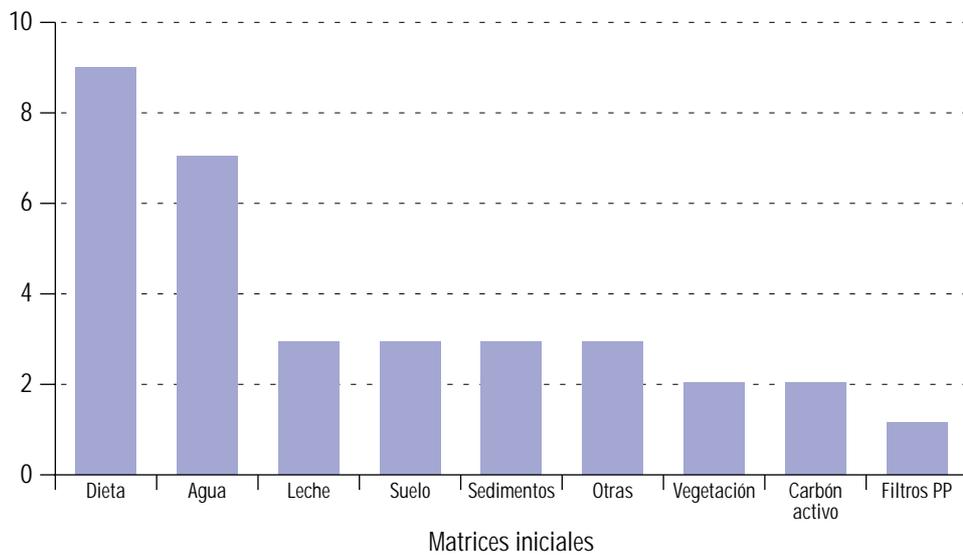
Figura 2. Distribución del número de medidas por matrices para el programa REM: Red Densa.



Algo más complicada se plantea esta clasificación para los otros programas, ya que al incluir los productos de la dieta, estos incrementan sensiblemente el número de matrices originales. En estos casos hemos unificado bajo una denominación de matriz genérica aquellas matrices que están relacionadas bien sea por su utilización, su procedencia o su tratamiento; así denominamos:

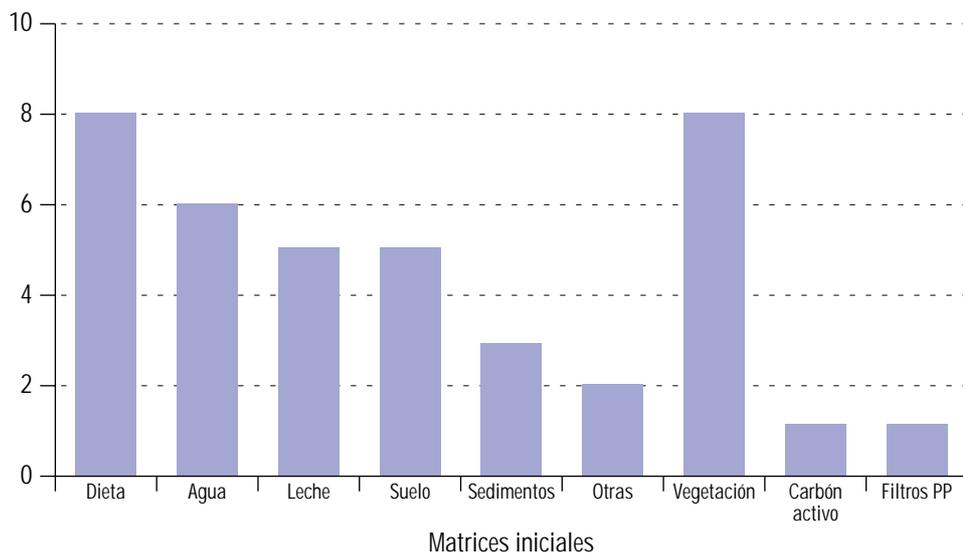
- *Dieta*: matriz genérica que agrupa todos los productos alimenticios, a excepción de la leche y el agua potable que se han considerado aparte.
- *Agua*: incluye agua potable, superficial, profunda, de río, de mar, etc.
- *Otras*: incluye marcadores biológicos.
- *Vegetación*: incluye todo tipo de muestras vegetales no comestibles.

Figura 3. Distribución del número de medidas por matrices para el programa PVRA.



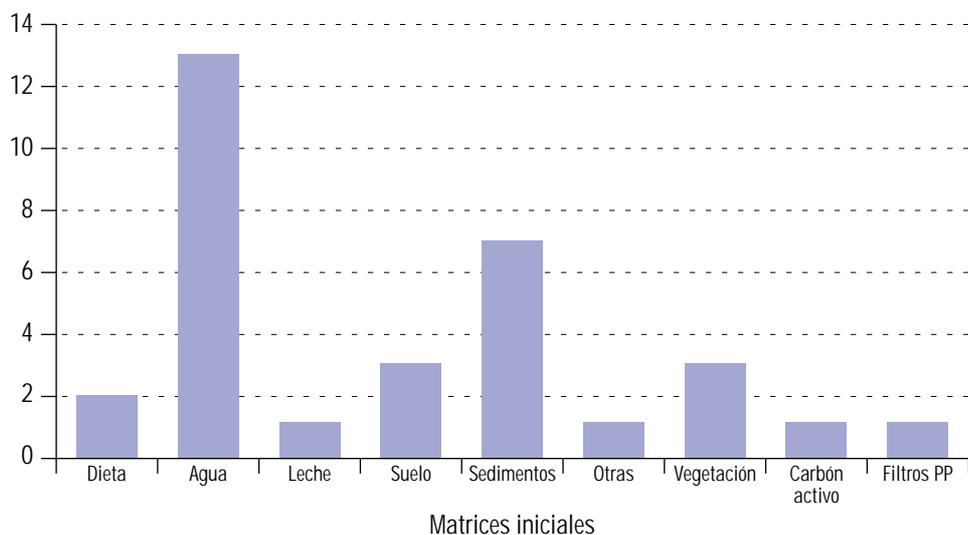
Para los programas PVRAIN, se mantienen los mismos criterios de clasificación que para los PVRA.

Figura 4. Distribución del número de medidas por matrices para los programas PVRAIN.



Se engloba con el nombre de “Otras” a todas aquellas medidas que se realizan en los laboratorios de una manera continuada pero fuera de los planes de vigilancia ya señalados y pueden pertenecer a otros programas de medida, también se incluye en este apartado algunas medidas que no han quedado explicitadas en la información facilitada por los Laboratorios, pero que pueden pertenecer a un programa definido (p.e.: Red Espaciada). La clasificación de matrices coincide con la de los programas tipo PVRA y PVRAIN.

Figura 5. Distribución del número de medidas por matrices para el conjunto de medidas englobadas en "Otros".



4.2. Tratamientos

En general, los tratamientos a que se somete a los distintos tipos de matrices para un análisis por espectrometría gamma dependen del tipo de nucleidos que se analizan y de los valores de Actividad Mínima Detectable (AMD) que se han de alcanzar en cada uno de los programas de vigilancia radiológica. No se analizará de igual manera una muestra en la que se busque un nucleido volátil que aquella en la que se busquen nucleidos no volátiles; el mismo caso se dará en aquellas muestras que se analicen con distintos niveles de exigencia en cuanto a los valores de AMD. La calidad del detector, en cuanto a su eficiencia, y la bondad de la geometría utilizada permiten, en algunos casos, obtener buenos valores de AMD, sin necesidad de trabajar con tiempos excesivamente largos ni de reducir el volumen de la muestra; no obstante, en la mayoría de los casos, se necesita tratar la muestra, para obtener una matriz final más compacta que nos permita alcanzar los AMD deseados o medir la actividad del nucleido buscado. Esto significa que las mismas muestras pueden ser tratadas de manera diferente en función del tipo de detector con que se cuente, del tiempo de medida que se seleccione (muchos laboratorios necesitan compatibilizar un sistema de medida entre diferentes tipos de medida) y del programa de vigilancia para el que se realiza la medida. Uno de los motivos fundamentales por el que se solicitó información a los distintos laboratorios se debe a la necesidad de conocer los procedimientos más habituales empleados por estos laboratorios en la reducción del volumen de las matrices originales.

A priori esperábamos encontrar diferencias significativas, en los tratamientos seguidos para la obtención de la matriz final, entre los distintos programas de vigilancia.

Del estudio de los tratamientos de algunas matrices (suelo, agua, dieta y leche) no parece que existan diferencias esenciales entre los distintos programas. No obstante, se puede apreciar, una concordancia en los tratamientos en aquellas matrices que, o bien disponen de un procedimiento divul-

gado (suelo) ó bien, parece evidente su manipulación para la obtención de la matriz de medida (carbón activo y filtros se partículas de polvo (PP)).

La mayor parte de los tratamientos que se describen se basan en procesos físicos básicos como: evaporación a sequedad, concentración por evaporación, trituración, molienda, tamizado, calcinación, etc.

A continuación se dan las gráficas que agrupan los tratamientos seguidos por los laboratorios para la obtención de las matrices finales a partir de las iniciales siguientes: Suelo, agua, carbón activo, filtros PP, leche, dieta y vegetación.

Figura 6. Distribución por programas de los tratamientos seguidos por la matriz: suelo.

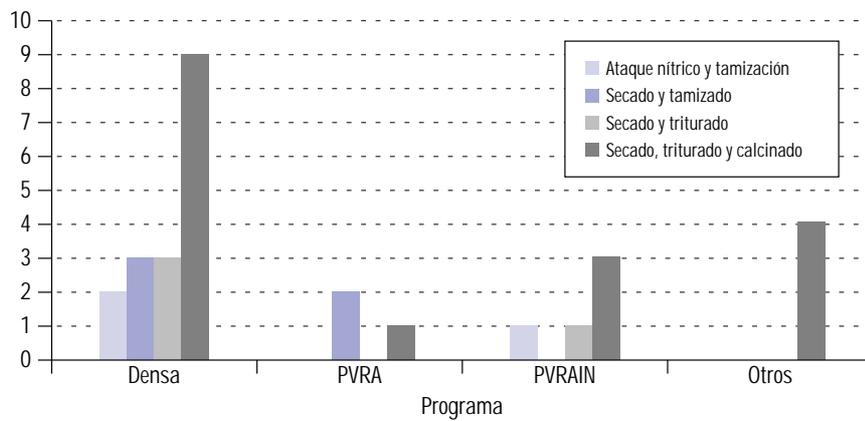


Figura 7. Distribución por programas de los tratamientos seguidos por la matriz: agua.

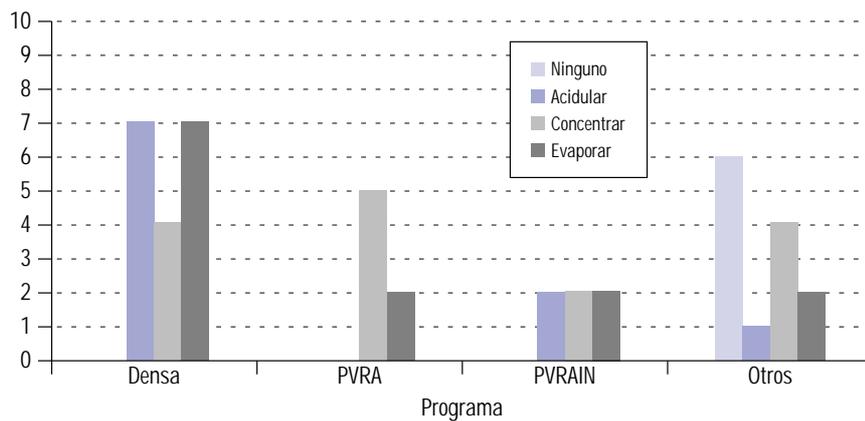


Figura 8. Distribución por programas de los tratamientos seguidos por la matriz: dieta.

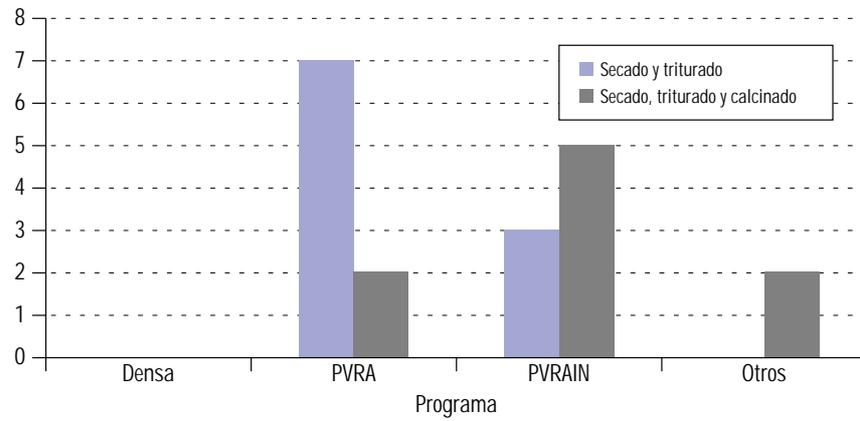


Figura 9. Distribución por programas de los tratamientos seguidos por la matriz: leche.

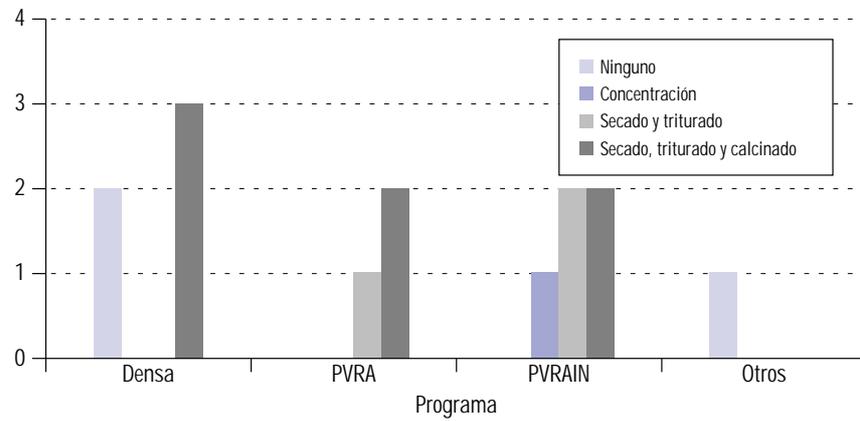


Figura 10. Distribución por programas de los tratamientos seguidos por la matriz: vegetación.

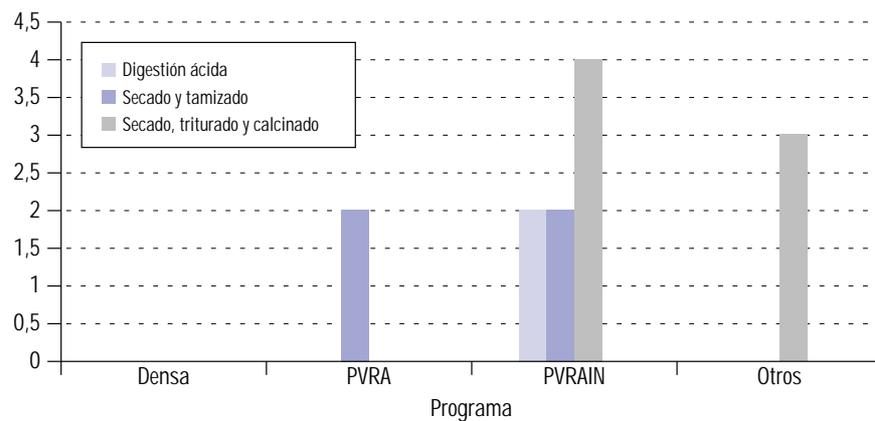


Figura 11. Distribución por programas de los tratamientos seguidos por la matriz: filtros PP.

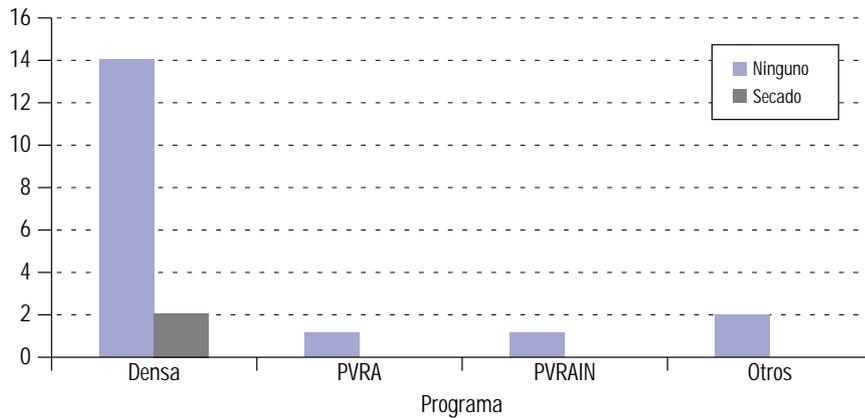
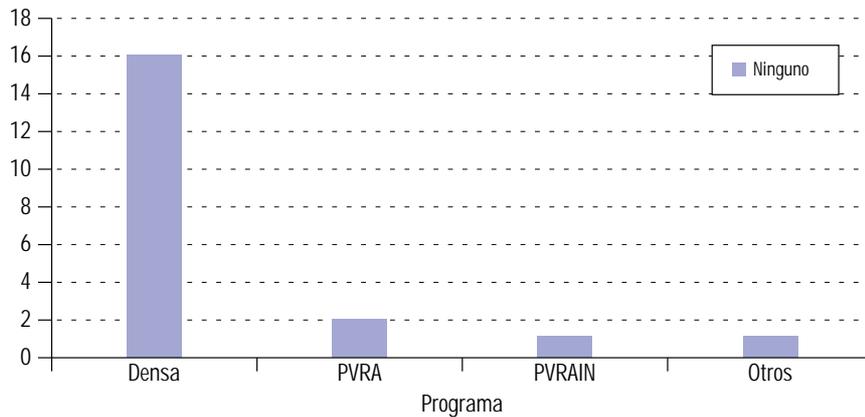


Figura 12. Distribución por programas de los tratamientos seguidos por la matriz: carbón activo.



4.3. Geometrías

A partir de las 69 geometrías utilizadas en los laboratorios hemos tratado de agrupar las mismas en 17 con la nomenclatura siguiente:

- **Caja Petri Pequeña:** Cajas Petri con diámetros entre 50 y 64 mm y alturas comprendidas entre 1,1 y 1,5 cm.
- **Caja Petri Mediana:** Cajas Petri con diámetros entre 65 y 79 mm y alturas comprendidas entre 1,1 y 1,5 cm.
- **Caja Petri Grande:** Cajas Petri con diámetros entre 80 y 100 mm y alturas comprendidas entre 1,1 y 1,5 cm.
- **Cartucho:** Diámetro: 57 mm y altura 27 mm.
- **Marinelli 4000:** Recipientes tipo Marinelli de cuatro litros de capacidad.

- **Marinelli 1000:** Recipientes tipo Marinelli de un litro de capacidad.
- **Marinelli 500:** Recipientes tipo Marinelli con capacidades comprendidas entre 400 y 500 ml.
- **Marinelli 250:** Recipientes tipo Marinelli con capacidades comprendidas entre 200 y 300 ml.
- **Bote P50:** Recipientes tipo bote o duquesa con diámetro comprendido entre 50 y 59 mm y de una capacidad comprendida entre 40 y 60 ml.
- **Bote P100:** Recipientes tipo bote o duquesa con diámetro comprendido entre 50 y 59 mm y de una capacidad comprendida entre 80 y 120 ml.
- **Bote P200:** Recipientes tipo bote o duquesa con diámetro comprendido entre 50 y 59 mm y de una capacidad comprendida entre 150 y 250 ml.
- **Bote M100:** Recipientes tipo bote o duquesa con diámetro comprendido entre 60 y 79 mm y de una capacidad comprendida entre 40 y 60 ml.
- **Bote M200:** Recipientes tipo bote o duquesa con diámetro comprendido entre 60 y 79 mm y de una capacidad comprendida entre 150 y 250 ml.
- **Bote G200:** Recipientes tipo bote o duquesa con diámetro comprendido entre 80 y 100 mm y de una capacidad comprendida entre 150 y 250 ml.
- **Bote M500:** Recipientes tipo bote o duquesa con diámetro comprendido entre 60 y 79 mm y de una capacidad comprendida entre 400 y 600 ml.
- **Bote G500:** Recipientes tipo bote o duquesa con diámetro comprendido entre 80 y 100 mm y de una capacidad comprendida entre 400 y 600 ml.
- **Bote G750:** Recipientes tipo bote o duquesa con diámetro comprendido entre 100 y 120 mm y de una capacidad comprendida entre 700 y 800 ml.

Una vez definidas estas geometrías se procede al estudio de la disposición de las matrices finales en las distintas geometrías. Este estudio queda reflejado en el gráfico siguiente.

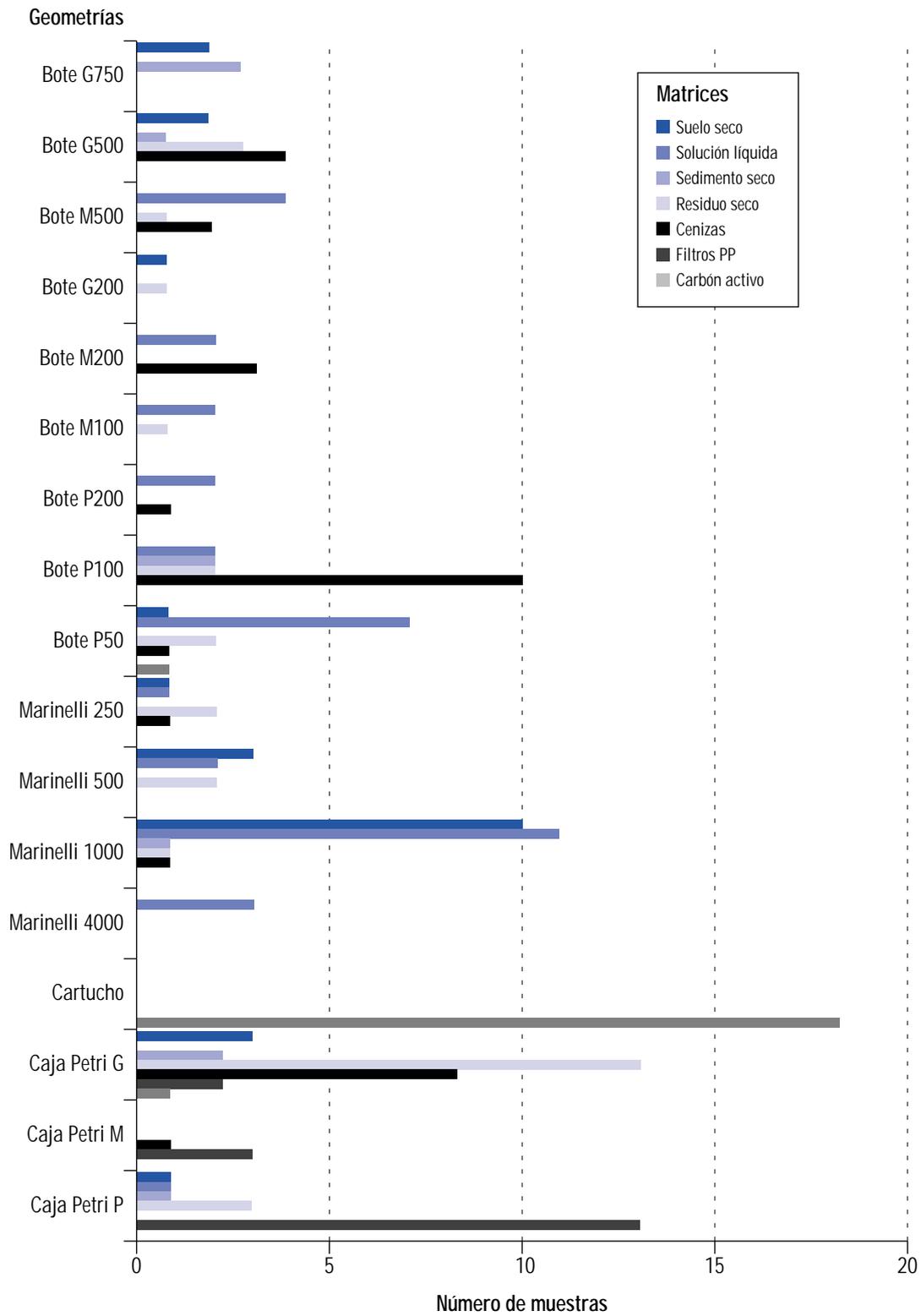


Figura 13. Distribución de las 7 matrices finales entre las 17 geometrías estudiadas.

Analizados los resultados se pueden extraer las conclusiones que se reflejan en la tabla 1:

Tabla 1. Resultados del estudio de geometrías.

| Matriz final | Geometrías preferentes | |
|------------------|------------------------------|-------|
| | Tipos | % |
| Carbón activo | Cartucho | 90 |
| Filtros PP | Caja Petri P | 73 |
| Residuo seco | Caja Petri G | 42 |
| Cenizas | Caja Petri G/Bote P100 | 31/25 |
| Sedimento seco | — | — |
| Solución líquida | Marinelli 1000/Bote P50 | 30/19 |
| Suelo seco | Marinelli 1000/Marinelli 500 | 42/12 |

No parece plantear ninguna duda, de acuerdo con lo que se puede apreciar en la tabla 1, que para las matrices finales denominadas carbón activo y filtros PP, las geometrías adoptadas mayoritariamente son, respectivamente, el cartucho y la caja Petri P. Para residuo seco y cenizas, las geometrías más utilizadas son la caja Petri G y el bote P100. Cuando las muestras son voluminosas, como ocurre con muchas soluciones líquidas y muestras de suelo, la geometría tipo Marinelli, en concreto la Marinelli 1000, es la más utilizada.

Por todo ello, se concluye, que para estudios posteriores en los que se impliquen matrices y geometrías, serán éstas y no otras las que deberán servir de referencia.



5. Preparación de patrones

5.1. Preparación de disoluciones patrón

5.1.1. Manipulación

Los patrones certificados se reciben en ampollas de vidrio y una vez desembalados se realizan las siguientes operaciones:

- a. Se prepara la disolución ácida o alcalina y el portador de iguales características a las reseñadas en el correspondiente certificado.
- b. Se abre la ampolla según las normas clásicas, manteniendo ésta sobre un vaso de precipitado lo suficientemente grande como para recoger todos los restos en caso de una rotura fortuita.
- c. Se tara un vial de vidrio, provisto de tapa roscada.
- d. Con la ayuda de una pipeta "Pasteur" se pasa todo el líquido de la ampolla al vial.
- e. Se pesa el vial con el patrón y se deduce el peso de éste.
- f. Se diluye el contenido del vial utilizando la disolución preparada en el apartado a), bien gravimétricamente o bien volumétricamente, según el uso posterior a que se destine.

5.1.2. Dilución gravimétrica

- a. Se tara el matraz aforado en que se va a realizar la dilución.
- b. Se pasa el contenido del vial al matraz con ayuda de una pipeta "Pasteur", se lava el interior del vial con la disolución específica y se pasa al matraz con la misma pipeta, repitiendo esta operación 5 ó 6 veces.
- c. Se comprueba que el vial queda exento de radiactividad, mediante la correspondiente técnica de medida de la emisión del radionucleido que constituye el patrón.
- d. Se diluye hasta el volumen seleccionado (corresponde al matraz aforado) con la disolución específica, se tapa el matraz y se agita fuertemente para establecer una mezcla homogénea.
- e. Se pesa el matraz aforado con la disolución patrón y se deduce el peso y la correspondiente actividad específica en Bq/g.
- f. La disolución se guarda con las oportunas precauciones de almacenamiento (tapón bien apretado y con funda protectora de plástico) y se toman las alícuotas correspondientes cuando las circunstancias lo requieren.

5.1.3. Dilución volumétrica

- a. Se selecciona el volumen requerido.
- b. Se pasa el contenido del vial a un matraz aforado de volumen igual al seleccionado, con ayuda de una pipeta “Pasteur”, siguiendo la técnica descrita en los pasos b, c y d) del apartado 5.1.2.
- c. Se guarda el matraz aforado con las oportunas precauciones, tal como se describe en el paso f) del apartado 5.1.2.

5.2. *Elaboración de patrones de calibración*

En este apartado se recogen los métodos que permiten preparar patrones de calibración, indudablemente habrá de ser adaptado a las especialidades de cada usuario para obtener los mejores resultados.

5.2.1. Matriz: agua

5.2.1.1. *Patrón de calibración para medidas en Marinelli*

Sobre un recipiente Marinelli se añade la cantidad suficiente de diluyente inactivo para cubrir toda la superficie de la base y a continuación se pipetea la cantidad necesaria de disolución patrón de forma repartida por todo el marinelli y se añade más diluyente inactivo hasta completar el volumen del recipiente.

5.2.1.2. *Patrón de calibración para medidas en aguas evaporadas a sequedad*

Sobre una bandeja de vidrio pyrex se coloca una lámina de plástico termorresistente sujeta a la misma. Se añade el volumen suficiente para cubrir toda la superficie de la bandeja y la cantidad de disolución patrón de forma repartida por toda la superficie. Se coloca en la estufa a una temperatura de 70°C y ventilación media. Cuando el volumen desciende de forma que no cubre toda la superficie, se mueve la bandeja para repartir el líquido por toda la superficie.

Finalmente, cuando ha desaparecido el líquido, se adapta la lámina a la geometría de medida (Petri, sobre, etc.) con sumo cuidado de emplear siempre el mismo formato de adaptación.

5.2.2. Matriz: aerosoles

Sobre 2 filtros de tipo GF/F colocados en una cápsula petri se añade gota a gota con la micropipeta un pequeño volumen, 2 ml es un valor adecuado, de disolución patrón de modo que se distribuya homogéneamente en una superficie igual a la que ocupará el aerosol recolectado. Se seca en la estufa a 45°C.

5.2.3. Matriz: suelos y sedimentos

Se rellena un recipiente Marinelli, previamente tarado, con tierra (recogida a una profundidad de al menos 3 metros se evitaría la presencia de radionucleidos artificiales) previamente secada y tamizada a 2 mm.

Sobre un vaso de 500 ml se pone la suficiente cantidad de la antedicha tierra para cubrir toda la superficie de la base del vaso y se añade gota a gota un pequeño volumen, 3 ml resulta un valor adecuado, de la disolución patrón y el resto de la tierra, con cuidado de no mojar las paredes del vaso. A continuación se homogeneiza con una varilla y se deja en la estufa a 40°C toda la noche.

Al día siguiente, una vez seca la muestra, se vuelve a homogeneizar bien toda la tierra con ayuda de una varilla y se rellena el recipiente marinelli, se vuelve a pesar y se calcula por diferencia, el peso añadido.

Resulta recomendable comprobar la homogeneización de 1 patrón de calibración, bien preparando dos muestras o bien preparando una sola muestra que es medida y removida varias veces hasta comprobar la constancia en el resultado.

5.2.4. Matriz: dieta tipo

Cuando las medidas sobre dieta tipo se efectúan con muestras calcinadas, pueden utilizarse los patrones preparados para la medida de agua en Marinelli, dado que después de la calcinación previa a la que se somete a estas muestras, la densidad está comprendida entre 0,9 y 1,1 g/cm³. No obstante, a energías inferiores a unos 100 keV podría ser recomendable la utilización de un patrón de composición isotópica más parecida a la de la muestra.

Cuando las muestras no se calcinan y solamente se secan, si la densidad está comprendida entre 0,9 y 1,1 g/cm³ puede utilizarse el patrón de agua anterior. No obstante, para energías inferiores a la de emisión del ²⁴¹Am debiera utilizarse un patrón de matriz orgánica deshidratada.

5.2.5. Matriz: filtro de carbón activo

Abrir con ayuda de una herramienta adecuada, p.e. un destornillador, un filtro limpio y verter el carbón activo sobre un vaso de precipitados de al menos 100 ml. En un otro vaso, de 100 ml de capacidad, se pone la suficiente cantidad del antedicho carbón para cubrir toda la superficie de la base del vaso y se añade, gota a gota, un pequeño volumen, no mas de 3 ml de la disolución patrón y el resto del carbón, con cuidado de no mojar las paredes del vaso. A continuación se homogeneiza con una varilla y se deja en la estufa a 40 °C toda la noche.

Al día siguiente, una vez seca la muestra, se vuelve a homogeneizar bien todo el carbón con ayuda de una varilla y se rellena la cápsula Petri.

6. Correcciones a la eficiencia de fotopico en el intervalo [46,54; 1.800] keV

6.1. Introducción

De acuerdo con las geometrías y matrices finales involucradas en el desarrollo de los programas de vigilancia, el objetivo de este capítulo es establecer un conjunto de recomendaciones encaminadas a la correcta obtención y aplicación de las calibraciones de la eficiencia de fotopico en espectrometría gamma. Como criterio para la selección de la metodología más adecuada al tipo de medidas que se realizan en los programas de vigilancia radiológica ambiental, se utiliza que la eficiencia final no posea una incertidumbre superior al 5%, de manera que para picos con área $N=400$ cuentas la incertidumbre de la actividad resultante sea del 7%, la cual es inferior a un límite de cuantificación del 10%.

Para establecer cuáles son las correcciones a aplicar a la eficiencia de fotopico es necesario definir previamente el concepto de eficiencia y describir los pasos esenciales para su determinación. La *eficiencia de fotopico* de una medida a energía E_γ es la razón entre el número de fotones de energía E_γ que sufren absorción completa de su energía y el número de fotones de esa misma energía emitidos por la fuente. El método más común para su determinación es el experimental, el cual requiere la medida de fuentes de calibración marcadas con radionucleidos que emitan a diferentes energías a lo largo del intervalo en el que se desea calibrar. De las áreas de los fotopicos producidos por cada una de estas emisiones se obtienen las *eficiencias experimentales* para cada E_i :

$$\varepsilon_i = \frac{N_i}{\Delta t \cdot A_k \cdot p_k(E_i)}$$

En esta expresión, N_i es el área del fotopico de energía E_i , siendo E_i la energía E_γ de la emisión i ; Δt es el tiempo de medida y A_k es la actividad en la fuente del radionucleido k que emite el fotón de energía E_i con probabilidad $p_k(E_i)$ (si hay más de un radionucleido de calibración que contribuya a N_i , habrá que efectuar el sumatorio sobre k en el denominador). Con el conjunto de valores experimentales ε_i se ajusta una función paramétrica cuya forma dependerá del intervalo de energías en el que se quiera calibrar. Como norma general, este intervalo viene determinado por las energías mayor y menor a las que se han obtenido las eficiencias experimentales, aunque a altas energías se puede extrapolar. La función, resultado del ajuste, se utiliza para calcular los valores de la eficiencia a aplicar en el cálculo de actividades.

Sin embargo, antes de proceder al cálculo de la curva de calibración es necesario comprobar que la eficiencia obtenida experimentalmente corresponda con la real, ya que puede ocurrir que o bien N_i en la ecuación anterior no se corresponda con el número de fotones de energía E_i que han sido absorbidos completamente o bien que el número de los que han sido emitidos por la fuente sea diferente al estimado en el denominador de la ecuación. Varios son los fenómenos que conducen a desviaciones de la eficiencia experimental: el decaimiento de los radionucleidos durante el tiempo de contaje, la suma aleatoria o el apilamiento de señales y la suma en coincidencia. No considerarlos conduciría a un cálculo erróneo de la curva de eficiencia que se propagaría al cálculo de la actividad.

Pero no todo queda aquí ya que una vez obtenida la curva de eficiencia correcta es necesario plantearse si las condiciones de la medida de las fuentes de calibración son equivalentes a las de las fuentes problema. Asumiendo que las geometrías en ambos casos son las mismas y que las condiciones de funcionamiento de la cadena electrónica no se ven alteradas por las diferencias de actividad, el único efecto que puede conducir a que la eficiencia calculada no corresponda con la de la medida de la fuente problema es el de la autoabsorción ya que la variación en las características de la matriz puede conducir a diferentes grados de absorción de la radiación en ambas.

En este documento nos proponemos describir todos estos fenómenos, estimar las condiciones en las que tienen valores asumibles de acuerdo con los criterios mencionados anteriormente y proponer los métodos para el cálculo de las correcciones asociadas en el caso de que superen los límites establecidos.

6.2. Decaimiento de los radionucleidos durante el tiempo de contaje

La actividad de un elemento k puede variar a lo largo de la medida de la fuente de calibración, lo que implica que también el número de fotones emitidos por unidad de tiempo varíe. Si N_d es el número de desintegraciones en el intervalo de tiempo Δt en el que se produce la medida y λ es la constante de desintegración del radionucleido de actividad A_k en el instante de comienzo del contaje, N_d corresponde a:

$$N_d = \int_0^{\Delta t} A_k \cdot e^{-\lambda t} dt$$

Resolviendo la integral se obtiene el número de desintegraciones en el intervalo Δt :

$$N_d = A_k \cdot \frac{1 - e^{-\lambda \Delta t}}{\lambda}$$

Es decir, que estrictamente hablando, para evaluar correctamente el número de desintegraciones producidas en la fuente y, en consecuencia, el número de fotones emitidos, hay que multiplicar la actividad A_k en E.1 no por Δt sino por el factor :

$$C_t(\Delta t) = \frac{1 - e^{-\lambda \Delta t}}{\lambda}$$

Sin embargo, en muchos casos los tiempos de medida no son lo suficientemente largos como para que esta variación sea apreciable. Esto dependerá de la relación entre el tiempo de medida y el periodo de semidesintegración ($T_{1/2}$). Si se establece como asumible una desviación relativa del 0,1%, un orden de magnitud menor que la desviación estándar de la actividad certificada en los patrones de referencia, se obtiene:

$$\frac{A_k \cdot \Delta t - N_d}{N_d} = \frac{\lambda \Delta t}{1 - e^{-\lambda \Delta t}} - 1 = 0,001$$

Cuando la semivida $T_{1/2}$ es mucho mayor que Δt se obtiene una relación sencilla entre la semivida del radionucleido y el tiempo de contaje que sirve de referencia para saber si es necesario aplicar la corrección a los valores medidos:

$$T_{1/2} \approx 350\Delta t$$

Por lo tanto, siempre que el periodo de semidesintegración del radionucleido patrón¹ sea mayor que 350 veces el tiempo de contaje no será necesario aplicar la corrección. Cuando esta condición no se verifique, habrá que calcular $C_t(\Delta t)$ según la expresión dada anteriormente.

6.3. Suma aleatoria o apilamiento de señales

No todos los fotones cuya energía E_γ es absorbida completamente por el detector son computados dentro del fotopico debido a su coincidencia aleatoria con otro fotón.

La causa suele ser la alta actividad de las muestras que hace muy probable que dos fotones cuya emisión no esté correlacionada entren en la parte activa del cristal de Ge simultáneamente o separados por un intervalo de tiempo inferior al de tratamiento de la señal producida por el primero de ellos. El uso de la opción de rechazo de apilamiento (“pile-up rejection”) que poseen algunos amplificadores no siempre evita este problema puesto que pueden introducir errores en el área de los fotopicos. Por ello, antes de recurrir a ella habría que demostrar que estos errores son despreciables.

Antes de plantearse qué métodos utilizar se tiene que dilucidar si este efecto es cuantitativamente importante en las medidas a realizar. Según varias referencias [1, 2], para una constante de tiempo del amplificador menor que 5 μ s, valores del ritmo de contaje por debajo de 1000 s^{-1} hacen que la coincidencia aleatoria sea despreciable, concretamente del orden del 1,5%. Por lo tanto, mantener la actividad de las fuentes de calibración por debajo de esos niveles evitará tener que realizar el cálculo de correcciones. Cuando estos requisitos no se cumplan será necesario utilizar un método que corrija las desviaciones en el área de los fotopicos. Entre las diferentes posibilidades se recomiendan las dos que se describen a continuación por ser de sencilla aplicación [2,3,4].

MÉTODO 1. Utilización de la opción de rechazo del amplificador previa comprobación de su validez

Para comprobar que el amplificador corrige correctamente las alturas de los pulsos apilados se realiza el siguiente test:

- Se mide una fuente de Co-60 que produzca en el detector un ritmo de contaje menor que 1.000 s^{-1} hasta tener al menos 25.000 cuentas en cada pico. Registrar el tiempo vivo.
- Se evalúa el área de los picos correspondientes a las emisiones de 1.173,2 y 1.332,5 keV del Co-60, utilizando la corrección por apilamiento y tiempo muerto.
- Sin desplazar la fuente de Co-60, situar próxima al detector una fuente de Cs-137 o de cualquier radionucleido que emita a energías inferiores a 662 keV de manera que el ritmo de contaje sea superior a 1.000 s^{-1} .

¹ En radionucleidos en equilibrio con su progenitor, la semivida corresponde con la de este último.

- Registrar un espectro en estas condiciones durante el mismo tiempo vivo que en la medida anterior. Ahora se tendrían los picos de Cs-137 y Co-60.
- Evaluar el área que se obtiene con cada uno de los picos indicados anteriormente.
- Comprobar que la resolución de los fotopicos, del ^{60}Co , en ambas medidas está dentro de los límites establecidos por las especificaciones y que las áreas de cada pico en las dos medidas no difieren en más de un 1,5%.

MÉTODO 2. Método empírico de corrección por suma aleatoria

- Preparar un conjunto de m fuentes puntuales cada una de las cuales tendrá una actividad tal que produzcan más de 1.000 cuentas por segundo procurando que cubra el intervalo esperado de ritmos de conteo y además una fuente que sirva de referencia y que será idéntica a las anteriores pero con una actividad equivalente a 500 cuentas por segundo. Las fuentes deben poseer al menos una emisión de energía no superior a 100 keV, otra no superior a 662 keV y otra en el rango de los 1.000 keV. Esto se puede conseguir con un cóctel que contenga Am-241, Cs-137 y Co-60 o simplemente con Eu-152.
- Medir cada una de las m fuentes durante el mismo tiempo y calcular las áreas de cada pico.
- Calcular la corrección C_{SA} para cada energía de emisión E_i y cada una de las m fuentes puntuales según la expresión:

$$C_{SA}(E_i) = \frac{N_R(E_i)}{N_n(E_i)}$$

donde $N_R(E_i)$ es el área del fotopico de energía E_i correspondiente a la medida de la fuente de referencia y $N_n(E_i)$ corresponde a la medida de la n -sima fuente de ritmo de conteo mayor que 1.000 s^{-1} ($n = 1, m$).

- Para cada ritmo de conteo, se ajusta una recta de la forma $C_{SA} = a + bE$ a los datos experimentales.
- Utilizar la recta $C_{SA}(E)$ adecuada al ritmo de conteo de las fuentes de calibración para calcular la corrección al área del fotopico (N_j) en la ecuación correspondiente a las energías de las emisiones de calibración E_j :

$$C_{SA}(E_j) = a_{SA} + b_{SA} \cdot E_j$$

6.4. Suma en coincidencia

Este efecto se produce cuando los radionucleidos utilizados en la calibración emiten en cascada alguna de las emisiones utilizadas para calibrar. Como consecuencia, existe la posibilidad de que en el detector incida más de un fotón simultáneamente, en cuyo caso el detector no los distinguirá y la energía registrada corresponderá a la suma de la energía absorbida de cada fotón. Si se produce la absorción completa de la energía de la emisión de interés junto a la absorción de energía de otra

emisión, entonces el suceso no será registrado en el fotopico aunque el detector si que lo haya medido, por lo que la eficiencia medida a partir del área del fotopico no coincidirá con la real.

A diferencia de la suma aleatoria, la magnitud de este fenómeno es independiente de la actividad de la fuente. Depende, en primer lugar, de la probabilidad de emisión de la cascada y, por tanto, de los radionucleidos que se utilicen en la calibración; y, en segundo lugar, del ángulo sólido entre fuente y detector: cuanto más pequeño sea éste menor será la probabilidad de que dos fotones emitidos simultáneamente entren en el detector. Cuando se midan fuentes de actividades altas será posible evitar este efecto seleccionando una geometría de medida en la que la fuente se sitúe a una distancia del detector mayor a 20 cm. Sin embargo, en medidas de la radiactividad ambiental se necesita colocar la fuente lo más próxima posible al cristal para aumentar la eficiencia de la medida por lo que este efecto durante el proceso de calibración sólo se puede minimizar o incluso evitar mediante la selección de radionucleidos sin cascadas o con probabilidades bajas de emitir en ellas. Cuando esto no sea posible, o no se esté seguro de la magnitud de este efecto en las calibraciones será necesario valorar, para cada geometría de medida, si este efecto produce desviaciones en las eficiencias experimentales obtenidas de las emisiones en cascada. En general, se considerará que el efecto será despreciable cuando se produzcan desviaciones en las áreas menores del 1,5%.

Para esta valoración, se puede evitar tener que realizar medidas específicas si se utilizan geometrías de medida para las cuales existan publicadas tablas de correcciones por suma en coincidencia que incluyan los radionucleidos utilizados en la calibración [1, 5, 6]. Para el correcto uso de estas tablas debe coincidir también el tipo de detector (p o n) para el que han sido obtenidas y su volumen. De ser necesario realizar la valoración experimentalmente se propone el siguiente procedimiento:

- Medir la fuente de calibración en la geometría de interés y en una geometría de referencia en la que la distancia entre fuente y detector sea la mayor posible (se recomienda una distancia de alrededor de 20 cm). La fuente de calibración debe contener los radionucleidos cuyas emisiones en cascada se pretende estudiar y además los radionucleidos con emisiones aisladas Am-241 y Cs-137. Otra alternativa es medirlos separadamente.
- Calcular las áreas de los fotopicos producidos por las emisiones en cascada de energía E_j y por las emisiones aisladas de energía E_i ($E_1=59,54$ keV y $E_2=661,66$ keV) en la geometría de calibración y en la geometría de referencia (R).
- Calcular la razón R_a para las emisiones del Am-241 y Cs-137 según la expresión:

$$R_a(E_i) = \frac{N_j}{N_i^R}$$

donde N_i y N_i^R son las áreas de la emisión de energía E_i en la geometría de medida y en la de referencia, respectivamente.

- Calcular la razón R_c para las emisiones en cascada:

$$R_c(E_j) = \frac{N_j}{N_j^R}$$

- Para las emisiones en cascada de energía mayor a E_2 (661,62 keV) se calcula la desviación relativa del R_c de esa emisión con respecto al R_a correspondiente al Cs-137:

$$d_c = \frac{R_c - R_a(E_2)}{R_a(E_2)} \times 100(\%)$$

- Para las emisiones de energía inferior, antes de calcular la desviación relativa, se obtiene $R_a(E_j)$ mediante interpolación de los valores conocidos a E_1 y E_2 :

$$R_a(E_j) = \frac{R_a(E_2) - R_a(E_1)}{E_2 - E_1} (E_j - E_1) + R_a(E_1)$$

- Luego se calcula d_c :

$$d_c = \frac{R_c(E_j) - R_a(E_j)}{R_a(E_j)} \times 100(\%)$$

- Siempre que d_c sea inferior al 1,5%, no será necesario aplicar la corrección por suma en coincidencia a la emisión de energía E_j .

En los casos en que sea necesario corregir las áreas de los fotopicos por este efecto se propone utilizar un método empírico que no requiere la resolución de ecuaciones que dependan de la cascada, lo cual implicaría un planteamiento particular para cada radionucleido. Además tiene la ventaja de ser un método válido para cualquier tipo de geometría de medida.

6.4.1. Método empírico de corrección por suma en coincidencia

Este método requiere que los radionucleidos de calibración incluyan al menos cuatro emisiones aisladas en el intervalo [46,54, 1800] keV. Como ejemplo de emisiones aisladas pueden considerarse los siguientes emisores:

| Radionucleido | Energía (keV) | $T_{1/2}$ |
|---------------|---------------|-----------|
| Pb-210 | 46,5 | 22,3 a |
| Am-241 | 59,5 | 432,7 a |
| Cd-109 | 88,0 | 426,6 d |
| Cr-51 | 320,1 | 27,7 d |
| Cs-137 | 661,7 | 30,25 a |
| Mn-54 | 834,8 | 312,3 d |
| Zn-65 | 1.115,6 | 244,3 d |

Otro de los requisitos del método es la medida de fuentes que contengan los radionucleidos de calibración en condiciones experimentales en las que la probabilidad de que se produzca suma en coinci-

dencia sea despreciable. Esto se consigue situando las fuentes a una distancia de la ventana del detector mayor que 20 cm. A continuación se detallan los pasos para la aplicación de este método [5, 6]:

- Preparar tres fuentes pipeteando un volumen determinado de la disolución que contiene los radionucleidos de calibración sobre un filtro hidrófobo de 2,5 cm de diámetro (por ejemplo, FGLP02500 de Millipore). Si los radionucleidos están contenidos en más de una disolución preparar tres fuentes por cada una.
- Medir las fuentes colocándolas en el techo del detector de manera que coincidan axialmente con el centro de la ventana del detector.
- Calcular las áreas de las emisiones aisladas (N_i^R) y las de las emisiones en cascada (N_i^C).
- De los espectros de calibración medidos en la geometría de interés, se calculan también las áreas de las emisiones aisladas (N_i) y las de las emisiones en cascada (N_j).
- Con los valores correspondientes a las emisiones aisladas obtenemos los coeficientes geométricos experimentales que representan el cambio de la eficiencia entre una geometría y la otra:

$$C_G(E_i) = \frac{N_i}{N_i^R}$$

- Se ajusta una curva paramétrica $C_G(E)$ a los valores experimentales obtenidos en el punto anterior utilizando el método de mínimos cuadrados, siendo $C_G(E)$:

$$C_G(E) = \begin{cases} a_1 E^{-a_2} e^{-a_2 E/E_1} e^{-a_3 (E^{-3} + 3E/E_1^4)} & E \leq E_1 \\ a_1 E_1^{-a_2} e^{a_2} e^{-4a_3 E_1^{-3}} & E > E_1 \end{cases}$$

donde E_1 es la energía de emisión del ^{137}Cs , 661,66 keV. Esta curva es válida para energías superiores a 46,54 keV, la energía de la emisión γ del ^{210}Pb .

- El factor de corrección por suma en coincidencia correspondiente a la emisión j de energía E_j se calcula según la siguiente expresión:

$$C_c(E_j) = \frac{N_j^R}{N_j} C_G(E_j)$$

- Para calcular la eficiencia ϵ_j correspondiente a la emisión de energía E_j , el área corregida que se introduce en la ecuación que aparece en la página 26 corresponderá al área del fotopico de energía E_j multiplicada por el coeficiente de corrección $C_c(E_j)$, es decir, a $N_j \cdot C_c(E_j)$

6.5. Autoabsorción

Partiendo de que es recomendable calibrar en eficiencias directamente en la geometría de medida, el único efecto a considerar a la hora de aplicar las calibraciones de la eficiencia es el de

la autoabsorción en la muestra. Este efecto conduce a variaciones entre la eficiencia obtenida en la calibración y la eficiencia real de una medida cuando existen diferencias entre la matriz de las fuentes de calibración y la matriz que se mide. Estas variaciones son debidas a dos factores: la composición de la matriz y la densidad. El primero sólo influye significativamente por debajo de los 100 keV y el segundo en todo el intervalo de energías. Los métodos para la corrección de este efecto que se encuentran en la literatura no son aplicables a todas las geometrías e implican aproximaciones por lo que la recomendación es intentar evitarlo y cuando esto no sea posible, corregir por pequeñas desviaciones. Con esta filosofía, pasemos a analizar los efectos de los cambios en la composición química y la densidad con el objetivo de establecer las condiciones en las que no se producen variaciones en las medidas o éstas son menores al 1,5%

6.5.1. Efecto de la composición química [7]

Para que las diferencias en la composición química no afecten significativamente a las medidas es necesario clasificar las matrices por grupos y disponer de una calibración para cada uno. Veamos lo que ocurre caso por caso:

- *Muestras orgánicas.* Depende del tratamiento. En el caso de la liofilización, y al no haber destruido la materia orgánica, el coeficiente de autoabsorción dentro de este grupo sólo depende de la densidad. En el caso de la calcinación para reducción a cenizas, la matriz queda reducida al contenido mineral de la muestra por lo que, a igual densidad, existen diferencias significativas incluso para diferentes tipos de vegetales. Este hecho hace recomendable realizar una calibración por debajo de los 100 keV para cada tipo de muestra orgánica. En la tabla siguiente se muestran las desviaciones de las eficiencias de cenizas obtenidas de vegetales que entran con frecuencia en programas de vigilancia (composiciones tomadas de la base de datos Phyllis [8] y de Oresegun *et al.* [9]) con respecto a una composición de referencia; los valores han sido obtenidos para una densidad constante de 1 g/cm³ y para una geometría Petri de 9 cm de diámetro:

Tabla 1. Desviaciones (%) en la eficiencia de diferentes muestras de cenizas con respecto a una roca ígnea promedio [10] de densidad 1g/cm³.

| Muestra | Δ (60 keV) | Δ (100 keV) |
|------------|-------------------|--------------------|
| Alfalfa | 4,1 | 0,9 |
| Patata | 1,7 | 0,2 |
| Fruta | 1,7 | 0,1 |
| Hortalizas | 1,2 | 0 |
| Hierba | -0,3 | 0 |
| Maíz | -0,4 | 0,1 |

De ella pueden deducirse las diferencias que existen entre las distintas muestras. Así por ejemplo, si uno tiene que medir hierba y maíz puede utilizar la misma calibración, pero si mide patatas y maíz las diferencias son de más del 2% por lo que utilizar la misma calibración de la eficiencia induce errores mayores que los aconsejables. Obsérvese que el resultado obtenido para la alfalfa es coherente con la alta cantidad de hierro que contiene.

- *Suelos.* Los suelos deben ser diferenciados según el tipo de roca madre, al menos a energías inferiores a los 100 keV como muestra la siguiente tabla, donde, de nuevo, los valores han sido obtenidos para una densidad de las matrices de 1g/cm³ y una geometría Petri de 9 cm de diámetro.

Tabla 2. Desviaciones en la eficiencia correspondiente a distintos tipos de roca madre con respecto a una roca ígnea promedio.

| Tipo de roca | Δ (60 keV) | Δ (100 keV) |
|--------------|-------------------|--------------------|
| Magnetita | 12,4 | 2,6 |
| Turba | 9,1 | 2,0 |
| Clorita | 7,2 | 1,5 |
| Sedimentaria | 5,9 | 1,0 |
| Caliza | 3,7 | 0,6 |
| Basalto | 2,0 | 0,3 |
| Andesita | 0,3 | 0 |
| Metamórfica | -0,3 | 0 |
| Esquistos | -0,3 | 0 |
| Dacitas | -1,0 | -0,2 |
| Riolitas | -1,5 | -0,5 |
| Areniscas | -2,6 | -0,6 |

Al igual que en la tabla de vegetales, de aquí podemos extraer la magnitud de las desviaciones en la eficiencia entre los diferentes tipos de suelos suponiendo siempre igual densidad. Una vez realizada la clasificación de los suelos es necesario también asegurarse de que con el método de preparación obtenemos siempre suelos con el mismo contenido en agua y en materia orgánica ya que un contenido distinto además de producir cambios en la densidad inducirá cambios en la composición promedio del suelo. Sirvan como ejemplo las variaciones obtenidas en una muestra mineral de composición 70% SiO₂ y 30% Fe₂O₃ cuando se va aumentando su contenido en agua y materia orgánica a densidad constante:

Tabla 3. Desviaciones en la eficiencia con respecto a una muestra mineral con 0% de agua y materia orgánica.

| Contenido | Δ (60 keV) | Δ (100 keV) |
|--------------|-------------------|--------------------|
| 10% orgánico | 0,6 | 0,1 |
| 20% orgánico | 1,2 | 0,2 |
| 25% agua | 3,3 | 0,5 |
| 50% agua | 6,7 | 1,0 |

- *Sedimentos*. Entre los sedimentos también existen diferencias según su composición:

Tabla 4. Desviaciones en la eficiencia correspondiente a distintos tipos de sedimentos con respecto a un suelo de roca madre ígnea ($\rho = 1\text{g/cm}^3$).

| Tipo | Δ (60 keV) | Δ (100 keV) |
|------------------|-------------------|--------------------|
| Limos y arcillas | -1,5 | -0,3 |
| Arenas | -2,8 | -0,6 |
| Sedimento marino | -3,7 | -1,5 |

- *Disoluciones acuosas*. Estas son muestras en las que el agua es el componente mayoritario junto con algún ácido. Hemos considerado tres: HNO_3 , H_2SO_4 y HClO_4 . Las diferencias en la eficiencia sólo son significativas entre el ácido sulfúrico y el agua para proporciones superiores al 30% y para el ácido perclórico para proporciones superiores al 40%, por lo que sólo en esos casos sería conveniente realizar calibraciones diferenciadas para energías por debajo de los 100 keV.

6.5.2. Influencia de la densidad

En cuanto a la densidad, su variación induce diferencias de hasta el 20% a 60 keV entre muestras con densidades en el intervalo que va desde $0,8\text{ g/cm}^3$ hasta $2,0\text{ g/cm}^3$ [7]. Por este motivo, en el caso de que no se puedan conseguir siempre muestras de igual densidad, es necesario valorar el efecto de los cambios de la densidad de la matriz en las medidas. Esta valoración se puede realizar mediante una medida de transmisión. Para ello, se coloca una fuente de calibración que contenga al menos Pb-210, Am-241 y Cs-137 sobre la fuente problema, se sitúa el conjunto sobre el detector y se mide un tiempo suficiente como para recoger 1.000 cuentas en cada fotopico. A continuación se realiza la misma operación con la fuente de calibración que corresponda a las condiciones de medida de la fuente problema. Se comparan ambas áreas. Si la diferencia es menor que el 1,5%, el efecto de autoabsorción se puede considerar que no afecta apreciablemente a los resultados. Cuando esta condición no se verifique será necesario calcular el factor de corrección.

En el caso de que la densidad de ambas fuentes se encuentre en el intervalo $0,8\text{-}2\text{ g/cm}^3$, el coeficiente de corrección C_{AA} depende linealmente de la densidad de la muestra según la siguiente relación [11]:

$$C_{AA} = 1 + (\mu_C \rho_C - \mu_M \rho_M) \cdot \bar{l}$$

donde μ_C es el coeficiente de atenuación másico de la matriz de calibración y μ_M el coeficiente de atenuación de la muestra problema, ρ_C y ρ_M corresponden a las densidades de ambas matrices y \bar{l} es el recorrido medio de los fotones en la fuente. Esta relación ha sido también obtenida por Sánchez *et al.* [12] para energías superiores a 122 keV y geometrías Petri y Marinelli y en ella se basa el método que se propone a continuación.

6.5.3. Método para la corrección por diferencias en la densidad

- Marcar con el mismo volumen de disolución patrón conteniendo los radionucleidos radiados más arriba un conjunto de muestras de igual composición con al menos tres densidades diferentes, procurando siempre que éstas comprendan los valores de las fuentes problema.
- Medir cada una y evaluar las áreas (N_i^M) de las emisiones de los radionucleidos empleados.
- Calcular las eficiencias (ϵ_i^M) experimentales para cada emisión y obtener con ellas y con las obtenidas anteriormente para la calibración en eficiencia (ϵ_i^C) los coeficientes de corrección a las diferentes energías E_i :

$$C_{AA}(E_i) = \frac{\epsilon_i^M}{\epsilon_i^C}$$

Obsérvese que en el caso de que la disolución patrón, el tiempo de medida y el volumen pipeteado sean los mismos se verifica

$$\frac{\epsilon_{M,i}}{\epsilon_{C,i}} = \frac{N_i^M}{N_i^C}$$

- Ajustar una recta a los valores del coeficiente de autoabsorción C_{AA} frente a la densidad para cada energía
- Para obtener las eficiencias correspondientes a la matriz que se mide es necesario calcular a partir de la recta los valores del factor de corrección para cada energía de calibración y usarlos para ajustar, previo cálculo de las nuevas eficiencias experimentales adecuadas a la matriz problema, una curva de eficiencias que nos permitirá obtener la eficiencia para las emisiones procedentes de la fuente problema.

6.6. Métodos de simulación de Monte Carlo

Los métodos descritos en este documento han sido seleccionados por su sencillez, generalidad y por no entrañar prácticamente ninguna dificultad de cálculo. Esto se hace a costa de una dedicación mayor en la preparación, medida y análisis de muestras. Los métodos de simulación de Monte Carlo disminuyen considerablemente el trabajo experimental y permiten la implementación de cualquier tipo de muestra, lo cual no siempre es posible con los métodos experimentales. Existe



una amplia bibliografía en la que estos métodos han demostrado dar muy buenos resultados en el cálculo de correcciones por suma en coincidencia y por autoabsorción y, por supuesto, en el cálculo directo de eficiencias. Para su utilización segura, sin embargo, es imprescindible realizar la validación del método en el intervalo de energías en el que se aplicará utilizando los resultados experimentales que abarquen el conjunto de condiciones de medida para el que se va a utilizar. Para que el método sea considerado válido, los valores promedio de desviación para todas las energías no superarán el 2%.

7. Determinación del espectro energético del patrón de calibración

7.1. Intervalo de energía

7.1.1. Objetivo

El objetivo es obtener un patrón que permita una adecuada calibración en energía y eficiencia de espectrómetros gamma.

7.1.2. Detector

En este sentido se considera que la inmensa mayoría de las espectrometrías son efectuadas con detectores coaxiales de Germanio Intrínseco de Alta Pureza y tipo P.

Estos detectores poseen una capa muerta de grosor comprendido entre 0,5 y 0,7 mm. Esta capa, al margen de la cápsula de aluminio, introducirá una atenuación mínima al haz de radiación incidente comprendida entre 99,5% para fotones de 30 keV y una capa muerta de 0,7 mm y 42% para fotones de 60 keV y una capa muerta de 0,5 mm.

En concordancia con estos valores, este tipo de detector tiene un límite inferior de aplicación recomendado por el fabricante de unos 50 keV, energía para la que la atenuación es de 65-75% dependiendo, fundamentalmente, del grosor exacto de la capa muerta.

Por encima de esa energía, dentro de la zona útil por tanto, el primer radionucleido utilizable con funciones de calibración es el Am-241, que emite a 59,54 keV, y por ello, esta energía constituirá el límite inferior del campo de aplicación del presente documento.

7.1.3. Intervalo energético

El intervalo energético de aplicación de los patrones de calibración tratados en el presente documento estará comprendido entre ~60 y ~1.836 keV, que cubre el intervalo energético de interés definido al comienzo del presente documento.

No obstante, considerando que la eficiencia de detección es una función de la energía, que es lineal a partir de 300 keV en una representación que tiene en ordenadas el logaritmo de la eficiencia y en abscisas el logaritmo de la energía, podría realizarse una extrapolación de la función eficiencia hasta alcanzar la energía de emisión del Tl-208. No obstante, esta práctica no es recomendable.

7.2. Radionucleidos en el patrón

7.2.1. Calibración en energía

La calibración en energía puede ser efectuada con un polinomio de grado uno o dos, y si esto no fuere posible, entonces sería necesario corregir la falta de linealidad en las alturas de pulso.

Para ajustar a un polinomio de grado uno o dos es suficiente con disponer de dos o tres picos, números que son muy inferiores a los necesarios para efectuar una calibración en eficiencia. Por ello, la calibración en energía se considera suficientemente cubierta con el número de picos necesarios para efectuar la calibración en eficiencias y en consecuencia no será vuelta a mencionar, toda vez que, además, la realización de la calibración no es objetivo de este documento.

7.2.2. Calibración en eficiencia

Para la calibración en eficiencia se considera, como ha sido justificado con anterioridad, el intervalo energético comprendido entre la energía de emisión del Am-241 (59,54 keV) y la de mayor energía del Y-88 (1.836,01 keV).

En este intervalo se han considerado las siguientes funciones de ajuste de la eficiencia:

$$\begin{aligned}\varepsilon &= \exp\left(\sum_1^6 a_i \cdot E^{2-i}\right) \\ \varepsilon &= \exp\left(\sum_1^6 a_i \cdot \ln(E)^{i-1}\right) \\ \varepsilon &= \exp\left(\sum_1^5 a_i \cdot \ln\left(\frac{1}{E}\right)^{i-1}\right)\end{aligned}$$

siendo a_i los coeficientes del ajuste y E la energía expresada en MeV

La determinación de los coeficientes de ajuste es habitualmente efectuada por medio de un ajuste por mínimos cuadrados a los datos experimentales.

Para ello, se emplea una transformación logarítmica de la función de ajuste que, en el caso de la primera de las funciones empleadas adopta la siguiente forma:

$$\ln \varepsilon = \sum_1^6 a_i \cdot E^{2-i}$$

Considerando ahora la incertidumbre asociada a la magnitud ajustada, en este caso la eficiencia, se tiene que

$$s^2(\varepsilon) = \sum_{i=1}^N \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial a_i}\right)^2 s^2(a_i) + 2 \cdot \sum_{i=1}^N \sum_{j>1}^N \frac{\partial \varepsilon}{\partial a_i} \frac{\partial \varepsilon}{\partial a_j} s(a_i, a_j)$$

Siendo:
$$s(a_i, a_j) = \frac{1}{n-1} \sum_{k=1}^N (a_{ik} - \bar{a}_i)(a_{jk} - \bar{a}_j)$$

y

$$s^2(a_i) = \frac{1}{n-1} \sum_{k=1}^N (a_{ik} - \bar{a}_i)^2$$

Aplicando esta formulación a la primera de las funciones de ajuste de la eficiencia empleadas, se tiene:

$$s^2(\varepsilon) = \varepsilon^2 \left[\sum_i E^{2(2-i)} s^2(a_i) + 2 \sum_i \sum_j E^{4-i-j} s(a_i, a_j) \right] = \varepsilon^2 F$$

y

$$u^2 = \left(\frac{s(\varepsilon)}{\varepsilon} \right)^2$$

expresión que es común para todas las funciones de ajuste empleadas.

El problema que se plantea es el de la determinación del número y posición, en el intervalo energético de interés, de las energías de los fotones emitidos por el patrón empleado en la calibración.

7.2.3. Opciones actualmente aceptadas

En este sentido cabe considerar que algunas referencias consideran el intervalo energético de aplicación dividido en tramos y en cada uno de ellos se dispone un conjunto de emisiones que están uniformemente espaciadas en el tramo y de modo que el espaciado es característico del tramo [13] mientras que otras consideran que el espaciado debe ser tal que la diferencia en eficiencia entre dos valores consecutivos de la energía no debe ser superior al 10% de la eficiencia a 120 keV [14].

Por otro lado, existen varios patrones de calibración comercialmente disponibles cuyo espectro de emisión no tiene una justificación explícita.

7.2.4. Criterios de valoración del patrón

Con objeto de definir un criterio que permita evaluar la bondad de un cierto patrón, se han utilizado dos parámetros [15].

El primero de ellos es el estimador χ^2 definido como:

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^N \left[\frac{y_i - y(x_i)}{\sigma_i} \right]^2$$

Siendo:

y_i el valor experimental de la magnitud que se desea ajustar, en el caso tratado el logaritmo natural de la eficiencia ($\ln \epsilon$)

$y(x_i)$ el valor que para esa magnitud proporciona la función de ajuste para el valor de la variable x_i

σ_i la incertidumbre de y_i

N el número de determinaciones experimentales de la magnitud que se desea ajustar.

Ahora bien, considerando que N variará de unos patrones a otros, se tomará como magnitud de comparación el valor χ^2/N .

El segundo de los parámetros es la integral del cuadrado de la incertidumbre relativa (u^2) de la magnitud ajustada a lo largo del intervalo definido por el primer (E_i) y el último (E_f) valor de la variable:

$$I = \int_{E_i}^{E_f} u^2 \cdot dE$$

Entonces un cierto patrón junto con una función de ajuste será mejor que otro si sus valores de χ^2/N e I son menores que los de éste.

7.2.5. Conclusiones

A la luz de los resultados obtenidos al aplicar este método, cabe concluir que un patrón, constituido por Am-241, Cd-109, Co-57, Sn-113, Hg-203, Sr-85 e Y-88 resulta suficiente para realizar una calibración, con la precisión adecuada, del detector en el intervalo energético definido al comienzo de este documento.

8. Base de datos

Se buscó una base de datos realizada por una entidad de reconocido prestigio y que fuese de acceso sencillo y gratuito y que además fuese actualizada por sus autores de forma periódica. Se encontró la base de datos del Laboratorio Nacional Lawrence Berkeley de EEUU.

Esta base de datos puede consultarse en la dirección: <http://ie.lbl.gov/toi/>

9. Referencias

- [1] 1. Debertin K. y Helmer R. G. *Gamma- and X-ray spectrometry with semiconductor detectors*. Ed. North-Holland, 1988.
- [2] American Society for Testing and Materials. Standard test methods for detector calibration and analysis of radionuclides: E181-98. ASTM, 1998.
- [3] International Electrotechnical Commission. International standard IEC1452: Nuclear Instrumentation- Measurement of gamma-ray emission rates of radionuclides- Calibration and use of germanium spectrometers. CEI, 1995.
- [4] American National Standards Institute. American national standard for calibration and use of germanium spectrometers for the measurement of gamma-ray emission rates of radionuclides: ANSI N42.14-1999. The Institute of Electrical and Electronics Engineers (IEEE), 1999.
- [5] Quintana B. y Fernández F. An empirical method to determine coincidence-summing corrections in gamma spectrometry. *Applied Radiation and Isotopes* 46 (1995), 961-7
- [6] Daza M. J., Quintana B., García-Talavera M. y Fernández F. Efficiency calibration of a HPGe detector in the [46.54-2000] keV energy range for the measurement of environmental samples. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A* 470 (2001) 520-32.
- [7] García-Talavera M. y Quintana B. Monte Carlo simulations for accurate calculation of activities in environmental samples with HPGe detectors. Enviado a *Journal of Environmental Radioactivity*(2003) (También Tesis Doctoral de García-Talavera M.: Optimización de la Técnica de Espectrometría Gamma para la Medida de Radiactividad Ambiental).
- [8] Phyllis, <http://www.ecn.nl./phyllis>
- [9] Oresegun M. O., Decker K. M. y Sanderson C. G. Determination of self-absorption corrections by computation in routine gamma-ray spectrometry for typical environmental samples. *Radioactivity and Radiochemistry*, vol.4 (1993), 38-45.
- [10] Carmichael P. "Practical Handbook of Physical Properties of Rocks and Minerals" Ed. CRC Press, 1989.
- [11] Haase G., Tait D. y Wiechen A. Application of a new Monte Carlo method for determination of summation and self-absorption corrections in gamma spectrometry. *Nuclear Instruments and Methods A* 336 (1993), 206-13.
- [12] Sánchez F., Navarro E. y Ferrero J. A Monte Carlo based method of including gamma self-absorption for the analysis of environmental samples. *Nuclear Instruments and Methods B* 353 (1991), 535-41.