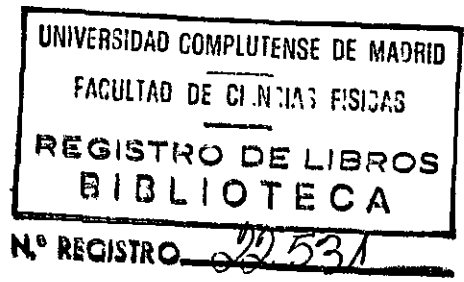


TI- 10934/29



**Aplicación de la Técnica de Centelleo en Fase
Líquida a la Calibración de Mezclas de
Radionucleidos por Descomposición Espectral**



AGRADECIMIENTOS

El presente trabajo se ha llevado a cabo como parte del proyecto de investigación del grupo de Metrología del CIEMAT, por ello el autor desea expresar su más sincero agradecimiento a la Institución y a todas aquellas personas que lo han hecho directa o indirectamente posible.

El autor desea agradecer al Dr. Agustín Grau Malonda su dirección y ayuda constante en la realización de esta memoria. Al Dr. José Campos Gutiérrez sus comentarios y sugerencias en la elaboración final del texto. Así mismo, desea agradecer a la Dra. Leonor Rodríguez Barquero sus aportaciones en la parte experimental del trabajo. Al Dr. Bert M. Coursey su constante seguimiento e interés mostrado durante el desarrollo de las investigaciones. A D. José María los Arcos y al Dr. Eduardo García-Toraño su cooperación en materia informática.

INDICE

CAPITULO 1

TECNICAS DE CENTELLEO LIQUIDO

| | | |
|-----|-----------------------------------|---|
| 1.1 | Introducción | 1 |
| 1.2 | Espectrómetros de centelleo | 4 |
| 1.3 | Soluciones centelleadoras..... | 6 |
| 1.4 | Viales de centelleo | 7 |
| 1.5 | Preparación de muestras | 7 |

CAPITULO 2

METODOS DE CALIBRACION PARA LA CORRECCION DE LA EXTINCION QUIMICA

| | | |
|-----|------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 2.1 | La extinción y sus causas | 9 |
| 2.2 | Métodos de calibración interna | 12 |
| 2.3 | Métodos de calibración externa | 15 |
| 2.4 | Determinación del índice $G^{\#}$ | 18 |
| 2.5 | Ventajas de la elección de SQP(E) o $G^{\#}$ para la determinación del grado de extinción química | 21 |
| 2.6 | La extinción en geles | 23 |

CAPITULO 3

METODO CIEMAT/NIST PARA LA OBTENCION DE LA EFICIENCIA DE RECUENTO DE CUALQUIER RADIONUCLEIDO

| | | |
|-----|-----------------------------------------------------------|----|
| 3.1 | El método CIEMAT/NIST | 28 |
| 3.2 | Modelo estadístico para la eficiencia | 30 |
| 3.3 | Extinción por ionización | 33 |
| 3.4 | Eficiencia de recuento en emisores beta puros | 34 |
| 3.5 | Eficiencia de recuento en emisores gamma simples | 38 |

| | | |
|------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 3.6 | Eficiencia de recuento en nucleidos con captura electrónica pura | 42 |
| 3.7 | Particularidades de los nucleidos emisores de radiación electromagnética entre 10 y 40 keV..... | 45 |
| 3.8 | Eficiencia de recuento en nucleidos de captura electrónica pura con número atómico elevado | 48 |
| 3.9 | Eficiencia de recuento en nucleidos de captura electrónica coincidente con una transición gamma | 50 |
| 3.10 | Efectos de la luz Cherenkov | 51 |
| 3.11 | Inclusión del efecto Cherenkov en el método CIEMAT/NIST | 53 |

CAPITULO 4

CALIBRACION SIMULTANEA DE MEZCLAS DE RADIONUCLEIDOS

| | | |
|-------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 4.1 | Calibración de mezclas de radionucleidos | 56 |
| 4.1.1 | El método de la doble ventana y sus inconvenientes | 57 |
| 4.1.2 | Método de interpolación-descomposición espectral | 61 |
| 4.2 | Obtención de las funciones espectrales en espectros logarítmicos | 62 |
| 4.3 | Obtención de las funciones espectrales en espectros lineales | 64 |
| 4.4 | Interpolación de funciones | 67 |
| 4.5 | Descomposición espectral | 74 |
| 4.6 | Descomposición espectral de multimezclas | 87 |
| 4.7 | Estudio cualitativo de la influencia del error de SQP(E) en el resultado de la descomposición | 89 |

CAPITULO 5

APLICACION DEL METODO DE INTERPOLACION-DESCOMPOSICION ESPECTRAL A DISTINTAS MEZCLAS DE RADIONUCLEIDOS

| | | |
|-------|------------------------------------------------|-----|
| 5.1 | Elección de las distintas mezclas | 94 |
| 5.2 | Mezclas $^{14}\text{C}+^3\text{H}$ | 96 |
| 5.2.1 | Descomposición en espectros logarítmicos | 96 |
| 5.2.2 | Descomposición en espectros lineales | 106 |
| 5.3 | Mezclas $^3\text{H}+^{55}\text{Fe}$ | 113 |
| 5.4 | Mezclas $^{35}\text{S}+^{14}\text{C}$ | 114 |

| | | |
|-------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 5.5 | Mezclas en geles. Descomposición de $^{45}\text{Ca}+^{35}\text{S}$, $^{204}\text{Tl}+^{36}\text{Cl}$ y $^{45}\text{Ca}+^{147}\text{Pm}$ | 119 |
| 5.6 | Descomposición de los radioestroncios | 124 |
| 5.6.1 | Mezclas $^{90}\text{Y}+^{90}\text{Sr}+^{89}\text{Sr}$ | 124 |
| 5.6.2 | Mezclas $^{90}\text{Y}+^{90}\text{Sr}+^{89}\text{Sr}+^{85}\text{Sr}$ | 131 |
| 5.7 | Descomposición de mezclas de baja actividad | 136 |
| 5.8 | Separación alfa/beta | 141 |
| 4.8.1 | Discriminación de impulsos | 141 |
| 4.8.2 | Método de interpolación-descomposición espectral | 143 |
| 5.9 | Análisis de multimezclas de radionucleidos beta | 146 |

APENDICE I

| | |
|--------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Probabilidades y energías efectivas en procesos de reestructuración atómica | 152 |
|--------------------------------------------------------------------------------------|-----|

APENDICE II

| | |
|---------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Cálculo de las incertidumbres del método de interpolación-descomposición espectral | 157 |
|---------------------------------------------------------------------------------------------|-----|

| | |
|--------------------|-----|
| CONCLUSIONES | 160 |
|--------------------|-----|

| | |
|-------------------|-----|
| REFERENCIAS | 163 |
|-------------------|-----|

TECNICAS DE CENTELLEO LIQUIDO

1.1 Introducción

A pesar de que ya han transcurrido más de cuatro décadas desde la utilización de los primeros contadores de centelleo líquido en coincidencia (Reynolds y col., 1950), las técnicas de centelleo líquido no han quedado en absoluto obsoletas. Más bien al contrario, con el tiempo han ido ganado en aceptación. De hecho, son ya varias las firmas comerciales que dedican una parte importante de sus recursos económicos a la comercialización de espectrómetros de centelleo, líquidos centelleadores y viales, dando una idea del gran auge que han experimentado estas técnicas.

La diferencia fundamental del centelleo líquido respecto a otro tipo de técnicas de centelleo, reside en que se disuelve la sustancia emisora de radiación en el seno mismo del centelleador. De esta forma, prácticamente toda partícula cargada interacciona con el líquido centelleador, haciendo que la eficiencia de recuento sea mucho más alta que en cualquier otro tipo de sistema de detección. El hecho de disolver la muestra también da lugar a ciertas particularidades exclusivas del centelleo líquido, como son el fenómeno de la extinción. Sobre la extinción, sus causas y las formas de corregirla se tratará en el Capítulo 2.

Una de las ventajas más importantes del centelleo líquido es la posibilidad de medir gran número de muestras en un corto espacio de tiempo. Así, la mayoría de espectrómetros comerciales han incorporado sistemas mecánicos, que permiten la medición automática

de las muestras, sin necesidad de operar manualmente.

El centelleo líquido permite la detección de prácticamente cualquier tipo de radiación: alfa, beta o gamma, e incluso de neutrones, protones y radiación cósmica. De esta forma, las técnicas de centelleo resultan muy eficaces a la hora de dar una visión general de los procesos nucleares que acontecen en una muestra radiactiva.

La interacción de partículas β^- y β^+ con el líquido centelleador da lugar a un espectro continuo de altura de impulsos que se corresponde con la emisión de partículas beta en el intervalo de energías entre el cero y un valor máximo E_m . La eficiencia de recuento para radionucleidos beta en contadores de centelleo es muy alta. Así, la eficiencia del ^3H se sitúa en torno al 50%, a pesar de que su energía beta máxima es sólo de 18 keV. Otros nucleidos beta más energéticos, como el ^{89}Sr , tienen eficiencias cercanas al 100%. En el caso de nucleidos β^+ , es necesario considerar, además de la propia radiación beta, los fotones de 0.51 MeV resultantes de la aniquilación electrón-positrón. Sin embargo, un fotón de 0.51 MeV tiene una probabilidad muy baja de interactuar, para los volúmenes de centelleador que normalmente se manejan en centelleo líquido (20ml); y por tanto, sólo una pequeña proporción de estos contribuirán a la eficiencia total de recuento.

La interacción de partículas alfa monoenergéticas con el líquido centelleador da lugar a un único pico en el espectro de altura de impulsos. Debido al fenómeno conocido como extinción por ionización; a igual energía, la altura del impulso producido por una partícula alfa será mucho menor que el de una partícula beta. Es posible comprobar, que la altura del impulso generado por una partícula alfa de 5.3 MeV es equivalente a la de un electrón de 530 keV. Por lo que se refiere a la calibración de nucleidos alfa, esta no ofrece dificultades, puesto que la eficiencia de recuento es siempre del 100%.

La radiación electromagnética puede interactuar con el líquido centelleador dando lugar a electrones fotoeléctricos o Compton. La detección de rayos gamma muy energéticos es poco probable debido a que la mayor parte de estos escapan del vial sin interactuar. Por otro lado, los rayos gamma de muy poca energía, interactúan en la mayoría de los casos dando lugar a electrones fotoeléctricos, que se detectan con una eficiencia aceptable. Por tanto, la utilización del centelleo líquido en la calibración de nucleidos gamma puros de energía elevada es poco eficiente, siendo más recomendables otras

técnicas de medida. No obstante, no son pocos los nucleidos que se desintegran en procesos beta-gamma, para los que la eficiencia de recuento en contadores de centelleo es muy alta. En estos casos, el análisis de la interacción de la radiación gamma con el centelleador se hace necesaria si se desean obtener resultados precisos. Es entonces conveniente la obtención de la distribución de energías de los electrones resultado de la interacción de los rayos gamma con el centelleador. Dicha distribución se puede obtener simulando la geometría y naturaleza química de la muestra mediante técnicas de Monte Carlo.

En la calibración de nucleidos que se desintegran por captura electrónica es posible la utilización de las técnicas de centelleo líquido. En estos casos, el proceso de reestructuración atómica subsiguiente a la captura de un electrón por parte del núcleo da lugar no solo a la emisión de rayos X, sino también de electrones Auger, lo que hace que la eficiencia de recuento sea alta. En el caso del ^{55}Fe , la eficiencia de recuento se sitúa en torno al 60%, para el ^{125}I es cercana al 80%.

La calibración de radionucleidos mediante la utilización de técnicas de centelleo líquido ha dado un paso importante en los últimos años con el desarrollo del método CIEMAT/NIST. Este método se describirá en detalle en el Capítulo 3.

El método CIEMAT/NIST es únicamente válido en la calibración de muestras de un único radionucleido. Sin embargo, no son pocas las muestras en las que se encuentran dos o más radionucleidos mezclados. En estos casos es bastante común recurrir a separaciones químicas largas y tediosas, y con resultados poco precisos. La presente memoria intentará demostrar que toda la información sobre la naturaleza y actividad de las distintas componentes presentes en una mezcla de radionucleidos, se encuentra contenida en su espectro de altura de impulsos y que, por tanto, en la mayoría de los casos, no resulta necesario recurrir a separaciones químicas.

La diferente naturaleza química en que se puede presentar una muestra de centelleo líquido, hace que por efecto de la extinción química, los espectros de altura de impulsos se deformen. No obstante, es posible cuantificar la extinción química (Capítulo 2) y asignar unívocamente a cada valor de la extinción una única forma espectral. La interpolación de espectros permite obtener los espectros de altura de impulsos de cada componente, a partir de espectros del mismo

radionucleido con valores próximos de la extinción química. Un vez determinadas la forma de las componentes, es posible la descomposición de la mezcla. La combinación de los procesos de interpolación y descomposición dan lugar al denominado método de interpolación-descomposición espectral, que se describirá en detalle en el Capítulo 4. Finalmente, en el Capítulo 5 se aplicará el método a mezclas concretas de radionucleidos.

1.2 Espectrómetros de centelleo

La Fig. 1.1 muestra el diagrama de las componentes esenciales de un espectrómetro de centelleo líquido en coincidencia. La muestra (M) se sitúa entre dos tubos fotomultiplicadores (TFM). Los impulsos de ambos tubos, además de sumarse en un circuito de suma de impulsos (Sum), entran en un circuito que determina su coincidencia (Coinc). Si las señales de los dos fototubos son coincidentes, Coinc manda una señal que mantiene la puerta abierta el tiempo necesario para que el impulso pueda ser analizado en el analizador multicanal (AMC). Los impulsos son digitalizados según su altura en el convertidor analógico digital (CAD), y distribuidos en canales en el AMC. Finalmente pasan al ordenador donde se procesa el espectro de altura de impulsos.

Se pueden clasificar los espectrómetros de centelleo comerciales en dos grandes grupos atendiendo a como se procesen los impulsos antes de llegar al AMC. Si se respeta el impulso inicial, se denomina *espectrómetro lineal*. Si, por el contrario, el impulso se hace proporcional al logaritmo del impulso inicial, bien en el amplificador o bien en el CAD, se denomina *espectrómetro logarítmico* (Horrocks, 1981).

En la realización del presente trabajo se ha empleado un espectrómetro modelo 1219 Rackbeta Spectral de la firma LKB, que permite la obtención de tanto espectros lineales como logarítmicos.

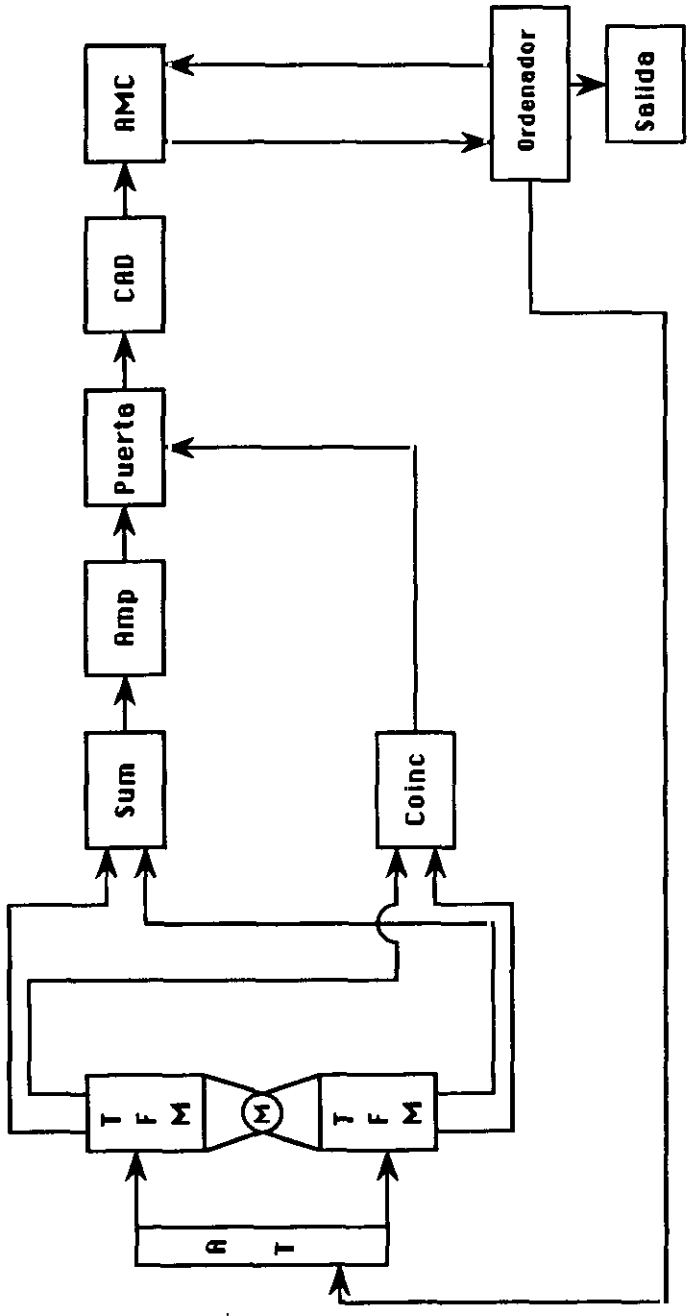


Fig. 1.1 Esquema de las componentes de un espectrómetro de centelleo líquido

1.3 Soluciones centelleadoras

Toda *solución centelleadora* está compuesta por un disolvente y uno o más solutos. La función del disolvente es absorber la energía de la partícula cargada, y transmitirla, más tarde, a las moléculas del soluto. Finalmente, la desexcitación de las moléculas de soluto debe dar lugar a luz detectable por los fotomultiplicadores.

El *disolvente* debe cumplir una serie de requisitos. Por un lado, sus moléculas deben ser fácilmente excitables ante la presencia de partículas cargadas en movimiento. Por otro, el tiempo de desexcitación de estas debe ser lo suficientemente largo como para que, por transferencia de la excitación de unas moléculas del disolvente a otras próximas, sea capaz de alcanzar alguna molécula de soluto. Por último, el disolvente debe ser líquido a temperatura ambiente. Los compuestos de tipo aromático cumplen con estos requisitos, y son por ello, los más ampliamente utilizados en centelleo líquido. Ejemplos de disolventes son el 1, 2, 4-Trimetilbenceno, el p-Xileno, el Tolueno y el Dioxano.

Es condición indispensable para el soluto, que la anchura de la banda de energías en la excitación de sus moléculas sea algo menor que la de las moléculas de disolvente. De esta forma, no es posible una transferencia soluto-disolvente. El proceso de fluorescencia tiene lugar cuando la desexcitación de las moléculas de soluto da lugar a luz. Las moléculas de PPO, por ejemplo, tienen un rendimiento de fluorescencia del 83%.

Años atrás, era el espectroscopista quien preparaba sus propias soluciones centelleadoras. Sin embargo, en la actualidad, se prefiere, en la mayoría de las ocasiones, la utilización de preparados comerciales.

Dos son las razones que han llevado al empleo casi exclusivo del Instagel en la presente memoria. La primera y fundamental, es que el Instagel es perfectamente compatible con muestras radiactivas en disolución acuosa. La segunda, es que permite la formación de geles, con lo que es posible añadir entre un 20% y un 80% de disolución acuosa al centelleador.

1.4 Viales de centelleo

Los viales más ampliamente difundidos son los de geometría cilíndrica y dimensiones standard (altura con tapa 59 mm y diámetro 27.3 mm). Es importante que las paredes sean de espesor uniforme y contar con un tapón que cierre herméticamente a fin de evitar, en lo posible, la evaporación del centelleador. En principio, un vial debe cumplir con los siguientes requisitos: bajo fondo, buena transmisión de luz y buen precio. Aunque el precio del vial se ha citado como último requisito, es sin duda un factor fundamental a tener en cuenta si se desean preparar un gran número de muestras.

El fondo en viales de plástico (polietileno o nylon) es entre un 10 y un 20% menor que en viales de cristal, debido fundamentalmente a la presencia de ^{40}K en el vidrio. La transmisión de luz es algo más eficiente y su precio también más barato. Sin embargo, la utilización de viales de plástico da lugar, muy frecuentemente, a fenómenos poco deseables como la absorción, e incluso difusión, del centelleador por las paredes del vial (a 0°C los viales de polietileno pueden perder por día hasta 35 mg de Tolueno). Por tanto, los viales de plástico resultan poco recomendables si se desea realizar medidas después de algunos días. Con el teflón se reduce considerablemente la permeabilidad de las paredes, pero resultan ser bastante caros.

1.5 Preparación de las muestras

La forma más simple de preparación de muestras consiste en disolver directamente la muestra radiactiva en la solución centelleadora. No obstante, esto no es siempre posible. Para este tipo de muestras existen diferentes técnicas para conseguir la solubilización de la muestra.

Si la muestra está formada por macromoléculas, caso de aminoácidos, proteínas o plasmas, no es posible, en muchas ocasiones su disolución directa en la solución centelleadora. Es conveniente, entonces, añadir a la muestra ciertos compuestos químicos (Protosol o Solueno) que degraden las macromoléculas, convirtiéndolas en otras más simples, finalmente solubles en el centelleador.

Si la muestra es un compuesto inorgánico, su disolución en Tolueno no es posible de forma directa. En estos casos, se pueden emplear sales de ácidos orgánicos, que disuelven los cationes inorgánicos de la muestra en la solución centelleadora (Horrocks, 1961). Otra técnica consiste en la *formación de complejos* mediante compuestos orgánicos neutros. La utilización de disolventes secundarios, como los alcoholes, permite también, en ciertos casos, hacer soluble una muestra inorgánica en Tolueno.

Si la muestra es de origen biológico, como es el caso de la sangre o la orina, es frecuente el uso de ácidos, como el HNO_3 , para liberar parte del material orgánico, generalmente en forma de CO_2 (Pfeffer y col., 1971). El CO_2 resulta ser perfectamente compatible con el Tolueno.

En múltiples ocasiones, sobre todo cuando la actividad de la muestra es bastante baja, se suele recurrir a la *síntesis* de compuestos orgánicos a partir de los nucleidos radiactivos de la muestra (Tamers, 1968).

Por último, se puede resolver la insolubilidad de la muestra, en el caso de que esta se encuentre en disolución acuosa, mediante la utilización de *emulsionantes* (Lupica, 1970). De esta forma, la muestra radiactiva no queda disuelta homogéneamente en la solución centelleadora, sino que, más bien, queda confinada en micelas de tamaño microscópico. Toda molécula emulsionante se caracteriza por poseer una parte hidrófoba, que entra a formar parte del disolvente en la solución centelleadora; y por un parte hidrófila, que se disuelve en el agua. El Instagel, por ejemplo, contiene emulsionantes, que hacen a este tipo de centelleador perfectamente compatible con disoluciones radiactivas en forma acuosa.

METODOS DE CALIBRACION PARA LA CORRECCION DE LA EXTINCION QUIMICA

2.1 La extinción y sus causas

El término *extinción* en centelleo líquido engloba todos aquellos fenómenos, tanto físicos como químicos, que tienen lugar dentro de una muestra y que producen una disminución del número de fotones incidentes en el fotocátodo. La extinción es pues causa de una disminución de la eficiencia de recuento, así como de deformaciones espectrales. Por tanto, es un factor fundamental a considerar en la calibración de cualquier radionucleido.

Las causas que producen extinción en una solución centelleadora pueden ser múltiples. La presencia de color, por ejemplo, da lugar a una disminución de la intensidad luminosa debido a la absorción de fotones dentro de un intervalo de longitudes de onda, *extinción por color*. El fenómeno de la extinción por color tiene lugar después de la emisión del destello luminoso. Por otro lado, el estado químico de la muestra: pH, concentración o presencia de moléculas extrañas, influye muy directamente en la intensidad luminosa producida, *extinción química*. El fenómeno de la extinción química tiene lugar antes de la emisión del destello luminoso y es debida a la cesión de la energía de excitación de la molécula centelleadora a otra molécula próxima, la cual se desexcita sin emitir luz. Por último, la presencia de fenómenos tales como la adsorción, precipitación o microcristalización producen una pérdida de

energía de la partícula emitida por el radionucleido, y por tanto, una pérdida de intensidad luminosa, *extinción física*.

Normalmente, tanto la extinción por color como la extinción física son factores no deseables en la preparación de muestras de centelleo líquido. La extinción por color se resuelve mediante la preparación de muestras incoloras, lo cual, puede requerir en ocasiones manipulaciones químicas complicadas. Dentro de los fenómenos físicos, la adsorción de átomos de un determinado radionucleido en las paredes del vial puede resolverse añadiendo, antes de la incorporación de la solución radiactiva, una cantidad importante de átomos de la misma naturaleza no radiactivos, que serán adsorbidos por las paredes del vial y evitarán después, la adsorción de los radiactivos. Por otro lado, la adición de una cantidad excesiva de *portador* puede producir precipitaciones, que son a su vez también causa de extinción física. Una forma de evitar precipitaciones y disminuir en cierto grado la adsorción consiste en añadir una cierta cantidad de ácido. No obstante, la adición de portador o ácido puede dar lugar a color. Por tanto, de lo dicho anteriormente se puede intuir que la preparación de una muestra incolora y estable requiere estudiar con anterioridad las cantidades óptimas de portador y ácido necesarias para garantizar la ausencia de extinción física o por color.

En la Fig. 2.1 se ha representado el espectro de una muestra estable de ^{89}Sr obtenida disolviendo el patrón de ^{89}Sr en HCl 1M y añadiendo 150 μg de Sr^{2+} como portador. La Fig. 2.2 muestra los efectos de la adsorción del ^{89}Sr por las paredes del vial. Se puede apreciar que la zona del espectro de bajas energías aumenta al cabo de varias horas (Fig. 2.2a), llegando a ser importante al cabo de varios días (Fig. 2.2b). El espectro de la Fig. 2.1 se encuentra desplazado hacia la zona de bajas energías si se compara con los espectros de la Fig. 2.2 debido a la presencia de ácido, que extingue químicamente la muestra. La Fig. 2.3 ilustra los efectos de la extinción por color en muestras de ^{89}Sr . Se observa que los espectros se desplazan y deforman hacia la zona de las bajas energías cuando se pasa del azul al rojo.

La preparación de una muestra estable mediante la adición de portador y ácido modifica la extinción química. Añadir ácido supone disminuir el pH y añadir portador significa aumentar la concentración. Sin embargo, la extinción química no es algo demasiado desagradable si se tiene en cuenta que no hace variar la características de la muestra con

el tiempo, como ocurre en el caso de muestras donde hay fenómenos de adsorción o precipitación. Así pues, el objetivo será cuantificar la extinción química de forma que cada muestra posea un único valor característico que permita, por otro lado, comparar muestras de diferente extinción química.

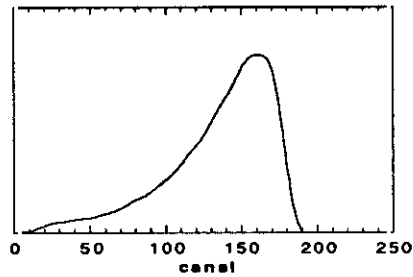


Fig. 2.1 Espectro de ^{89}Sr estable. La adición de ácido y portador en cantidades adecuadas evita la adsorción por las paredes del vial.

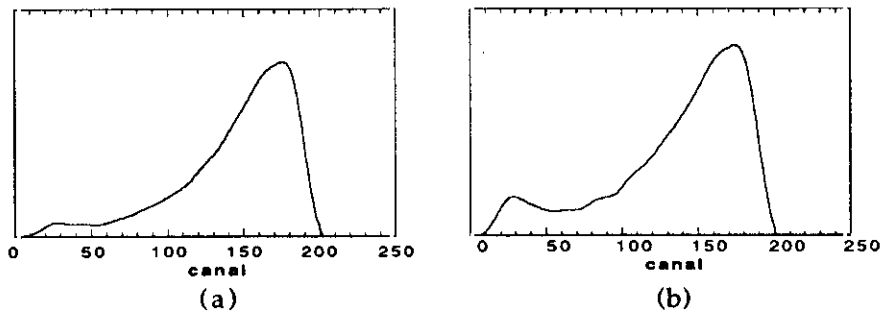


Fig. 2.2 Espectro de ^{89}Sr adsorbido: (a) después de unas horas; (b) después de unos días.

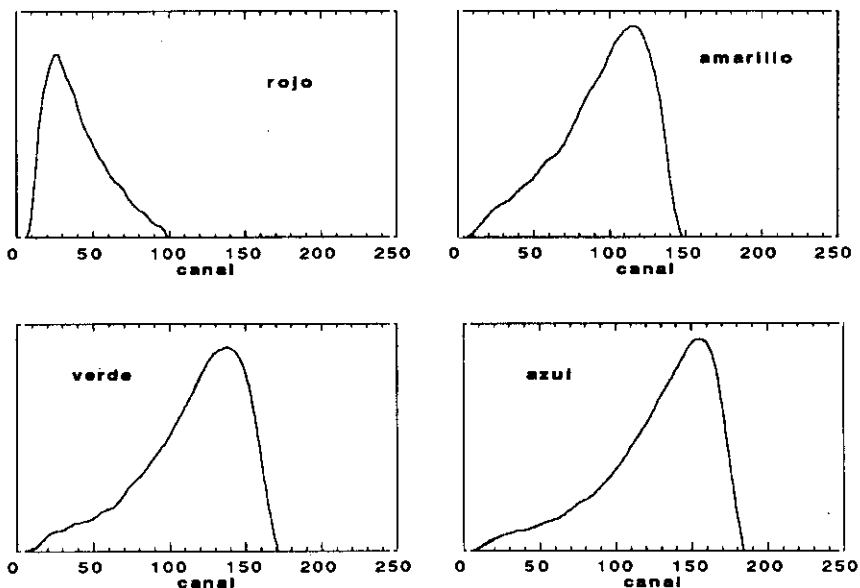


Fig. 2.3 Espectros de ^{89}Sr para distintas muestras coloreadas.

Los procedimientos para la corrección de la extinción química se basan en un principio análogo al de la fijación de una escala de temperaturas, es decir, asignar valores a dos fenómenos que permanecen invariables (0°C punto de fusión del hielo y 100°C punto de ebullición del agua). Los distintos métodos que se describen en los Apartados 2.2 y 2.3 pretenden cuantificar la extinción química de una muestra. Como su precisión depende de los medios utilizados y no de la escala, algunos de estos pueden considerarse análogos, aunque sus nombres sean distintos. El último de los procedimientos descritos en el Apartado 2.3, el número $G^\#$, es una escala absoluta de medición de la extinción química. Al igual que en la escala absoluta de temperaturas, existe el cero absoluto que se define como el punto donde la extinción es infinita, es decir, donde no existe recuento por centelleo. Este hecho hace que la escala se encuentre invertida, es decir, que el valor numérico de la extinción aumente al disminuir esta.

Existen sustancias, llamadas *extintores*, como el tetracloruro de carbono (CCl_4) que permiten aumentar el grado de extinción química de una muestra, sin que sea para ello necesario añadir grandes cantidades. El uso de extintores como el tetracloruro de carbono permite la obtención de muestras de centelleo líquido de cualquier grado de extinción química y acceder a valores próximos al cero absoluto en la emisión luminosa.

2.2 Métodos de calibración interna

Como *calibración interna* consideramos todas aquellas técnicas que permiten obtener la actividad de una muestra problema valiéndose de las medidas realizadas sobre una muestra patrón. El método del patrón interno utiliza una única muestra patrón sin capacidad extintora para realizar la calibración, mientras que los restantes métodos se basan en la elaboración de *curvas de calibración*, que precisan medir la muestra patrón con diferentes grados de extinción química. Estas curvas relacionan el grado de extinción química y la eficiencia de recuento permitiendo obtener la actividad de cualquier muestra problema del mismo radionucleido, independientemente del grado de extinción de esta.

Método del patrón interno. Se basa en la hipótesis de que una muestra extinguida tendrá la misma eficiencia de recuento al añadirle un patrón del mismo nucleido sin capacidad extintora (Hayes, 1956; Okita y col., 1956). Sea N_1 la tasa de recuento de la muestra problema, N_2 la tasa de recuento de la muestra después de añadir el nucleido patrón y A la actividad del nucleido patrón. Entonces, la actividad del nucleido problema A_p será:

$$A_p = \frac{N_1}{N_2 - N_1} A \quad (2.1)$$

Métodos basados en el desplazamiento espectral. Tienen en cuenta el hecho de que la extinción química produce un desplazamiento en el espectro de altura de impulsos. La Fig. 2.4 muestra 8 espectros logarítmicos de altura de impulsos obtenidos a partir de otras tantas muestras de ^{45}Ca con diferentes grados de extinción química. Buscando de nuevo la analogía de la extinción química con la temperatura: las distintas posiciones que alcanzan los espectros de altura de impulsos serían equivalentes a los diferentes niveles que se pueden dar en un termómetro; con la salvedad de que, por tratarse de espectros, estos poseen una estructura bidimensional y cualquier punto característico del espectro (como el máximo o el final del espectro) puede tomarse como punto de referencia para cuantificar el desplazamiento espectral. Por tanto, la posición o *canal* de dicho punto característico en el espectro dará el grado de extinción de la muestra.

Métodos basados en la deformación espectral. Los espectros de altura de impulsos, como muestra la Fig. 2.4 no sólo se desplazan al aumentar la extinción química, sino que también sufren deformaciones espectrales. El *índice espectral de la muestra* o *SIS* (Ring y col., 1980) relaciona la extinción química de la muestra con la variación del centro de gravedad en espectros lineales

$$SIS \equiv \frac{\sum i y_i}{\sum y_i} \quad (2.2)$$

donde i es el canal del espectro e y_i el número de cuentas en el canal i .

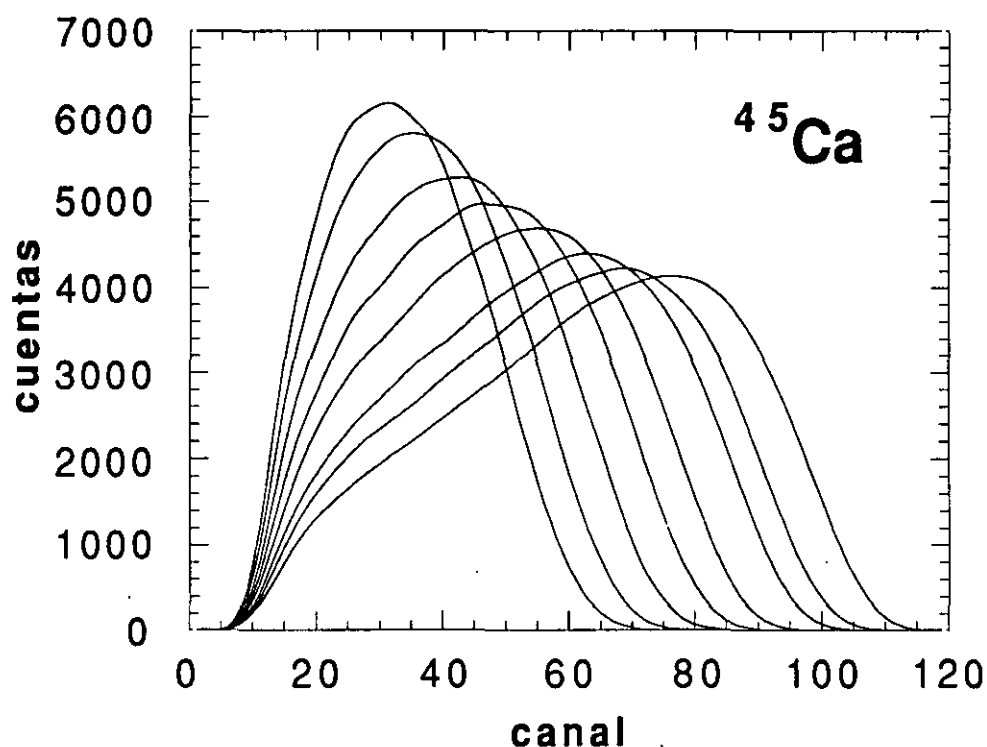


Fig. 2.4 Espectros logarítmicos de altura de impulsos de ^{45}Ca para distintos grados de extinción química. Todos los espectros se han normalizado a la misma área.

De la misma forma, el *parámetro de extinción espectral* o $SQP(I)$ relaciona la extinción química con el centro de gravedad en espectros logarítmicos.

Metodos que tienen en cuenta tanto el desplazamiento como la **deformación espectral**. El *método de relación de canales* o SCR (Baillie, 1960) consiste en fijar dos ventanas: la ventana A que cubre todo espectro independientemente de la extinción de la muestra y la ventana B que se sitúa a fin de contar sólo los impulsos de poca amplitud. Se define SCR como

$$SCR \equiv \frac{\sum_{i=1}^M y_i}{\sum_{i=1}^N y_i} \quad (2.3)$$

donde M es la anchura de la ventana A y N la anchura de la ventana B. Se observa que el valor de SCR disminuye conforme aumenta el grado de extinción.

2.3 Métodos de calibración externa

Como *calibración externa* consideramos todos aquellas técnicas que permiten obtener la eficiencia de una muestra problema valiéndose de las medidas realizadas sobre una muestra patrón y de una fuente gamma externa que permite la determinación del grado de extinción.

Todos los métodos se basan, como en la calibración interna, en la construcción de curvas de calibración: extinción frente a eficiencia. En esta ocasión, sin embargo, el grado de extinción química se obtiene del estudio del espectro Compton producido por una fuente gamma externa y no del espectro del nucleido presente en la muestra, como en la calibración interna. Ahora bien, para poder realizar la calibración externa será preciso medir dos veces cada muestra con y sin fuente gamma. El espectro Compton será el resultado de restar los espectros obtenidos de la primera y segunda medidas.

Los principios básicos aplicados en la determinación de la extinción química a partir del desplazamiento y deformación espectrales en el caso de la calibración interna, son también aplicables al espectro Compton. En esta ocasión, por ser los más ampliamente utilizados, sólo se describirán los basados en el desplazamiento del espectro. Como ya se dijo, estos métodos pasan por la determinación de un punto característico del espectro, cuyo desplazamiento, permite determinar el grado de extinción química de la muestra.

El número $H^\#$ de Horrocks (Horrocks, 1976a, 1976b, 1977) toma como punto característico el punto de inflexión del borde Compton, es decir, el canal para el que el número de cuentas es la mitad del máximo del espectro.

El *parámetro de extinción espectral por calibración externa* o $SQP(E)$ toma como punto característico el final del espectro Compton.

Debido a la presencia de una "cola fluctuante" y con objeto de simplificar los cálculos, SQP(E) considera como final de espectro el número de canal al que corresponde el 99.5% del total de cuentas del espectro de electrones Compton.

El *índice de corte extrapolado o índice G[#]* (Grau Carles y Grau Malonda, 1993) toma, al igual que SQP(E), el punto final del espectro Compton como punto característico. Pero en este caso, se recurre al ajuste de la cola final del espectro para poder determinar extrapolando la posición de dicho punto.

La Fig. 2.5 relaciona el parámetro SQP(E) y el índice G[#] para 13 muestras con distintos grados de extinción química. Como puede verse, los puntos de la gráfica pueden ajustarse mediante una recta, lo que indica que ambas formas de cuantificar la extinción son equivalentes. El interés del índice G[#] estriba en que permite medir la extinción química en muestras con un grado de extinción extrema. La Fig. 2.6 indica como evolucionan ambas escalas al ir incrementando el volumen de tetracloruro de carbono en muestras con Instagel. Las muestras se prepararon agregando a viales con 10 ml de Instagel, cantidades variables de HCl 1M y CCl₄, con el fin de obtener en todo momento un volumen total de 15 ml. En estas condiciones, las muestras se encuentran formando geles, lo que permite acceder a grados de extinción muy elevados.

Como ya se dijo, el índice G[#] se puede tomar como una escala absoluta de la extinción química, para lo cual se puede considerar como cero absoluto el punto final del espectro Compton obtenido cuando no existe recuento por centelleo. Esto se puede conseguir recurriendo a una fuente gamma de ²²⁶Ra, que a pesar de emitir multitud de gammas de distintas energías, presenta un espectro característico de altura de impulsos. De esta forma, los electrones Compton más energéticos son capaces de producir luz Cherenkov detectable por los fotomultiplicadores; por lo que, aún en ausencia de centelleador, obtendremos espectro de altura de impulsos. Así, para cantidades elevadas de tetracloruro de carbono, el espectro de electrones Compton se detectará a través de la luz Cherenkov y la extinción será lo suficientemente grande como para poder considerar el índice G[#] como punto cercano al cero absoluto. Ocurre, sin embargo, como en el caso de la temperatura, que el cero absoluto es inalcanzable, y una tasa de

recuento por centelleo nula no es posible de obtener, aún utilizando cantidades elevadas de extintor.

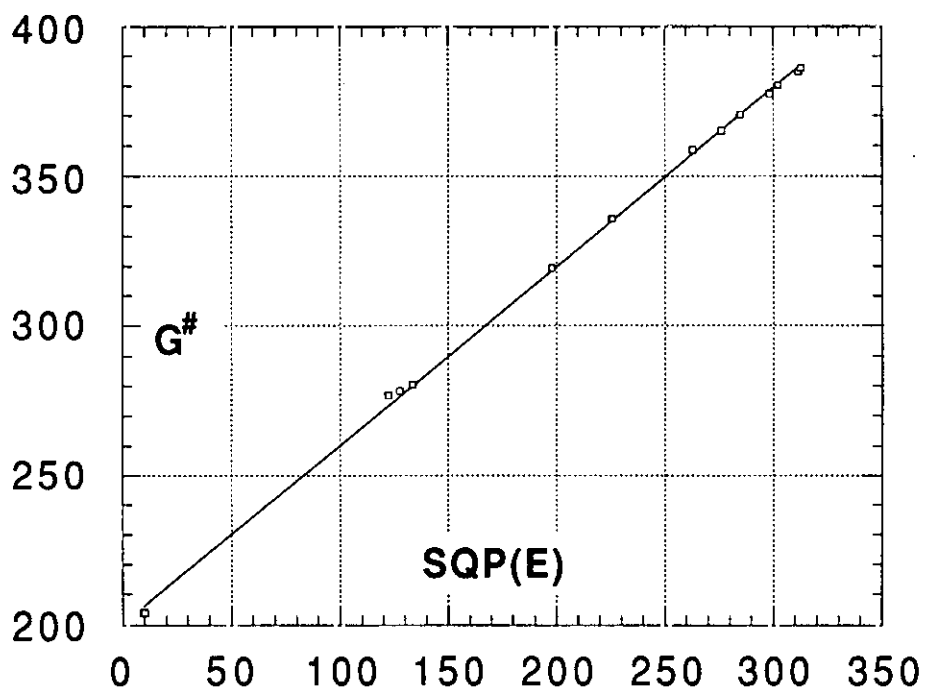


Fig. 2.5 Valores de $G^\#$ y $SQP(E)$ obtenidos para 13 muestras con distintos grados de extinción química. La linealidad de los resultados indica que ambas escalas son equivalentes.

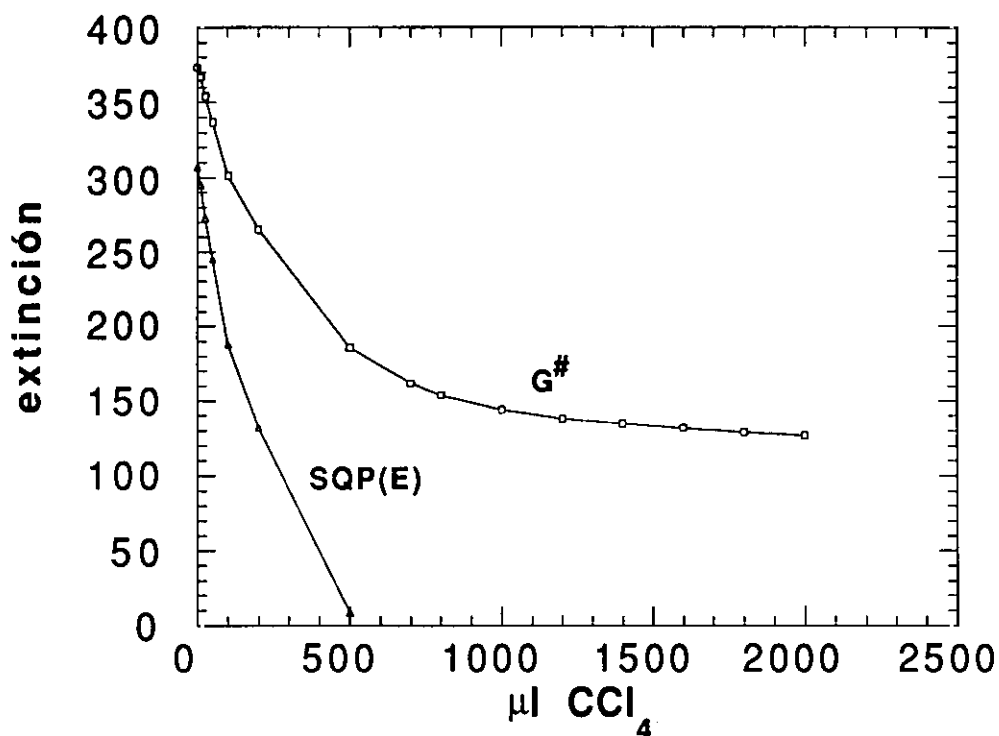


Fig. 2.6 Valores de $G^\#$ y $SQP(E)$ obtenidos para 16 muestras con distintos grados de extinción química. En las abscisas se indica el volumen de tetracloruro de carbono añadido a los viales.

2.4 Determinación del índice $G^\#$

La determinación del grado de extinción de una muestra pasa por un estudio comparativo de espectros. De aquí la necesidad de buscar una magnitud característica a la que todos los espectros se encuentren normalizados antes de realizar cualquier comparación. Las dos formas más comunes de normalizar espectros son: normalización a la misma área y normalización a la misma altura del máximo. En la determinación del índice $G^\#$ se ha tomado como criterio este último. La razón de ello es que, conforme se extingue la muestra, el intervalo de canales que definen el espectro Compton se va haciendo más estrecho, y aunque hay una pérdida de cuentas en el recuento total, el resultado final de normalizar los espectros a la misma área es que los espectros van ganando en altura (esto se puede apreciar también en la Fig. 2.4 para el caso de espectros logarítmicos de altura de impulsos de ^{45}Ca).

Así pues, normalizar a la misma área resulta desafortunado para realizar cualquier comparación: los espectros poco extinguidos son anchos y bajos y los espectros muy extinguidos son estrechos y altos. Más conveniente resulta el criterio de normalizar a la misma altura los máximos. La comparación sería ahora sólo entre espectros anchos y estrechos.

Normalizar a la altura del máximo presenta un inconveniente. Es mucho menos preciso determinar el número de cuentas del máximo que el área total del espectro. La estructura discreta y fluctuante que posee todo espectro de altura de impulsos hace que la única forma precisa de determinar la altura del máximo pase por un ajuste global del espectro. Así, en la determinación del índice $G^\#$ (Grau Carles y col., 1993a) de cualquier espectro Compton logarítmico se siguen las siguientes etapas:

(i) *Ajuste global del espectro Compton.* Como se verá en el Capítulo 4, los espectros logarítmicos de altura de impulsos se pueden ajustar con precisión mediante series de Fourier, sin que para ello sea necesario un número excesivo de armónicos. Veinte armónicos aseguran un ajuste de las estructuras esenciales del espectro y a la vez, eliminan las fluctuaciones estadísticas del espectro. La función resultante de realizar el ajuste de Fourier $f(\omega)$ se denomina *función espectral*.

(ii) *Normalización del espectro Compton.* A partir de la función espectral se obtiene la altura en número de cuentas del primer pico del espectro. Este corresponde a la luz Cherenkov producida por los electrones Compton más energéticos y aparece para una determinada extinción de la muestra. Una vez obtenida la altura del pico, se normaliza la función espectral de forma que esta tenga una altura en cuentas y_N . En la Fig. 2.7 se han representado 8 espectros Compton de ^{226}Ra , ajustados y normalizados para distintos grados de extinción.

(iii) *Obtención del final del espectro Compton o índice $G^\#$.* Como final del espectro se ha tomado el canal para el cual las cuentas son menores que $y_N/100$, cuya determinación precisa requiere recurrir al ajuste de la "cola" del espectro.

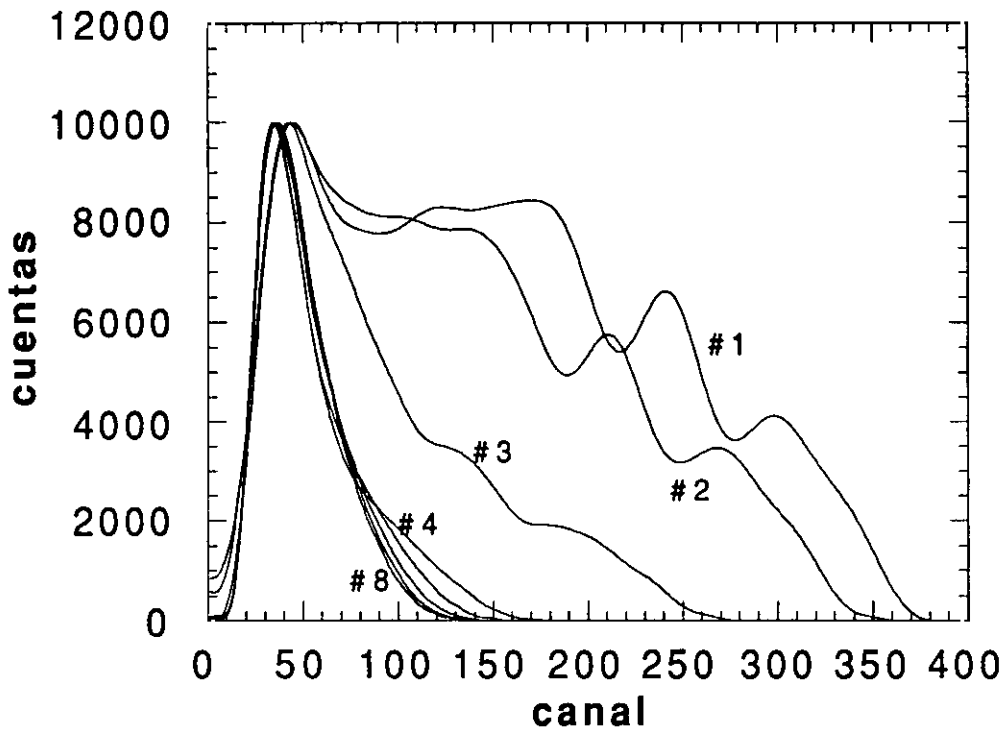


Fig. 2.7 Espectros Compton para muestras con distintos grados de extinción química. Los espectros se han ajustado globalmente mediante series de Fourier y normalizado a 10000 cuentas en el primer máximo.

Se observa que es posible alcanzar un comportamiento lineal de la parte final del espectro mediante la transformación

$$y \rightarrow y^\alpha \quad 0 < \alpha < 1 \quad (2.4)$$

que relaciona el número de cuentas con una potencia de estas.

El criterio de obtención del α óptimo, pasa por el ajuste por mínimos cuadrados de la recta y la búsqueda iterativa del coeficiente de regresión más cercano a la unidad. El intervalo tomado para realizar el ajuste se encuentra entre los canales que corresponden a un número de cuentas $y_N/20$ e $y_N/500$. Sea

$$y^\alpha = a\omega + b \quad (2.5)$$

la recta ajustada que da el coeficiente de regresión más cercano a 1. El índice $G^\#$ se define como

$$G^\# \equiv \frac{(y_N / 100)^\alpha - b}{a} \quad (2.6)$$

2.5 Ventajas de la elección de SQP(E) o $G^\#$ para la determinación del grado de extinción química

La elección del punto final del espectro logarítmico de altura de altura de impulsos del ^{226}Ra , como indicador del grado de extinción química de una muestra, presenta ciertas ventajas frente a otros puntos característicos del espectro. A continuación se detallan algunas de estas ventajas:

(i) *Maxima amplitud de escala.* La Fig. 2.7 muestra que, el punto característico del espectro que sufre un mayor desplazamiento con la extinción es el final del espectro. Cuanto mayor sea el desplazamiento con la extinción, mas amplia será la escala y, por tanto, la determinación del grado de extinción será más precisa.

(ii) *Existencia de espectro Compton en muestras de extinción extrema.* La elección de una fuente de ^{226}Ra como fuente externa tiene la ventaja de disponer de espectros de altura de impulsos aun en circunstancias de extinción química muy elevada. Incluso, en el caso de muestras sin centelleador, se obtendrá espectro de altura de impulsos gracias a la luz Cherenkov.

(iii) *Mínima variación con el volumen de la muestra.* La Fig. 2.8 representa los espectros Compton para distintos volúmenes de la misma muestra en viales cilíndricos de 1.25 cm de radio interno. Como puede verse, el final del espectro Compton apenas sufre variaciones para volúmenes totales comprendidos entre 10 y 20 ml.

(iv) *Necesidad de una única medición.* Como la fuente externa gamma es de ^{226}Ra , serán pocos los nucleidos que tengan un espectro de altura de impulsos de mayor anchura en canales que el ^{226}Ra . Al medir

una muestra radiactiva conjuntamente con la fuente gamma los espectros se suman. Pero si el espectro del ^{226}Ra es más ancho que el de la muestra, el espectro Compton y el suma coincidirán en los últimos canales. No se hace pues necesario obtener el espectro de la muestra sin la fuente gamma y restarlo del espectro suma.

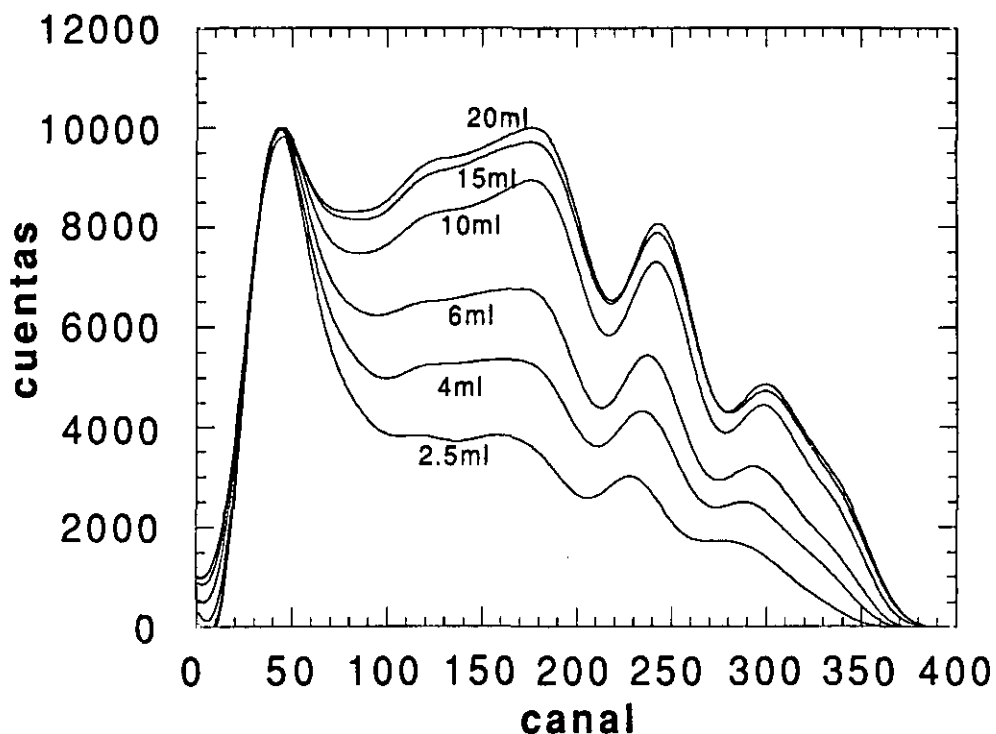


Fig. 2.8 Espectros Compton para distintos volúmenes de una misma muestra. Se observa que el punto final del espectro es el punto característico que sufre menor variación.

(v) *Universalidad de las curvas de calibración en nucleidos beta.* Supongamos que hemos obtenido la curva de calibración eficiencia frente SQP(E) de un nucleido para un determinado centelleador, utilizando CCl_4 para obtener muestras con distintos grados de extinción. Si preparamos cualquier otra muestra en el mismo centelleador del mismo volumen, estable y sin color, el punto correspondiente extinción-eficiencia de recuento estará situado en la curva de calibración, independientemente de la sustancia extintora empleada. Esto quiere decir que si, por ejemplo, formamos un gel con un valor de SQP(E) dado, en el que 1/3 del volumen total es disolución acuosa

radiactiva y 2/3 Instagel; y preparamos otra muestra homogénea con Instagel del mismo volumen, a la que añadimos CCl₄ suficiente como para obtener el mismo SQP(E), la eficiencia para las dos muestras será la misma (Grau Carles y col. 1993b). Es más, a un determinado valor de la extinción química le corresponde un único espectro de altura de impulsos, sin que de ello dependa la cantidad de agua, alcohol, CCl₄ o cualquier otra sustancia no centelleadora presente en la muestra.

2.6 La extinción en geles

Es bastante útil disponer de tablas que relacionen la extinción química de una muestra con los volúmenes añadidos de centelleador y sustancias extintoras. Estas tablas tienen la ventaja de agilizar la preparación de muestras con un determinado grado de extinción química cuando el número de muestras que se requiere es elevado.

La Tabla 2.1 muestra como varía SQP(E) para distintas cantidades de CCl₄, en muestras homogéneas de 10ml de Instagel (columna 2) y en geles donde se han añadido 5ml de HCl 1M a los 10ml de Instagel anteriores (columna 3). Según la Tabla 2.1, el comportamiento de la extinción química en muestras homogéneas se puede describir para pequeños volúmenes de extintor mediante la siguiente ley empírica

$$\frac{Q'}{Q} = 1 + \alpha \left(\frac{v}{V} \right)^{3/4} + \beta \left(\frac{v}{V} \right)^{3/2} \quad (2.7)$$

donde Q es el SQP(E) para un volumen V de centelleador cuando no se ha agregado extintor. Q' es el SQP(E) obtenido después de añadir un volumen v de extintor y α , β son constantes.

En la Fig. 2.9 se muestra el resultado del ajuste por mínimos cuadrados de los valores del SQP(E) para muestras homogéneas en Instagel correspondientes a la Tabla 2.1. Las constantes α , β resultantes son:

$$\alpha = -10.55$$

$$\beta = 16.86$$

Tabla 2.1 Variación del SQP(E) en 10 ml de Instagel (columna 2) para distintas cantidades de CCl_4 (columna 1). SQP(E) del gel después de añadir 5ml de HCl 1M al Instagel extinguido con CCl_4 (columna 3).

| Vol. de CCl_4 (μl) | SQP(E) Instagel | SQP(E) gel |
|---------------------------------------------|-----------------|------------|
| 0 | 412 | 316 |
| 5 | 398 | 304 |
| 10 | 388 | 296 |
| 15 | 379 | 289 |
| 25 | 364 | 276 |
| 50 | 333 | 247 |
| 75 | 306 | 221 |
| 100 | 281 | 197 |
| 150 | 238 | 155 |
| 200 | 200 | 119 |

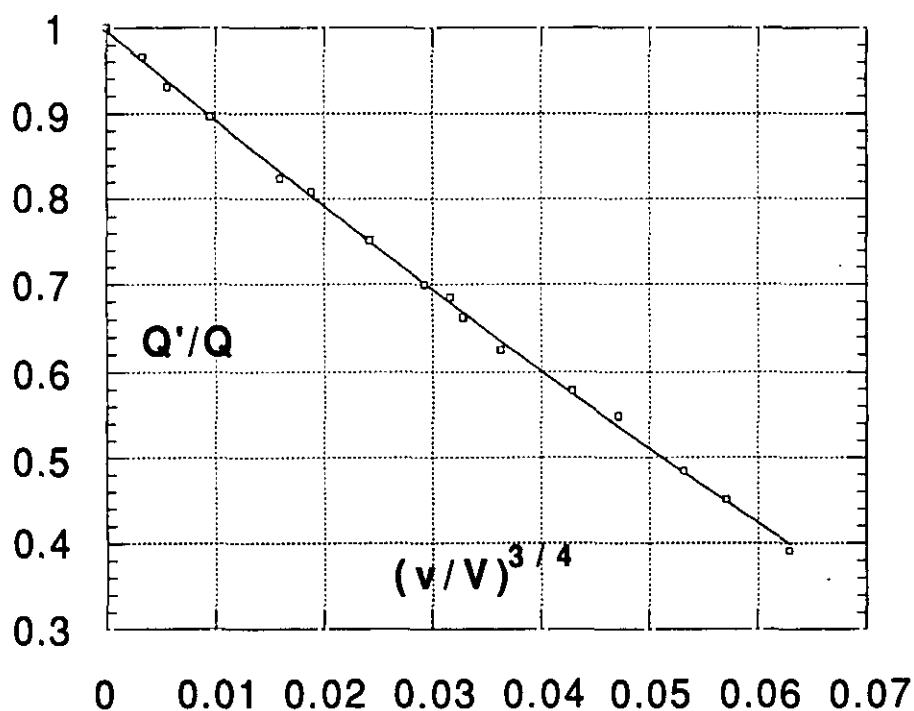


Fig. 2.9 Relación entre Q'/Q y $(v/V)^{3/4}$.

Si añadimos ahora 5 ml de HCl 1M a las muestras de la Tabla 2.1, obtendremos geles cuyos SQP(E) son los que se indican en la columna 3

de dicha tabla. Estos datos nos permiten preparar cualquier gel de volumen total 15 ml y cuya proporción HCl 1M/Instagel sea de 1/2.

El inconveniente surge si deseamos variar la proporción disolución acuosa/centelleador (Grau Carles y col., 1993b). En este caso, los resultados de la Tabla 2.1 ya no son válidos. La Fig. 2.10 representa un estudio completo de la extinción para distintas proporciones de HCl 1M/Instagel, para un volumen total de 15 ml. Los números que aparecen a la derecha indican el SQP(E) del Instagel antes de añadir el HCl 1M. Como puede verse, dependiendo del SQP(E) inicial del Instagel, el comportamiento de la extinción será distinto al variar la proporción HCl 1M/Instagel. No obstante, en todos los casos, se sigue la ley empírica

$$\frac{Q''}{Q'} = 1 + m'(p)^{1/2} \quad (2.8)$$

donde Q'' es el SQP(E) del gel, Q' el SQP(E) del centelleador antes de añadir el HCl 1M, p la proporción disolución acuosa/centelleador y m' la pendiente de cada recta de la Fig. 2.10.

Las distintas pendientes m' se pueden relacionar con la pendiente m obtenida al variar la proporción HCl 1M/Instagel, sin utilizar en ningún momento extintor.

$$\frac{Q'}{Q} = 1 + \gamma(m - m')^{1/2} \quad (2.9)$$

donde Q' y Q se definen como en la expresión (2.7), m es la pendiente conocida y γ es una constante. En la Fig. 2.11 puede verse el resultado del ajuste, donde γ resulta ser

$$\gamma = -1.059$$

Con ayuda de las expresiones (2.7), (2.8) y (2.9) se puede predecir fácilmente el SQP(E) para cualquier gel, independientemente de la proporción disolución radiactiva/centelleador. Para ello, será siempre necesario determinar previamente los parámetros experimentales α , β , γ y la pendiente m . Como puede verse, los tres primeros parámetros

tienen que ver con el extintor empleado, mientras el último caracteriza la relación disolución radiactiva/centelleador.

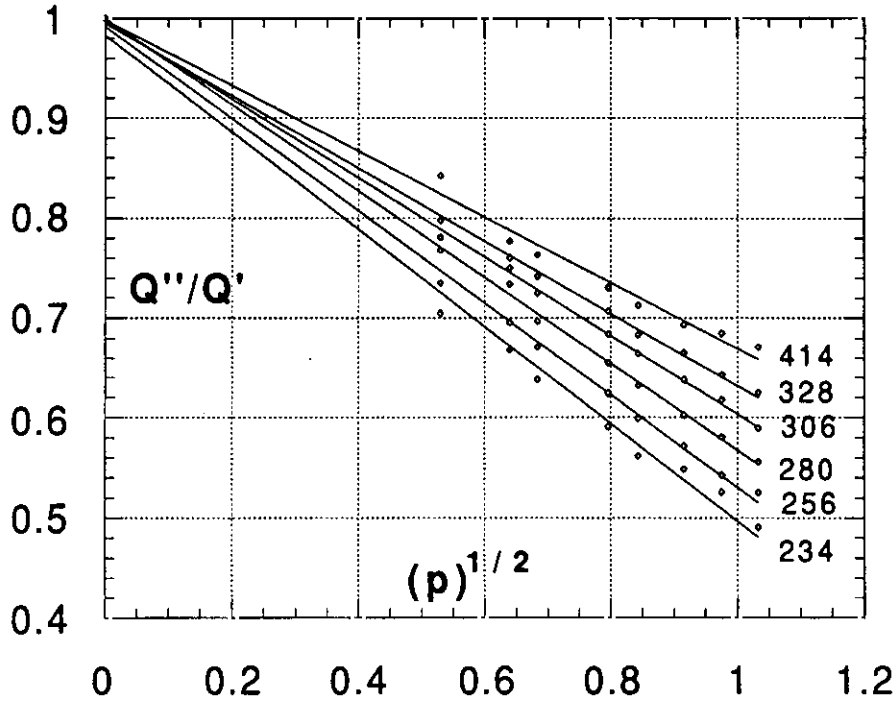


Fig. 2.10 Cociente Q''/Q' en función de la proporción HCl 1M/Instagel. Los números que aparecen a la derecha del dibujo son Q' , salvo para la recta de menor pendiente negativa que es Q .

En ocasiones puede resultar interesante extinguir un gel y pasar, de un valor dado de $SQP(E)$, a otro más bajo. Añadir una cierta cantidad de agua podría resolver el problema, pero el volumen total quedaría modificado. Es pues más conveniente utilizar un extintor como el CCl_4 , que permite extinguir cualquier muestra sin modificar apreciablemente el volumen total de esta. Así, si calentamos el gel a $35^\circ C$, aparecerán en el vial dos fases: la disolución acuosa y el centelleador. En este momento, se puede añadir el CCl_4 necesario y obtener la extinción deseada. El gel quedará reconstruido después de enfriarse a $16^\circ C$ durante 5 horas.

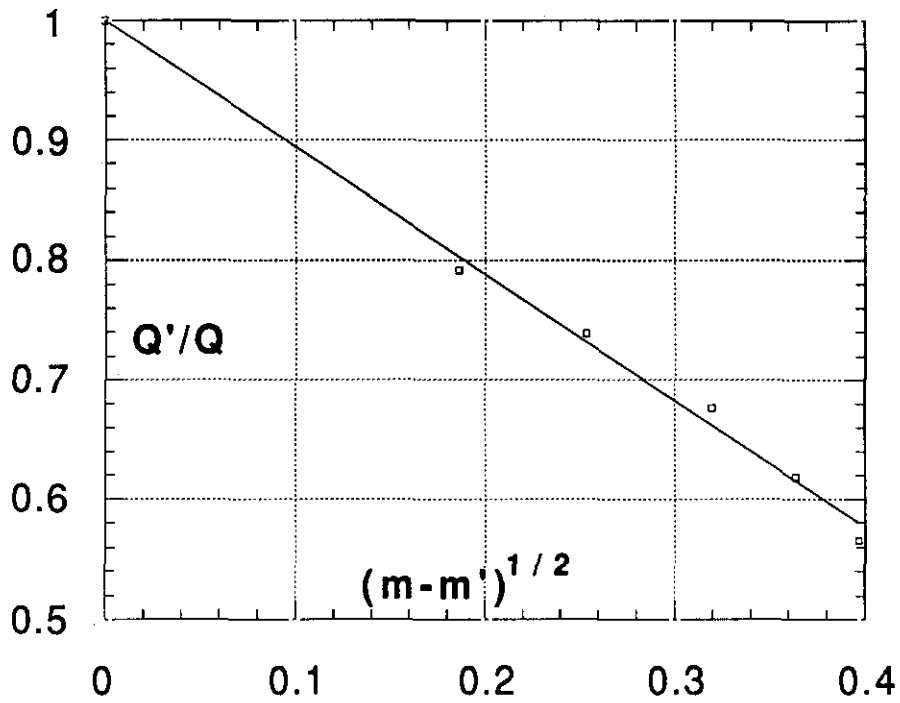


Fig. 2.11 Cociente Q'/Q en función de la diferencia de pendientes $m-m'$. Q es el SQP(E) del Instagel sin CCl_4 ($Q=414$) y m la pendiente de la recta correspondiente.

METODO CIEMAT/NIST PARA LA OBTENCION DE LA EFICIENCIA DE RECuento DE CUALQUIER RADIONUCLEIDO

3.1 El método CIEMAT/NIST

Las técnicas de centelleo líquido dieron un paso importante durante los años 80 con la aparición de una nueva y potente técnica de calibración de radionucleidos (Grau Malonda, 1982, 1983). Durante los años siguientes, se llevaron a cabo con éxito multitud de tests para comprobar la eficacia del método en los laboratorios del CIEMAT (España) (Grau Malonda y García-Toraño, 1982; Grau Malonda y Los Arcos, 1983) y del NIST (USA) (Coursey y col., 1986, 1989, 1991; Grau Malonda y Coursey, 1987, 1988). En este trabajo se han introducido ciertas aportaciones importantes que amplían, en gran medida, la aplicabilidad del método. En primer lugar, se ha observado que para nucleidos beta con energías superiores al umbral Cherenkov, las curvas de calibración calculadas por el método CIEMAT/NIST discrepan considerablemente de los resultados experimentales para extinciones elevadas. En este sentido, se ha elaborado un nuevo modelo que tiene en cuenta la detección de luz Cherenkov (Apartado 3.11). En segundo lugar, se han encontrado discrepancias importantes en la calibración de nucleidos de número atómico mayor que 30 y que sufren procesos de captura electrónica o conversión interna. De esta forma, se ha considerado la posibilidad de que los rayos X subsiguientes a la reestructuración atómica produzcan electrones Compton (Apartado 3.8). Por otro lado, debido a que la probabilidad de interacción fotoeléctrica es especialmente sensible para radiaciones electromagnéticas comprendidas entre 10 y 40 keV, se ha comprobado

que ciertos tipos de extintores, con átomos de número atómico elevado, caso del tetracloruro de carbono, no son en absoluto recomendables en la elaboración de curvas de calibración de nucleidos emisores de radiación electromagnética en este intervalo de energías (Apartado 3.7). Por último, en este trabajo se ha hecho extensible la aplicación del método CIEMAT/NIST, empleado tradicionalmente en el caso de muestras homogéneas, a muestras en forma de gel.

El método CIEMAT/NIST se basa en la intercomparación de dos nucleidos distintos, mediante la definición de un parametro común o *parámetro libre*. Normalmente, se toma como nucleido patrón un nucleido beta de baja energía, como el ^3H . El parámetro libre se define como la energía media de la partícula necesaria para producir un fotoelectrón a nivel del fotocátodo. Por tanto, si como resultado de la interacción de un electrón de energía E con el líquido centelleador, se produce un número medio m de fotoelectrones en el fotocátodo, el parámetro libre viene dado por

$$\lambda \equiv \frac{E}{m} \quad (3.1)$$

La eficiencia de recuento ϵ y el parámetro libre λ se pueden relacionar para el caso de una muestra de electrones monoenergéticos de energía E, mediante la expresión

$$\epsilon = 1 - e^{-E/\lambda} \quad (3.2)$$

que se discutirá con detalle en el Apartado 3.2.

A continuación se describen los pasos seguidos en la calibración de un nucleido problema mediante el método CIEMAT/NIST.

(i) *Obtención de la curva de calibración del nucleido patrón.* Se prepara un juego de n muestras patrón de actividad A, con distintos grados de extinción química. Seguidamente, se miden las muestras, obteniéndose tasas de recuento $N_1, N_2, \dots, N_i, \dots, N_n$ para cada una de ellas. La eficiencia de recuento para cada muestra i viene dada por

$$\epsilon_i = \frac{N_i}{A} \quad (3.3)$$

De la misma forma, se obtienen los grados de extinción química $Q_1, Q_2, \dots, Q_i, \dots, Q_n$ para cada una de las n muestras patrón, mediante

cualquiera de los métodos de calibración externa descritos en el Capítulo 2. Los puntos (Q_i, ϵ_i) forman parte de la curva de calibración del nucleido patrón.

(ii) *Interpolación en la curva de calibración del nucleido patrón.* Se preparan m viales del nucleido problema con distintos grados de extinción química $Q'_1, Q'_2, \dots, Q'_j, \dots, Q'_m$. A continuación, se obtienen las eficiencias ϵ_j , interpolando en la curva de calibración del nucleido patrón, para los distintos Q'_j .

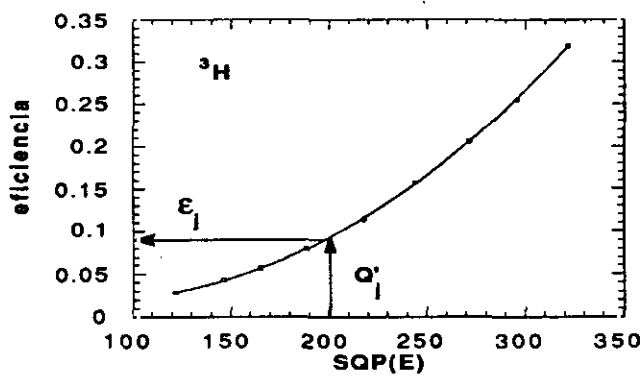
(iii) *Búsqueda de las eficiencias del nucleido problema.* A partir de la expresión (3.2) se construye, tanto para el nucleido patrón como para el nucleido problema, una tabla que relaciona el parámetro libre con la eficiencia de recuento. Interpolando para las eficiencias ϵ_j en la curva parámetro libre-eficiencia del nucleido patrón, se obtienen los parámetros libres λ_j . Finalmente, interpolando en la curva parámetro libre-eficiencia de recuento del nucleido problema, se hallan las eficiencias de recuento ϵ'_j para los distintos parámetros libres λ_j . La curva de calibración del nucleido problema estará formada por los puntos (Q'_i, ϵ'_i) .

La Fig. 3.1 indica esquemáticamente los pasos a seguir en el caso de la calibración del nucleido problema ^{14}C , mediante la utilización de patrón de ^3H .

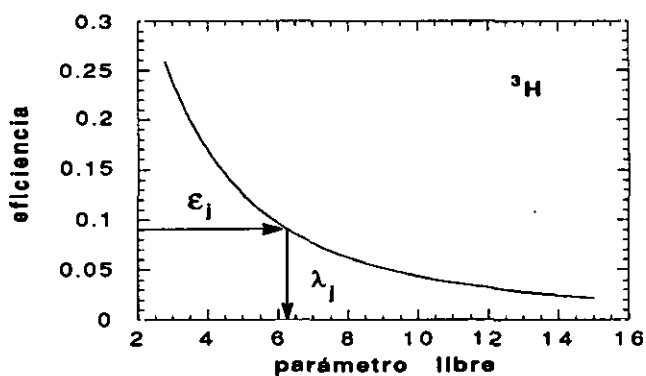
3.2 Modelo estadístico para la eficiencia

Se tratará ahora de explicar la expresión (3.2), suponiendo que la emisión de fotoelectrones en el fotocátodo sigue la ley de Poisson (Iinuma y col., 1962; Tusting y col., 1962 y Delaney y col., 1964). Según esta, la probabilidad de obtener exactamente n fotoelectrones cuando la media esperada es m , viene dada por

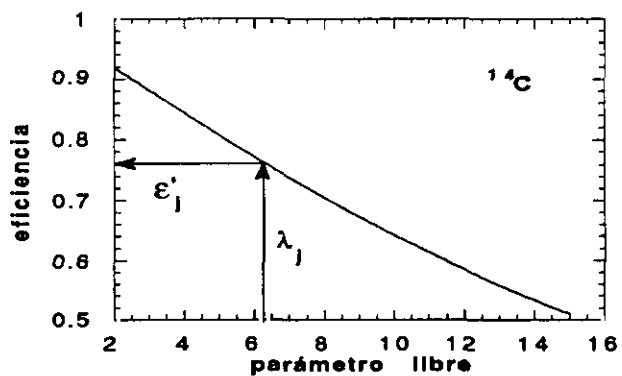
$$P(n, m) = \frac{m^n e^{-m}}{n!} \quad (3.4)$$



(a)



(b)



(c)

Fig. 3.1 Método CIEMAT/NIST. (a) eficiencia del ^3H para el SQP(E) de la muestra problema, (b) parámetro libre para la eficiencia obtenida del ^3H , (c) eficiencia del ^{14}C para el parametro libre calculado.

De esta forma, la eficiencia de recuento para el caso de un fotomultiplicador sería

$$\varepsilon = \sum_{n=1}^{\infty} P(n, m) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{m^n e^{-m}}{n!} \quad (3.5)$$

Normalizando la distribución de Poisson

$$\sum_{n=0}^{\infty} P(n, m) = 1 \quad (3.6)$$

y teniendo en cuenta que la probabilidad de no detección es

$$P(0, m) = e^{-m} \quad (3.7)$$

la eficiencia de recuento vendrá dada por

$$\varepsilon = 1 - P(0, m) = 1 - e^{-E/\lambda} \quad (3.8)$$

Ocurre, sin embargo, que los sistemas de detección en los equipos de centelleo comerciales están dotados de dos fototubos en coincidencia. Por tanto, la eficiencia de recuento será

$$\varepsilon = (1 - e^{-m_1}) (1 - e^{-m_2}) \quad (3.9)$$

donde m_1 y m_2 son los números medios de fotoelectrones en los fotocátodos de cada uno de los fototubos.

Se puede suponer, para fotomultiplicadores con idénticas características que, la mitad de los fotones producidos en el destello irán a cada uno de los fotomultiplicadores. Es decir,

$$m_1 = m_2 = \frac{E}{2\lambda} \quad (3.10)$$

y por tanto,

$$\varepsilon = (1 - e^{-E/2\lambda})^2 \quad (3.11)$$

3.3 Extinción por ionización

Cuando la concentración local de moléculas excitadas de centelleador es grande, estas pueden cederse la energía de excitación, de forma que algunas de ellas lleguen a estados de energía superiores al primer nivel de ionización. De esta forma, una parte de la energía cedida por la partícula al centelleador se puede perder en ionizar el medio. Esto se traduce en una disminución de la eficiencia de recuento debido a la *extinción por ionización* (Gibson, 1968).

La extinción por ionización será tanto más intensa cuanto menor sea la energía cinética de la partícula (habrá una mayor concentración local de moléculas excitadas) y cuanto mayor sea el poder ionizante de esta. Debido a que la partícula se va frenando en su recorrido en el líquido centelleador, no resulta fácil determinar en cada punto su energía cinética y, en consecuencia, el grado de extinción por ionización. Al objeto de simplificar la labor, se pretende asociar a la energía inicial E de la partícula, un factor $Q(E)$, que describe en promedio la pérdida de luz por ionización en todo el recorrido.

El número de fotones emitidos por unidad de longitud o fluorescencia específica en ausencia de ionización, es proporcional al poder de frenado

$$\frac{dL}{dx} = \eta_0 \frac{dE}{dx} \quad (3.12)$$

de donde, el número de fotones emitidos en todo el recorrido es

$$L = \eta_0 E \quad (3.13)$$

En el caso de que exista ionización, la fórmula semiempírica (Birks, 1951)

$$\frac{dL}{dx} = \frac{\eta_0 \frac{dE}{dx}}{1 + k_B \frac{dE}{dx}} \quad (3.14)$$

describe la fluorescencia específica. Siendo k_B un parámetro que describe el grado de ionización. Por tanto, el número de fotones emitidos en todo el recorrido será

$$L(E) = \eta_0 \int_0^E \frac{dE'}{1 + k_B \frac{dE}{dx}} \quad (3.15)$$

Se puede definir $Q(E)$ como

$$Q(E) \equiv \frac{1}{E} \int_0^E \frac{dE'}{1 + k_B \frac{dE}{dx}} \quad (3.16)$$

quedando (3.15) de la forma

$$L(E) = \eta_0 E Q(E) \quad (3.17)$$

Así pues, bastará sustituir la energía cinética inicial E en (3.13) por $EQ(E)$, para obtener (3.17). Para el caso de líquidos centelleadores como el tolueno, la extinción por ionización $Q(E)$ puede describirse mediante las expresiones (Seltzer, 1982; García-Toraño y Grau Malonda, 1981)

$$\begin{aligned} Q(E) &= 1 - 0.9624 E^{-0.5457} & E > 10 \text{ keV} \\ Q(E) &= 0.1253 \ln E + 0.4339 & 0.1 < E \leq 10 \text{ keV} \end{aligned} \quad (3.18)$$

3.4 Eficiencia de recuento en emisores beta puros

En nucleidos beta puros, los electrones se emiten en una distribución continua de energías, comprendidas entre una energía cinética cero y una energía cinética máxima E_m , característica de cada nucleido. La eficiencia de recuento, según (3.11), será

$$\epsilon = \int_0^{E_m} N(E) (1 - e^{-E Q(E)/2\lambda})^2 dE \quad (3.19)$$

donde $N(E)$ es el espectro de energías de emisión de las partículas beta, $Q(E)$ el factor de corrección por la extinción por ionización y λ el parámetro libre. El espectro de energías $N(E)$ puede calcularse con precisión suficiente mediante la teoría beta de Fermi (Fermi, 1934). A continuación se detallan las distintas aproximaciones que se pueden realizar en el cálculo del espectro de energías. El grado de aproximación que se requiere depende del tipo de nucleido considerando. Así, si en general es preciso considerar el efecto coulombiano producido por los protones del núcleo, no es necesario, en muchos nucleidos suponer que dicho efecto es relativista. La aproximación relativista se requerirá únicamente en aquellos nucleidos con números atómicos elevados y donde la partícula beta tenga una energía máxima superior a 1MeV.

Núcleo puntual con $Z=0$. La energía total de un electrón en unidades mc^2 es

$$W = \frac{E}{511} + 1 \quad (3.20)$$

donde E es la energía cinética en keV. El momento lineal p del electrón y q del neutrino son respectivamente

$$p = (W^2 - 1)^{1/2} \quad (3.21)$$

$$q = W_m - W$$

donde

$$W_m = \frac{E_m}{511} + 1 \quad (3.22)$$

Así, en una primera aproximación, el espectro de energías vendría dado por

$$N(W) = pWq^2 \quad (3.23)$$

Efecto coulombiano del núcleo. En realidad, el núcleo está constituido por un número Z de protones y la partícula beta emitida se ve afectada por la carga nuclear. Es posible introducir un factor de corrección coulombiano o función de Fermi $F(Z,W)$, que se define como la

relación entre las funciones de onda en el núcleo considerando y sin considerar la acción del campo de Coulomb (Blatt y Weisskopf, 1952).

$$F(Z, W) \equiv \frac{|\varphi_Z(0)|^2}{|\varphi_0(0)|^2} \quad (3.24)$$

$F(Z, W)$ puede aproximarse mediante la expresión

$$F(Z, W) = \frac{2\pi y}{1 - e^{-2\pi y}} \quad (3.25)$$

donde

$$y = \frac{\alpha Z W}{p} \quad (3.26)$$

y donde α es la constante de estructura fina. El espectro de energías queda pues de la forma

$$N(W) = A \omega^2 q^2 \frac{1}{1 - e^{-2\pi y}} \quad (3.27)$$

siendo A una constante de normalización.

Efecto relativista del núcleo. La función de Fermi que se obtiene para el caso relativista, resolviendo la ecuación de Dirac, y aplicándola a la función de Fermi definida como (Rose, 1961).

$$F(Z, W) \equiv \frac{1}{2p^2} (g_{-1}^2 + f_1^2) \quad (3.28)$$

en la que g_{-1}^2 y f_1^2 son funciones radiales calculadas en el radio nuclear. La expresión para $F(Z, W)$ en este caso es (Konopinski, 1966)

$$F(Z, W) = 2(1 + \gamma)(2pR / \hbar)^{-2(1-\gamma)} e^{\pi y} \frac{|\Gamma(\gamma + iy)|^2}{|\Gamma(2\gamma + 1)|^2} \quad (3.29)$$

donde $\Gamma(x+iy)$ es la función gamma compleja, y viene dada por (3.26), R es el radio nuclear y γ es

$$\gamma = [1 - (\alpha Z)^2]^{1/2}$$

Factor de forma. El *factor de forma* G tiene en cuenta el cambio de espín y de paridad del núcleo. Las transiciones con un incremento de espín $|\Delta I|=0,1$ y sin cambio de paridad se denominan permitidas, y su factor de forma es la unidad. En los demás casos las transiciones se denominan prohibidas, variando su factor de forma según los casos.

Las transiciones con $|\Delta I|>1$ y $\pi_i \pi_f = (-1)^{|\Delta I|-1}$ tienen un único factor de forma y se denominan transiciones prohibidas únicas de orden $|\Delta I|+1$. Los factores de forma para los distintos ordenes son:

$$\text{ORDEN 1 : } |\Delta I|=2 \quad \pi_i \pi_f = -1$$

$$G = q^2 + p^2 \quad (3.30)$$

$$\text{ORDEN 2: } |\Delta I|=3 \quad \pi_i \pi_f = 1$$

$$G = q^4 + \frac{10}{3} q^2 p^2 + p^4 \quad (3.31)$$

$$\text{ORDEN 3 : } |\Delta I|=4 \quad \pi_i \pi_f = -1$$

$$G = q^6 + 7q^2 p^2 (q^2 + p^2) + p^6 \quad (3.32)$$

Las restantes transiciones con $|\Delta I|>1$ y $\pi_i \pi_f = (-1)^{|\Delta I|}$ no poseen un único factor de forma y se denominan transiciones prohibidas no únicas de orden $|\Delta I|$ (excepto $\Delta I=0$, que es de primer orden). El factor de forma para las de primer orden se puede tomar como $G=1$. En los demás casos es necesario recurrir a tablas de datos nucleares.

La Tabla 3.1 muestra el tipo de transición para algunos nucleidos beta puros (Lederer y col., 1972; Legrand y col., 1974, 1976, 1978).

Tabla 3.1. Cambio de paridad y de espín en el núcleo para algunos de los emisores beta puros más conocidos.

| Nucleido | E_m (keV) | $ \Delta I $ | $\pi_i \pi_f$ | TIPO |
|------------------|----------------|--------------|---------------|----------------------------|
| ^3H | 18.6 | 0 | 1 | permitida |
| ^{14}C | 156.5 | 1 | 1 | permitida |
| ^{35}S | 167.5 | 0 | 1 | permitida |
| ^{45}Ca | 256.9 | 0 | 1 | permitida |
| ^{89}Sr | 1492 | 2 | -1 | prohibida única de orden 1 |
| ^{90}Sr | 546 | 2 | -1 | prohibida única de orden 1 |
| ^{90}Y | 2284 | 2 | -1 | prohibida única de orden 1 |

En la Fig. 3.2 se han representado los espectros de energía de emisión de las partículas beta para los nucleidos ^{14}C y ^{35}S , con y sin corrección por efecto coulombiano. Como puede verse, un mayor número de protones en el núcleo, aumenta el número de partículas beta en la zona de bajas energías. Sin embargo, en el caso de los nucleidos como ^{14}C y ^{35}S no es necesario aplicar la corrección relativista para describir el efecto coulombiano del núcleo. Dicha corrección es únicamente necesaria en nucleidos beta con energías cinéticas altas y con núcleos pesados. La Fig. 3.3 muestra los espectros obtenidos en distintas aproximaciones para el ^{211}Pb ($Z=82$, $E_m=1355$ keV).

La fig 3.4 muestra las curvas de calibración de los nucleidos ^{14}C , ^{35}S , ^{45}Ca y ^{89}Sr obtenidas a partir de la curva de calibración del ^3H mediante el método CIEMAT/NIST. Las curvas parametro libre-eficiencia para los distintos radionucleidos se han calculado mediante la expresión (3.19).

3.5 Eficiencia de recuento en emisores gamma simples

En el caso de emisores gamma simples de energía E_γ , la eficiencia de recuento viene dada por

$$\epsilon = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \left\{ 1 - \exp \left(-\frac{1}{2\lambda} \left(\sum_{j=1}^M E_{ij} Q(E_{ij}) \right) \right) \right\}^2 \quad (3.33)$$

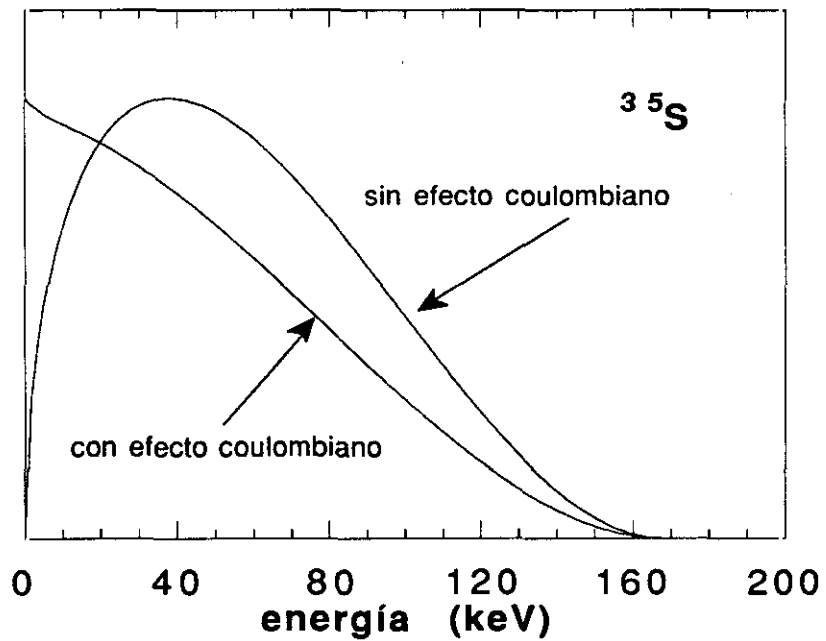
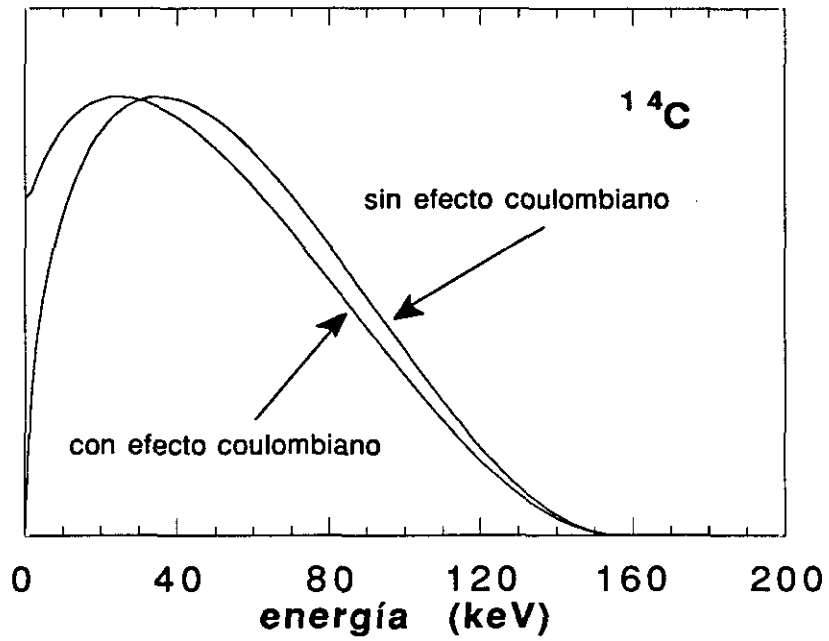


Fig. 3.2 Espectros beta de los nucleidos ^{14}C y ^{35}S . Como las energías máximas de las partículas beta emitidas son parecidas, los espectros obtenidos sin considerar el efecto coulombiano del núcleo son muy similares. No es así si se tiene en cuenta la carga del núcleo.

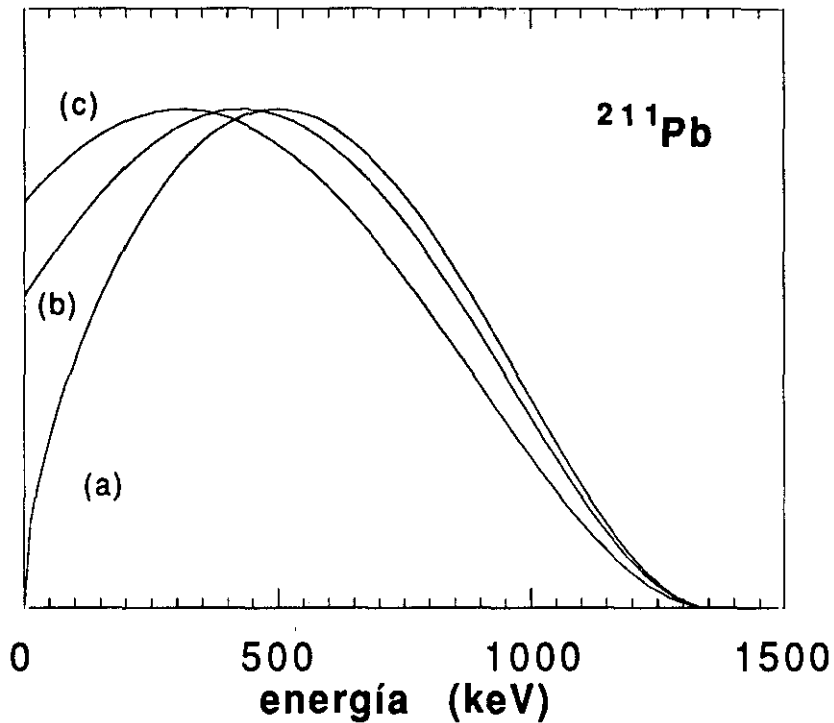


Fig. 3.3 Espectro beta del ^{211}Pb ($E_m=1355\text{keV}$, $Z=82$) (a) sin efecto coulombiano, (b) con efecto coulombiano no relativista y (c) con efecto coulombiano relativista.

donde N es el número de núcleos que se han desintegrado por unidad de tiempo, M es el número de interacciones Compton o fotoeléctricas que se han producido para un fotón de energía inicial E_γ , λ es el parámetro libre, E_{ij} son las energías de los electrones fotoeléctricos o Compton producidos en cada interacción j por el fotón γ emitido por el núcleo i .

Para obtener el espectro de energías

$$\left\{ \sum_{j=1}^M E_{ij} Q(E_{ij}) \right\}_{i=1}^N \quad (3.34)$$

es necesario recurrir a la simulación mediante técnicas de Monte-Carlo. La simulación pasa por las siguientes etapas:

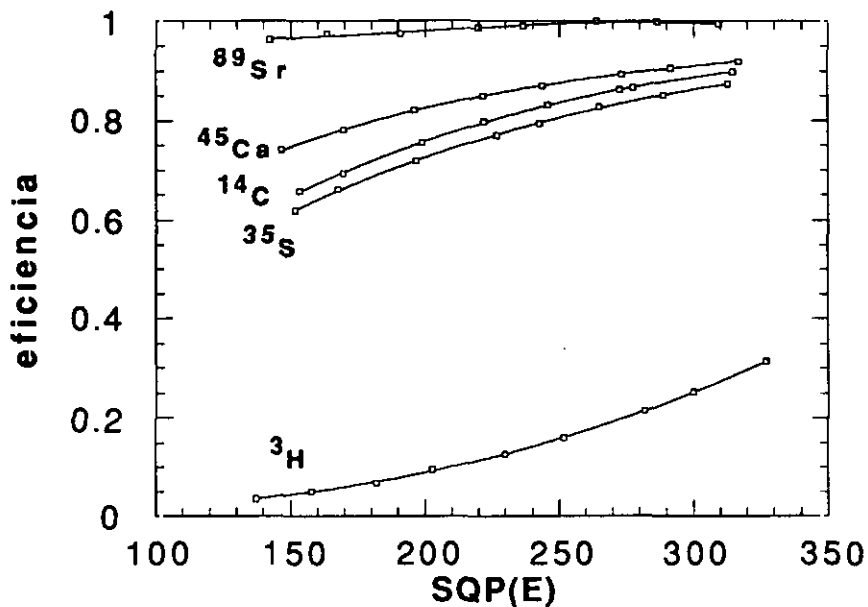


Fig. 3.4 Curvas de calibración de los nucleidos ^{14}C , ^{35}S , ^{45}Ca y ^{89}Sr , obtenidas mediante el método CIEMAT/NIST a partir de la curva de calibración del ^3H .

(i) Generar un punto aleatorio dentro de la geometría cilíndrica del vial.

(ii) Determinar aleatoriamente la dirección de salida del fotón gamma.

(iii) Obtener el recorrido libre medio del fotón y, en particular, ver si este ha escapado o no del vial.

(iv) Determinar aleatoriamente el tipo de interacción, fotoeléctrica o Compton, que se produce en el caso de que el fotón no escape. Si la interacción es fotoeléctrica

$$E_{1j} = E_{\gamma} \tag{3.35}$$

si es Compton

$$E_{1j} = E_e \tag{3.36}$$

donde E_e es la energía del electron Compton dispersado. Con el fotón γ resultante de la interacción Compton se vuelven a repetir los pasos desde (ii). Después de las M interacciones se calcula

$$\sum_{j=1}^M E_{ij} Q(E_{ij}) \quad (3.37)$$

(v) Se repiten los pasos desde (i), N veces. Obteniendo finalmente (3.33).

En la Fig. 3.5 se han representado los espectros (3.33) obtenidos de la simulación de Monte-Carlo con $N=30000$, volumen del vial 15 ml y centelleador Tolueno, para las energías de fotones γ iniciales de $E_\gamma=50$ keV, $E_\gamma=100$ keV y $E_\gamma=1000$ keV. Como puede apreciarse, el pico fotoeléctrico disminuye conforme la energía de los fotones gamma aumenta. Siendo ya prácticamente inexistente para $E_\gamma=100$ keV.

3.6 Eficiencia de recuento en nucleidos con captura electrónica pura.

En el proceso de captura, el nucleo capta uno de los electrones del átomo. Como consecuencia de la reestructuración atómica del nucleido hijo, se emitirán rayos X y electrones Auger. Es por ello que el calculo de la eficiencia de recuento exige el estudio de todas las posibles formas de reestructuración atómica.

La eficiencia puede calcularse para cada valor del parámetro libre λ mediante la expresión

$$\epsilon = \sum_{i=1}^N W_i [1 - \exp(-E_i / 2\lambda)]^2 \quad (3.38)$$

en la que N es el número de posibles formas de reestructuración atómica y donde W_i y E_i son la probabilidad y la energía efectiva para la reestructuración o *vía* i .

Con el objeto de simplificar los cálculos, se pueden ignorar las subcapas tanto L como M, y tomar un valor promedio de estas. Así mismo, se puede suponer que el electrón capturado es o bien de la capa K, de la L o de la M. Admitidas estas simplificaciones, son únicamente

22 las posibles formas de reestructuración atómica en el átomo del núcleo hijo. Para calcular las probabilidades y las energías implicadas en las diferentes formas de reestructuración atómica, vease el Apéndice I.

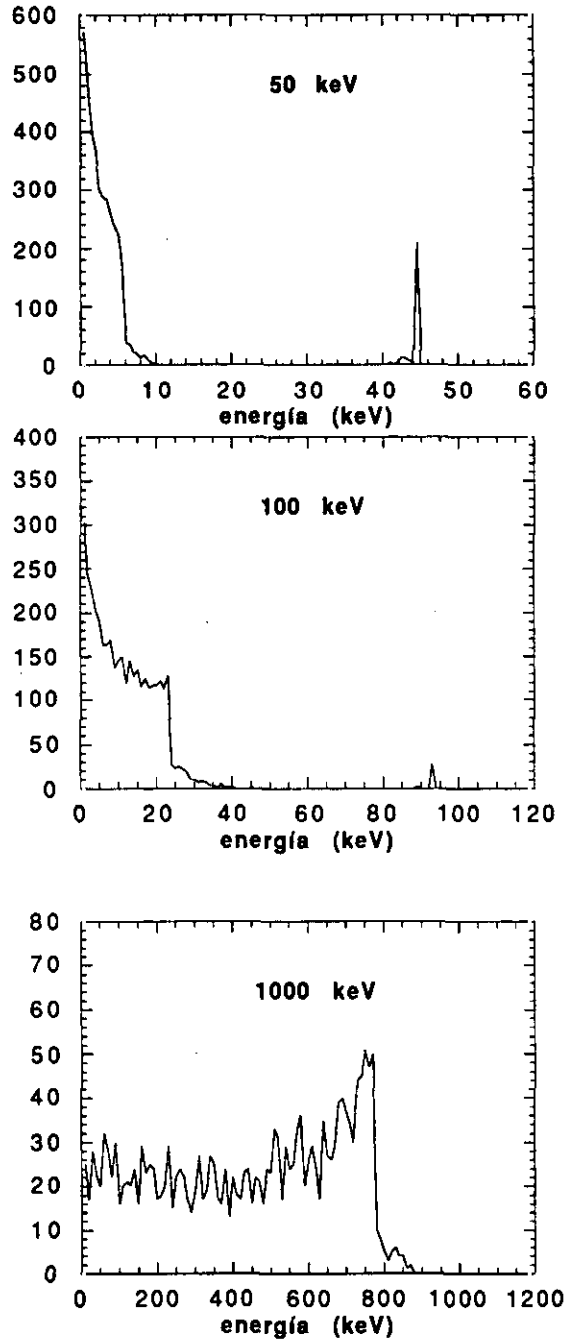


Fig. 3.5 Espectros obtenidos mediante simulación Monte-Carlo para fotones gamma de distintas energías.

En la Tabla 3.2 se muestran las probabilidades y energías efectivas para el ^{55}Fe . Los rayos X procedentes de la reestructuración atómica son

siempre menores que 5 keV y dan lugar a electrones fotoeléctricos en proporción cercana al 100%. Sin embargo, en nucleidos con número atómico más elevado, los fotones producidos pueden tener energías superiores a 10 keV, con lo que la producción de electrones fotoeléctricos y Compton puede ser competitiva. Será necesario, en estos casos, recurrir a la simulación de Monte-Carlo para obtener el espectro (3.33) debido a la interacción de dichos fotones con el medio.

Tabla 3.2 Probabilidades y energías efectivas para las 22 vías del ^{55}Fe .

| Vía | probabilidad | Energía efectiva (keV) |
|-----|--------------|---------------------------|
| 1 | 0.4778 | 3.73 |
| 2 | 0.0000 | 3.49 |
| 3 | 0.0029 | 3.72 |
| 4 | 0.0000 | 3.24 |
| 5 | 0.0000 | 3.48 |
| 6 | 0.0000 | 3.71 |
| 7 | 0.0133 | 0.25 |
| 8 | 0.0000 | 0.00 |
| 9 | 0.0000 | 0.24 |
| 10 | 0.1088 | 4.03 |
| 11 | 0.0000 | 3.78 |
| 12 | 0.0003 | 4.02 |
| 13 | 0.0092 | 4.28 |
| 14 | 0.0033 | 0.00 |
| 15 | 0.0000 | 0.00 |
| 16 | 0.0003 | 0.24 |
| 17 | 0.1027 | 0.25 |
| 18 | 0.0160 | 0.00 |
| 19 | 0.2231 | 0.24 |
| 20 | 0.0000 | 0.00 |
| 21 | 0.0007 | 0.24 |
| 22 | 0.0416 | 0.00 |

En la Fig. 3.6 se muestra la curva de calibración del ^{55}Fe obtenida a partir del método CIEMAT/NIST, utilizando como patrón el ^3H . Es interesante observar que la eficiencia de recuento del ^{55}Fe es mayor que la del ^3H para $\text{SQP}(\text{E}) > 380$ y menor que la del ^3H para $\text{SQP}(\text{E}) < 380$.

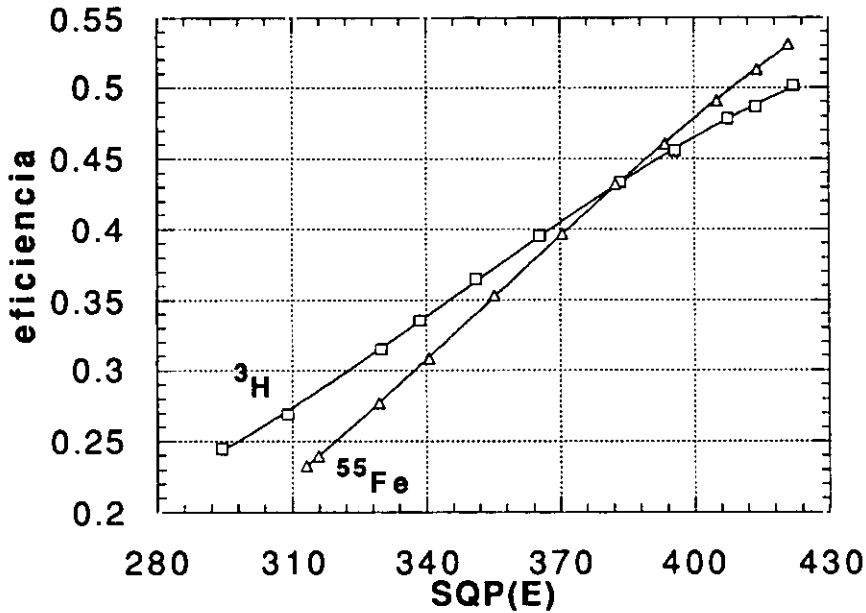


Fig. 3.6 Curvas de calibración de ^3H y ^{55}Fe

3.7 Particularidades de los nucleidos emisores de radiación electromagnética entre 10 y 40 keV

La Tabla 3.3 muestra la variación de los porcentajes de producción de electrones fotoeléctricos y Compton con la energía de los fotones. Dichos porcentajes se han obtenido haciendo uso de técnicas de Monte-Carlo, en los términos que se expusieron en la sección 3.5. Para ello, se han simulado 50000 fotones suponiendo que en el vial se encuentran 15 ml de Instagel ($\text{C}_{11}\text{H}_6\text{O}$). Como se vé, ya para 20 keV, una parte importante de los fotones escapan de la geometría del vial sin interaccionar. Esta particularidad, y el hecho de que los electrones fotoeléctricos y Compton producidos sean competitivos, hace que pueda

sorprendentemente aumentar la eficiencia de recuento de los rayos X con la extinción, si se utiliza CCl_4 como extintor. A continuación, se describe un experimento cuyos resultados ilustran este interesante hecho.

Tabla 3.3 Porcentajes de creación de electrones fotoeléctricos y Compton para 15 ml de Instagel.

| Energía del fotón (keV) | fotoeléctricos (%) | Compton (%) |
|----------------------------|-----------------------|----------------|
| 10 | 77 | 2 |
| 20 | 20 | 15 |
| 30 | 6 | 19 |
| 40 | 2 | 18 |

Se añaden a 8 miniviales de vidrio de 1 cm de diámetro, 2 ml de una misma disolución acuosa de ^{125}I . Seguidamente se introducen los viales pequeños, previamente sellados, en otros 8 viales más grandes, de 2.5 cm de diámetro, y que contienen Instagel con distintos grados de extinción química. Si utilizamos CCl_4 como extintor, el resultado de la medición de las 8 muestras es como se muestra en la Fig. 3.7. La tasa de recuento aumenta con la extinción, llegando a un máximo, a partir del cual, la tasa de recuento disminuye. La finalidad del minivial es dejar pasar únicamente la radiación electromagnética y evitar que los electrones Auger lleguen al centelleador.

Si se repite ahora la experiencia anterior, pero esta vez utilizando CH_3NO_2 como extintor, los resultados son radicalmente distintos (Fig. 3.8). La diferencia estriba en que el CCl_4 contiene átomos de cloro, de sección eficaz fotoeléctrica mucho más grande que el carbono, hidrógeno, nitrógeno u oxígeno. Por ello, parte de los fotones que escaparían en ausencia del cloro, interaccionarán dando lugar a electrones fotoeléctricos, que aumentan la eficiencia de recuento. Así, para pequeñas cantidades de CCl_4 , el aumento de la eficiencia de recuento debido al incremento de la sección eficaz fotoeléctrica es más importante que las pérdidas por efecto de la extinción química (Grau

Carles, 1993c). De hecho, se suele aumentar la eficiencia de recuento de radionucleidos como el ^{125}I , añadiendo a la disolución radiactiva pequeñas cantidades de soluciones con átomos pesados (Ashcroft, 1970).

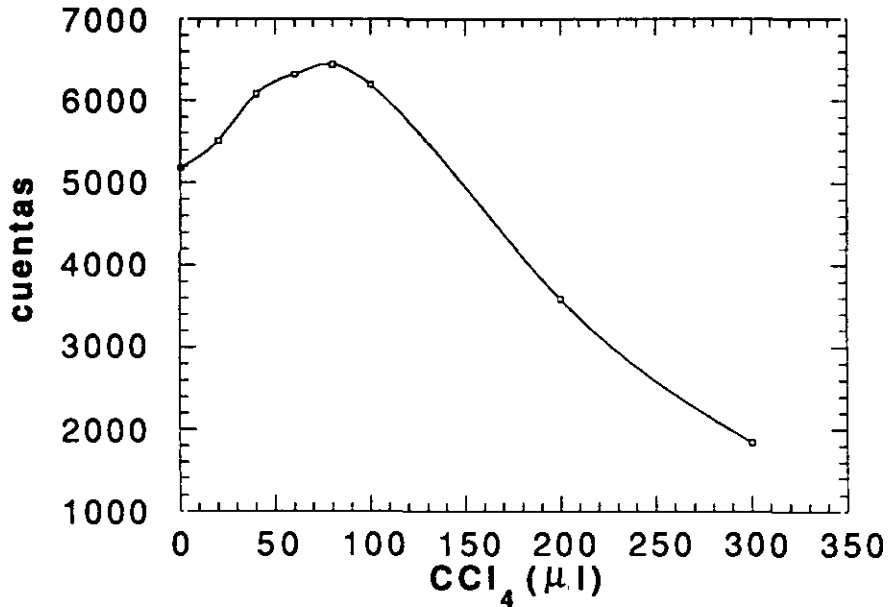


Fig. 3.7 La adición de pequeñas cantidades de CCl_4 al Instagel aumenta la eficiencia de la radiación electromagnética para el ^{125}I , a pesar de que el CCl_4 es un extintor fuerte.

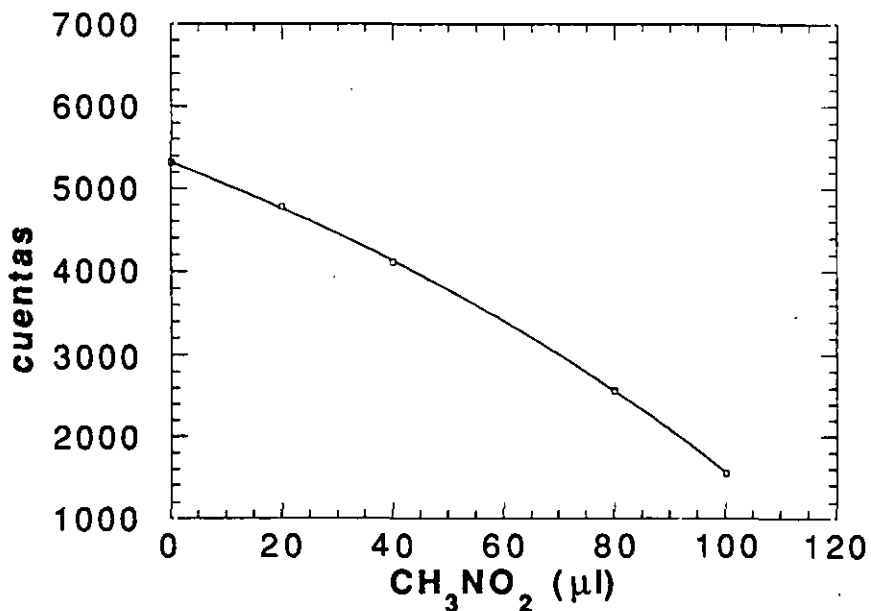


Fig. 3.8 La adición de CH_3NO_2 al Instagel no afecta apreciablemente a la eficiencia de recuento de la radiación electromagnética del ^{125}I .

En la Fig. 3.9 se comparan los espectros de energías para el caso de fotones de 30 keV. La Fig. 3.9a supone que la muestra no contiene CCl_4 disuelto en 15 ml de Instagel. La Fig. 3.9b supone que se han añadido 150 μl de CCl_4 a los 15 ml de Instagel. Como puede apreciarse, el número de electrones fotoeléctricos es mucho mayor en este segundo caso.

3.8 Eficiencia de recuento en nucleidos de captura electrónica pura con número atómico elevado

Si el nucleido que se desintegra por captura electrónica tiene un número atómico elevado, las transiciones KL y KM darán lugar a rayos X con energías mayores a 10 keV y la producción de electrones Compton será importante. Esto exige el cálculo de las distribuciones de energías de los electrones consecuencia de la interacción de los rayos X KL y KM con el medio. Llamemos $R_1(E)$ y $R_2(E)$ a dichas distribuciones, entonces la expresión (3.38) se verá modificada quedando de la forma

$$\varepsilon = 1 - 2C' + C \quad (3.39)$$

siendo

$$C = \sum_{i=1}^{18} W_i \exp\left(-\frac{\bar{E}_i}{\lambda}\right) + W_{19} \int_0^{\bar{E}_{KL}} R_1(\bar{E}) \exp\left(\frac{\bar{E} + \bar{E}_{LMM}}{-\lambda}\right) d\bar{E} + W_{20} \int_0^{\bar{E}_{KL}} R_1(\bar{E}) \exp\left(\frac{\bar{E}}{\lambda}\right) d\bar{E} +$$

$$+ W_{21} \int_0^{\bar{E}_{KL}} R_1(\bar{E}) \exp\left(\frac{\bar{E}_{LM} + \bar{E}}{-2\lambda}\right) d\bar{E} + W_{22} \int_0^{\bar{E}_{KM}} R_2(\bar{E}) \exp\left(\frac{\bar{E}}{2\lambda}\right) d\bar{E} \quad (3.40)$$

$$C' = \sum_{i=1}^{18} W_i \exp\left(-\frac{\bar{E}_i}{2\lambda}\right) + W_{19} \int_0^{\bar{E}_{KL}} R_1(\bar{E}) \exp\left(\frac{\bar{E} + \bar{E}_{LMM}}{2\lambda}\right) d\bar{E} + W_{20} \int_0^{\bar{E}_{KL}} R_1(\bar{E}) \exp\left(\frac{\bar{E}}{2\lambda}\right) d\bar{E} +$$

$$+ W_{21} \int_0^{\bar{E}_{KL}} R_1(\bar{E}) \exp\left(\frac{\bar{E}_{LM} + \bar{E}}{-2\lambda}\right) d\bar{E} + W_{22} \int_0^{\bar{E}_{KM}} R_2(\bar{E}) \exp\left(\frac{\bar{E}}{2\lambda}\right) d\bar{E} \quad (3.41)$$

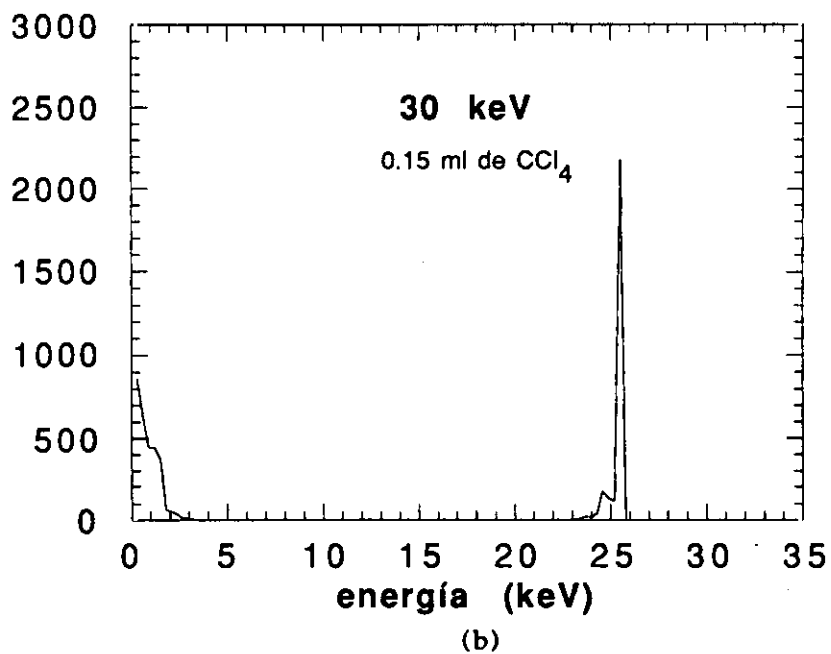
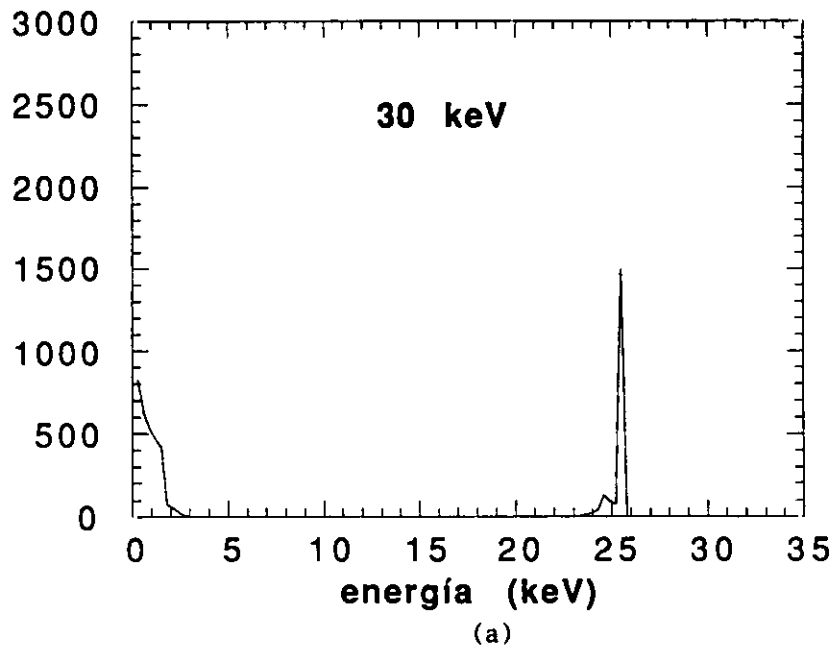


Fig. 3.9 Espectro de energías obtenidas por simulación de Monte-Carlo para radiación electromagnética de 30 keV en viales con 15 ml de Instagel, (a) sin añadir CCl₄, (b) añadiendo 0.15 ml de CCl₄ al Instagel.

donde \bar{E} se define como la energía reducida

$$\bar{E} \equiv E Q(E) \quad (3.42)$$

siendo $Q(E)$ el factor que tiene en cuenta la extinción por ionización, tal y como se definió en (3.16).

3.9 Eficiencia de recuento en nucleidos captura electrónica coincidente con una transición gamma

Con bastante frecuencia el proceso de captura se encuentra asociado a una transición gamma, que se puede presentar en forma de emisión gamma pura (caso del ^{54}Mn) o bien acompañada de la emisión de electrones convertidos (caso del ^{125}I).

Captura electrónica coincidente con emisión gamma pura. La eficiencia de recuento para nucleidos con este esquema de desintegración puede calcularse a partir de la expresión

$$\varepsilon = (1 - I_\gamma)(1 - 2C'\Gamma' + C\Gamma) + I_\gamma(1 - 2C' + C) \quad (3.43)$$

donde I_γ es la probabilidad de escape del fotón gamma y las magnitudes Γ y Γ' vienen dadas por

$$\Gamma = \int_0^{\bar{E}_\gamma} R_3(\bar{E}) \exp\left(\frac{-\bar{E}}{\lambda}\right) d\bar{E} \quad (3.44)$$

$$\Gamma' = \int_0^{\bar{E}_\gamma} R_3(\bar{E}) \exp\left(\frac{-\bar{E}}{2\lambda}\right) d\bar{E} \quad (3.45)$$

y donde $R_3(E)$ es el espectro de electrones Compton y fotoeléctricos producidos por los fotones gamma.

Captura electrónica coincidente con emisión gamma o conversión electrónica. La eficiencia de recuento para este tipo de nucleidos se puede calcular mediante la expresión (Grau Carles y col., 1993c)

$$\varepsilon = (1 - I_\gamma)(1 - 2C'\Sigma + C\Sigma) + p_\gamma(1 - I_\gamma)(1 - 2C'\Gamma + C\Gamma) +$$

$$(3.46)$$

$$+ p_\gamma I_\gamma(1 - 2C' + C)$$

donde p_γ es la probabilidad de emisión gamma y las magnitudes Σ y Σ' vienen dadas por

$$\Sigma = \sum_{i=1}^{18} \omega_i \exp\left(-\frac{\bar{E}_i}{\lambda}\right) + \omega_{19} \int_0^{\bar{E}_{KL}} R_1(\bar{E}) \exp\left(\frac{\bar{E} + \bar{E}_\gamma - \bar{E}_K + \bar{E}_{LMM}}{\lambda}\right) d\bar{E} +$$

$$+ \omega_{20} \int_0^{\bar{E}_{KL}} R_1(\bar{E}) \exp\left(\frac{\bar{E} + \bar{E}_\gamma - \bar{E}_K}{\lambda}\right) d\bar{E} + \omega_{21} \int_0^{\bar{E}_{KL}} R_1(\bar{E}) \exp\left(\frac{\bar{E}_{LM} + \bar{E}_\gamma - \bar{E}_K + \bar{E}}{\lambda}\right) d\bar{E} +$$

$$+ \omega_{22} \int_0^{\bar{E}_{KM}} R_2(\bar{E}) \exp\left(\frac{\bar{E} + \bar{E}_\gamma - \bar{E}_K}{\lambda}\right) d\bar{E} \quad (3.47)$$

$$\Sigma' = \sum_{i=1}^{18} \omega_i \exp\left(-\frac{\bar{E}_i}{2\lambda}\right) + \omega_{19} \int_0^{\bar{E}_{KL}} R_1(\bar{E}) \exp\left(\frac{\bar{E} + \bar{E}_\gamma - \bar{E}_K + \bar{E}_{LMM}}{2\lambda}\right) d\bar{E} +$$

$$+ \omega_{20} \int_0^{\bar{E}_{KL}} R_1(\bar{E}) \exp\left(\frac{\bar{E} + \bar{E}_\gamma - \bar{E}_K}{2\lambda}\right) d\bar{E} + \omega_{21} \int_0^{\bar{E}_{KL}} R_1(\bar{E}) \exp\left(\frac{\bar{E}_{LM} + \bar{E}_\gamma - \bar{E}_K + \bar{E}}{2\lambda}\right) d\bar{E} +$$

$$+ \omega_{22} \int_0^{\bar{E}_{KM}} R_2(\bar{E}) \exp\left(\frac{\bar{E} + \bar{E}_\gamma - \bar{E}_K}{-2\lambda}\right) d\bar{E} \quad (3.48)$$

3.10 Efectos de la luz Cherenkov

Como se vió en la sección 2.3, la utilización del índice $G^\#$ como indicador del grado de extinción química de una muestra, permite la obtención de la curva de calibración de nucleidos beta como el ^{45}Ca hasta eficiencias próximas a cero. Se puede conseguir una fluorescencia casi nula preparando geles con relaciones de volumen tetracloruro de

carbono/Instagel del orden 2/10. Sin embargo, si el nucleido es un emisor beta muy energético, la eficiencia de recuento no tenderá a cero debido a la presencia de luz Cherenkov.

La luz Cherenkov se produce cuando una partícula cargada se mueve a mayor velocidad que la luz en el medio. Si el medio es agua, la energía cinética mínima de la partícula beta necesaria para producir luz Cherenkov es de 263 keV. En la Tabla 3.3 se muestran las eficiencias de recuento algunos radionucleidos que dan lugar a luz Cherenkov al disolverse en agua. Como puede verse, la eficiencia Cherenkov para el ^{89}Sr esta en torno al 40%. No obstante, el método CIEMAT/NIST permite calibrar este nucleido con incertidumbres menores al 0.5% sin tener para nada en cuenta la existencia de luz Cherenkov. Esto es posible debido a que la luz producida por el centelleador y la luz Cherenkov son simultaneas en el tiempo de resolución del sistema, y se suman para dar un único impulso a la salida del fototubo. Ahora bien, si en una muestra se tiene un grado de extinción química elevado, la luz no sólo será producida por el centelleador, y el método CIEMAT/NIST dejará de ser válido. La Fig. 3.10 ilustra lo dicho anteriormente. Para el ^{45}Ca , los puntos experimentales coinciden con los calculados por el método CIEMAT/NIST independientemente del grado de extinción química. Sin embargo, para el ^{89}Sr si $G^{\#} < 150$, los puntos experimentales y los calculados por el método CIEMAT/NIST divergen notablemente.

Tabla 3.3 Eficiencias de recuento de algunos nucleidos beta con energías máximas por encima del umbral Cherenkov

| Nucleido | Energía máxima | Eficiencia de recuento |
|-------------------|----------------|------------------------|
| ^{36}Cl | 709.6 | 0.066 |
| ^{204}Tl | 763.4 | 0.037 |
| ^{89}Sr | 1492 | 0.38 |
| ^{90}Y | 2284 | 0.62 |

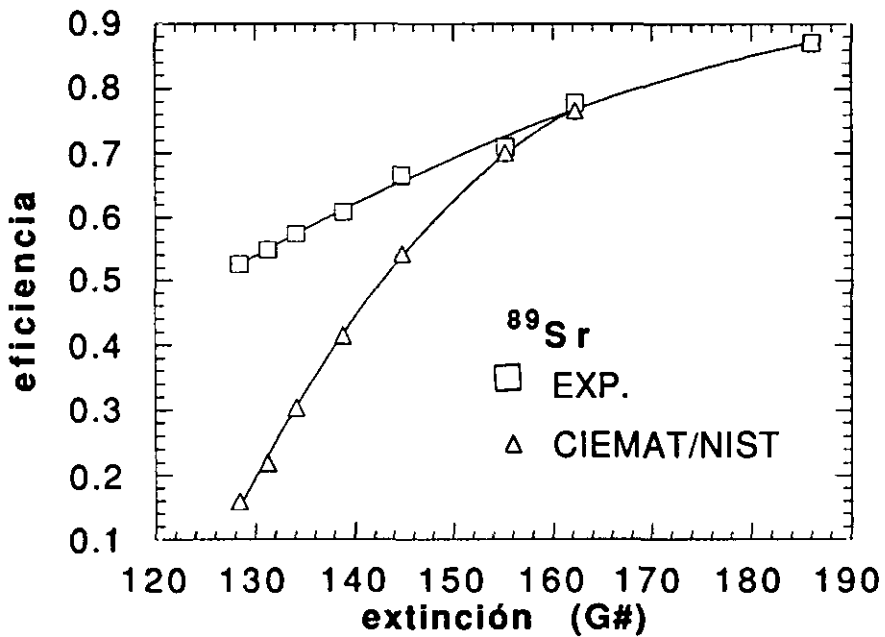
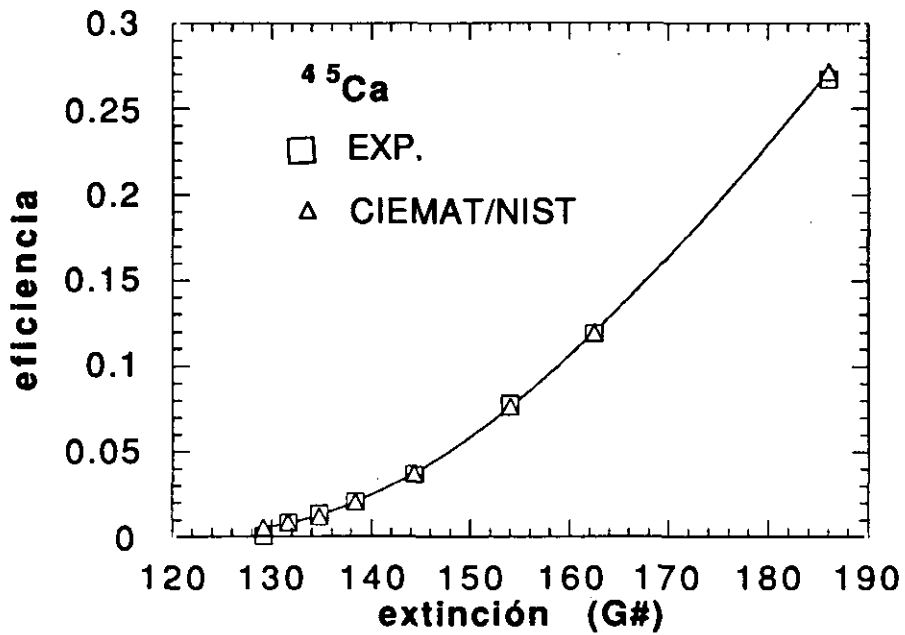


Fig. 3.10 Los datos experimentales concuerdan con las predicciones del método CIEMAT/NIST para el caso del ^{45}Ca . Sin embargo, para el ^{89}Sr , estos discrepan considerablemente para extinciones extremas, debido a la presencia de luz Cherenkov.

3.11 Inclusión del efecto Cherenkov en el método CIEMAT/NIST

Como se vió en la sección anterior, el método CIEMAT/NIST es perfectamente válido en nucleidos beta con energías máximas por

encima del umbral Cherenkov, si $G^\# > 150$. En la practica, los grados de extinción que normalmente se manejan son mucho menores, y por tanto el método CIEMAT/NIST se puede aplicar sin problemas. No obstante, resulta interesante tratar de incluir el efecto de la luz Cherenkov en el método, y obtener la eficiencia de recuento independientemente del valor de $G^\#$. Así, la expresión (3.18) puede generalizarse (Grau Carles y col. 1993a)

$$\varepsilon = \int_0^{E_c} S(E) \left[1 - \exp \left(- \frac{E Q(E)}{2\lambda} \right) \right]^2 dE + \int_{E_c}^{E_m} S(E) \left[1 - \exp \left(- \frac{E Q(E)}{2\lambda} - \frac{K(E)}{2\lambda_k} \right) \right]^2 dE \quad (3.49)$$

donde E_c es la energía del umbral Cherenkov, $k(E)$ es el número de fotones Cherenkov producidos por la partícula y λ_k es el número medio de fotones Cherenkov necesarios para producir un fotoelectron en el fotocátodo.

Obtención de $k(E)$. El número de fotones producidos en el intervalo de longitudes de onda (λ_1, λ_2) , por unidad de longitud viene dado por (Frank y Tam, 1937; Jelley, 1958)

$$\frac{dN}{dx} = 2\pi\alpha \left(\frac{1}{\lambda_2} - \frac{1}{\lambda_1} \right) \left(1 - \frac{1}{\beta^2 n^2} \right) \quad (3.50)$$

donde α es la constante de estructura fina, n es el índice de refracción del medio y β es

$$\beta = \left[1 - \left(\frac{1}{\frac{E(\text{keV})}{511} + 1} \right)^2 \right]^{1/2} \quad (3.51)$$

La relación entre la energía de la partícula y su recorrido se obtiene a partir del poder de frenado dE/dx , teniendo en cuenta que (Siegbahn, 1970)

$$R \text{ (g / cm}^2\text{)} = 0.11 \left(\sqrt{1 + 22.4 E^2(\text{MeV})} - 1 \right) \quad (3.52)$$

De (3.50) y (3.52) se halla dN/dE , del que se obtiene inmediatamente $k(E)$ integrando numéricamente.

Obtención de λ_k . El parámetro λ_k precisa de datos experimentales para su determinación. Se puede obtener el mejor λ_k mediante la expresión

$$\epsilon_k = \int_{E_c}^{E_m} S(E) \left[1 - \exp \left(- \frac{K(E)}{2\lambda_k} \right) \right]^2 dE \quad (3.53)$$

midiendo la eficiencia Cherenkov ϵ_k del nucleido en agua.

En la Tabla 3.4 se muestran las eficiencias del ^{89}Sr calculadas mediante el método CIEMAT/NIST (3.18) y aplicando la corrección por luz Cherenkov (3.49).

Tabla 3.4 Eficiencias calculadas mediante el método CIEMAT/NIST y aplicando la corrección por luz Cherenkov

| N | Extinción $G^\#$ | Param. libre λ | Ef. exp. | CIEMAT/NIST | | Corregida | |
|----|---------------------|------------------------------|-------------|-------------|-----------|-------------|-----------|
| | | | | Ef. cal. | Disc. (%) | Ef. cal. | Disc. (%) |
| 1 | 367.11 | 2.908 | 0.9502 | 0.9438 | 0.7 | 0.9750 | -2.6 |
| 2 | 361.34 | 3.072 | 0.9595 | 0.9427 | 1.8 | 0.9750 | -1.6 |
| 3 | 348.95 | 3.555 | 0.9507 | 0.9395 | 1.2 | 0.9750 | -2.6 |
| 4 | 330.89 | 4.575 | 0.9292 | 0.9329 | -0.4 | 0.9750 | -4.9 |
| 5 | 298.50 | 7.159 | 0.8955 | 0.9103 | -1.6 | 0.9729 | -8.6 |
| 6 | 264.49 | 11.675 | 0.8582 | 0.8757 | -2.0 | 0.9505 | -10.8 |
| 7 | 183.41 | 51.472 | 0.5954 | 0.6213 | -4.4 | 0.6302 | -5.8 |
| 8 | 159.13 | 101.702 | 0.4179 | 0.4076 | 2.5 | 0.4346 | -4.0 |
| 9 | 152.36 | 129.739 | 0.3581 | 0.3267 | 8.8 | 0.3681 | -2.8 |
| 10 | 142.82 | 207.677 | 0.2566 | 0.1946 | 24.1 | 0.2615 | -1.9 |
| 11 | 139.43 | 250.549 | 0.2294 | 0.1524 | 33.6 | 0.2284 | 0.4 |
| 12 | 133.34 | 381.893 | 0.1782 | 0.0837 | 53.0 | 0.1729 | 2.8 |
| 13 | 129.37 | 547.411 | 0.1492 | 0.0470 | 68.5 | 0.1419 | 4.9 |
| 14 | 127.59 | 645.995 | 0.1285 | 0.0356 | 72.3 | 0.1315 | -2.3 |

CALIBRACION SIMULTANEA DE MEZCLAS DE RADIONUCLEIDOS

4.1 Calibración de mezclas de dos radionucleidos

El análisis de residuos y de muestras ambientales implica muy frecuentemente mezclas de dos o más radionucleidos. Aunque la separación química de los distintos isotopos que componen la mezcla es posible en muchos casos, sería deseable contar con un procedimiento capaz de determinar la actividad de cada una de las componentes de la mezcla sin recurrir a ninguna manipulación química. Es decir, directamente a partir de los datos espectrales obtenidos. Además, la posibilidad de que existan dos o más radionucleidos del mismo elemento dentro de la mezcla hace, si cabe, todavía más conveniente un análisis espectral de esta naturaleza.

La calibración simultanea de dos radionucleidos se puede llevar a cabo mediante el método de la doble ventana. No obstante, esta técnica es muy poco precisa cuando las componentes de la mezcla se encuentran solapadas o cuando la relación entre las tasas de recuento de ambos radionucleidos es grande. En este capítulo se propone como método alternativo el recientemente desarrollado método de interpolación-descomposición espectral (Grau Carles y Grau Malonda, 1989, 1991a, 1991b), que no sólo resuelve satisfactoriamente muchas de estas limitaciones, sino que además permite la calibración simultanea de mezclas de tres o más radionucleidos.

4.1.1 El método de la doble ventana y sus inconvenientes

Sea X+Y una mezcla de dos radionucleidos con un cierto grado de extinción $SQP(E)=Q_p$, de la cual se desea obtener la actividad de cada una de las componentes X e Y. Para ello fijaremos 2 ventanas A y B de anchuras respectivas L_A y L_B , para las cuales se obtienen los números de cuentas de la mezcla $N_A(X+Y, Q_p)$ y $N_B(X+Y, Q_p)$. Preparemos ahora dos muestras de un mismo patrón calibrado del nucleido X, con extinciones $SQP(E)=Q_1$ y Q_2 próximas a Q_p , y tales que $Q_1 < Q_p < Q_2$. Fijemos de nuevo las ventanas A y B a los espectros de estas dos muestras. Si llamamos $N_A(X, Q_1)$, $N_B(X, Q_1)$, $N_A(X, Q_2)$ y $N_B(X, Q_2)$ a los números de cuentas obtenidos para cada una de estas ventanas, entonces la eficiencia del nucleido X en cada ventana viene dada por

$$\begin{aligned} \varepsilon_A(X, Q_i) &= \frac{N_A(X, Q_i)}{A(X)} \\ \varepsilon_B(X, Q_i) &= \frac{N_B(X, Q_i)}{A(X)} \end{aligned} \quad i=1,2 \quad (4.1)$$

donde $A(X)$ es la actividad en dpm del nucleido X. De la misma forma, para el nucleido Y se pueden obtener $\varepsilon_A(Y, Q_i')$ y $\varepsilon_B(Y, Q_i')$, preparando dos patrones con extinciones $SQP(E)=Q_1'$ y Q_2' , tales que $Q_1' < Q_p < Q_2'$.

Las eficiencias de los nucleidos X e Y para Q_p en las distintas ventanas A y B se pueden calcular con bastante aproximación por interpolación lineal

$$\begin{aligned} \varepsilon_A(X, Q_p) &= \frac{\varepsilon_A(X, Q_2) - \varepsilon_A(X, Q_1)}{Q_2 - Q_1} (Q_p - Q_1) + \varepsilon_A(X, Q_1) \\ \varepsilon_A(Y, Q_p) &= \frac{\varepsilon_A(Y, Q_2') - \varepsilon_A(Y, Q_1')}{Q_2' - Q_1'} (Q_p - Q_1') + \varepsilon_A(Y, Q_1') \\ \varepsilon_B(X, Q_p) &= \frac{\varepsilon_B(X, Q_2) - \varepsilon_B(X, Q_1)}{Q_2 - Q_1} (Q_p - Q_1) + \varepsilon_B(X, Q_1) \end{aligned} \quad (4.2)$$

$$\epsilon_B(Y, Q_p) = \frac{\epsilon_B(Y, Q_2') - \epsilon_B(Y, Q_1')}{Q_2' - Q_1'} (Q_p - Q_1') + \epsilon_B(Y, Q_1')$$

Las proporciones a y b de cada uno de los nucleidos X e Y se hallan resolviendo el sistema de ecuaciones

$$\left. \begin{aligned} aA(X)\epsilon_A(X, Q_p) + bA(Y)\epsilon_A(Y, Q_p) &= N_A(X+Y, Q_p) \\ aA(X)\epsilon_B(X, Q_p) + bA(Y)\epsilon_B(Y, Q_p) &= N_B(X+Y, Q_p) \end{aligned} \right\} \quad (4.3)$$

Finalmente, la actividad de cada componente en la mezcla vendrá dada por

$$A_M(X) = \frac{aN_A(X, Q_p)}{\epsilon_A(X, Q_p)} \quad (4.4)$$

$$A_M(Y) = \frac{bN_A(Y, Q_p)}{\epsilon_A(Y, Q_p)}$$

Por lo que se refiere a la anchura óptima de las ventanas L_A y L_B , el discriminador que separa las ventanas A y B se suele situar de forma que L_A coincida con la anchura en canales del espectro del nucleido Y para Q_p .

Aunque el método de la doble ventana es eficaz en el tratamiento de muchas mezclas de dos radionucleidos, resulta poco preciso en los siguientes casos:

(i) Cuando la tasa de recuento del nucleido Y es mucho menor que la del nucleido X. Si la anchura en canales del espectro del nucleido X es mayor que la del nucleido Y, la presencia de este último en la mezcla pasará inadvertida bajo el nucleido X.

(ii) Cuando los espectros de los nucleidos X e Y para el Q_p de la mezcla tienen anchuras similares. En este caso L_A es muy grande frente a L_B , lo que conduce inevitablemente a resultados poco precisos.

(iii) Cuando (i) y (ii) se verifican simultáneamente.

(iv) Cuando la estadística de recuento de la mezcla es baja. En este caso $N_A(X+Y, Q_p)$ y $N_B(X+Y, Q_p)$ pueden conducir a soluciones anómalas del sistema de ecuaciones (4.3)

Con el fin de ilustrar el caso (iii), consideremos una mezcla de 2.37 kBq de ^{45}Ca y 1.38 kBq de ^{35}S con $Q_p = 238.8$. El espectro de altura de impulsos en la Fig. 4.1 no parece ser mezcla de dos radionucleidos, sino más bien, su forma da a entender que se trata de un único nucleido. Siguiendo los pasos descritos anteriormente, al preparar dos muestras de ^{45}Ca con SQP(E) próximos a Q_p se obtuvieron extinciones $Q_1 = 221.7$ y $Q_2 = 273.5$. De la misma forma, para las dos muestras de ^{35}S se obtuvieron $Q_1' = 242.7$ y $Q_2' = 265.1$ (Fig. 4.2). Como anchura óptima para la ventana A se tomó $L_A = 85$ canales, coincidiendo con la anchura del espectro de ^{35}S para SQP(E) = 238.8. Las discrepancias obtenidas entre las actividades calculadas y experimentales fueron del 11% para el ^{45}Ca y del 20% para el ^{35}S , indicando como era de prever una falta de precisión importante en aquellos casos en que exista solapamiento entre ambas componentes.

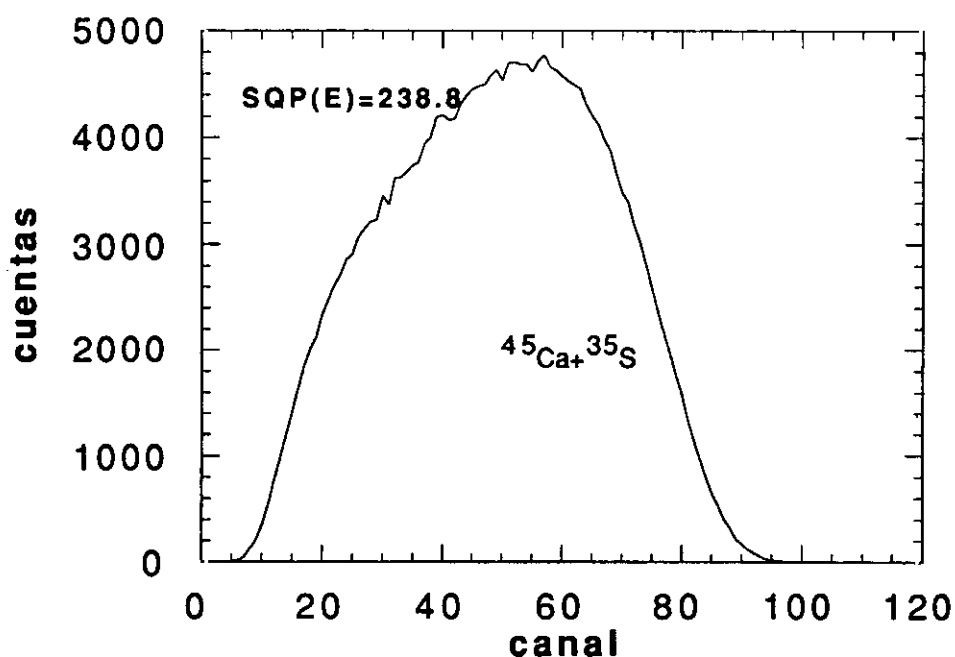


Fig. 4.1 Espectro de altura de impulsos de una mezcla de ^{45}Ca y ^{35}S con SQP(E) = 238.8

La falta de precisión del método de la doble ventana, en casos como el anterior, es debida fundamentalmente a que el uso de ventanas convierte a los espectros en estructuras de dos únicos canales: la ventana A y la ventana B. No se aprovechan por tanto las formas espectrales. De aquí la necesidad, si se desean obtener mejores resultados, de recurrir a un método en que se tengan en cuenta las formas diferenciales de los espectros.

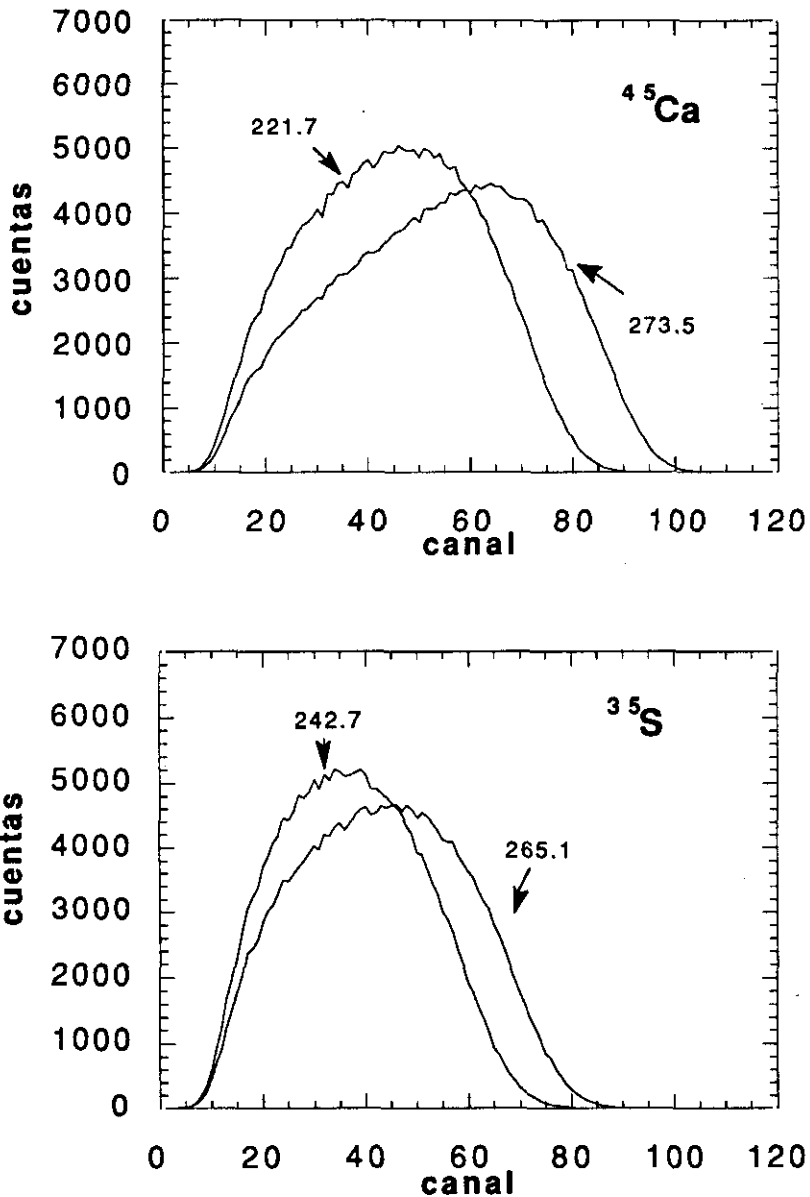


Fig. 4.2 Espectros patrón de altura de impulsos de ^{45}Ca y ^{35}S con grados de extinción química que acotan el valor intermedio de $SQP(E)=238.8$ de la mezcla de la Fig. 4.1

4.1.2 Método de interpolación-descomposición espectral

El método pasa por la obtención los espectros de los nucleidos X e Y para el Q_p de la mezcla. El espectro del nucleido X se puede calcular a partir de al menos dos espectros del mismo nucleido con extinciones próximas Q_1 y Q_2 , tales que $Q_1 < Q_p < Q_2$, mediante el denominado proceso de interpolación espectral. El del nucleido Y se puede obtener de la misma forma a partir de otros dos espectros con extinciones próximas Q_1' y Q_2' , y tales que $Q_1' < Q_p < Q_2'$. En general, el método de interpolación-descomposición espectral consta de las 4 etapas siguientes:

(i) *Búsqueda de funciones espectrales adecuadas.* Los espectros de los nucleidos X e Y en los cuales se desea interpolar, se ajustan mediante series de funciones, que por un lado, aseguren las formas esenciales del espectro; y por otro, eliminen todas aquellas fluctuaciones estadísticas superfluas. A las funciones resultantes del ajuste las denominaremos funciones espectrales (Apartados 4.2 y 4.3).

(ii) *Interpolación de funciones espectrales.* Las funciones espectrales obtenidas se pueden transformar de forma adecuada para determinar la función espectral correspondiente a Q_p por interpolación de funciones (Apartado 4.4).

(iii) *Descomposición espectral.* La contribución de cada una de las funciones espectrales obtenidas en (ii) al espectro mezcla se obtiene aplicando un criterio de mínimos cuadrados. El error experimental en la determinación del SQP(E) de cada espectro exige la utilización de correcciones en el proceso de descomposición (Apartado 4.5).

(iv) *Calibración individual de cada radionucleido.* Una vez obtenida la contribución de cada radionucleido a la mezcla, puede aplicarse el método CIEMAT/NIST a cada nucleido por separado para hallar su actividad (Capítulo 3).

4.2 Obtención de las funciones espectrales en espectros logarítmicos

El hecho de que los espectros sean distribuciones hace bastante difícil su manipulación matemática. Debido a que los espectros de altura de impulsos van reduciendo su anchura efectiva en canales conforme aumenta la extinción (Fig. 2.4), para poder interpolar en los espectros será necesario hacerlos coincidir en ciertos puntos característicos. Esto requiere disponer de funciones continuas que se ajusten a la forma del espectro y que a la vez puedan transformarse fácilmente. En el caso de espectros de altura de impulsos logarítmicos, el ajuste mediante series de Fourier de 20 armónicos (Grau Carles y Grau Malonda, 1991a), no solo reproduce las formas esenciales del espectro, sino que además permite eliminar fluctuaciones estadísticas innecesarias. Así, la función espectral que ajusta un espectro dado $\{y_i(X)\}_{i=0}^M$ mediante series de Fourier viene dada por

$$f(\omega) = \sum_{k=1}^N c_k \operatorname{sen}\left(\frac{k\pi\omega}{M}\right) \quad 0 \leq \omega \leq \omega^* \quad (4.5)$$

donde $\omega=0$ y $\omega=\omega^*=M$ son el primer y el último canal del espectro, N es el número de armónicos y los coeficientes c_k vienen dados por

$$c_k = \frac{2}{M} \sum_{j=0}^M y_j \operatorname{sen} \frac{\pi k j}{M} \quad (4.6)$$

Para que el ajuste sea válido debe verificarse que $y_0=y_M=0$. Sin embargo, el final del espectro no es un punto perfectamente definido debido a la estructura oscilante del espectro. La obtención del valor de M , o último canal del espectro puede realizarse de forma similar a la obtención del final del espectro Compton, o índice $G^\#$. Para ello se pueden seguir los siguientes pasos:

(i) *Normalización de los espectros.* En el caso de espectros logarítmicos de muestras sin un grado de extinción elevada, se puede tomar un criterio de normalización por áreas. Denominemos por A_N el área a la que se normalizan todos los espectros. La Fig. 2.4 muestra 8 espectros de ^{45}Ca normalizados a $A_N=100000$ cuentas.

(ii) *Obtención del final de espectro.* Como final de un espectro normalizado a 100000 cuentas se toma el canal para el cual el número de cuentas es menor que 50.

En la Fig. 4.3 se muestra el ajuste de un espectro de ^{45}Ca a (SQP(E)=316.9). El espectro de diferencias no presenta ninguna estructura extraña, indicando la fidelidad del ajuste a la forma característica del espectro.

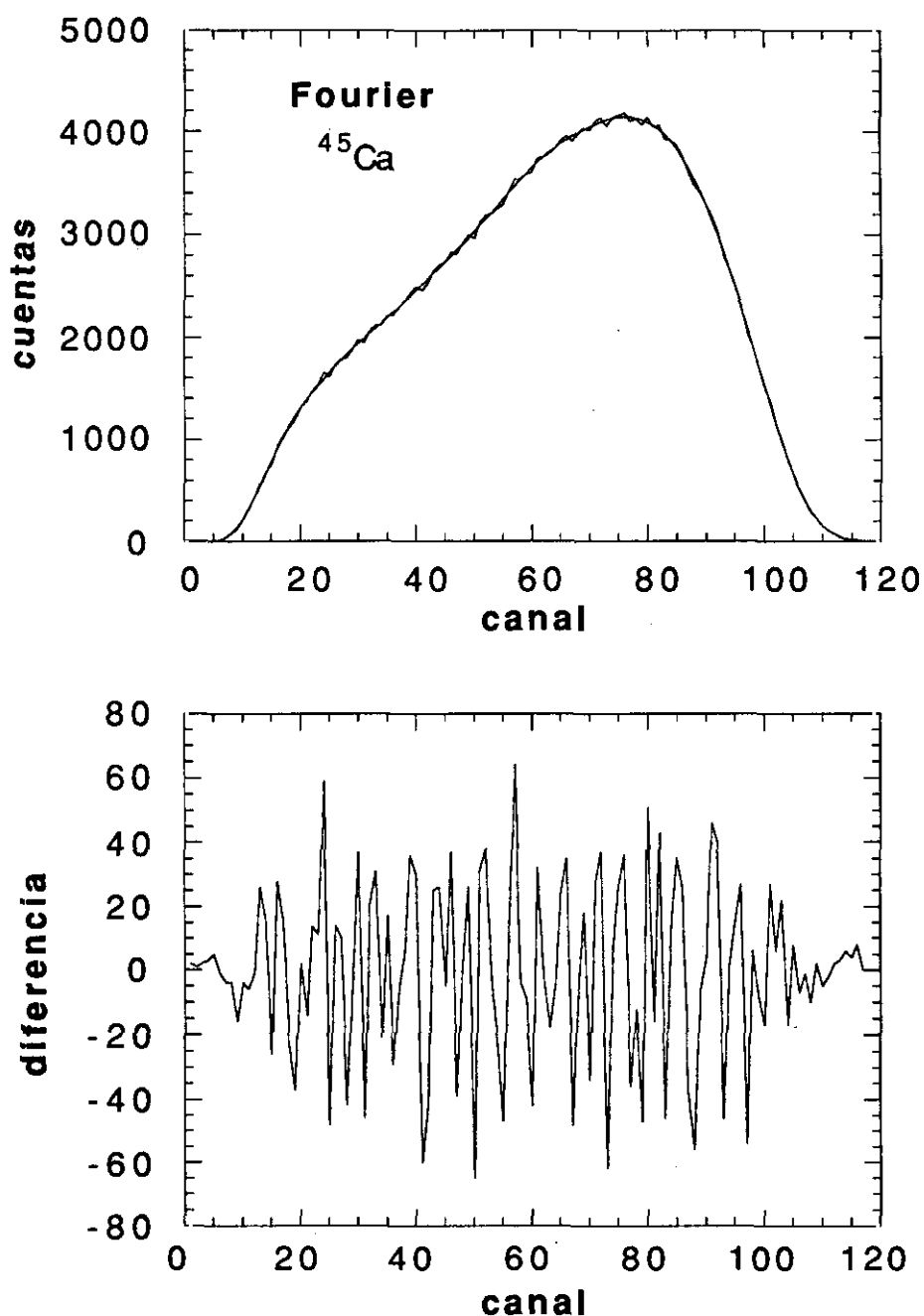


Fig. 4.3 Ajuste de Fourier de 20 armónicos a un espectro logaritmico de ^{45}Ca .

4.3 Obtención de las funciones espectrales en espectros lineales de altura de impulsos

En la Fig. 4.4 se representa la función espectral de un espectro lineal de ^{45}Ca mediante un ajuste de Fourier de 20 armónicos. El espectro de diferencias muestra que el ajuste no es muy satisfactorio en los primeros canales del espectro debido a la subida abrupta que este presenta. Aunque el ajuste puede mejorar si se aumenta el número de armónicos, esta forma de proceder tiene el inconveniente de reproducir fluctuaciones estadísticas innecesarias en la parte final del espectro. Además, en el caso de trabajar con espectros de poca anchura en canales, aumentar el número de armónicos es poco recomendable.

Se puede mejorar el ajuste en espectros lineales mediante la utilización de otra base de funciones ortogonales. La forma característica de los espectros lineales con subida rápida en los primeros canales y bajada lenta en una amplia "cola" espectral, hace suponer que las funciones Bessel $J_1(\omega)$ pueden ser una base apropiada para resolver el problema del "corte" abrupto en los primeros canales. La función espectral ajustada mediante series Bessel se puede obtener mediante la expresión

$$f(\omega) = \sum_{k=1}^N c_k J_1\left(\frac{\lambda_k \omega}{M}\right) \quad 0 \leq \omega \leq \omega^* \quad (4.7)$$

donde $\omega=0$ y $\omega=\omega^*=M$ son el primer y último canal del espectro, $J_1(\omega)$ es la función Bessel de primer orden y λ_k son los nodos de la función $J_1(\omega)$ y donde los coeficientes c_k vienen dados por

$$c_k = \frac{2}{M J_2(\lambda_k)} \sum_{j=0}^M j y_j J_1\left(\frac{\lambda_k j}{M}\right) \quad (4.8)$$

$J_2(\omega)$ es la función Bessel de orden 2.

La Fig. 4.5 muestra el ajuste Bessel del espectro lineal de ^{45}Ca anterior. Como puede verse, en el espectro de diferencias no se aprecian mejoras sustanciales en el ajuste. De hecho, el ajuste parece ser bastante similar al de Fourier. La semejanza en los resultados de ambos ajustes permite intuir las características que debe poseer una base

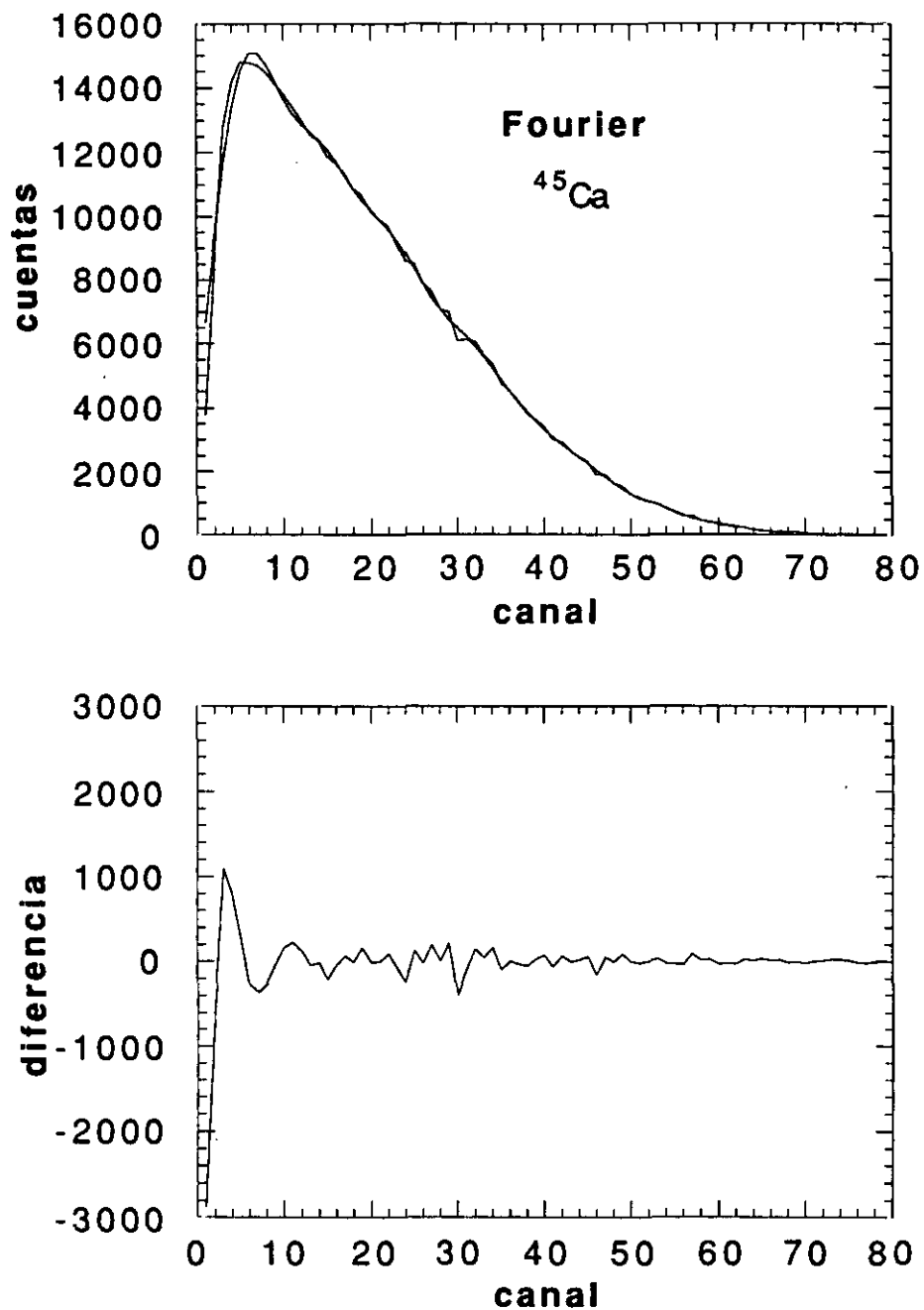


Fig. 4.4 Ajuste de Fourier de 20 armónicos a un espectro lineal de ⁴⁵Ca.

adecuada de funciones ortogonales, para permitir el ajuste de los primeros canales del espectro. Las funciones seno y las Bessel tienen en común que la frecuencia de nodos es bastante similar. Por tanto, si se desea ajustar la subida abrupta de los espectros lineales, se debe contar con una base de funciones para las que la frecuencia de nodos en

valores próximos al cero sea grande. Por otro lado, dicha frecuencia debe disminuir conforme aumenta el número de canales, si no se quiere que

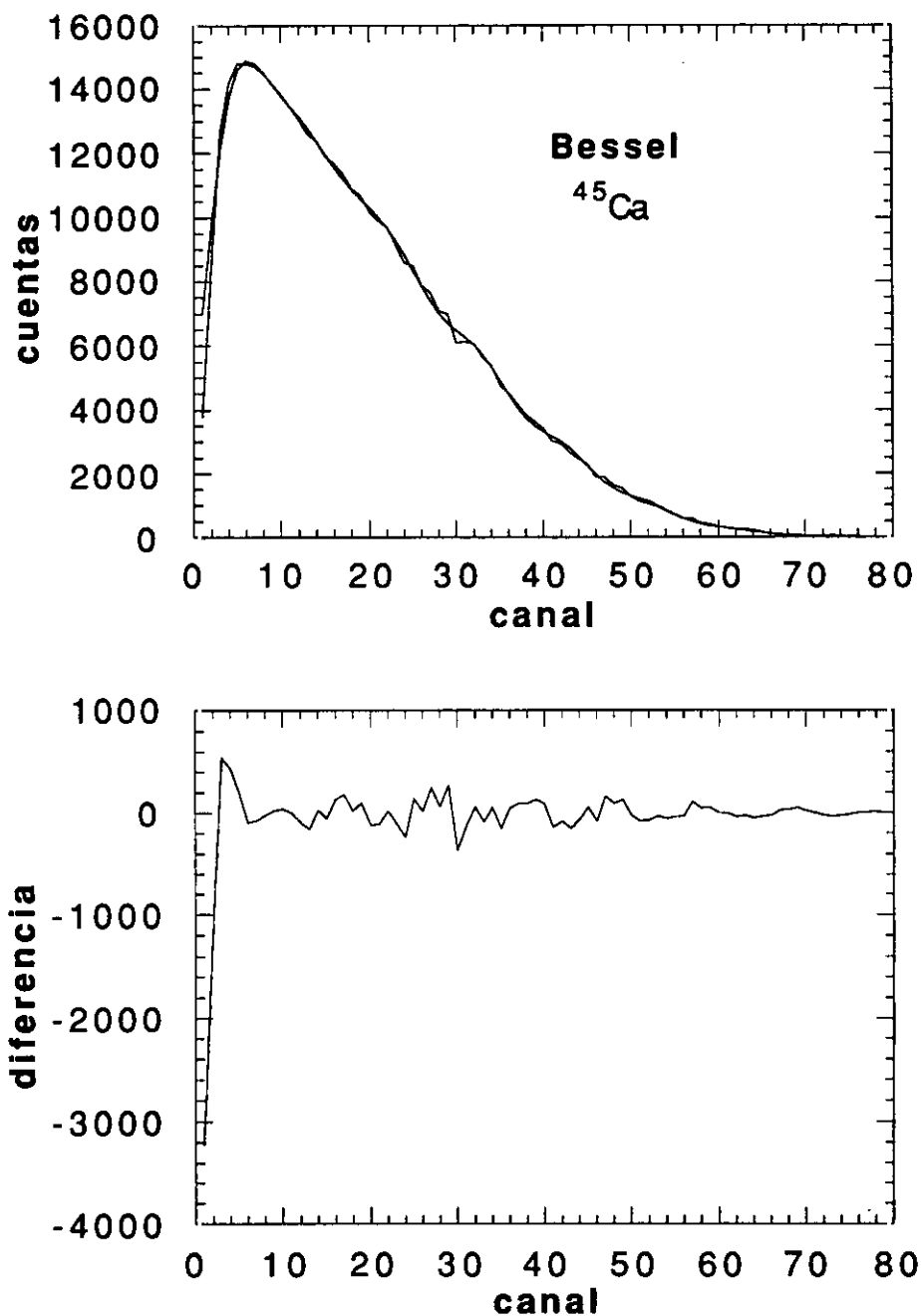


Fig. 4.5 Ajuste mediante funciones Bessel.

las fluctuaciones estadísticas en la cola del espectro se reproduzcan en el ajuste. Los polinomios Chebyshev $T_k(\omega)$ son una base de funciones con

estas características (Grau Carles, 1993), para la cual, la función espectral puede determinarse por

$$f(\omega) = \left[\sum_{k=1}^N c_k T_{k-1}(\omega) \right] - \frac{1}{2} c_1 \quad 0 \leq \omega \leq \omega^* \quad (4.9)$$

donde $\omega=0$ y $\omega=\omega^*=M$ son el primer y último canales del espectro, $T_k(\omega)$ son los polinomios Chebyshev definidos en el intervalo $[0, \omega^*]$ y c_k son los coeficientes

$$c_k = \frac{2}{N} \sum_{j=0}^M f(\lambda_j) T_{k-1}(\lambda_j) \quad (4.10)$$

λ_j son los ceros de la función $T_k(\omega)$.

En la Fig. 4.6 se muestra el espectro de diferencias para un ajuste del tipo Chebyshev. Como puede verse, este tipo de ajuste es más apropiado cuando se trata de espectros lineales, sobre todo, en lo que se refiere a los primeros canales.

4.4 Interpolación de funciones

Una vez obtenidas las funciones espectrales $f_{Q_1}(\omega)$ y $f_{Q_2}(\omega)$ correspondientes a los espectros del nucleido X con $SQP(E)=Q_1$ y Q_2 . Nuestro objetivo será determinar la función $f_{Q_p}(\omega)$ con $SQP(E)=Q_p$, siendo $Q_1 < Q_p < Q_2$, mediante un proceso de interpolación de funciones. Por lo que se refiere a la obtención de la función espectral del nucleido Y con $SQP(E)=Q_p$, los pasos a seguir serán idénticos.

Con el fin de comprender mejor el proceso de interpolación de funciones vamos a considerar, en lugar de las funciones espectrales $f_{Q_1}(\omega)$ y $f_{Q_2}(\omega)$, un conjunto de N funciones de la forma

$$f_{\lambda_i}(x) = x^2 \operatorname{sen} \frac{\pi x}{\lambda_i} \quad 0 \leq x \leq \lambda_i \quad (4.11)$$

Las funciones $\{f_{\lambda_i}(x)\}_{i=1}^N$ reproducen con bastante aproximación el comportamiento de los espectros de altura de impulsos a pesar de su aparente sencillez. Tienen ceros en $x=0$ y $x=\lambda_i$ y el final de la función

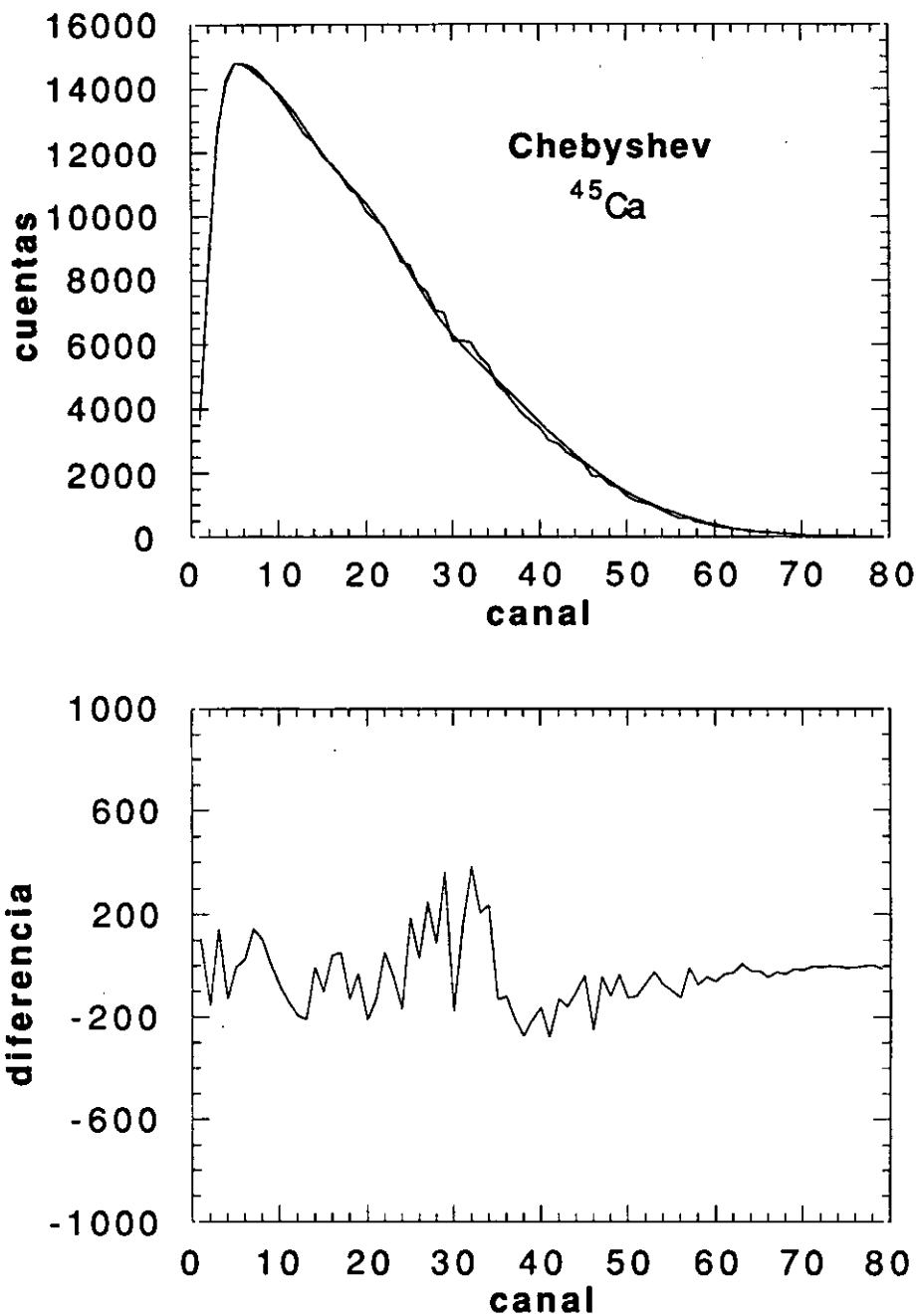


Fig. 4.6 Ajuste mediante polinomios Chebyshev.

depende del parámetro λ_i , al igual que ocurre con las funciones espectrales.

Sean $f_{\lambda_k}(x)$ y $f_{\lambda_{k+1}}(x)$ las funciones, a partir de las cuales, deseamos obtener, mediante un proceso de interpolación de funciones, la función $f_{\lambda_p}(x)$ ($\lambda_k < \lambda_p < \lambda_{k+1}$). Consideremos el cero, el máximo y el final de función λ_i como puntos característicos. Denotemos con $x_{k\alpha}$ y $x_{k\beta}$ las

posiciones del máximo y del final de la función $f_{\lambda_k}(x)$ y con $x_{k+1\alpha}$ y $x_{k+1\beta}$ las de la función $f_{\lambda_{k+1}}(x)$ y apliquemos la transformación ψ_1 a $f_{\lambda_k}(x)$

$$\psi_1[f_{\lambda_k}(x)] = g_{\lambda_k}^*(x) \quad 0 \leq x < x_{k\alpha}^* \quad (4.12)$$

de forma que la posición del máximo $x_{k\alpha}^*$ de la función $g_{\lambda_k}^*(x)$ cumpla

$$x_{k\alpha}^* = x_{k+1\alpha} \quad (4.13)$$

De la misma manera apliquemos la transformación ψ_2 a $f_{\lambda_k}(x)$

$$\psi_2[f_{\lambda_k}(x)] = h_{\lambda_k}^*(x) \quad x_{k\alpha}^* \leq x \leq x_{k\beta}^* \quad (4.14)$$

pero esta vez haciendo que tanto el máximo $x_{k\alpha}^*$ como el final $x_{k\beta}^*$ de la función $h_{\lambda_k}^*(x)$ cumplan

$$x_{k\alpha}^* = x_{k+1\alpha} \quad (4.15)$$

$$x_{k\beta}^* = x_{k+1\beta}$$

La transformación ψ_1 está sujeta a una única ligadura (4.13). Por tanto, la utilización de un único parametro a es suficiente para caracterizar la transformación. Si consideramos transformaciones lineales

$$\psi_1 : x' = ax \quad (4.16)$$

Por el contrario, ψ_2 esta sujeta a las dos ligaduras (4.15), lo que hace necesaria la utilización de dos parametros a, b . Entonces

$$\psi_2 : x' = bx + c \quad (4.17)$$

Los parametros a, b y c se calculan a partir de las condiciones de ligadura mediante las expresiones

$$\begin{aligned}
 a &= \frac{x_{k+1\alpha}}{x_{k\alpha}} \\
 b &= \frac{x_{k+1\alpha} - x_{k+1\beta}}{x_{k\alpha} - x_{k\beta}} \\
 c &= \frac{x_{k\alpha}x_{k+1\beta} - x_{k+1\alpha}x_{k\beta}}{x_{k\alpha} - x_{k\beta}}
 \end{aligned}
 \tag{4.18}$$

Designemos con $f_{\lambda_k}^*(x)$ la función

$$f_{\lambda_k}^*(x) = g_{\lambda_k}^*(x) \quad 0 \leq x < x_{k+1\alpha} \tag{4.19}$$

$$f_{\lambda_k}^*(x) = h_{\lambda_k}^*(x) \quad x_{k+1\alpha} \leq x < x_{k+1\beta}$$

que debe cumplir la condición de continuidad

$$g_{\lambda_k}^*(x_{k+1\alpha}) = h_{\lambda_k}^*(x_{k+1\alpha}) \tag{4.20}$$

Tanto $f_{\lambda_k}^*(x)$ como $f_{\lambda_{k+1}}(x)$ tienen como puntos comunes el cero, $x_{k+1\alpha}$ y $x_{k+1\beta}$. Podemos obtener la función transformada $f_{\lambda_p}^*(x)$ por interpolación lineal

$$f_{\lambda_p}^*(x) = \frac{f_{\lambda_{k+1}}(x) - f_{\lambda_k}^*(x)}{\lambda_{k+1} - \lambda_k} (\lambda_p - \lambda_k) + f_{\lambda_k}^*(x) \tag{4.21}$$

para todo x en el intervalo $0 \leq x \leq x_{k+1\beta}$. Finalmente, la función $f_{\lambda_p}(x)$ se calcula aplicando las transformaciones inversas ψ_1^{-1} y ψ_2^{-1} .

$$\psi_1^{-1}: x' = a'x \tag{4.22}$$

$$\psi_2^{-1}: x' = b'x + c'$$

donde

$$a' = \frac{x_{p\alpha}}{x_{k+1\alpha}}$$

$$b' = \frac{x_{p\alpha} - x_{p\beta}}{x_{k+1\alpha} - x_{k+1\beta}} \quad (4.23)$$

$$c' = \frac{x_{k+1\alpha}x_{p\beta} - x_{k+1\beta}x_{p\alpha}}{x_{k+1\alpha} - x_{k+1\beta}}$$

El valor de $x_{p\alpha}$ se puede obtener a partir de la ecuación

$$2\text{sen} \frac{\pi x}{\lambda_p} + \frac{x\pi}{\lambda_p} \cos \frac{\pi x}{\lambda_p} = 0 \quad (4.24)$$

Aunque a efectos prácticos, $x_{p\alpha}$ también se puede hallar con suficiente aproximación por interpolación lineal

$$x_{p\alpha} = \frac{x_{k+1\alpha} - x_{k\alpha}}{\lambda_{k+1} - \lambda_k} (\lambda_p - \lambda_k) + x_{k\alpha} \quad (4.25)$$

Consideremos, por ejemplo, $\lambda_k=100$ y $\lambda_{k+1}=120$. La Fig. 4.7 muestra la función $f_{\lambda_p}(x)$ ($\lambda_p=110$) y la obtenida interpolando en $f_{120}(x)$ y $f_{100}(x)$. Como puede verse las diferencias entre ambas son mínimas. Por otro lado, en la Fig. 4.8 se compara un espectro experimental de ^{45}C a ($\text{SQP}(E)=238.8$) con la función espectral obtenida a partir de la interpolación en las funciones espectrales con $\text{SQP}(E)=221.7$ y $\text{SQP}(E)=273.5$. La comparación entre los resultados de la interpolación de funciones (Fig. 4.7) y la interpolación funciones espectrales (Fig. 4.8) indica que, en este último caso, las diferencias son varios ordenes de magnitud mayores.

Existen dos aspectos esenciales no considerados en la interpolación de funciones de la forma $f_{\lambda}(x)$ que influyen en la imprecisión de los resultados de la interpolación espectral. Por un lado, la estadística propia de los espectros de altura de impulsos; y por otro, la deformación local de los espectros al aumentar la extinción.

Los espectros de altura de impulsos son estructuras oscilantes, para las que el número de cuentas de cada canal esta sujeto a una desviación típica equivalente a la raíz cuadrada de su valor medio. Suponiendo que las cuentas de cada canal se encuentran acotadas dentro de un intervalo que es tres veces la desviación típica, el espectro de diferencias

de la Fig. 4.8 se encuentra dentro de dicho intervalo. No obstante, dicho espectro presenta ciertas estructuras cuyo origen no es desde luego aleatorio (entre los canales 10 y 25 aparecen únicamente valores positivos).

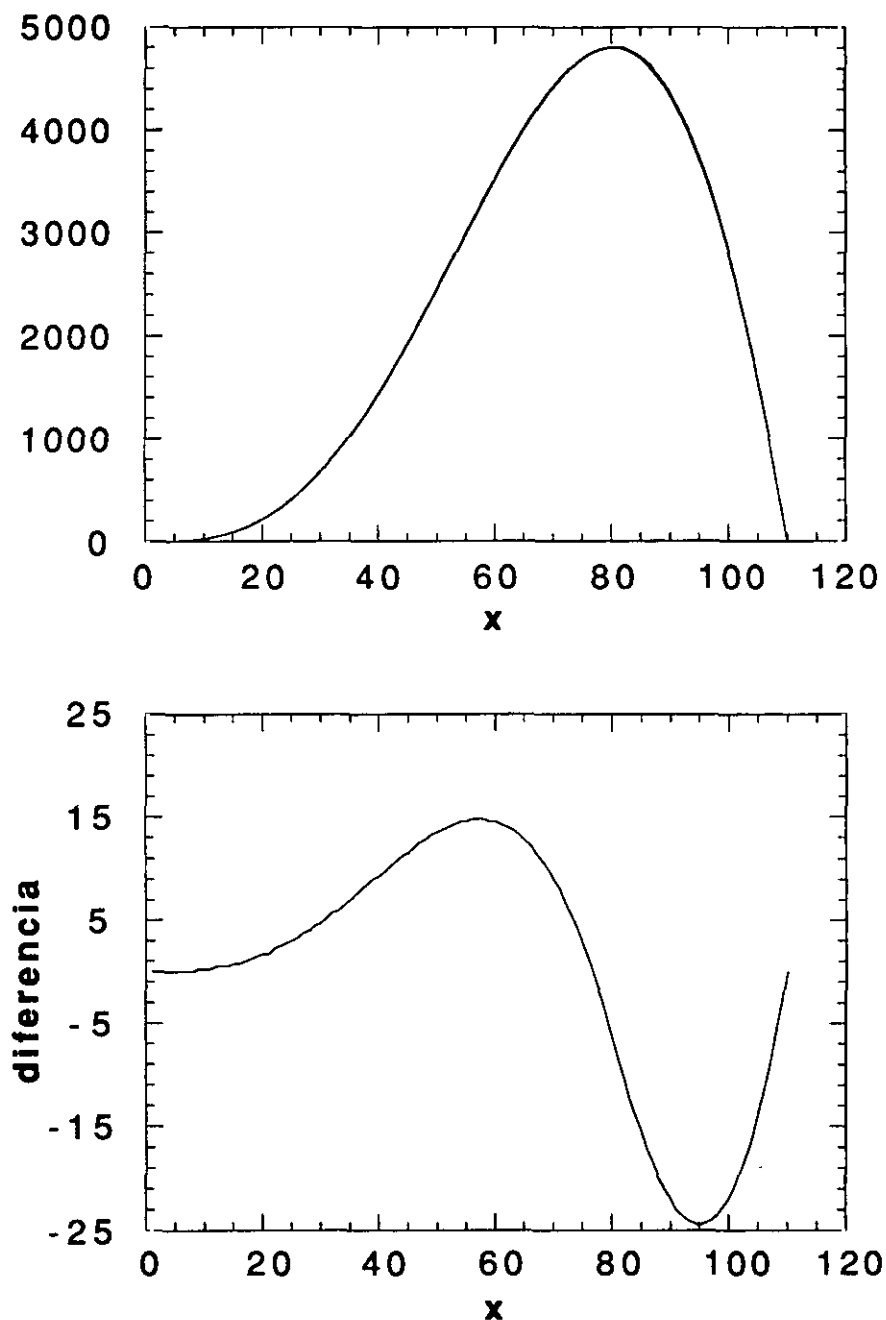


Fig. 4.7 Comparación entre la función $f_{110}(x)$ y la obtenida mediante interpolación en las funciones $f_{100}(x)$ y $f_{120}(x)$.

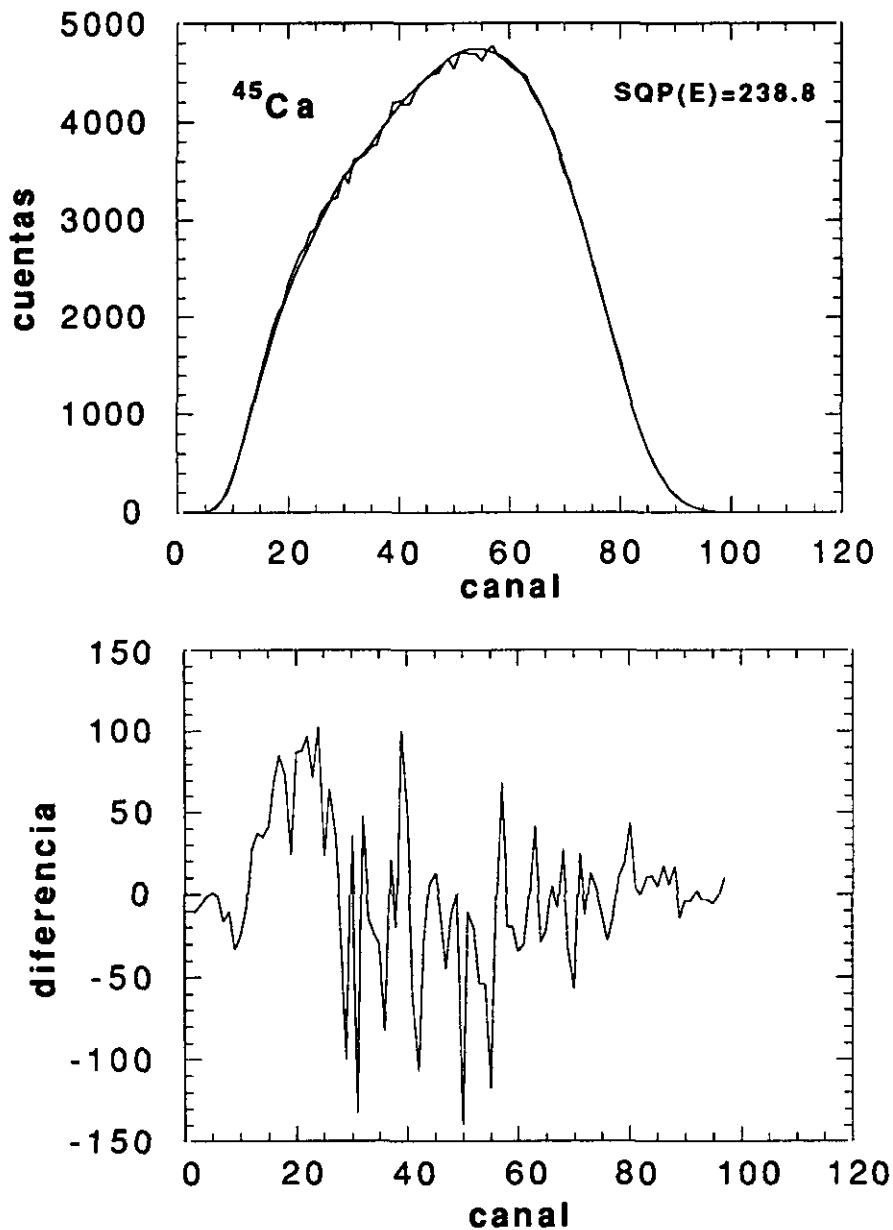


Fig. 4.8 Espectro interpolado y experimental de ^{45}Ca para SQP(E)=238.8. La diferencia entre los valores de extinción química para los dos patrones empleados en la interpolación es de 51.3 unidades de SQP(E).

La deformación local de los espectros es perfectamente visible en la Fig. 4.9, donde se muestran las dos funciones espectrales correspondientes a los espectros de ^{45}Ca de la Fig. 4.2, después de someterlas a transformaciones lineales del tipo (4.16) y (4.17). Como puede apreciarse, entre el cero y el máximo, las funciones se cruzan,

indicando claramente la existencia de deformaciones locales de los espectros con la extinción. La deformación local es especialmente importante en los 20 primeros canales, lo que dificulta la interpolación, sobre todo en esta primera parte del espectro. Esto queda perfectamente reflejado en el espectro de diferencias de la Fig. 4.8.

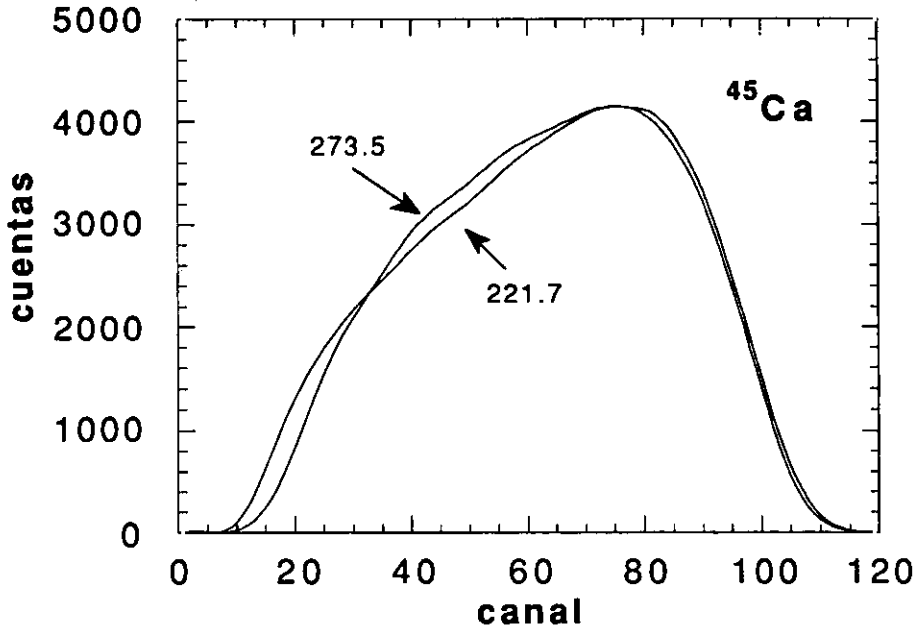


Fig. 4.9 Funciones espectrales transformadas correspondientes a los espectros de ^{45}Ca de la Fig. 4.2.

4.5 Descomposición espectral

Denominaremos descomposición espectral al proceso mediante el cual se determinan las contribuciones a la mezcla de cada una de las componentes espectrales. Si el espectro $\{y_i(X+Y)\}_{i=1}^M$ es la suma de dos contribuciones $\{y_i(X)\}_{i=1}^M$ e $\{y_i(Y)\}_{i=1}^N$ ($M>N$), entonces la condición de mínimo

$$\min_{a,b} \left\{ \sum_i (y_i(X+Y) - ay_i(X) - by_i(Y))^2 \right\} \quad (4.26)$$

que conduce al sistema de ecuaciones

$$\left. \begin{aligned} A_{11}a + A_{12}b &= A_{13} \\ A_{21}a + A_{22}b &= A_{23} \end{aligned} \right\} \quad (4.27)$$

con

$$\begin{aligned} A_{11} &= \sum_i y_i(X)y_i(X) \\ A_{12} &= \sum_i y_i(X)y_i(Y) \\ A_{21} &= A_{12} \end{aligned} \quad (4.28)$$

$$\begin{aligned} A_{22} &= \sum_i y_i(Y)y_i(Y) \\ A_{13} &= \sum_i y_i(X+Y)y_i(X) \\ A_{23} &= \sum_i y_i(X+Y)y_i(Y) \end{aligned}$$

permite obtener las proporciones a y b de cada uno de los radionucleidos en la mezcla.

Aunque es posible mediante la aplicación directa de la condición (4.26) hallar la proporción de cada una de las componentes en la mezcla, los resultados no son en muchos casos todo lo satisfactorios que cabría esperar. La inestabilidades propias del espectrómetro, así como la evolución interna de la muestra hacen que la determinación del grado de extinción química SQP(E) este sujeto a error. Así, una misma muestra puede presentar incertidumbres en la determinación de SQP(E) de hasta un 2%, si se deja transcurrir el tiempo suficiente. Esto hace que la determinación de la actividad de cada una de las componentes no sea en muchos casos lo suficientemente precisa.

En la búsqueda de un criterio para corregir el valor del parámetro característico Q_i de cada función espectral, vamos a recurrir de nuevo al conjunto de funciones $\{f_{\lambda_i}(x)\}_{i=1}^N$ tal y como se definieron en (4.11). La Fig. 4.10 muestra la variación que sufre $f_{100}(x)$ al aumentar en una

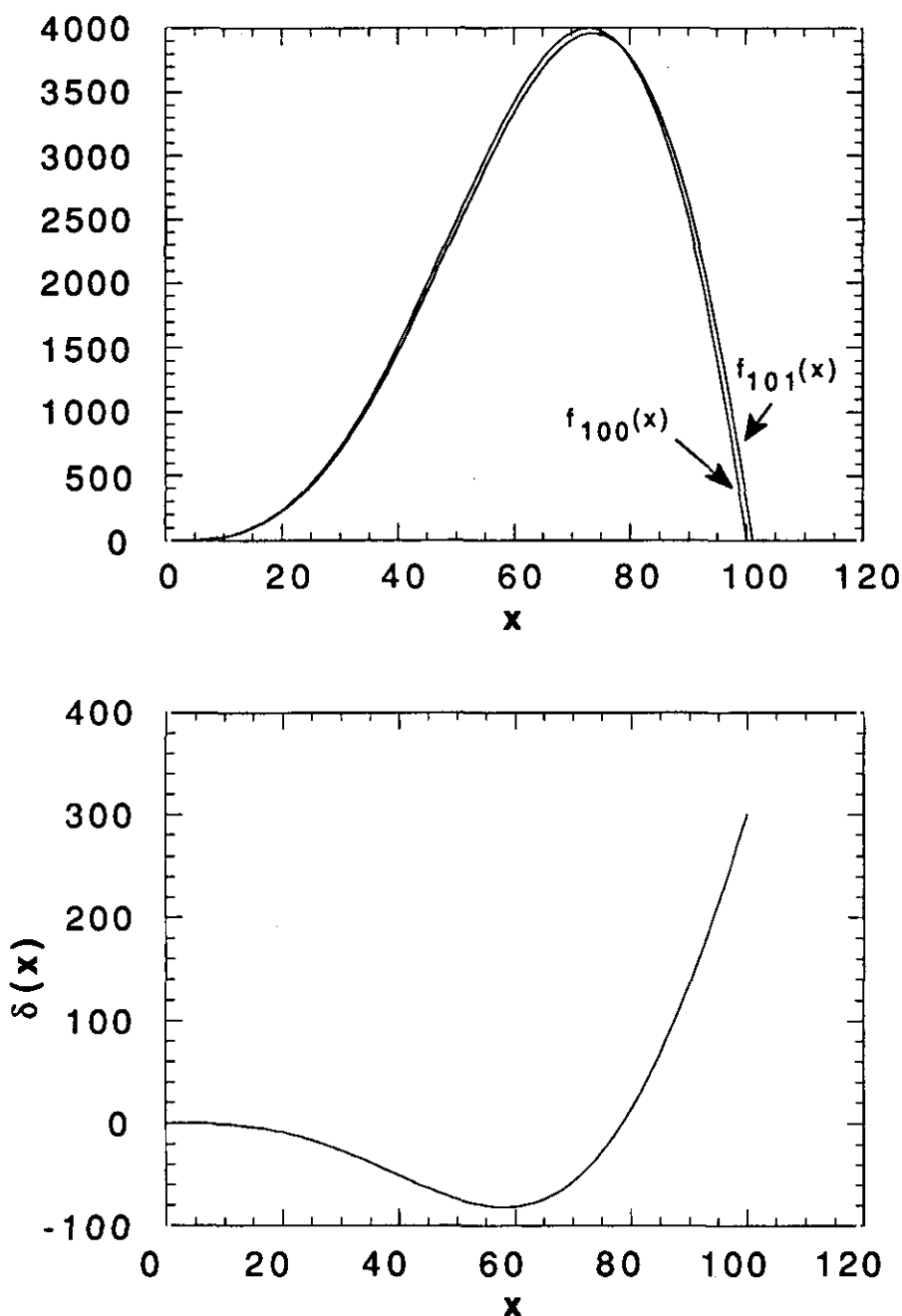


Fig. 4.10 Variación de la función $f_{100}(x)$ al aumentar en una unidad el parámetro λ .

unidad el parámetro λ . Hemos llamado $\delta(x)$ a la diferencia entre las funciones $f_{100}(x)$ y $f_{101}(x)$. Como puede verse, una incertidumbre de sólo un 1% en λ supone una diferencia importante entre ambas funciones. La condición de mínimo

$$\min_{\lambda} \left\{ \int_0^{\lambda} |f_{\lambda}(x) - f_{\lambda'}(x)| dx \right\} \quad (4.29)$$

permite reducir dicha diferencia, puesto que se busca el λ' apropiado que hace la diferencia $|f_{\lambda}(x)-f_{\lambda'}(x)|$ mínima. El tomar como criterio de optimización la mínima diferencia absoluta en lugar del cuadrado de dicha diferencia, es consecuencia de que el primero conduce a mejores resultados en el caso de espectros de altura de impulsos. En todo espectro de altura de impulsos aparecen fluctuaciones de carácter espúreo, que poco tienen que ver con la estadística de recuento, y que hacen que el criterio de mínimo χ^2 no sea siempre el más adecuado (Balian y Eddy, 1977; Misra y Eddy, 1979).

Ahora bien, en la descomposición de funciones de una mezcla doble $s_{\lambda_p}(x)=f_{\lambda_p}(x)+g_{\lambda_p}(x)$ se dispone de dos funciones $f_{\lambda'}(x)$ y $g_{\lambda''}(x)$ resultantes de la interpolación de funciones, donde tanto λ' como λ'' son susceptibles de error. En estos casos se puede proponer la condición

$$\min_{\lambda} \left\{ \int_0^{\lambda_p} \left| s_{\lambda_p}(x) - af_{\lambda}(x) - bg_{\lambda}(x) \right| dx \right\} \quad (4.30)$$

que determina el λ apropiado que hace mínimo $|s_{\lambda_p}(x)-af_{\lambda}(x)-bg_{\lambda}(x)|$. Por tanto, λ no tiene porque coincidir con λ_p .

El utilizar (4.30), para buscar el mejor parametro característico λ , tiene el inconveniente de que resulta necesario realizar todo el proceso de interpolación de funciones en cada una de las iteraciones. Se puede ahorrar mucho tiempo de cálculo sí, en lugar de (4.30), se propone una condición de mínimo que requiera una única interpolación de funciones. Para encontrar dicha condición nos basaremos en que una pequeña variación ε del parametro λ , se traduce en una traslación α de la función $f_{\lambda}(x)$, es decir

$$f_{\lambda'}(x) \approx f_{\lambda}(x + \alpha) \quad (4.31)$$

donde

$$\lambda' = \lambda + \varepsilon \quad (4.32)$$

Por tanto, a efectos prácticos, se puede considerar que (4.29) es equivalente a

$$\min_{\alpha} \left\{ \int_0^{\lambda} |f_{\lambda}(x) - f_{\lambda}(x + \alpha)| dx \right\} \quad (4.33)$$

En el caso de la descomposición de una mezcla doble de funciones se propondrá la condición de mínimo

$$\min_{\alpha} \left\{ \int_0^{\lambda_p} |s_{\lambda_p}(x) - af_{\lambda_p}(x + \alpha) - bg_{\lambda_p}(x + \alpha)| dx \right\} \quad (4.34)$$

donde se ha supuesto que las funciones $f_{\lambda_p}(x)$ y $g_{\lambda_p}(x)$, resultantes de la interpolación, se desvian de la misma forma de sus respectivos valores verdaderos cuando el parametro λ_p está sometido a un determinado error.

Consideremos, por ejemplo, la mezcla de ^{35}S y ^{45}Ca de la Fig. 4.1. Tomemos los espectros de la Fig. 4.2 para obtener, mediante la interpolación de funciones espectrales, los espectros de ^{35}S y ^{45}Ca para $\text{SQP}(E)=238.8$. De la aplicación de la condición (4.26) junto con

$$\min_Q \left\{ \sum_i |y_i(^{45}\text{Ca} + ^{35}\text{S}) - ay_i(^{45}\text{Ca}) - by_i(^{35}\text{S})| \right\} \quad (4.35)$$

se obtiene 2.1% de discrepancia con los datos experimentales para el ^{45}Ca , 2.7% para el ^{35}S y un valor óptimo $Q=239.9$. Por otro lado, de la aplicación simultanea de las condiciones (4.26) y

$$\min_{\alpha} \left\{ \sum_i |y_i(^{45}\text{Ca} + ^{35}\text{S}) - ay_i(^{45}\text{Ca}) - by_i(^{35}\text{S})| \right\} \quad (4.36)$$

se obtiene 0.8% de discrepancia para el ^{45}Ca , 0.5% para el ^{35}S y un valor óptimo $\alpha=-0.12$. Ambas descomposiciones se muestran en las Fig. 4.11 y 4.12. Los espectros de diferencias de ambas figuras resultan ser bastante similares, únicamente se aprecian leves diferencias en los 20 primeros y 20 últimos canales. Curiosamente, aunque la suma de diferencias absolutas en el espectro de diferencias de la Fig. 4.11 es menor que en la Fig. 4.12, los resultados son mejores para este segundo caso. Para tratar de explicar estos resultados aparentemente contradictorios recurriremos de nuevo a funciones $f_{\lambda}(x)$ según se definieron en (4.11).

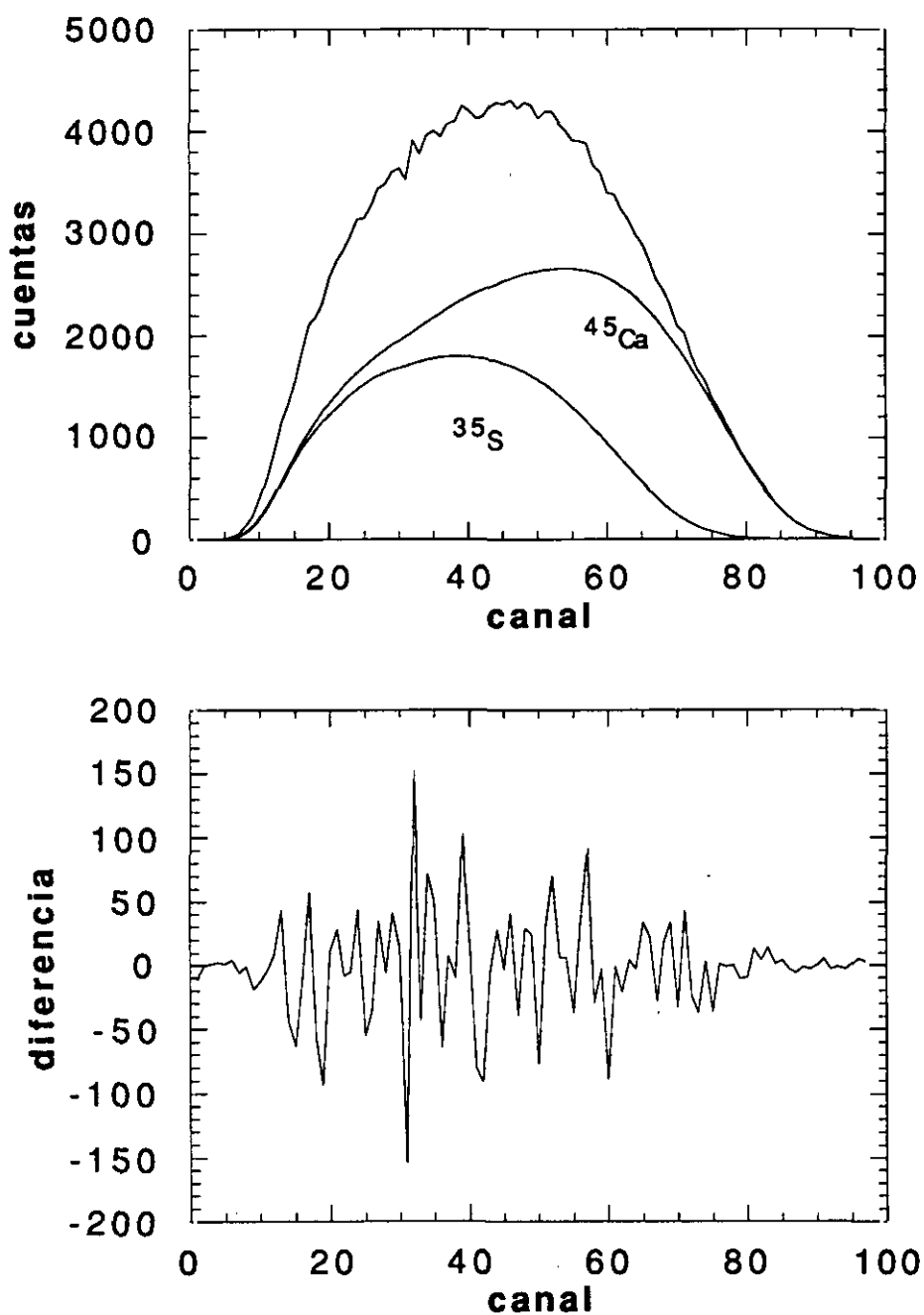


Fig. 4.11 Descomposición de la mezcla de ^{45}Ca y ^{35}S de la Fig. 4.1 aplicando las condiciones (4.26) y (4.35).

A modo de ejemplo vamos considerar la descomposición de la función mezcla

$$s_{\lambda_p}(x) = f_{120}(x) + f_{100}(x) = x^2 \left(\text{sen} \left(\frac{\pi x}{120} \right) + \text{sen} \left(\frac{\pi x}{100} \right) \right) \quad (4.37)$$

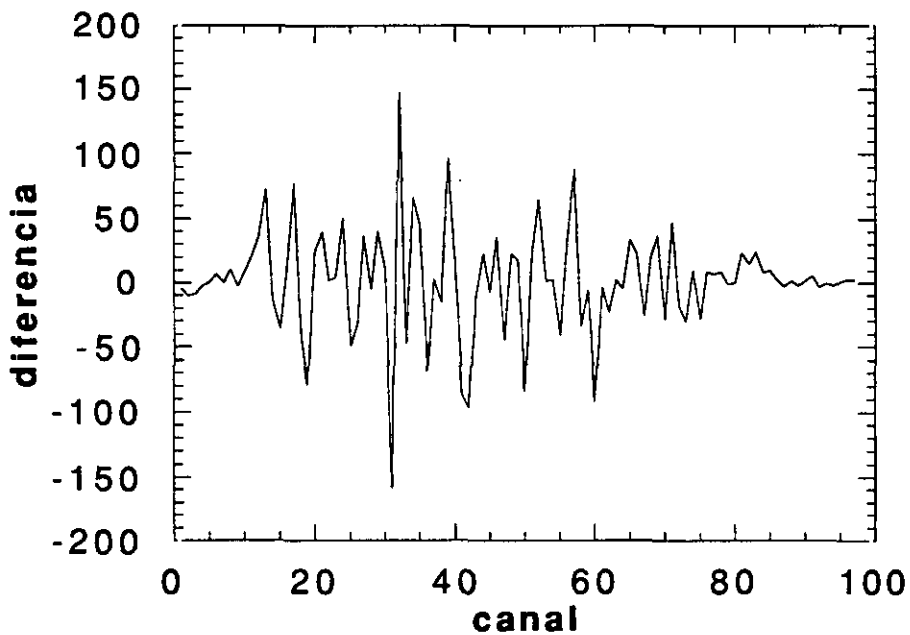
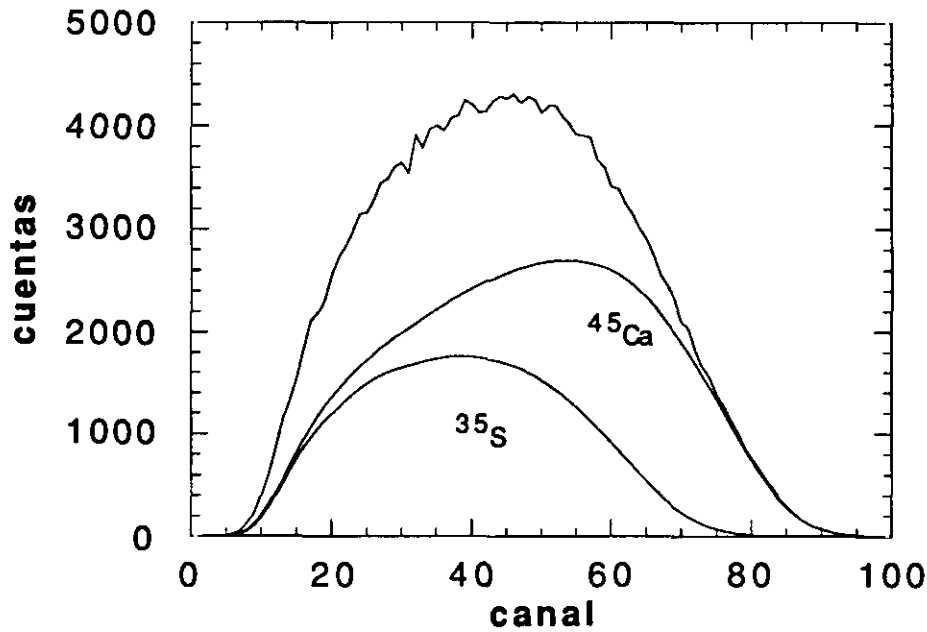


Fig. 4.12 Descomposición de la mezcla de ^{45}Ca y ^{35}S de la Fig. 4.1 aplicando las condiciones (4.26) y (4.36).

Supongamos que como resultado de la interpolación de funciones se obtuvieron

$$g_{\lambda_p}(x) = f_{119}(x) = x^2 \text{sen}\left(\frac{\pi x}{119}\right) \tag{4.38}$$

$$h_{\lambda_p}(x) = f_{98}(x) = x^2 \text{sen}\left(\frac{\pi x}{98}\right)$$

que suponen errores de 1 unidad para el λ_p de $g_{\lambda_p}(x)$ y de 2 unidades para el λ_p de $h_{\lambda_p}(x)$. En realidad, dichos errores son impredecibles para el caso de espectros experimentales. Sin embargo, trataremos, de los resultados de la descomposición de la función (4.37) a partir de (4.38), deducir cual de los criterios de minimización expuestos anteriormente es el más adecuado.

La descomposición de $s_{\lambda_p}(x)$ aplicando únicamente la condición de mínimo

$$\min_{a,b} \left\{ \int_0^{\lambda_p} \left(s_{\lambda_p}(x) - ag_{\lambda_p}(x) - bh_{\lambda_p}(x) \right)^2 dx \right\} \quad (4.39)$$

da como resultados para a y b

$$a=1.11 \text{ (11\%)}$$

$$b=0.91 \text{ (9\%)}$$

donde la función diferencia (Fig. 4.13)

$$\delta(x) = s_{\lambda_p}(x) - ag_{\lambda_p}(x) - bh_{\lambda_p}(x) \quad (4.40)$$

tiene por area absoluta

$$\int_0^{120} |\delta(x)| dx = 8018$$

Ahora bien, si se aplica la condición (4.39) conjuntamente con (4.34), los resultados para a, b mejoran ostensiblemente, obteniendose

$$a=1.05 \text{ (5\%)}$$

$$b=1.02 \text{ (2\%)}$$

$$\alpha=-0.79$$

donde la función diferencia (Fig. 4.14)

$$\delta_{\alpha}(x) = s_{\lambda_p}(x) - ag_{\lambda_p}(x + \alpha) - bh_{\lambda_p}(x + \alpha) \quad (4.41)$$

tiene por area absoluta

$$\int_0^{120} |\delta_\alpha(x)| dx = 5299$$

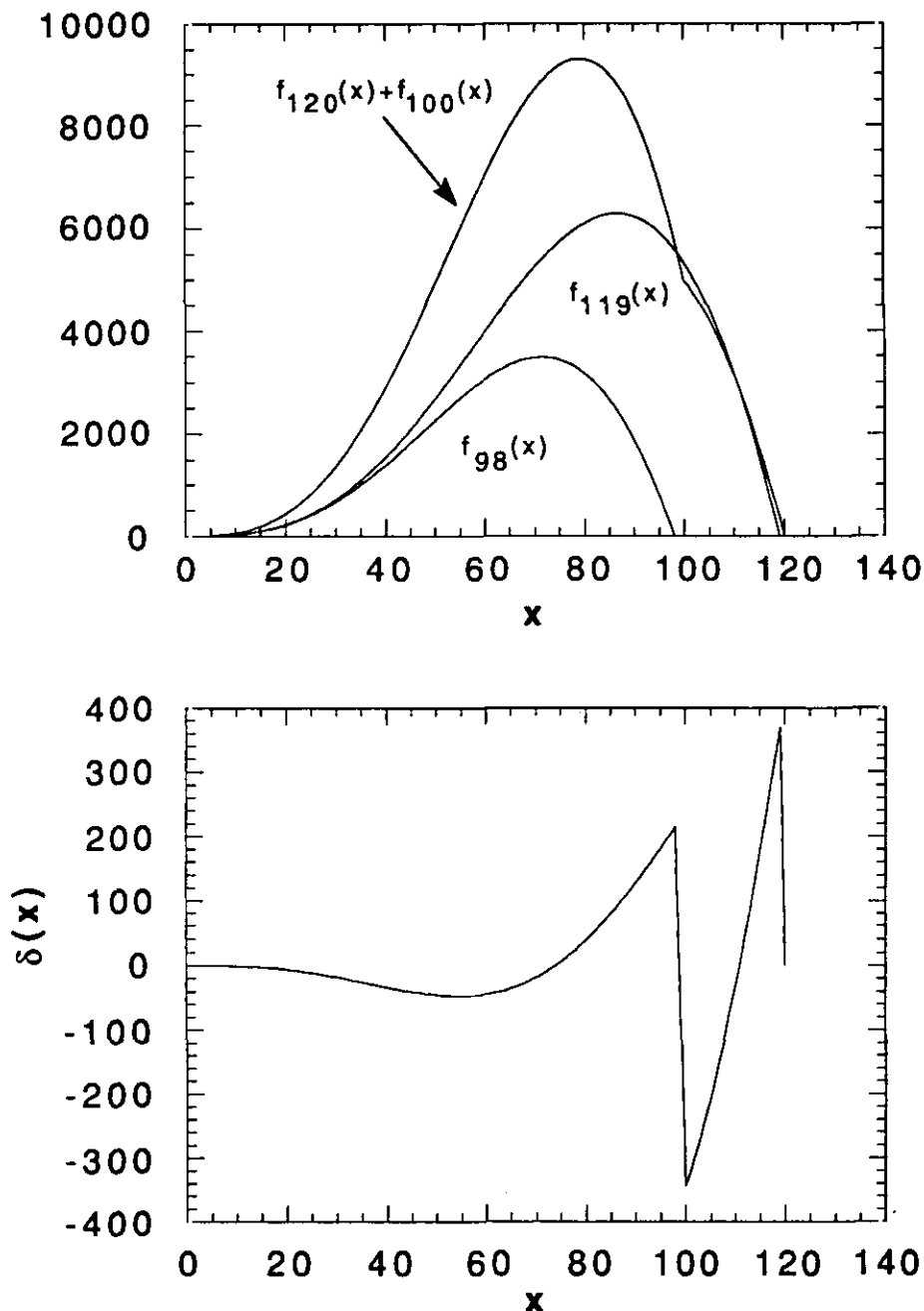


Fig. 4.13 Descomposición de funciones en las que existe cierto error en los parametros característicos λ_p de las funciones $g_{\lambda_p}(x)$ y $h_{\lambda_p}(x)$ cuando se aplica la condición (4.41) únicamente.

Por último, si se aplica las condiciones (4.39) y (4.30), los resultados para a, b resultan ser algo más imprecisos que en el caso anterior

$a=0.95$ (5%)
 $b=1.06$ (6%)
 $\lambda=122.00$

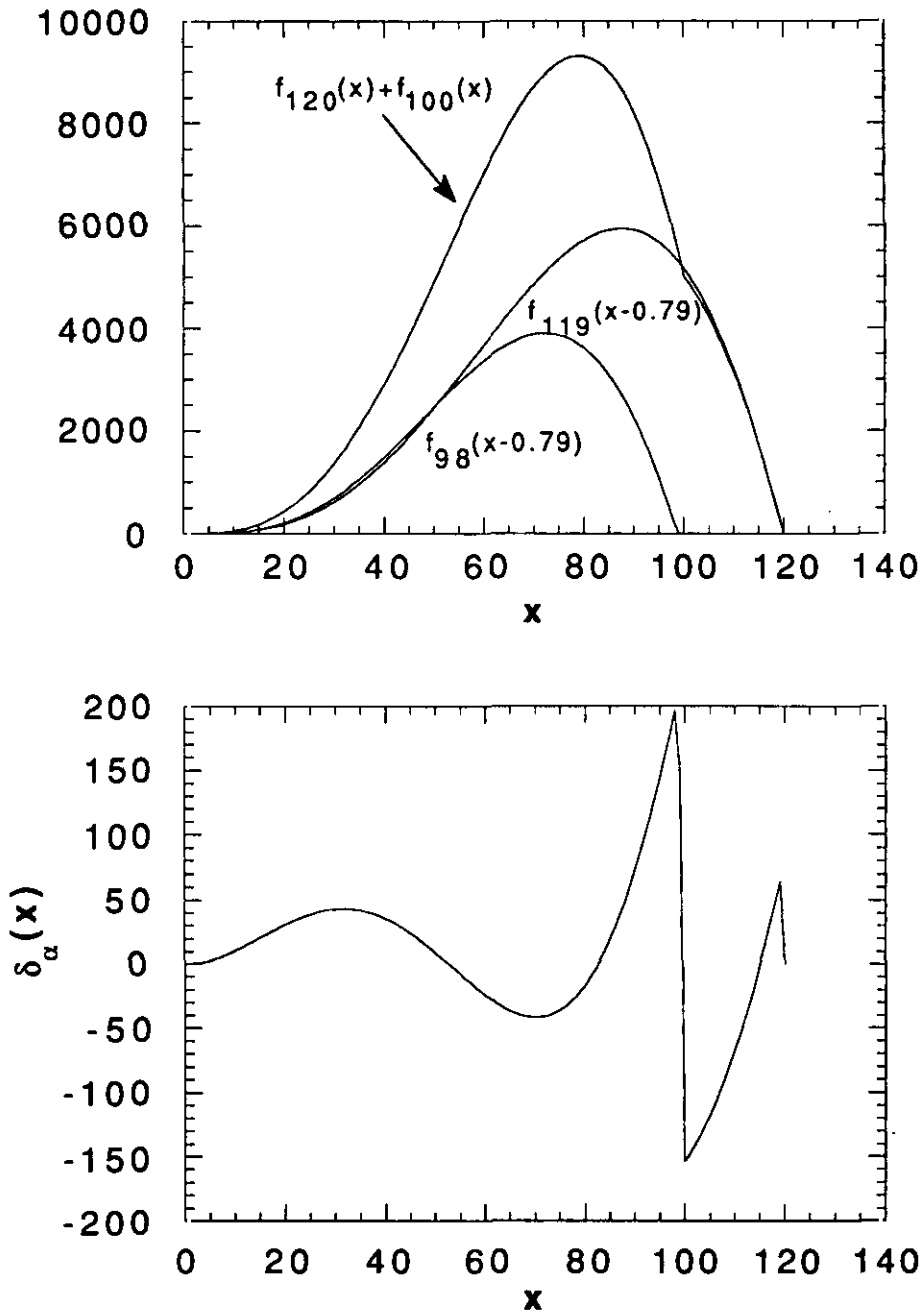


Fig. 4.14 Descomposición de funciones en las que existe cierto error en los parámetros característicos λ_p de las funciones $g_{\lambda_p}(x)$ y $h_{\lambda_p}(x)$ cuando se aplican las condiciones (4.39) y (4.34) conjuntamente.

donde la función diferencia (Fig. 4.15)

$$\delta_{\lambda}(x) = s_{\lambda}(x) - ag_{\lambda}(x) - bh_{\lambda}(x) \quad (4.42)$$

tiene por area absoluta

$$\int_0^{120} |\delta_{\lambda}(x)| dx = 4227$$

Por tanto, en la descomposición la función $s_{\lambda}(x)$ (4.37) mediante las funciones (4.38) se verifica, como en el caso de la mezcla ^{45}Ca y ^{35}S de las Figs. 4.12 y 4.13, que aunque

$$\int |\delta_{\lambda}(x)| dx < \int |\delta_{\alpha}(x)| dx \quad (4.43)$$

los resultados son mejores aplicando la condición (4.34) que (4.30). Así, el criterio de traslación de funciones compensa en cierta medida el error derivado de asumir que los parametros λ en $g_{\lambda}(x)$ y $h_{\lambda}(x)$ se desvían en la misma medida de su valor verdadero.

La función diferencia $\delta_{\alpha}(x)$ puede utilizarse por si sola como indicador de la existencia de error en los parametros λ de las funciones $g_{\lambda}(x)$ y $h_{\lambda}(x)$. En la Fig. 4.13 aparece claramente un salto abrupto en torno a $x=100$. Por tanto, es de suponer que los errores en la determinación del grado de extinción SQP(E) se verán reflejados de la misma forma en el espectro de diferencias. La Fig. 4.12 no presenta ningún salto abrupto cerca del canal donde termina el espectro de ^{35}S (canal 80). La existencia de fluctuaciones no permite asegurar nada.

Trataremos de reducir la frecuencia de oscilación del espectro de diferencias con el fin de determinar de manera fiable la existencia de alguna estructura extraña en torno al canal 80. La Fig. 4.16 muestra el resultado de aplicar al espectro de diferencias de la Fig. 4.12 un ajuste de Fourier de 20 armónicos según (4.5). En esta ocasión, se puede apreciar la existencia de un máximo en el canal 80, aunque su amplitud y frecuencia son bastante similares a las restantes oscilaciones del espectro. De ello se deduce que el error en la determinación de SQP(E) para los espectros de la Fig. 4.2 no es en este caso significativo.

Consideraremos ahora que ocurriría con el espectro de diferencias si los valores de SQP(E) en los espectros de ^{45}Ca de la Fig. 4.2 obtenidos

fueran $SQP(E)=227.7$ y 279.5 en lugar de los 221.7 y 273.5 dados. La Fig. 4.17 muestra el espectro de diferencias ajustado de Fourier. Como puede apreciarse, el máximo más importante aparece en torno al canal 80, indicando claramente una determinación imprecisa en el $SQP(E)$ de las componentes.

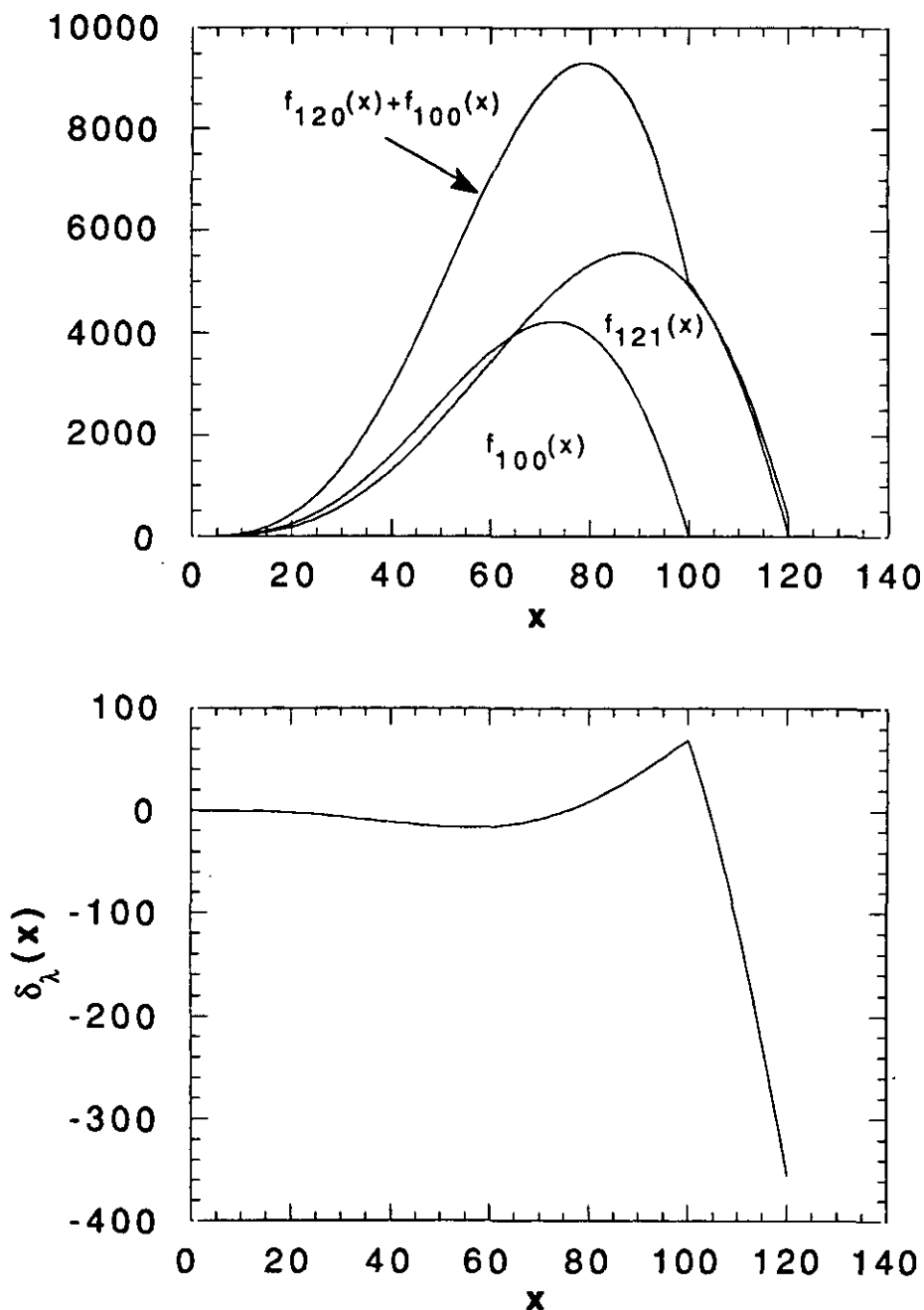


Fig. 4.15 Descomposición de funciones en las que existe cierto error en los parámetros característicos λ_p de las funciones $g_{\lambda_p}(x)$ y $h_{\lambda_p}(x)$. cuando se aplican las condiciones (4.39) y (4.30)

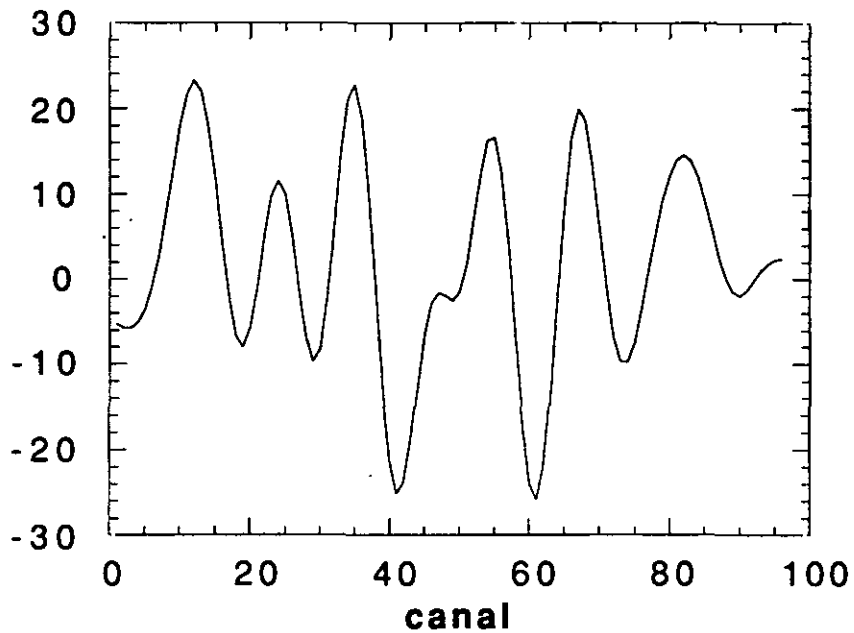


Fig. 4.16 Ajuste de Fourier de 20 armónicos del espectro de diferencias de la Fig. 4.12

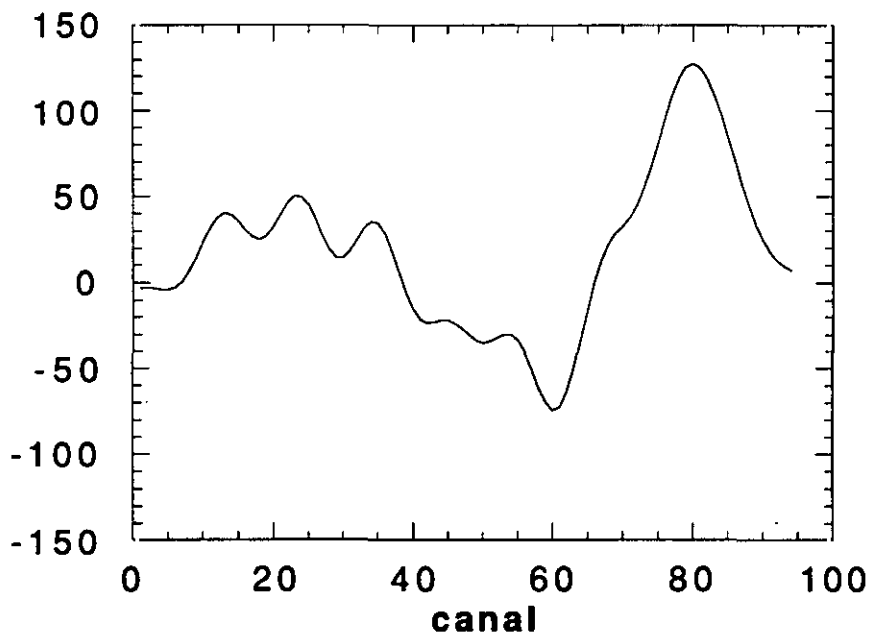


Fig. 4.17 Ajuste de Fourier de 20 armónicos del espectro de diferencias resultado de la descomposición de la Fig. 4.1 cuando se aumenta en 6 unidades los SQP(E) de los dos espectros de ^{45}Ca de la Fig. 4.2.

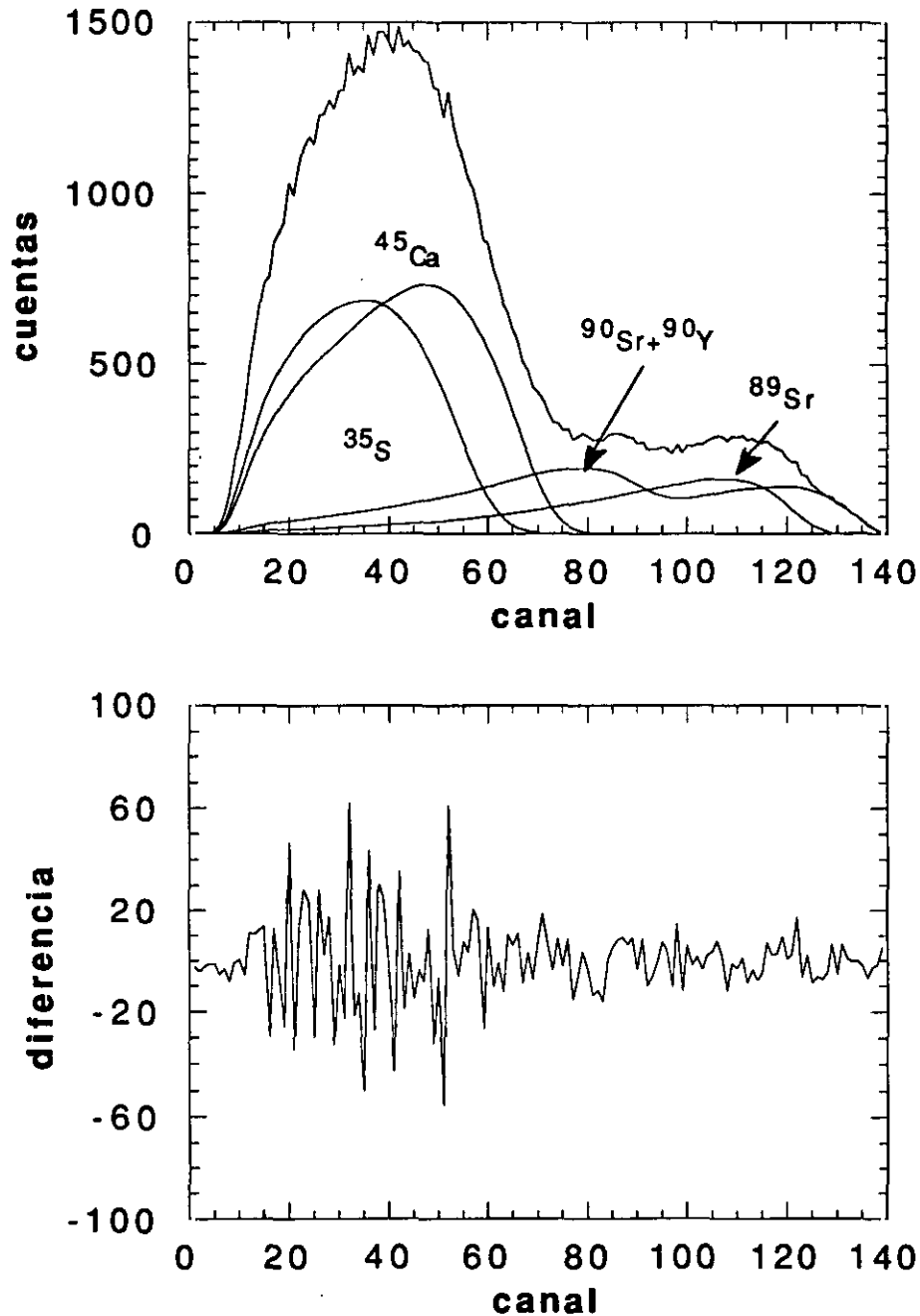


Fig. 4.18 Descomposición de una multimezcla de 4 componentes.

que esta primera no exige la interpolación de los m nucleidos en cada una de las interacciones.

En la Fig. 4.18 se muestra la descomposición de una mezcla de $^{90}\text{Y} + ^{90}\text{Sr}$, ^{89}Sr , ^{45}Ca y ^{35}S . Las discrepancias respecto de los valores experimentales para cada una de las componentes fueron -2% ($^{90}\text{Y} + ^{90}\text{Sr}$), -1.5% (^{89}Sr), -3.7% (^{45}Ca) y 1.3% (^{35}S). El ajuste de Fourier del

espectro de diferencias se muestra en la Fig. 4.19 y da a entender claramente que los posibles errores en SQP(E) no son en este caso significativos. No obstante, en el canal 80 aparece un mínimo que destaca sobre las demás amplitudes de oscilación e indica una posible desviación de SQP(E) para el ^{45}Ca . De hecho, el ^{45}Ca es el nucleido con mayor discrepancia.

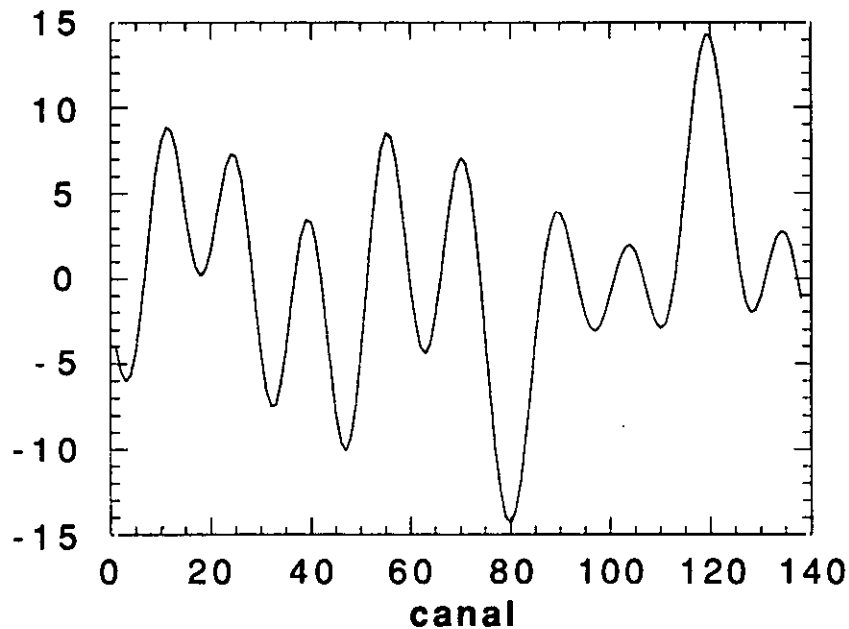


Fig. 4.19 Ajuste de Fourier de 20 armónicos del espectro de diferencias de la Fig. 4.18.

4.7 Estudio cualitativo de la influencia del error de SQP(E) en el resultado de la descomposición.

En la sección 4.5 se propuso como ejemplo la descomposición de (4.37) a partir de sus dos componentes (4.38), suponiendo errores en la determinación del parámetro λ_p de $g_{\lambda_p}(x)$ y $h_{\lambda_p}(x)$ de 1 y 2 unidades. Los coeficientes a y b , resultantes de aplicar las condiciones (4.39) y (4.34), resultaron discrepar de sus valores verdaderos en un 5% y un 2%, respectivamente. Es por tanto evidente que un pequeño error en λ , influye de forma determinante en la obtención de la proporción de cada componente de la mezcla de funciones. Un estudio detallado de la influencia de los errores de los parámetros λ de cada una de las

componentes en los coeficientes a y b exige tener en cuenta tres factores: la relación de áreas entre ambas componentes, el grado de solapamiento de estas y las diferencias en su forma geométrica. Obviamente, el hecho de que una de las componentes sea comparativamente mucho menor en área que la otra, hace que la determinación de su respectivo coeficiente sea comparativamente mucho más imprecisa. Por otro lado, si existe un alto grado de solapamiento entre ambas componentes, la descomposición será en extremo difícil cuando su forma geométrica sea muy similar. El hecho de que las componentes difieran en su forma compensa en cierta medida los inconvenientes debidos al solapamiento. A continuación, se estudian por separado las influencias de cada uno de estos factores en la determinación de los coeficientes a y b.

(i) *Misma forma, mismo grado de solapamiento pero diferente relación de áreas.* Consideremos la función mezcla

$$s_{\lambda_p}(x) = af_{120}(x) + bBf_{90}(x) \quad (4.47)$$

donde B se toma de forma que $f_{120}(x)$ y $Bf_{90}(x)$ tengan la misma área. Deseamos obtener los coeficientes a y b a partir de las funciones $g_{\lambda_p}(x)$ y $h_{\lambda_p}(x)$

$$g_{\lambda_p}(x) = f_{119.5}(x) = x^2 \text{sen}\left(\frac{\pi x}{119.5}\right) \quad (4.48)$$

$$h_{\lambda_p}(x) = Bf_{89}(x) = Bx^2 \text{sen}\left(\frac{\pi x}{89}\right)$$

La Tabla 4.1 muestra las discrepancias $\delta(a)$ y $\delta(b)$ de los valores calculados de a y b a partir de (4.39) y (4.34) con sus valores verdaderos

Tabla 4.1 Variación de las discrepancias $\delta(a)$ y $\delta(b)$ con la relación de áreas

| a/b | $\delta(a)$ (%) | $\delta(b)$ (%) |
|-------|--------------------|--------------------|
| 20/1 | 1 | 13 |
| 10/1 | 1 | 8 |
| 5/1 | 1 | 6 |
| 1/1 | 1 | 3 |
| 1/20 | 1 | 3 |
| 1/100 | 3 | 3 |
| 1/200 | 10 | 3 |

(ii) *Misma forma, misma relación de áreas pero diferente grado de solapamiento.* Consideraremos esta vez la mezcla de funciones

$$s_{\lambda_p}(x) = af_{120}(x) + bBf_{\mu}(x) \quad (4.49)$$

donde B se toma de forma que $g_{\lambda_p}(x)$ y $h_{\lambda_p}(x)$ tengan la misma area. Propondremos como funciones $g_{\lambda_p}(x)$ y $h_{\lambda_p}(x)$ a

$$g_{\lambda_p}(x) = f_{119.5}(x) = x^2 \text{sen}\left(\frac{\pi x}{119.5}\right) \quad (4.50)$$

$$h_{\lambda_p}(x) = Bf_{\mu-1}(x) = Bx^2 \text{sen}\left(\frac{\pi x}{\mu-1}\right)$$

La Tabla 4.2 muestra los distintos valores obtenidos para $\delta(a)$ y $\delta(b)$ según el grado de solapamiento entre $g_{\lambda_p}(x)$ y $h_{\lambda_p}(x)$.

Tabla 4.2 Variación de las discrepancias $\delta(a)$ y $\delta(b)$ con el grado de solapamiento

| μ | $\delta(a)$ (%) | $\delta(b)$ (%) |
|-------|--------------------|--------------------|
| 115 | 27 | 24 |
| 110 | 9 | 7 |
| 100 | 2 | 3 |
| 80 | 1 | 3 |
| 60 | 1 | 4 |
| 40 | 1 | 7 |

(iii) *Misma relación de áreas, máximo solapamiento pero diferente forma.* Consideraremos una mezcla de funciones de diferente forma

$$s_{\lambda p}(x) = af_{120}(x) + bw_{120}(x) \quad (4.51)$$

donde se define $w_{\lambda}(x)$ como el conjunto de funciones tales que

$$w_{\lambda}(x) \equiv x \operatorname{sen}\left(\frac{\pi x}{\lambda}\right) \quad (4.52)$$

Propondremos las funciones

$$g_{\lambda p}(x) = f_{119.5}(x) = x^2 \operatorname{sen}\left(\frac{\pi x}{119.5}\right) \quad (4.53)$$

$$h_{\lambda p}(x) = w_{119}(x) = x \operatorname{sen}\left(\frac{\pi x}{119}\right)$$

La utilización de las condiciones (4.39) y (4.34) da como discrepancias para a y b

$$\delta(a) = 13\%$$

$$\delta(b)=9\%$$

La descomposición de la mezcla de funciones (4.51) es posible debido a la distinta forma de las funciones $f_{\lambda}(x)$ y $w_{\lambda}(x)$. Por tanto, es de esperar que la aplicación conjunta de los criterios (4.39) y (4.30) conduzca en esta ocasión mejores resultados. Efectivamente, se obtiene para estas condiciones de mínimo

$$\delta(a)=2\%$$

$$\delta(b)=3\%$$

De los puntos (i), (ii) y (iii) se pueden extraer las siguientes consideraciones cualitativas:

C1: Si $a > b$, $\delta(a)$ permanece estable y $\delta(b)$ aumenta con a/b , aunque no de forma proporcional.

C2: Si $a < b$, $\delta(b)$ permanece estable y $\delta(a)$ aumenta, aunque muy lentamente con la relación b/a .

C3: Las discrepancias $\delta(a)$ y $\delta(b)$ aumentan considerablemente con el grado de solapamiento

C4: Al disminuir el solapamiento, $\delta(a)$ alcanza un valor estable mientras que $\delta(b)$ se hace mínimo para luego aumentar

C5: La condición (4.30) debe utilizarse en lugar de (4.34) cuando las componentes se encuentren altamente solapadas.

Aunque las consideraciones anteriores no establecen una cota de error para los coeficientes a y b , sí que sirven para dar una idea cualitativa de como evolucionan las discrepancias en las distintas mezclas de radionucleidos que se puedan presentar.

APLICACION DEL METODO DE INTERPOLACION-DESCOMPOSICION ESPECTRAL A DISTINTAS MEZCLAS DE RADIONUCLEIDOS

5.1 Elección de las distintas mezclas

El número de posibles combinaciones de radionucleidos que podemos encontrar formando mezclas es sin duda enorme. Por ello, en el presente capítulo nos limitaremos al estudio de aquellos casos particulares, que bien por su utilidad práctica o bien, por sus características especiales sean de interés.

El ^{14}C y el ^3H se emplean con frecuencia en el marcado de muestras biológicas, lo que hace el estudio de su mezcla interesante desde el punto de vista práctico. En general, debido a que las componentes espectrales de la mezcla $^{14}\text{C}+^3\text{H}$ se encuentran relativamente poco solapadas, su descomposición será bastante precisa, aún utilizando el método de la doble ventana. No obstante, como veremos en el Apartado 5.2, el método de interpolación-descomposición espectral ofrece una mejora importante en los resultados (Grau Carles y col., 1991).

Dentro del estudio de mezclas dobles con alto grado de solapamiento, la mezcla $^{55}\text{Fe}+^3\text{H}$ (Grau Carles y col., 1993d) (Apartado 5.3), se utilizará como paso previo para la resolución de la mezcla $^{14}\text{C}+^{35}\text{S}$ (Grau Carles y col., 1993e), que trataremos en el Apartado 5.4. La separación de esta última mezcla se califica de imposible en algunos tratados sobre la materia (Annunziata, 1987), lo que da idea de la complejidad del problema.

La utilización de geles, en lugar de muestras homogéneas, hace que las componentes de una mezcla se encuentren mucho más solapadas debido a la extinción química. Sin embargo, la utilización de geles es ventajosa por múltiples razones. Por un lado, es posible añadir mucha mayor cantidad de solución radiactiva al centelleador. Así, 10 ml de Instagel admiten hasta 1 ml de disolución acuosa en muestras homogéneas, mientras que en geles esta cantidad se puede incrementar hasta 10 ml. Por otro lado, el hecho de que en geles la solución radiactiva se encuentre confinada en micromicelas reduce considerablemente los fenómenos de adsorción y microprecipitación. En el Apartado 5.5 se tratará la separación de las mezclas $^{45}\text{Ca}+^{35}\text{S}$ (Grau Carles y col., 1993b), $^{204}\text{Tl}+^{36}\text{Cl}$, $^{45}\text{Ca}+^{147}\text{Pm}$ (Grau Carles y col., 1993h), donde el centelleador se encuentra formando un gel con la disolución radiactiva.

El ^{90}Sr es un subproducto de la fisión en las Centrales Nucleares. El calcio y el estroncio poseen propiedades químicas bastante similares, lo que hace que se intercambien en los organismos vivos, especialmente en los huesos de los vertebrados. Esto se traduce en una asimilación por parte del hombre con fijación en la columna vertebral, y en un posible daño sobre los centros hematopoyéticos. El mayor peligro proviene del ^{90}Y , hijo del ^{90}Sr , que por su energía tan elevada tiene efectos biológicos graves. El ^{90}Sr es además un contaminante muy peligroso debido a su elevado período de semidesintegración (28 años). Sin embargo, en caso de escape radiactivo, la determinación de la cantidad de ^{90}Sr e ^{90}Y en una muestra ambiental no resulta fácil. La presencia de otros emisores beta como el ^{89}Sr y el ^{90}Y dificulta su análisis. Por tanto, la descomposición de la mezcla $^{90}\text{Sr}+^{90}\text{Y}+^{89}\text{Sr}$ es de gran interés práctico (Subapartado 5.6.1), más aún teniendo en cuenta la imposibilidad de separar químicamente el ^{90}Sr del ^{89}Sr . En el análisis de los radioestroncios se suele emplear el ^{85}Sr como trazador. El Subapartado 5.6.2 estudiará la posibilidad de separar las cuatro componentes de la mezcla de $^{90}\text{Sr}+^{90}\text{Y}+^{89}\text{Sr}+^{85}\text{Sr}$.

Las bajas tasas de recuento en las muestras ambientales hace imprescindible tener en cuenta la presencia de fondo, que consideraremos en el Apartado 5.7 (Grau Carles y col., 1993f; Grau Malonda y col., 1994).

Como caso particular de separación de nucleidos alfa y beta, en el Apartado 5.8 se estudiará la mezcla $^{90}\text{Sr}+^{90}\text{Y}+^{241}\text{Am}$.

En residuos de hospitales y laboratorios, que trabajan con trazadores, aparecen muy frecuentemente mezclas de gran variedad de radionucleidos. En el Apartado 5.9 se tratará la descomposición de mezclas de 4 o más radionucleidos (Grau Carles y col., 1993g). El estudio de las multimezclas mediante el método de interpolación-descomposición espectral ofrece la posibilidad de identificar cada una de las componentes; y por consiguiente, en el caso del tratamiento de residuos, reducir los costos tanto de manipulación como de almacenamiento.

5.2 La mezcla $^{14}\text{C}+^3\text{H}$

La utilización de ^{14}C o ^3H en el marcado de moléculas orgánicas exige en ocasiones la separación de ambos nucleidos cuando se realizan dobles marcados. Aunque el método de la doble ventana da buenos resultados para este tipo de mezclas, se ha creído conveniente comparar este método con el de interpolación-descomposición espectral. Como veremos, este último método resulta más adecuado cuando la tasa de recuento del ^3H es mucho menor que la del ^{14}C .

5.2.1 *Descomposición en espectros logarítmicos*

El método de interpolación-descomposición espectral exige la obtención, para cada uno de los nucleidos componentes, de al menos dos espectros con valores de SQP(E) entre los cuales se encuentre comprendido el SQP(E) de la mezcla. A fin de cubrir un intervalo de extinciones lo más amplio posible, se prepararon 8 geles para cada nucleido, añadiendo 5 ml de la disolución radiactiva a 10 ml de Instagel extinguido. Para ello, se agregaron previamente al centelleador distintas cantidades de tetracloruro de carbono, haciendo variar el valor de SQP(E) entre 310 y 150.

Con el fin de comprobar la eficacia del método de interpolación-descomposición espectral se prepararon mezclas de ^{14}C y ^3H con distintos grados de extinción. Así mismo, se variaron las tasas de recuento relativas entre el ^{14}C y el ^3H . Las discrepancias entre los valores experimentales y los calculados mediante el método de interpolación-descomposición espectral para las distintas mezclas se

muestran en la Tabla 5.1. Las incertidumbres del método se han calculado según el Apéndice II y se indican entre parentesis. Las dos últimas columnas de la Tabla 5.1 muestran las discrepancias con los datos experimentales para el método de la doble ventana.

Tabla 5.1 Resultados de la descomposición de 13 mezclas de espectros logarítmicos de ^{14}C y ^3H por el método de interpolación descomposición espectral. Discrepancias con los valores experimentales para el caso de la doble ventana.

| Mezcla | Extinción SQP(E) | Interpolación-descomposición espectral | | | | Doble ventana | |
|--------|---------------------|-----------------------------------------|--------------|--------------------------------------|--------------|---------------------------------|------------------------------|
| | | T. recuento (cpm) ^{14}C | Disc. (%) | T. recuento (cpm) ^3H | Disc. (%) | Disc. (%) ^{14}C | Disc. (%) ^3H |
| 1 | 291.7 | 52048 (0.6%) | 0.1 | 32718 (2.6%) | -0.8 | 1.1 | -2.2 |
| 2 | 275.0 | 51527 (0.7%) | 0.8 | 28353 (3.0%) | -0.4 | 3.9 | -3.9 |
| 3 | 250.0 | 49667 (0.9%) | 0.4 | 28353 (3.7%) | 2.0 | 1.0 | 1.8 |
| 4 | 237.7 | 47564 (1.1%) | -1.9 | 19814 (4.1%) | 2.0 | -3.3 | 5.9 |
| 5 | 207.7 | 45286 (1.5%) | -0.4 | 14297 (5.6%) | 7.1 | -6.1 | 17.9 |
| 6 | 189.0 | 42240 (1.7%) | -2.1 | 11547 (7.0%) | 11.1 | -8.3 | 15.5 |
| 7 | 269.5 | 101039 (1.8%) | -1.5 | 1180 (70.%) | 50.0 | 0.2 | * |
| 8 | 273.1 | 51220 (1.8%) | -0.6 | 917 (44.%) | 35.0 | 1.1 | -60 |
| 9 | 280.4 | 25879 (1.6%) | -0.4 | 729 (28.%) | 14.1 | 1.2 | -49 |
| 10 | 271.9 | 51168 (1.5%) | -0.6 | 5888 (8.0%) | -0.5 | 0.1 | -5.5 |
| 11 | 278.5 | 5311 (0.9%) | 2.4 | 3151 (2.5%) | 0.4 | 3.8 | -1.1 |
| 12 | 277.0 | 5355 (1.2%) | 3.4 | 6129 (1.8%) | -1.0 | 6.4 | -2.9 |
| 13 | 277.6 | 5488 (2.8%) | 5.9 | 12394 (1.4%) | -0.5 | 6.6 | 0.6 |

Las mezclas 2 y 8 poseen valores similares de SQP(E), por lo que el grado de solapamiento de sus componentes será bastante parecido. Aunque las formas de los espectros componentes no son desde luego iguales, parece verificarse con bastante aproximación la Consideración C1 de la Apartado 4.7. Efectivamente, la incertidumbre para el ^{14}C es similar en ambas mezclas, mientras que como la relación en las tasas de recuento es de 30/1 para las mezclas 8 y 2, la incertidumbre del ^3H en la mezcla 8 es algo menor que 30 veces la de la mezcla 2.

Las mezclas para las que la tasa de recuento del ^3H es mucho mayor que la del ^{14}C son fácilmente separables por los métodos tradicionales, por lo que se omitirán comentarios en cuanto a la Consideración C2.

Con referencia a la Consideración C3, las mezclas 1-7 van aumentando gradualmente la extinción, por lo que el grado de solapamiento será cada vez mayor. La incertidumbres del ^{14}C pasan de 0.1% en la mezcla 1 a 2.1% en la mezcla 7. Sobre las incertidumbres del ^3H nada se puede añadir puesto que con la extinción también ha aumentado la relación entre las tasas de recuento de ambos nucleidos.

Por lo que respecta a la Consideración C4 parece también verificarse. En las mezclas 1-7 la incertidumbre del ^{14}C tiende a estabilizarse conforme disminuye la extinción.

La Tabla 5.1 confirma asimismo que el método de la doble ventana resulta poco preciso cuando la tasa de recuento del ^{14}C es mucho mayor que la del ^3H .

A continuación, y con objeto de ilustrar el método de interpolación-descomposición espectral, se describirán en detalle cada uno de los pasos (Apartado 4.1) que permiten la obtención de las componentes de las mezclas de la Tabla 5.1 mediante el método de interpolación-descomposición espectral.

(i) *Busqueda de funciones espectrales adecuadas.* El ajuste mediante la utilización de series de Fourier de cada uno de los 8 espectros logarítmicos de ^{14}C y ^3H obtenidos se muestra en la Fig. 5.1. Para hallar las funciones espectrales se ha empleado la expresión (4.5). Para la obtención del punto final del espectro se han normalizado todos los espectros a la misma area.

(ii) *Interpolación de las funciones espectrales.* El resultado de efectuar las transformaciones (4.12) y (4.14) se ilustra en la Fig. 5.2. Con ello se consigue que todas las funciones espectrales pasen por tres puntos comunes: el cero, el máximo y el final de espectro. Así, es posible interpolar canal a canal según (4.21). En la Fig. 5.2 aparecen puntos de cruce tanto para las funciones espectrales del ^{14}C como para las del ^3H , que indican claramente deformaciones locales de los espectros al aumentar la extinción.

La determinación de la posición del máximo y del final de espectro se realiza a partir de las curvas en la Fig. 5.3, que muestran como varía la posición de dichos puntos con SQP(E).

La Fig. 5.4 muestra los espectros de ^{14}C y ^3H para SQP(E)=291.7, obtenidos después de aplicar las transformaciones inversas (4.22).

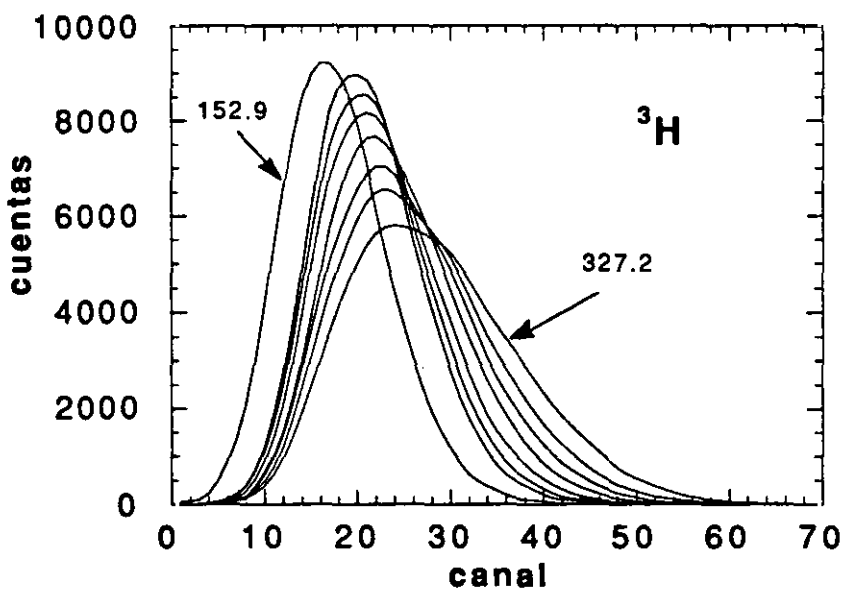
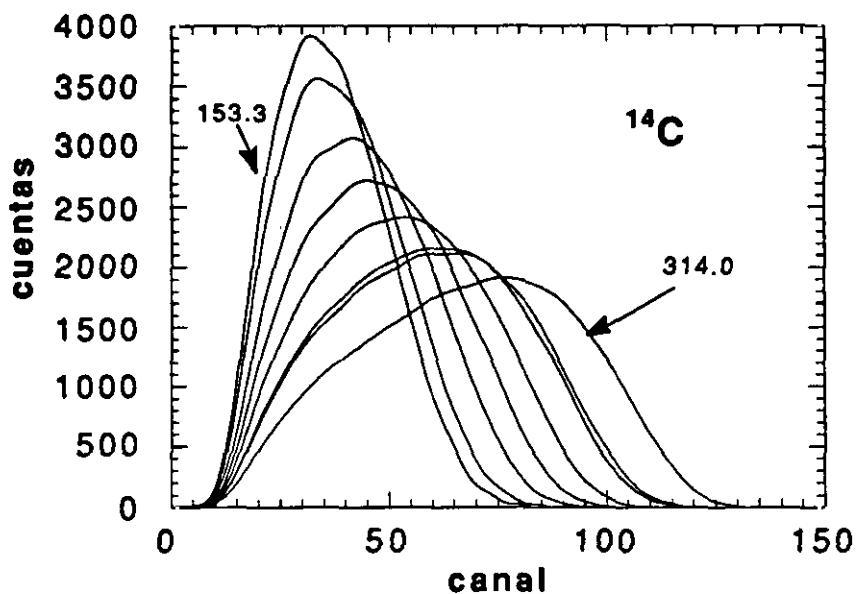


Fig. 5.1 Funciones espectrales de los espectros logarítmicos de ^{14}C y ^3H obtenidas mediante el ajuste de series de Fourier. El criterio de normalización es el de igual área

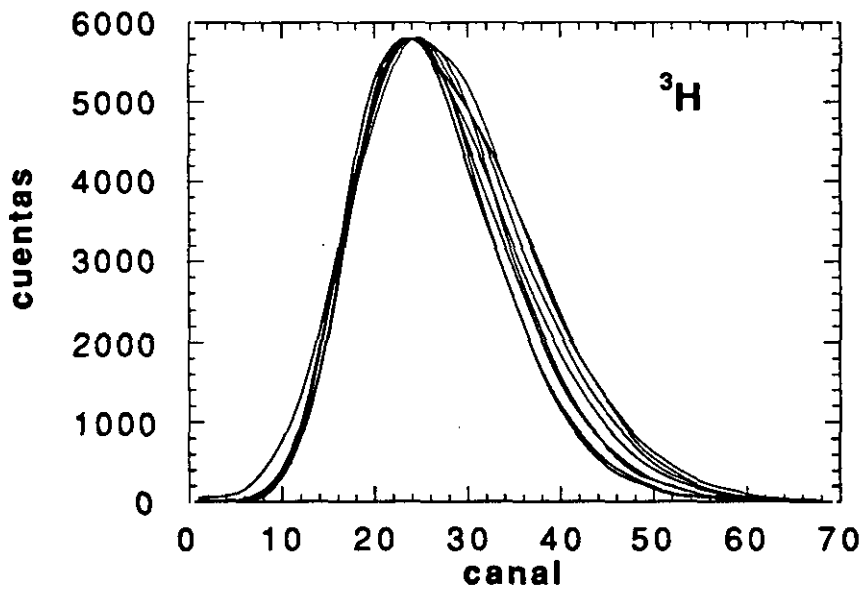
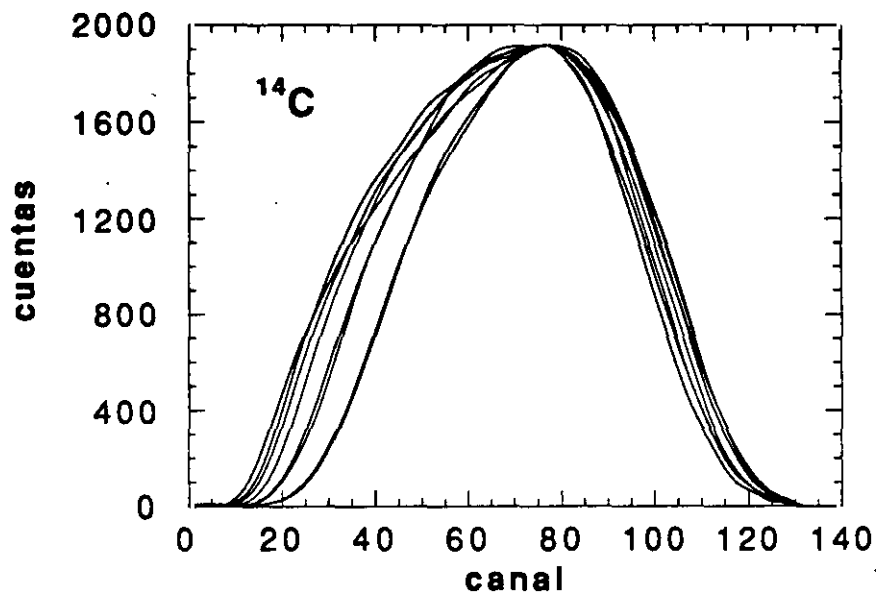


Fig. 5.2 Funciones espectrales transformadas

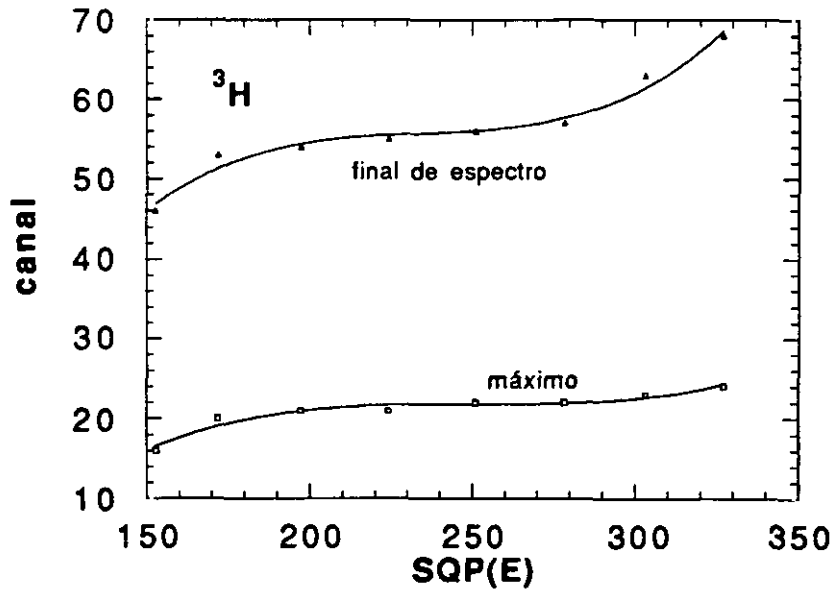
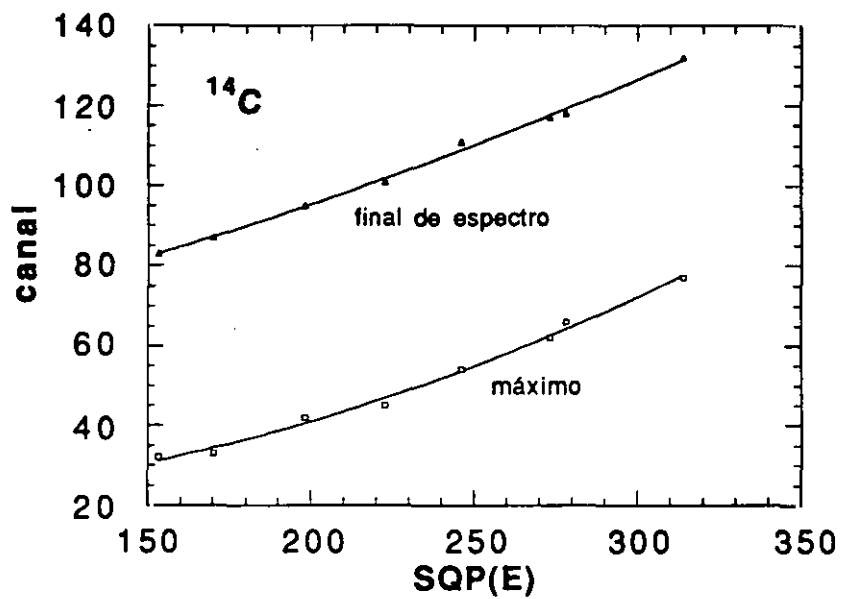


Fig. 5.3 Curvas posición del máximo y final de espectro en función de SQP(E) para los nucleidos ¹⁴C y ³H

En la Fig. 5.5 se han dibujado las funciones espectrales interpoladas para $SQP(E)=189.0$. Las Figs. 5.4 y 5.5 dan una idea de la evolución del grado de solapamiento espectral cuando se incrementa la extinción química.

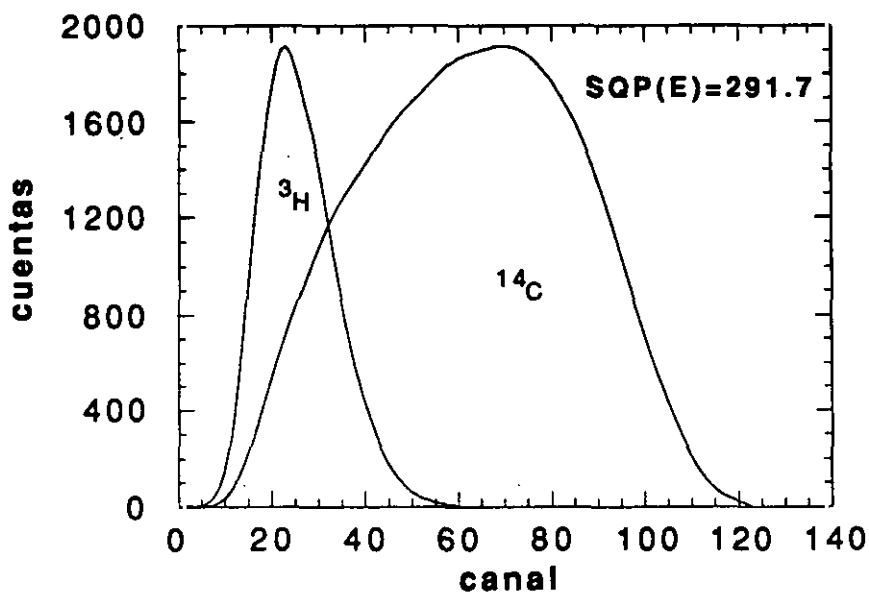


Fig. 5.4 Espectros de ^{14}C y ^3H interpolados para un mismo valor de $SQP(E)=291.7$

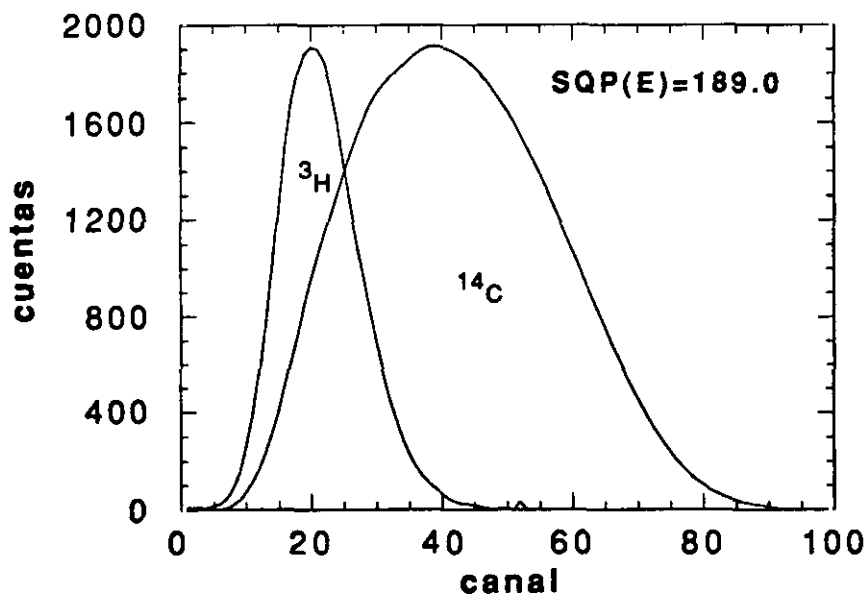


Fig. 5.5 Espectros de ^{14}C y ^3H interpolados para un mismo valor de $SQP(E)=189.0$

(iii) *Descomposición espectral.* Para la obtención de la proporción de cada una de las componentes de la mezcla 1 se han utilizado las condiciones de mínimo (4.26) y (4.36). En la Fig. 5.6 y 5.7 se ilustran las deconvoluciones de las mezclas 8 y 11 de la Tabla 5.1.

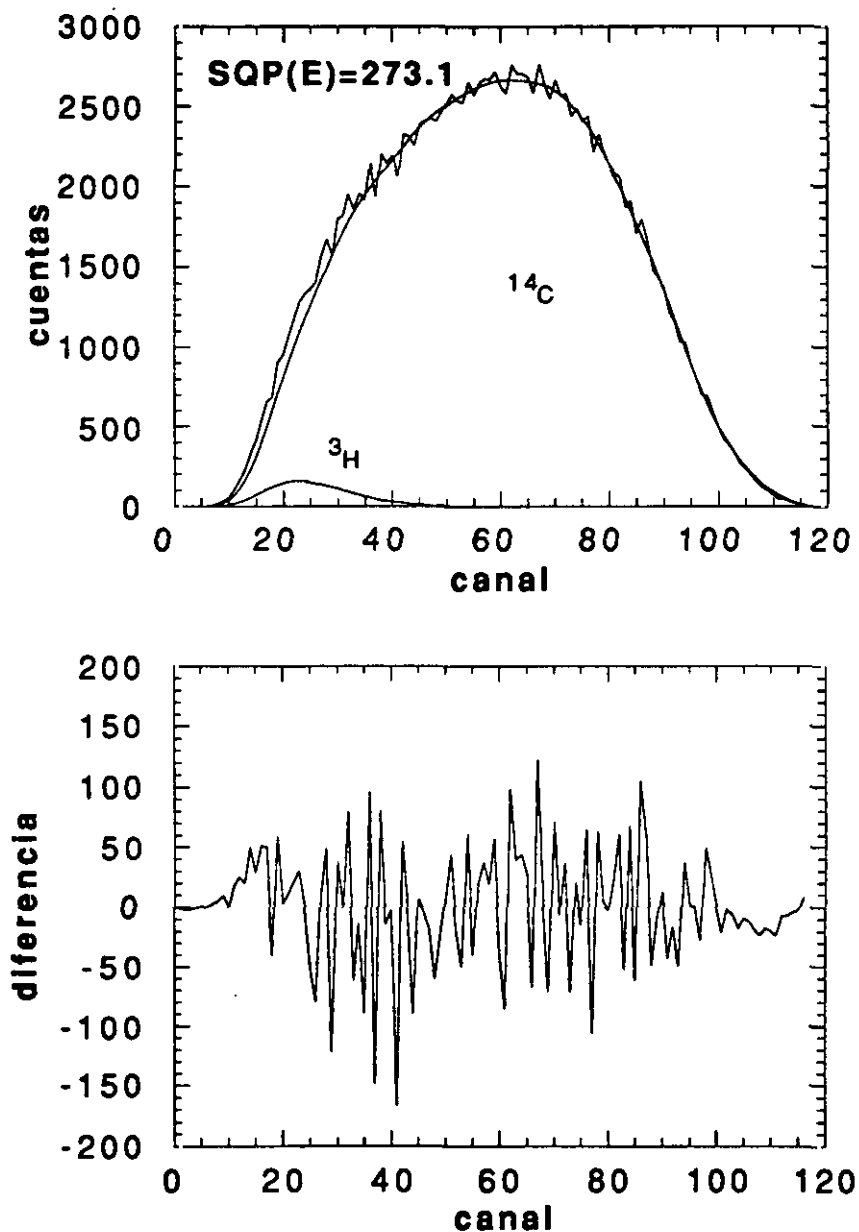


Fig. 5.6 Descomposición de la mezcla 8 (Tabla 5.1)

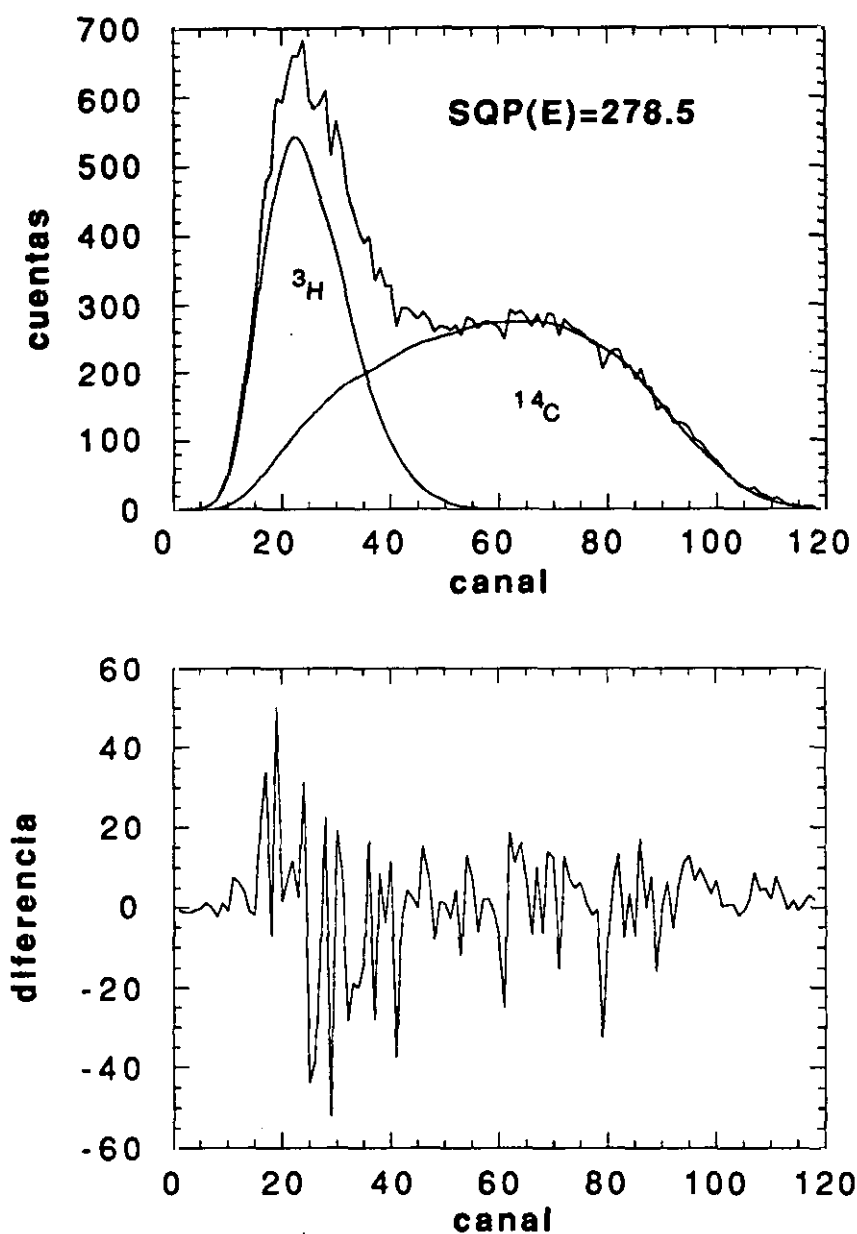


Fig. 5.7 Descomposición de la mezcla 11 (Tabla 5.1)

(iv) *Calibración individual de cada radionucleido.* En las columnas 2 y 3 de la Tabla 5.2 se expresan los resultados de aplicar la expresión (3.19) a los nucleidos ^{14}C y ^3H . A partir de estos datos y de la curva de calibración del ^3H es posible obtener la curva de calibración del ^{14}C mediante el método CIEMAT/NIST. En la Fig. 5.8 se muestran las curvas de calibración de ambos nucleidos.

Tabla 5.2 Eficiencias de recuento en función del parámetro libre para los nucleidos ^3H , ^{14}C , ^{35}S , y ^{45}Ca

| Parametro libre | Eficiencia ^3H | Eficiencia ^{14}C | Eficiencia ^{35}S | Eficiencia ^{45}Ca |
|-----------------|-------------------------|----------------------------|----------------------------|-----------------------------|
| 1.0 | 0.574 | 0.956 | 0.941 | 0.963 |
| 1.1 | 0.545 | 0.953 | 0.936 | 0.960 |
| 1.2 | 0.519 | 0.949 | 0.931 | 0.957 |
| 1.3 | 0.494 | 0.945 | 0.927 | 0.954 |
| 1.4 | 0.470 | 0.941 | 0.923 | 0.951 |
| 1.5 | 0.448 | 0.938 | 0.918 | 0.948 |
| 1.6 | 0.428 | 0.934 | 0.914 | 0.945 |
| 1.7 | 0.408 | 0.930 | 0.909 | 0.942 |
| 1.8 | 0.390 | 0.926 | 0.905 | 0.940 |
| 1.9 | 0.373 | 0.923 | 0.901 | 0.937 |
| 2.0 | 0.359 | 0.919 | 0.896 | 0.934 |
| 2.2 | 0.327 | 0.911 | 0.888 | 0.929 |
| 2.4 | 0.301 | 0.904 | 0.879 | 0.923 |
| 2.6 | 0.277 | 0.896 | 0.871 | 0.918 |
| 2.8 | 0.256 | 0.889 | 0.863 | 0.913 |
| 3.0 | 0.236 | 0.881 | 0.855 | 0.907 |
| 3.2 | 0.221 | 0.874 | 0.847 | 0.902 |
| 3.4 | 0.206 | 0.867 | 0.839 | 0.897 |
| 3.6 | 0.192 | 0.859 | 0.831 | 0.892 |
| 3.8 | 0.179 | 0.852 | 0.824 | 0.887 |
| 4.0 | 0.168 | 0.844 | 0.816 | 0.881 |
| 4.2 | 0.158 | 0.837 | 0.808 | 0.876 |
| 4.4 | 0.149 | 0.830 | 0.801 | 0.871 |
| 4.6 | 0.140 | 0.822 | 0.793 | 0.866 |
| 4.8 | 0.133 | 0.815 | 0.786 | 0.861 |
| 5.0 | 0.125 | 0.808 | 0.779 | 0.856 |
| 5.5 | 0.110 | 0.790 | 0.761 | 0.844 |
| 6.0 | 0.096 | 0.772 | 0.743 | 0.832 |
| 6.5 | 0.086 | 0.755 | 0.726 | 0.820 |
| 7.0 | 0.077 | 0.738 | 0.709 | 0.808 |
| 7.5 | 0.069 | 0.721 | 0.693 | 0.796 |
| 8.0 | 0.062 | 0.704 | 0.677 | 0.785 |
| 8.5 | 0.056 | 0.688 | 0.661 | 0.773 |
| 9.0 | 0.051 | 0.672 | 0.646 | 0.762 |
| 9.5 | 0.047 | 0.657 | 0.631 | 0.751 |

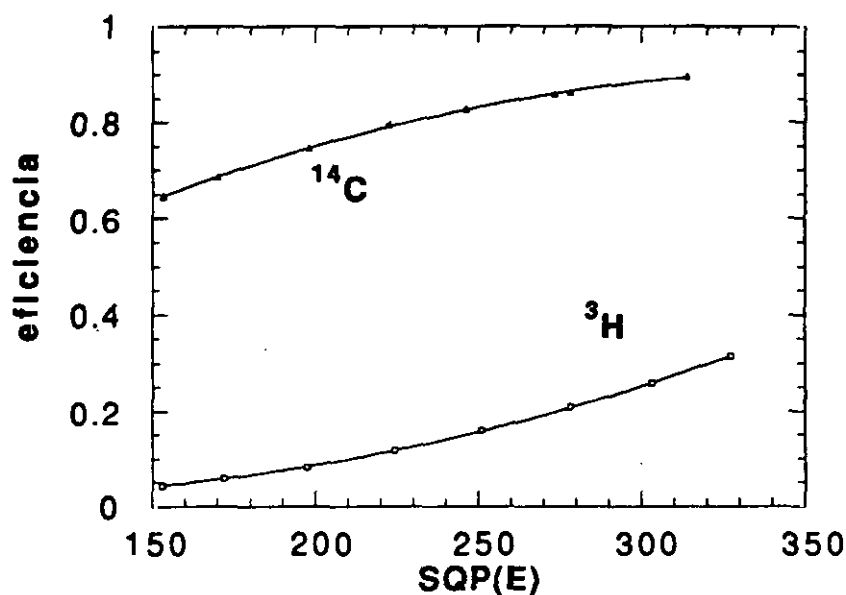


Fig. 5.8 Curvas de calibración para el ¹⁴C y el ³H

5.2.2 Descomposición en espectros lineales

Por lo que se refiere a la descomposición de espectros lineales de altura de impulsos, en general, el método de interpolación-descomposición espectral no presenta variaciones sustanciales. Sin embargo, existen ciertas particularidades que conviene tener en cuenta y que analizaremos más adelante. La Tabla 5.3 muestra los resultados obtenidos en el caso de disponer de espectros lineales en las mezclas 7-13 de la Tabla 5.1.

En la Tabla 5.3 puede apreciarse una mejora importante de los resultados respecto al caso logarítmico, sobre todo por lo que se refiere a las mezclas 1-3, donde la tasa de recuento del ¹⁴C es mucho mayor que la del ³H. La mejora de los resultados es debida en gran medida a que las componentes de la mezcla de ¹⁴C y ³H se encuentran mucho menos solapadas en el caso lineal que en el logarítmico.

Tabla 5.3 Resultados de la descomposición de 7 mezclas de espectros lineales de ^{14}C y ^3H por el metodo de interpolación descomposición espectral.

| Mezcla | Extinción SQP(E) | T. recuento (cpm) ^{14}C | Disc. (%) | T. recuento (cpm) ^3H | Disc. (%) |
|--------|---------------------|-----------------------------------------|--------------|--------------------------------------|--------------|
| 1 | 269.5 | 101819 | -0.7 | 529 | -8.6 |
| 2 | 273.1 | 51386 | -0.3 | 545 | -8.9 |
| 3 | 280.4 | 25877 | -0.4 | 558 | -12.6 |
| 4 | 271.9 | 51045 | -0.8 | 5918 | -0.1 |
| 5 | 278.5 | 5341 | 2.9 | 3149 | -0.3 |
| 6 | 277.0 | 5233 | 1.1 | 6240 | 0.8 |
| 7 | 277.6 | 5205 | 0.5 | 12359 | -0.8 |

Los pasos seguidos en la descomposición de las mezclas anteriores se describen a continuación:

(i) *Búsqueda de funciones espectrales adecuadas.* En la Apartado 4.3 ya se trató en detalle el ajuste de espectros lineales de altura de impulsos. Como se vió, es preferible la utilización de polinomios Chebyshev a la de series de Fourier. En la Fig. 5.9 se muestran las funciones espectrales obtenidas por ajustes Chebyshev. La caída suave que presentan los espectros lineales en sus últimos canales hace que el criterio de normalización a igual area no sea el más adecuado para la determinación del punto final de los espectros. Al menos, por lo que se refiere al ^3H resulta mucho más apropiado normalizar los espectros a igual tiempo de medición.

(ii) *Interpolación de las funciones espectrales.* Las funciones espectrales poseen, al igual que en el caso logarítmico, un cero, un máximo y un punto final. Por tanto, la interpolación de funciones se puede llevar a cabo de forma idéntica. La Fig. 5.10 muestra las funciones espectrales de ^{14}C y ^3H de la Fig. 5.9 después de la aplicación de las transformaciones (4.12) y (4.15). Una comparación entre las Figs. 5.2 y 5.10 permite suponer que la interpolación canal a canal será más precisa en el caso lineal que en el logarítmico. Por lo que respecta a las curvas posición del máximo y final del espectro en función de SQP(E), en la Fig. 5.11 se muestran las correspondientes al ^{14}C y al ^3H .

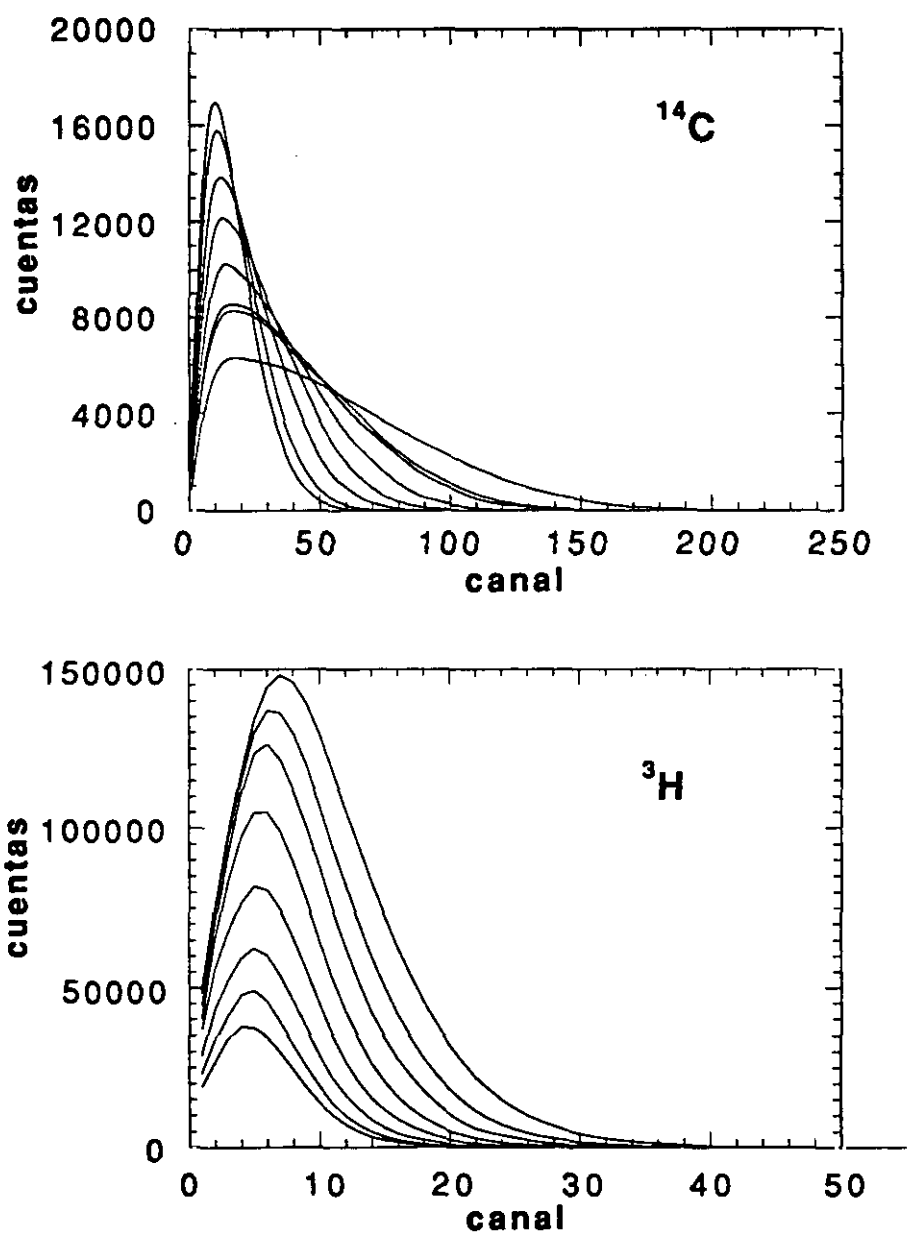


Fig. 5.9 Funciones espectrales de los espectros lineales de ^{14}C y ^3H obtenidas mediante el ajuste de polinomios Chebyshev. El criterio de normalización es el de igual tiempo de medición

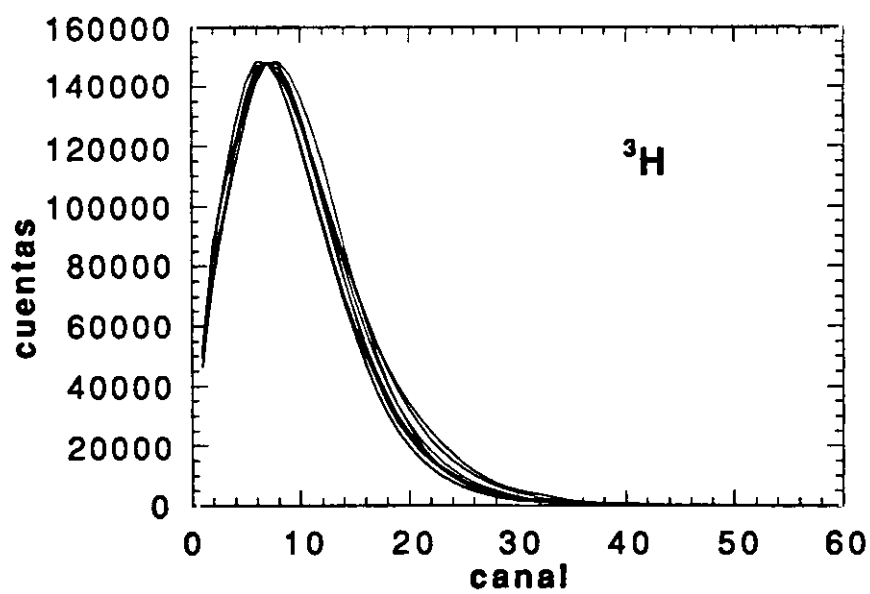
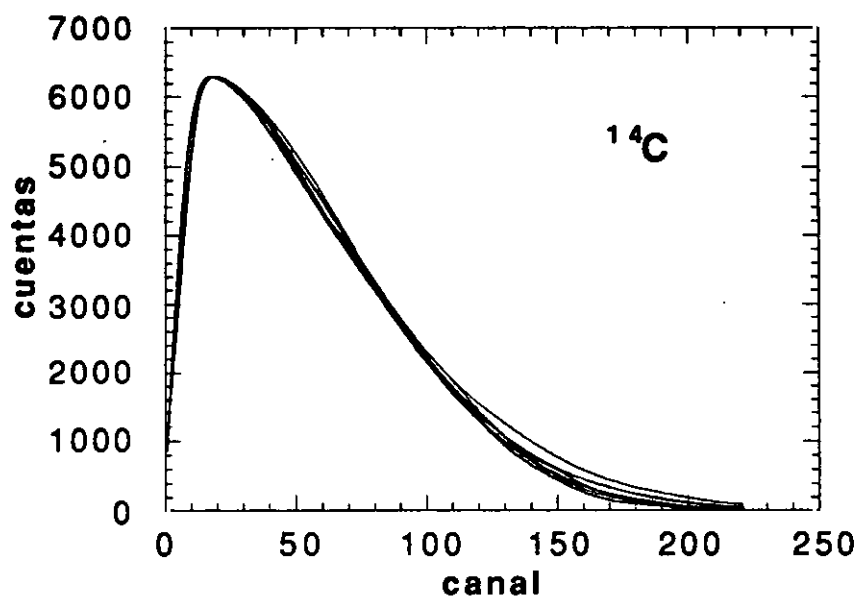


Fig. 5.10 Funciones espectrales transformadas

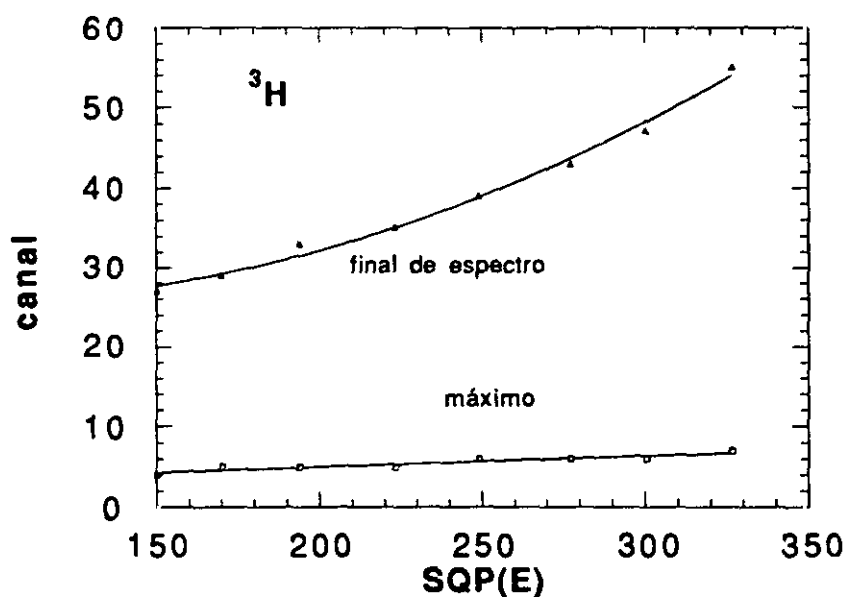
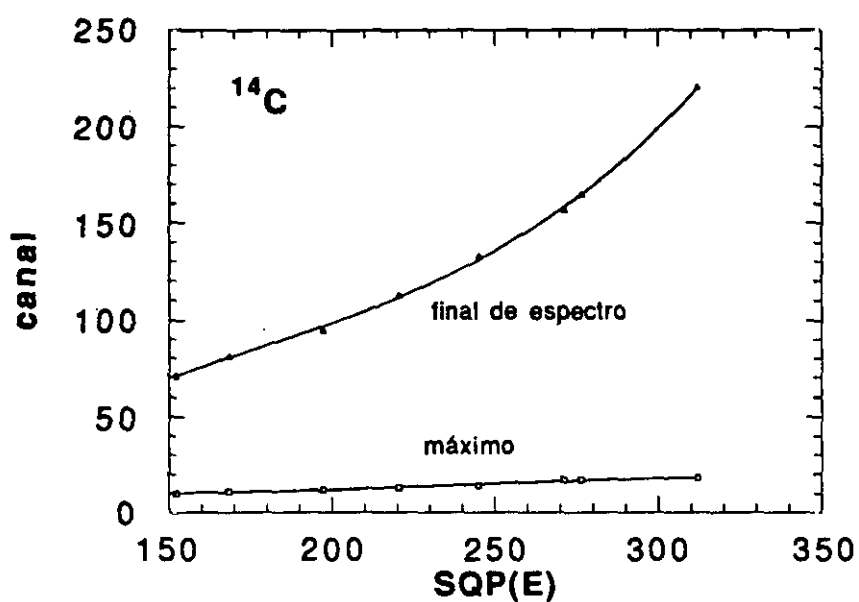


Fig. 5.11 Curvas posición del máximo y final de espectro en función de SQP(E) para los nucleídos ^{14}C y ^3H , en espectros lineales

(iii) *Descomposición espectral.* Debido a la particular forma de los espectros lineales de altura de impulsos, no se verifica la expresión (4.31). Por tanto, la condición de mínimo (4.36) no es extensible al caso de espectros lineales de altura de impulsos, viéndonos en este caso

limitados a la utilización conjunta de las condiciones (4.26) y (4.35). En las Figs. 5.12 y 5.13 se ilustra la descomposición de las mezclas 2 y 7 de la Tabla 5.3.

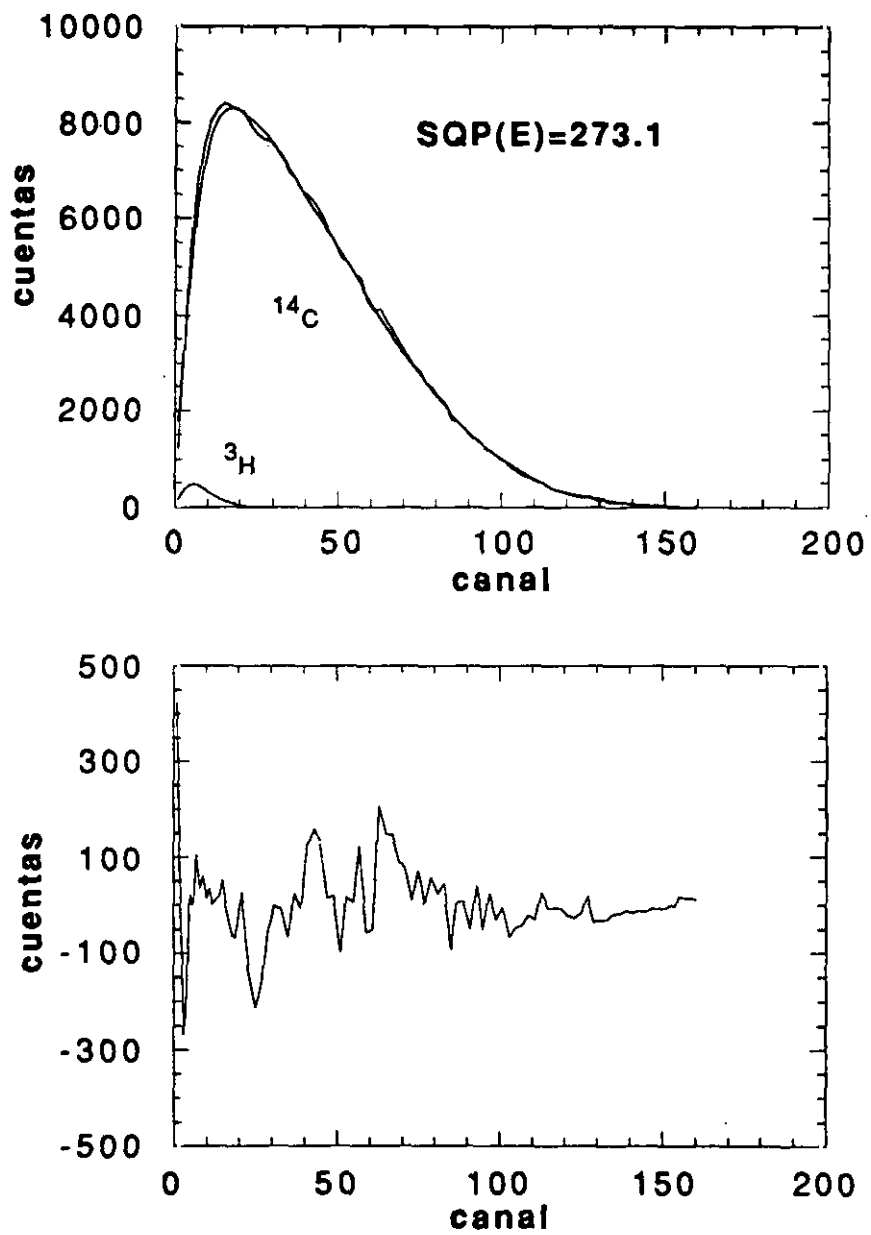


Fig. 5.12 Descomposición de la mezcla 2 (Tabla 5.3)

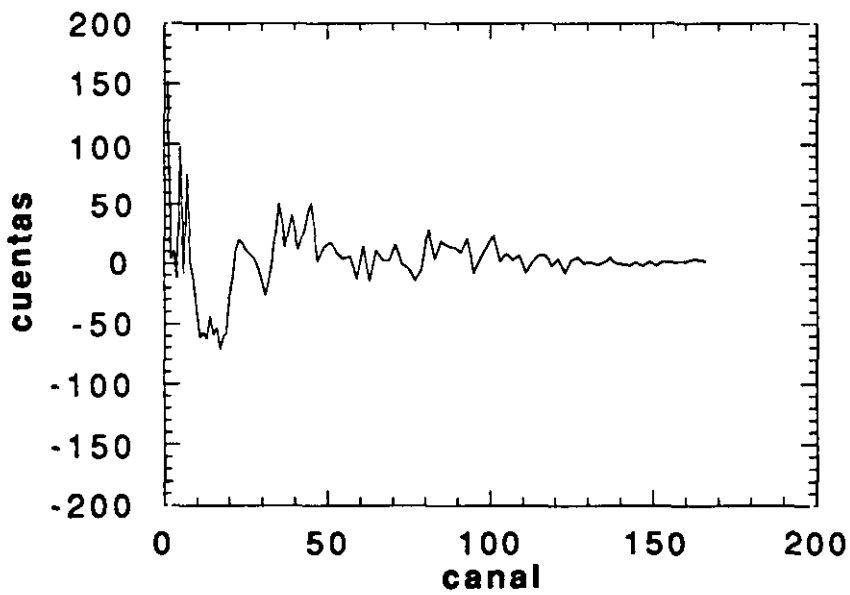
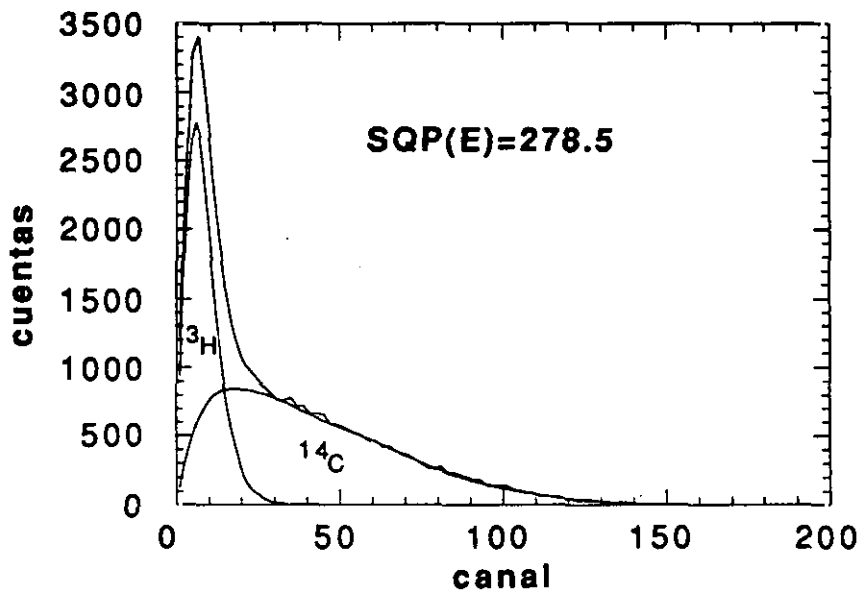


Fig. 5.13 Descomposición de la mezcla 7 (Tabla 5.3)

(iv) *Calibración individual de cada nucleido.* No presenta ninguna variación respecto al caso logarítmico.

5.3 Mezclas $^3\text{H}+^{55}\text{Fe}$

La descomposición de la mezcla $^3\text{H}+^{55}\text{Fe}$ resulta interesante como paso previo al estudio de otras mezclas cuyas componentes se encuentran altamente solapadas. En la separación de la mezcla $^3\text{H}+^{55}\text{Fe}$ no es posible emplear el método de la doble ventana, lo que da una idea de la complejidad del problema. Es más, como veremos, la utilización conjunta de las condiciones (4.26) y (4.36) no es del todo satisfactoria. Así, se hace necesario tener en cuenta la Consideración C5 de la Apartado 4.7, es decir, elegir como criterio de minimización óptimo la expresión (4.35), en lugar de la (4.36).

La Tabla 5.4 muestra los resultados de la descomposición de 7 mezclas $^3\text{H}+^{55}\text{Fe}$ homogéneas cuando se aplican las condiciones (4.26) y (4.36). Las mezclas se prepararon de forma que la relaciones de las tasas de recuento de ambos nucleidos varíen entre 10/1 y 1/10.

Tabla 5.4 Resultados de la descomposición de 7 mezclas de ^3H y ^{55}Fe determinando el desplazamiento espectral óptimo.

| Mezcla | Extinción SQP(E) | Actividad (dpm) ^3H | Disc. (%) | Actividad (dpm) ^{55}Fe | Disc. (%) |
|--------|---------------------|------------------------------------|--------------|----------------------------------------|--------------|
| 1 | 415.8 | 557427 (0.8%) | 2.6 | 43594 (38.%) | -21.5 |
| 2 | 415.7 | 718960 (0.8%) | 2.2 | 41109 (52.%) | -22.8 |
| 3 | 416.3 | 60882 (0.8%) | 3.9 | 50427 (4.3%) | -4.1 |
| 4 | 417.5 | 24945 (0.8%) | -3.9 | 53861 (2.4%) | 2.1 |
| 5 | 417.2 | 29684 (0.9%) | -3.5 | 124398 (1.8%) | 0.7 |
| 6 | 415.9 | 27746 (2.0%) | 1.8 | 253355 (1.5%) | 0.3 |
| 7 | 417.0 | 26154 (2.6%) | 11.5 | 309469 (1.5%) | -0.1 |

La Tabla 5.5 demuestra que los resultados mejoran para la mayoría de las mezclas si se emplea la condición (4.35) en lugar de (4.36).

Tabla 5.5 Resultados de la descomposición de 7 mezclas de ^3H y ^{55}Fe determinando el parámetro de extinción óptimo.

| Mezcla | Extinción SQP(E) | Actividad (dpm) ^3H | Disc. (%) | Actividad (dpm) ^{55}Fe | Disc. (%) |
|--------|---------------------|------------------------------------|--------------|----------------------------------------|--------------|
| 1 | 415.8 | 546422 | 0.5 | 54523 | 1.9 |
| 2 | 415.7 | 705040 | 0.3 | 54988 | 3.1 |
| 3 | 416.3 | 62132 | 6.1 | 49284 | -6.2 |
| 4 | 417.5 | 24967 | -3.8 | 53834 | 2.0 |
| 5 | 417.2 | 29741 | -3.2 | 124333 | 0.6 |
| 6 | 415.9 | 27879 | 1.5 | 253207 | 0.2 |
| 7 | 417.0 | 27883 | -5.6 | 308307 | -0.5 |

La curva de calibración del ^{55}Fe se puede obtener mediante el método CIEMAT/NIST, utilizando como referencia la curva de calibración del ^3H y valiéndose de la segunda columna de la Tabla 5.6. Las eficiencias de recuento del ^{55}Fe se han obtenido para cada valor del parámetro libre aplicando la expresión (3.38). Las probabilidades y energías efectivas para las 22 formas de reestructuración atómica del ^{55}Fe se encuentran en la Tabla 3.2. La Fig. 3.6 muestra las curvas de calibración obtenidas.

5.4 Mezclas $^{35}\text{S}+^{14}\text{C}$

La descomposición de la mezcla $^{35}\text{S}+^{14}\text{C}$ resulta ser un problema difícil debido a la proximidad de las energías máximas de emisión de radiación beta de ambos nucleidos (167.5 keV para el ^{35}S y 156.5 keV para el ^{14}C). De hecho, los espectros de altura de impulsos del ^{35}S y del ^{14}C serían prácticamente idénticos si no fuera porque el núcleo del ^{35}S contiene más del doble de protones que el ^{14}C . Ya se vió en el Apartado 3.4 que los espectros de emisión de las partículas beta para estos nucleidos diferían en la zona de bajas energías debido al efecto coulombiano del núcleo. Así pues, es de esperar que la descomposición de la mezcla $^{35}\text{S}+^{14}\text{C}$ sea posible, si las diferencias en los espectros de altura de impulsos son lo suficientemente grandes.

Tabla 5.6 Eficiencias de recuento en función del parámetro libre para los nucleidos ^{55}Fe , ^{147}Pm , ^{36}Cl , y ^{204}Tl

| Parametro libre | Eficiencia ^{55}Fe | Eficiencia ^{147}Pm | Eficiencia ^{36}Cl | Eficiencia ^{204}Tl |
|-----------------|-----------------------------|------------------------------|-----------------------------|------------------------------|
| 1.0 | 0.636 | 0.949 | 0.976 | 0.980 |
| 1.1 | 0.595 | 0.945 | 0.976 | 0.979 |
| 1.2 | 0.557 | 0.941 | 0.976 | 0.977 |
| 1.3 | 0.521 | 0.937 | 0.975 | 0.976 |
| 1.4 | 0.488 | 0.933 | 0.975 | 0.975 |
| 1.5 | 0.457 | 0.929 | 0.974 | 0.973 |
| 1.6 | 0.428 | 0.926 | 0.974 | 0.972 |
| 1.7 | 0.402 | 0.922 | 0.974 | 0.971 |
| 1.8 | 0.378 | 0.918 | 0.973 | 0.970 |
| 1.9 | 0.355 | 0.915 | 0.973 | 0.968 |
| 2.0 | 0.335 | 0.911 | 0.973 | 0.967 |
| 2.2 | 0.298 | 0.904 | 0.972 | 0.964 |
| 2.4 | 0.267 | 0.897 | 0.971 | 0.962 |
| 2.6 | 0.240 | 0.889 | 0.971 | 0.959 |
| 2.8 | 0.217 | 0.883 | 0.970 | 0.957 |
| 3.0 | 0.197 | 0.876 | 0.969 | 0.955 |
| 3.2 | 0.179 | 0.869 | 0.968 | 0.953 |
| 3.4 | 0.164 | 0.862 | 0.968 | 0.950 |
| 3.6 | 0.151 | 0.856 | 0.967 | 0.948 |
| 3.8 | 0.139 | 0.849 | 0.966 | 0.946 |
| 4.0 | 0.128 | 0.843 | 0.965 | 0.944 |
| 4.2 | 0.119 | 0.836 | 0.965 | 0.942 |
| 4.4 | 0.111 | 0.830 | 0.964 | 0.940 |
| 4.6 | 0.103 | 0.823 | 0.963 | 0.938 |
| 4.8 | 0.096 | 0.817 | 0.963 | 0.936 |
| 5.0 | 0.090 | 0.811 | 0.962 | 0.934 |
| 5.5 | 0.076 | 0.796 | 0.960 | 0.929 |
| 6.0 | 0.066 | 0.781 | 0.958 | 0.925 |
| 6.5 | 0.057 | 0.766 | 0.956 | 0.920 |
| 7.0 | 0.051 | 0.752 | 0.954 | 0.916 |
| 7.5 | 0.045 | 0.738 | 0.952 | 0.912 |
| 8.0 | 0.040 | 0.724 | 0.950 | 0.908 |
| 8.5 | 0.036 | 0.710 | 0.949 | 0.903 |
| 9.0 | 0.033 | 0.697 | 0.947 | 0.899 |
| 9.5 | 0.030 | 0.684 | 0.945 | 0.895 |

En la Fig. 5.14 se han obtenido por interpolación de funciones espectrales los espectros correspondientes al ^{35}S y al ^{14}C para $\text{SQP}(E)=412.2$ y 308.4 . Como puede apreciarse, las diferencias en la

forma de los espectros son claras. El espectro del ^{35}S se encuentra siempre por encima del ^{14}C , independientemente del grado de extinción.

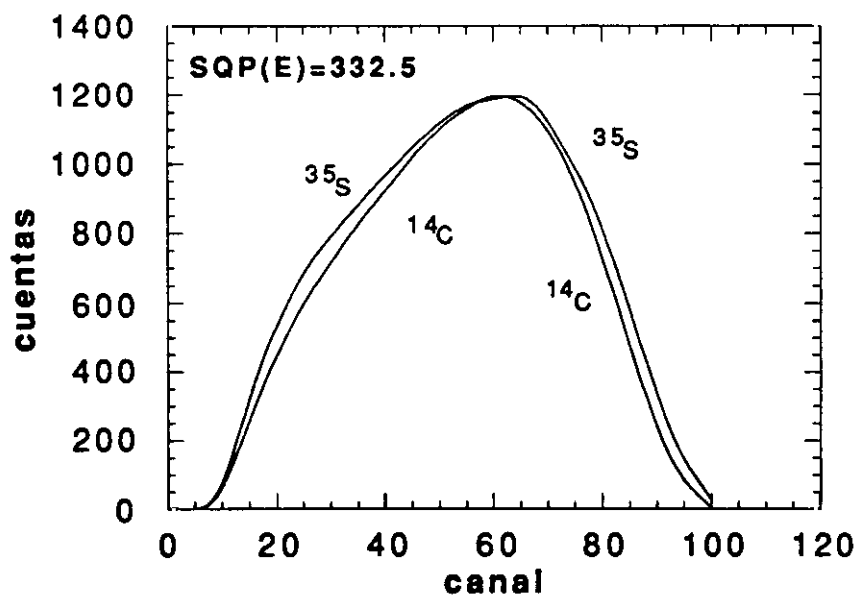
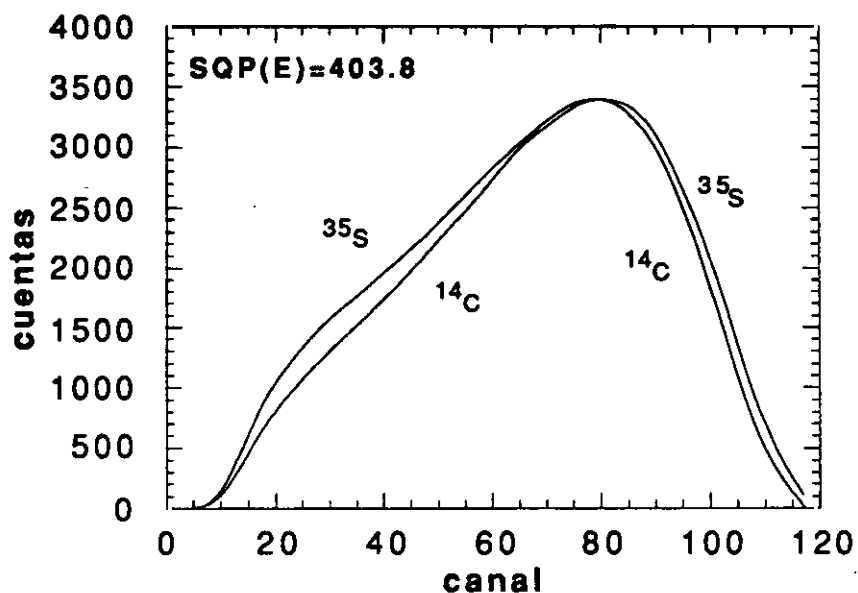


Fig. 5.14 Espectros de ^{35}S y ^{14}C interpolados para los valores de $\text{SQP}(E)=403.8$ y 332.5

La Tabla 5.7 muestra los resultados de la descomposición de 10 mezclas de ^{35}S y ^{14}C . En las 7 primeras, se ha variado la relación de actividades entre ambos nucleidos, mientras que en las 3 últimas se ha ensayado la descomposición de la mezclas con distinto SQP(E).

Tabla 5.7 Resultados de la descomposición de 10 mezclas de ^{35}S y ^{14}C .

| Mezcla | Extinción SQP(E) | Actividad (dpm) ^{14}C | Disc. (%) | Actividad (dpm) ^{35}S | Disc. (%) |
|--------|---------------------|---------------------------------------|--------------|---------------------------------------|--------------|
| 1 | 404.9 | 158170 | 3.4 | 12349 | -29.1 |
| 2 | 403.8 | 157586 | 2.6 | 31539 | -11.1 |
| 3 | 404.9 | 116389 | 6.2 | 50687 | -11.9 |
| 4 | 404.6 | 52092 | 3.5 | 44681 | -4.3 |
| 5 | 403.8 | 27087 | -7.2 | 61657 | -0.7 |
| 6 | 403.6 | 35787 | 22.4 | 151869 | -4.3 |
| 7 | 403.3 | 20884 | 14.8 | 211360 | -1.4 |
| 8 | 355.9 | 149736 | -2.5 | 36205 | 10.5 |
| 9 | 333.8 | 153128 | -0.3 | 30312 | -0.7 |
| 10 | 318.6 | 150274 | -2.1 | 33185 | 11.4 |

La dificultad de separación de este tipo de mezclas hace que no sea posible utilizar la expresión (4.36) como criterio de mínimo. La descomposición de los espectros es posible únicamente gracias a las diferencias en la forma espectral de las componentes. Por tanto, es de esperar que la última de las conclusiones del Apartado 4.7 sea de validez máxima para la descomposición de la mezcla $^{35}\text{S}+^{14}\text{C}$.

La Fig. 5.15 muestra la descomposición de la mezcla 1 de la Tabla 5.7. Las curvas de calibración de ambos nucleidos se ilustran en la Fig. 5.16. Para su obtención se han utilizado las columnas 3 y 4 de la Tabla 5.2 y la curva de calibración del ^3H . Es interesante observar que la curva de calibración del ^{14}C se encuentra en todo momento por encima del ^{35}S . La explicación es sencilla. La intensidad de radiación beta en el rango de bajas energías es menor para el ^{14}C que para el ^{35}S debido al efecto coulombiano del nucleo. Por tanto, para una extinción dada, la perdida de eficiencia será más importante en el ^{35}S que en el ^{14}C .

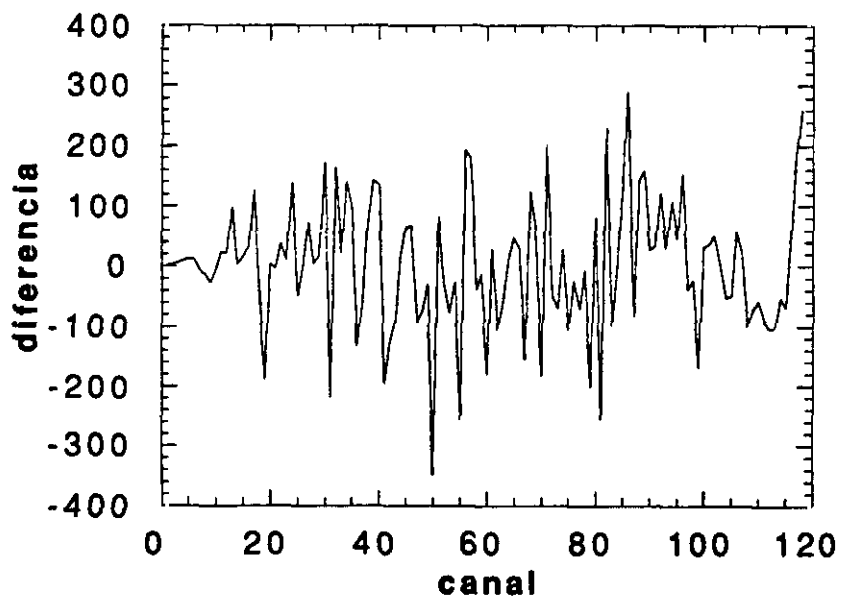
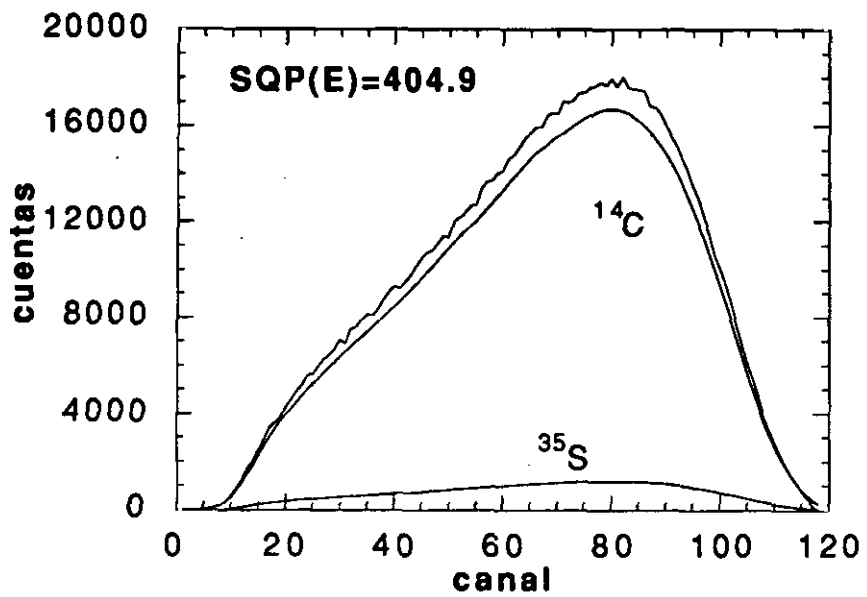


Fig. 5.15 Descomposición de la muestra 1 de la Tabla 5.7

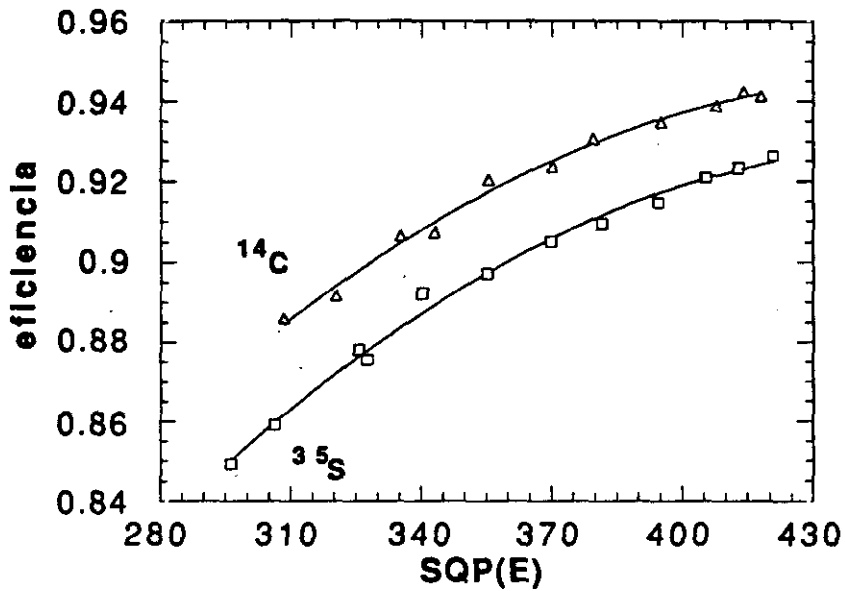


Fig. 5.16 Curvas de calibración del ^{14}C y ^{35}S para muestras homogéneas

5.5 Mezclas en geles. Descomposición de $^{45}\text{Ca}+^{35}\text{S}$, $^{204}\text{Tl}+^{36}\text{Cl}$ y $^{45}\text{Ca}+^{147}\text{Pm}$

Los geles tienen el inconveniente de aumentar el grado de solapamiento de los espectros componentes de la mezcla. Así, la descomposición de la mezcla $^{35}\text{S}+^{14}\text{C}$ en gel puede llegar a ser impracticable debido al aumento de la extinción. Es de esperar pues, que con el incremento del grado de solapamiento de las componentes, la aplicación del método de interpolación-descomposición espectral pueda llegar a ser imprescindible.

Con el fin de comprobar la fiabilidad del método de interpolación-descomposición espectral en el caso de geles, se han ensayado 3 tipos diferentes de mezclas $^{45}\text{Ca}+^{35}\text{S}$, $^{204}\text{Tl}+^{36}\text{Cl}$ y $^{45}\text{Ca}+^{147}\text{Pm}$.

Los resultados de la mezcla $^{45}\text{Ca}+^{35}\text{S}$ se muestran en la Tabla 5.8. La Consideración C1 (Apartado 4.7) se verifica en este caso. Así, en las 3 primeras mezclas las incertidumbres del ^{45}Ca se mantienen en torno al 1.5%, mientras que las del ^{35}S aumentan con la relación de las tasas de recuento, aunque no de forma proporcional. Es posible visualizar la

Consideración C2 a la vista de las 3 últimas mezclas. Las incertidumbres del ^{35}S se mantienen en torno al 3%, mientras que las del ^{45}Ca aumentan con la relación de tasas de recuento, aunque, como se afirma en C2, estas crecen lentamente. El aumento de las incertidumbres respecto a la mezcla $^{14}\text{C}+^3\text{H}$ está en perfecta consonancia con la Consideración C3.

Tabla 5.8 Resultados de la descomposición de 6 mezclas de ^{45}Ca y ^{35}S .

| Mezcla | Extinción SQP(E) | Actividad (dpm) ^{45}Ca | Disc. (%) | Actividad (dpm) ^{35}S | Disc. (%) |
|--------|---------------------|----------------------------------------|--------------|---------------------------------------|--------------|
| 1 | 243.4 | 131671 (1.5%) | -2.8 | 79086 (7.5%) | 4.9 |
| 2 | 244.8 | 179712 (1.3%) | -0.4 | 39277 (17.%) | 3.5 |
| 3 | 244.0 | 202683 (1.4%) | 0.3 | 20875 (34.%) | 10.7 |
| 4 | 244.8 | 88285 (2.0%) | -2.5 | 115591 (4.4%) | 2.3 |
| 5 | 244.4 | 43580 (4.1%) | -3.3 | 152196 (2.7%) | 0.8 |
| 6 | 245.6 | 19660 (9.8%) | 2.6 | 173257 (2.6%) | 2.1 |

La descomposición de la mezcla $^{204}\text{Tl}+^{36}\text{Cl}$ resulta interesante por la proximidad de las energías beta máximas de sus componentes (710 keV para el ^{204}Tl y 763 keV para el ^{36}Cl), lo que hace imposible la utilización de los métodos tradicionales. Sin embargo, como en el caso de la mezcla $^{35}\text{S}+^{14}\text{C}$, el efecto coulombiano del núcleo afecta a los espectros de altura de impulsos del ^{204}Tl y ^{36}Cl , de manera que estos difieren en la zona de bajas energías. De esta forma, es posible la descomposición de la mezcla mediante el método de interpolación-descomposición espectral, como muestra la Tabla 5.9. En los espectros interpolados de ^{204}Tl y ^{36}Cl para SQP(E)=284.3 (Fig. 5.17) pueden apreciarse diferencias importantes en la forma.

Los resultados de la descomposición de la mezcla $^{45}\text{Ca}+^{147}\text{Pm}$, según muestra la Tabla 5.10, son peores que los de la Tabla 5.9. Por un lado, el grado de extinción en las mezclas de la Tabla 5.10 es mayor y por otro, las diferencias en las formas de los espectros de altura de impulsos del ^{45}Ca y ^{147}Pm no son tan importantes como en el ^{204}Tl y el ^{36}Cl . En la Fig. 5.18 se han dibujado los espectros interpolados de ^{45}Ca y ^{147}Pm para SQP(E)=281.1.

Tabla 5.9 Resultados de la descomposición de 7 mezclas de ^{204}Tl y ^{36}Cl .

| Mezcla | Extinción SQP(E) | Actividad (dpm) ^{36}Cl | Disc. (%) | Actividad (dpm) ^{204}Tl | Disc. (%) |
|--------|---------------------|----------------------------------------|--------------|-----------------------------------------|--------------|
| 1 | 284.3 | 63381 (3.8%) | 1.5 | 99325 (8.6%) | -1.3 |
| 2 | 279.4 | 32958 (8.4%) | 5.6 | 131651 (6.8%) | -1.8 |
| 3 | 271.5 | 18904 (17.%) | 21.1 | 154714 (6.2%) | -2.5 |
| 4 | 289.6 | 82610 (2.9%) | 5.9 | 78297 (11.%) | -6.6 |
| 5 | 287.7 | 94174 (2.5%) | 0.5 | 66168 (11.%) | -1.3 |
| 6 | 297.3 | 122520 (2.2%) | -1.8 | 36102 (20.%) | 7.6 |
| 7 | 300.1 | 135837 (2.3%) | -3.3 | 21433 (32.%) | 27.8 |

Las curvas de calibración para el ^{45}Ca , ^{147}Pm , ^{35}S , ^{204}Tl y ^{36}Cl se pueden obtener con ayuda de las Tablas 5.2 y 5.6. Estas se han dibujado en la Fig. 5.19.

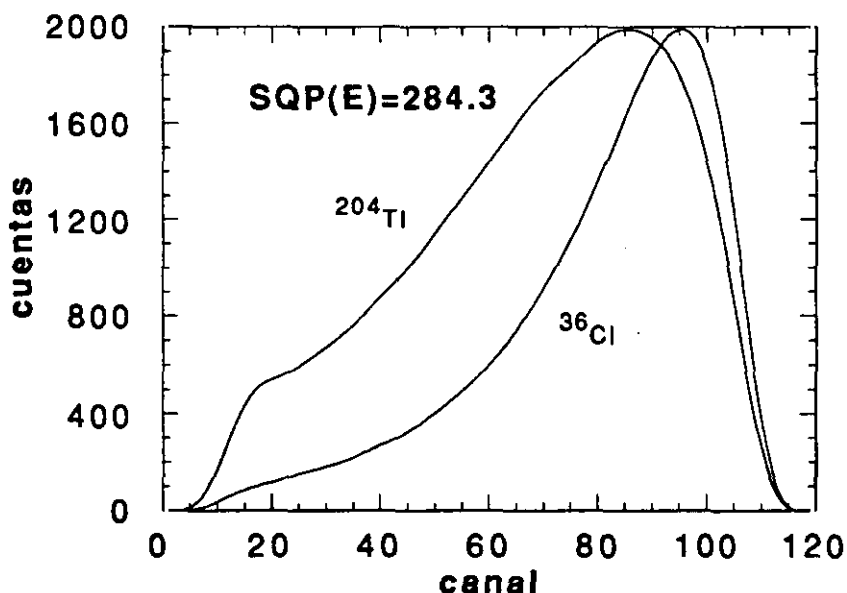


Fig. 5.17 Espectros de ^{204}Tl y ^{36}Cl interpolados para un mismo valor de SQP(E)=284.3

Los nucleidos ^{36}Cl y ^{204}Tl no son emisores beta puros. Así, el ^{36}Cl se desintegra el 1.9% de las veces por captura electrónica. Otro tanto ocurre con el ^{204}Tl , que lo hace un 2.5%. Sin embargo, la aportación del proceso de captura del ^{36}Cl a la eficiencia de recuento en geles es prácticamente nula. Efectivamente, la energía de los electrones

fotoeléctricos y de los electrones Auger en el ^{36}Cl es menor que 3 keV, por lo que su detección será altamente improbable para la extinción de los geles. No ocurre así con el ^{204}Tl , para el que el proceso de reestructuración atómica puede contribuir a la eficiencia en un 1.5%. En el cálculo de la eficiencia de recuento del ^{204}Tl se ha tenido en cuenta que

$$\epsilon = 0.975\epsilon_{\beta} + 0.025\epsilon_c$$

donde ϵ_{β} se obtiene según la expresión (3.19) y ϵ_c según (3.58).

Tabla 5.10 Resultados de la descomposición de 7 mezclas de ^{45}Ca y ^{147}Pm .

| Mezcla | Extinción SQP(E) | Actividad (dpm) ^{45}Ca | Disc. (%) | Actividad (dpm) ^{147}Pm | Disc. (%) |
|--------|---------------------|----------------------------------------|--------------|-----------------------------------------|--------------|
| 1 | 259.2 | 117342 (5.1%) | 2.3 | 72276 (11.%) | 10.9 |
| 2 | 260.6 | 141258 (6.0%) | -2.3 | 41967 (100%) | 28.8 |
| 3 | 256.5 | 178295 (7.2%) | 3.6 | 7113 (100%) | -56.3 |
| 4 | 256.4 | 106566 (6.4%) | 11.5 | 67849 (61.%) | -16.7 |
| 5 | 257.3 | 73940 (5.6%) | -3.2 | 98504 (39.%) | 0.8 |
| 6 | 256.7 | 43571 (5.9%) | 14.0 | 124282 (27.%) | -6.2 |
| 7 | 258.5 | 9629 (22.%) | -50.0 | 155441 (19.%) | 6.0 |

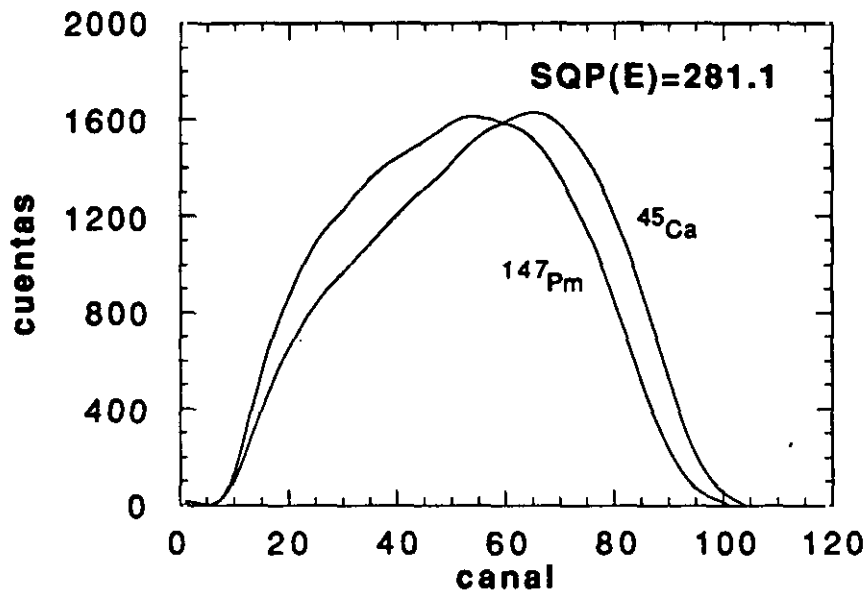


Fig. 5.18 Espectros de ^{45}Ca y ^{147}Pm interpolados para un mismo valor de $\text{SQP}(E)=281.1$

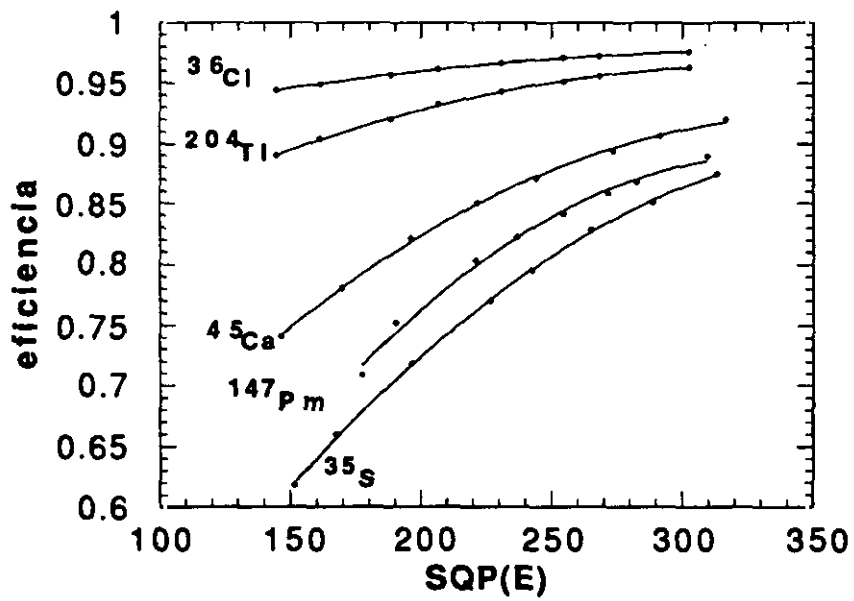


Fig. 5.19 Curvas de calibración de ^{36}Cl , ^{204}Tl , ^{45}Ca , ^{147}Pm y ^{35}S en geles

5.6 Descomposición de los radioestrucios

5.6.1 Mezclas $^{90}\text{Y}+^{90}\text{Sr}+^{89}\text{Sr}$

El accidente de Chernobyl puso en evidencia la necesidad de contar con un procedimiento rápido y preciso para la determinación de cada una de las componentes de la mezcla $^{90}\text{Y}+^{90}\text{Sr}+^{89}\text{Sr}$. La medida del ^{90}Sr por los métodos tradicionales puede requerir un tiempo de espera de hasta 20 días cuando se desequilibra el ^{90}Y . Como veremos, el método de interpolación-descomposición espectral posibilita la descomposición rápida de cada una de las componentes de la mezcla, aun en caso de desequilibrio importante entre el ^{90}Sr y el ^{90}Y .

Supongamos que contamos con una muestra en la que el ^{90}Y y el ^{90}Sr se encuentran en equilibrio. La aplicación del método de interpolación-descomposición espectral permite la determinación inmediata de las cantidades de ^{90}Y y ^{90}Sr en un momento dado, con la simple medición de la mezcla. Ahora bien, como único requisito imprescindible, se requiere la obtención de al menos dos espectros para cada nucleido ^{90}Y y ^{90}Sr con valores de SQP(E) que acoten al de la mezcla. Sin embargo, la preparación de muestras puras de ^{90}Sr no es fácil de conseguir puesto que el ^{90}Sr se desintegra pasando a ^{90}Y . Es posible obtener espectros de ^{90}Sr puros restando a espectros de $^{90}\text{Y}+^{90}\text{Sr}$, con poca cantidad de ^{90}Y , la contribución del ^{90}Y . No obstante, la resta será únicamente posible siempre y cuando ambos espectros tengan el mismo grado de extinción. El espectro de ^{90}Y con el mismo SQP(E) que el de $^{90}\text{Y}+^{90}\text{Sr}$ se puede hallar por interpolación de funciones espectrales. La Tabla 5.11 muestra los resultados de aplicar el método de interpolación-descomposición espectral a una mezcla de $^{90}\text{Y}+^{90}\text{Sr}$ fuera del equilibrio. Esta se ha ido midiendo sucesivas veces a lo largo del tiempo, hasta que, como puede apreciarse, ambos nucleidos se encuentran prácticamente en equilibrio. En todos los casos, el acuerdo con los resultados experimentales es excelente.

Tabla 5.11 Determinación de las cantidades ^{90}Y y ^{90}Sr en una muestra fuera del equilibrio medida a distintos tiempos. El método de interpolación-descomposición espectral no requiere la utilización de ecuaciones de no equilibrio

| N | Relación activ. $^{90}\text{Y}/^{90}\text{Sr}$ | SQP(E) | Activ. experim. (dpm) | | Activ. calculada (dpm) | | Discrepancia (%) | |
|----|------------------------------------------------------|--------|--------------------------|------------------|---------------------------|------------------|-----------------------|------------------------|
| | | | ^{90}Y | ^{90}Sr | ^{90}Y | ^{90}Sr | $\Delta^{90}\text{Y}$ | $\Delta^{90}\text{Sr}$ |
| 1 | 1/8.2 | 305.8 | 5709 | 46897 | 5832 | 46908 | 2.1 | 0.1 |
| 2 | 1/8.0 | 280.2 | 5835 | 46897 | 5734 | 46995 | -1.7 | 0.2 |
| 3 | 1/7.9 | 255.4 | 5953 | 46897 | 5995 | 46945 | 0.6 | 1.0 |
| 4 | 1/7.7 | 235.5 | 6071 | 46897 | 5995 | 46945 | -1.3 | 0.1 |
| 5 | 1/7.6 | 213.7 | 6196 | 46897 | 6283 | 46735 | 1.4 | 0.3 |
| 6 | 1/7.7 | 190.3 | 6320 | 46897 | 6296 | 47162 | -1.6 | 0.5 |
| 7 | 1/4.6 | 305.4 | 10118 | 46897 | 10340 | 46639 | 2.2 | -0.5 |
| 8 | 1/4.6 | 280.3 | 10223 | 46897 | 10358 | 47076 | 1.3 | 0.4 |
| 9 | 1/4.5 | 255.1 | 10323 | 46897 | 10508 | 47455 | 1.8 | 1.2 |
| 10 | 1/4.5 | 235.9 | 10428 | 46897 | 10173 | 47064 | -2.4 | 0.4 |
| 11 | 1/4.4 | 213.8 | 10533 | 46897 | 10585 | 46814 | 0.5 | -0.2 |
| 12 | 1/4.4 | 190.7 | 10637 | 46897 | 10580 | 47349 | 0.5 | 0.9 |
| 13 | 1/2.5 | 304.8 | 18630 | 46897 | 18468 | 46774 | -0.9 | -0.3 |
| 14 | 1/2.5 | 280.6 | 18706 | 46897 | 18745 | 47262 | 0.2 | 0.8 |
| 15 | 1/2.5 | 254.7 | 18782 | 46897 | 19062 | 47441 | 1.5 | 1.2 |
| 16 | 1/2.5 | 236.7 | 18858 | 46897 | 18577 | 47618 | -1.5 | 1.5 |
| 17 | 1/2.5 | 214.3 | 18979 | 46897 | 18673 | 47211 | -1.6 | 0.6 |
| 18 | 1/2.5 | 191.1 | 19015 | 46897 | 18966 | 47340 | -0.2 | 0.9 |
| 19 | 1/1.8 | 305.7 | 26249 | 46897 | 26084 | 46974 | -0.6 | 0.1 |
| 20 | 1/1.8 | 280.4 | 26304 | 46897 | 26181 | 47068 | -0.5 | 0.4 |
| 21 | 1/1.8 | 255.6 | 26356 | 46897 | 26485 | 47535 | 0.5 | 1.4 |
| 22 | 1/1.8 | 236.1 | 26408 | 46897 | 26222 | 47349 | -0.7 | 0.9 |
| 23 | 1/1.8 | 216.1 | 26459 | 46897 | 26271 | 47393 | -0.7 | 1.0 |
| 24 | 1/1.8 | 192.2 | 26515 | 46897 | 26403 | 47309 | -0.4 | 0.9 |
| 25 | 1/1.2 | 306.4 | 37976 | 46897 | 37699 | 47114 | -0.5 | 0.5 |
| 26 | 1/1.2 | 281.3 | 37910 | 46897 | 37580 | 47461 | -0.6 | 1.2 |
| 27 | 1/1.2 | 254.6 | 37924 | 46897 | 38102 | 47764 | 0.7 | 1.8 |
| 28 | 1/1.2 | 236.3 | 37988 | 46897 | 37270 | 47796 | -1.8 | 1.9 |
| 29 | 1/1.2 | 214.7 | 37988 | 46897 | 37453 | 47432 | -1.4 | 1.1 |
| 30 | 1/1.2 | 192.2 | 38021 | 46897 | 37629 | 47867 | -1.0 | 2.0 |

Como paso siguiente se ha incluido el ^{89}Sr en la mezcla. La Tabla 5.12 muestra los resultados de la descomposición para este tipo de mezclas. Las Figs. 5.20, 5.21 y 5.22 ilustran la descomposición de las mezclas 1, 3 y 7 de dicha tabla.

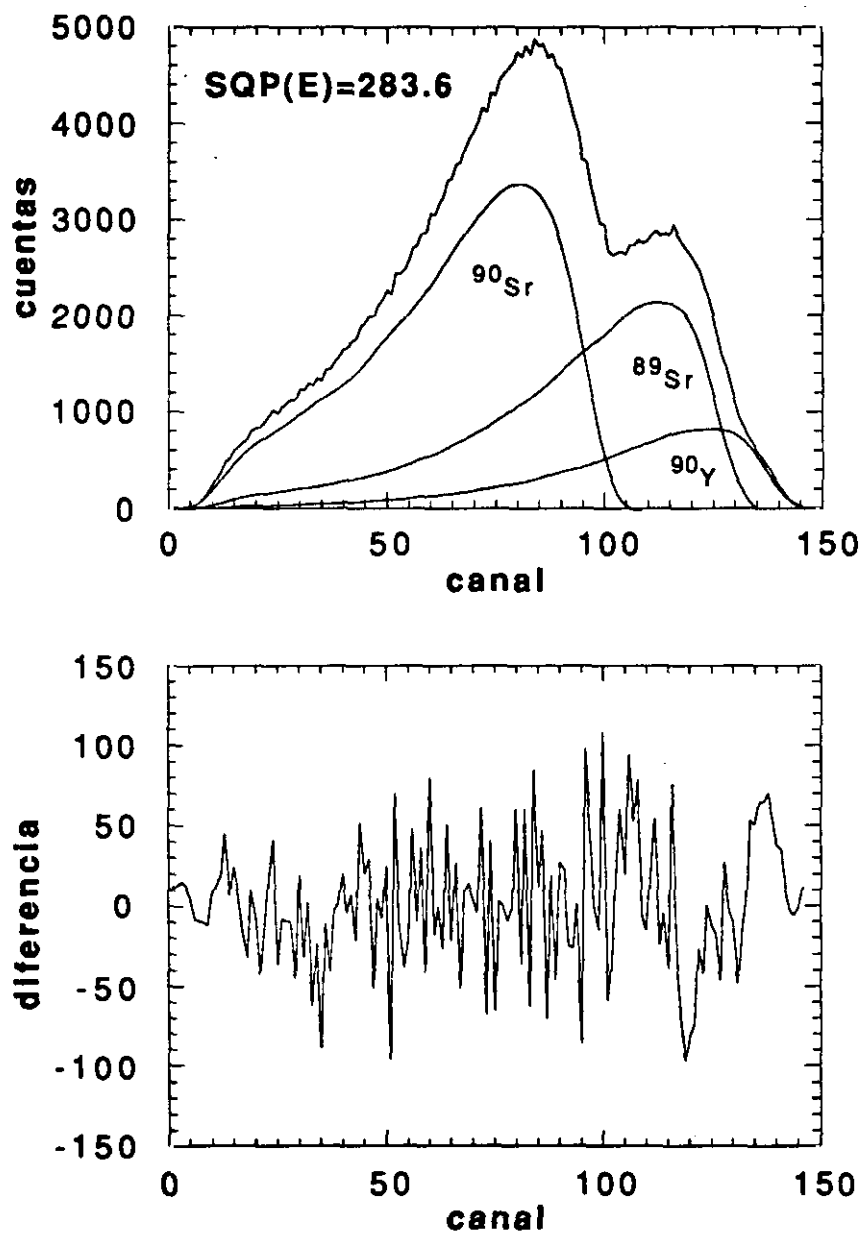


Fig. 5.20 Descomposición de la mezcla 1 (Tabla 5.12)

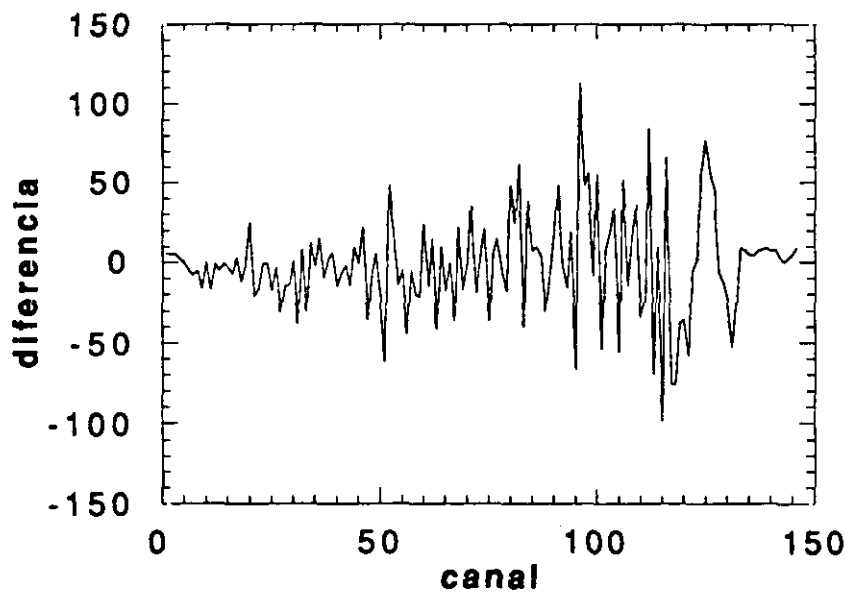
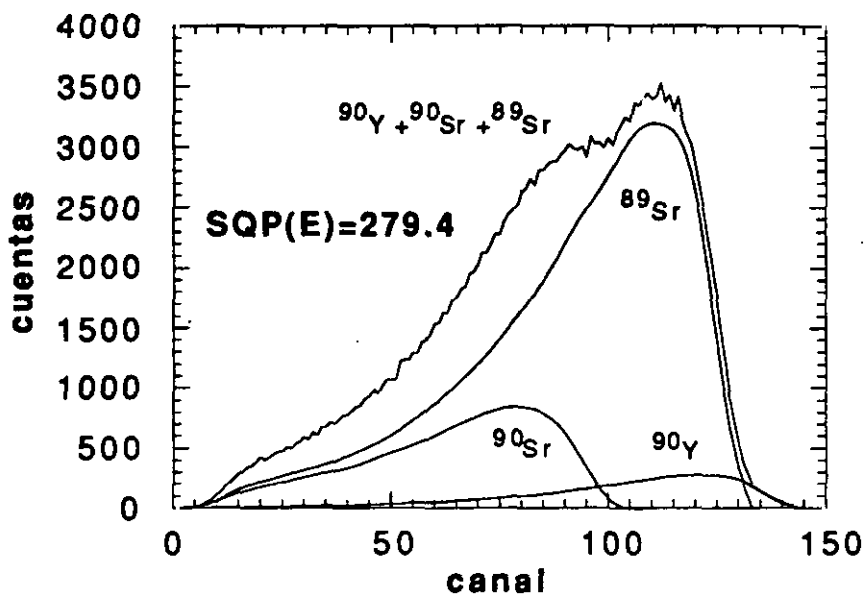


Fig. 5.21 Descomposición de la mezcla 3 (Tabla 5.12)

La calibración por separado de los nucleidos ^{90}Y , ^{90}Sr y ^{89}Sr mediante el método CIEMAT/NIST puede realizarse con ayuda de la Tabla 5.13

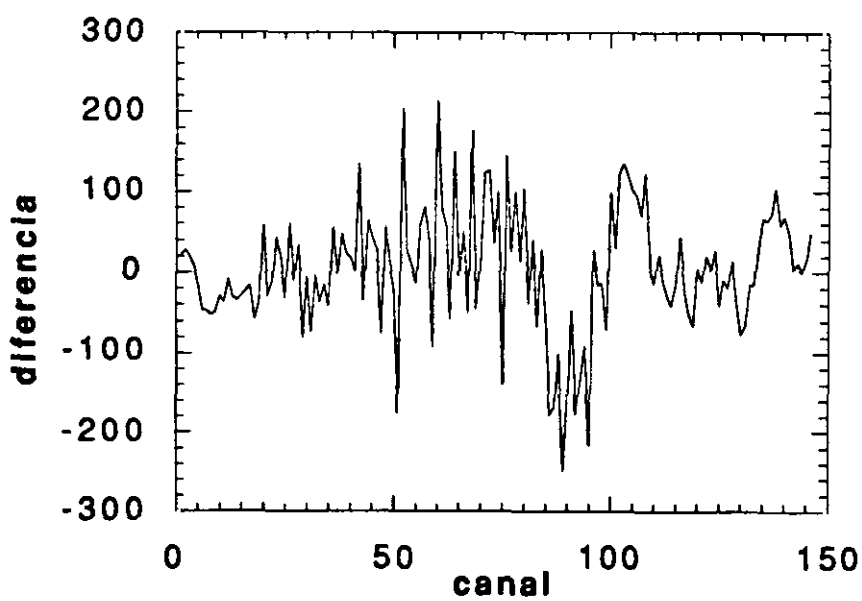
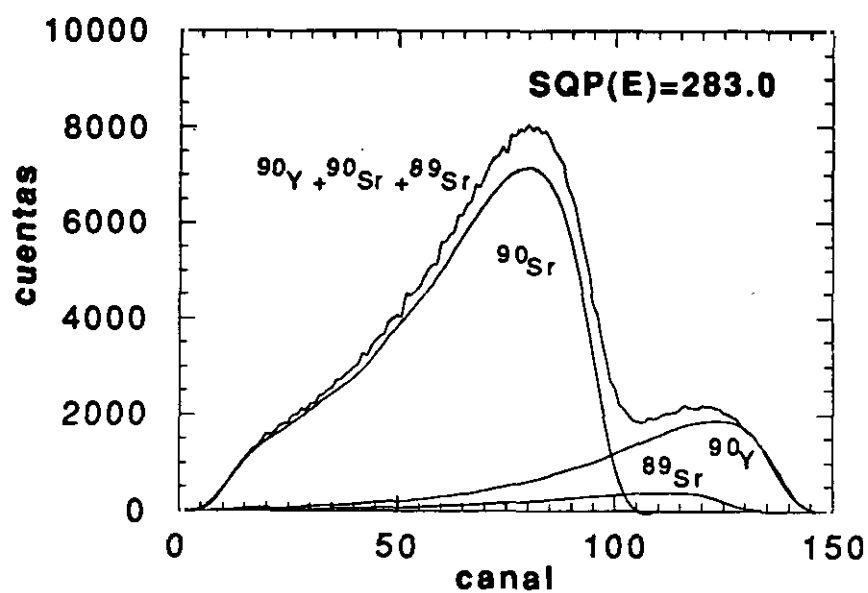


Fig. 5.22 Descomposición de la mezcla 7 (Tabla 5.12)

Tabla 5.13 Eficiencias de recuento en función del parámetro libre para los nucleidos ^{89}Sr , ^{90}Sr , ^{90}Y , y ^{85}Sr

| Parametro libre | Eficiencia ^{89}Sr | Eficiencia ^{90}Sr | Eficiencia ^{90}Y | Eficiencia ^{85}Sr |
|-----------------|-----------------------------|-----------------------------|----------------------------|-----------------------------|
| 1.0 | 0.9969 | 0.9878 | 0.9987 | 0.6750 |
| 1.1 | 0.9966 | 0.9868 | 0.9986 | 0.6670 |
| 1.2 | 0.9964 | 0.9859 | 0.9985 | 0.6589 |
| 1.3 | 0.9961 | 0.9849 | 0.9983 | 0.6506 |
| 1.4 | 0.9959 | 0.9840 | 0.9982 | 0.6419 |
| 1.5 | 0.9956 | 0.9830 | 0.9981 | 0.6328 |
| 1.6 | 0.9954 | 0.9821 | 0.9979 | 0.6233 |
| 1.7 | 0.9951 | 0.9812 | 0.9978 | 0.6135 |
| 1.8 | 0.9949 | 0.9803 | 0.9977 | 0.6034 |
| 1.9 | 0.9946 | 0.9793 | 0.9976 | 0.5931 |
| 2.0 | 0.9944 | 0.9784 | 0.9974 | 0.5827 |
| 2.2 | 0.9939 | 0.9766 | 0.9972 | 0.5615 |
| 2.4 | 0.9934 | 0.9757 | 0.9969 | 0.5405 |
| 2.6 | 0.9930 | 0.9730 | 0.9967 | 0.5198 |
| 2.8 | 0.9925 | 0.9712 | 0.9965 | 0.4996 |
| 3.0 | 0.9920 | 0.9694 | 0.9962 | 0.4801 |
| 3.2 | 0.9916 | 0.9677 | 0.9960 | 0.4615 |
| 3.4 | 0.9911 | 0.9650 | 0.9958 | 0.4438 |
| 3.6 | 0.9906 | 0.9642 | 0.9956 | 0.4270 |
| 3.8 | 0.9902 | 0.9624 | 0.9953 | 0.4111 |
| 4.0 | 0.9897 | 0.9607 | 0.9951 | 0.3961 |
| 4.2 | 0.9893 | 0.9590 | 0.9949 | 0.3819 |
| 4.4 | 0.9888 | 0.9572 | 0.9946 | 0.3686 |
| 4.6 | 0.9883 | 0.9555 | 0.9944 | 0.3560 |
| 4.8 | 0.9879 | 0.9538 | 0.9942 | 0.3441 |
| 5.0 | 0.9874 | 0.9521 | 0.9940 | 0.3330 |
| 5.5 | 0.9863 | 0.9478 | 0.9934 | 0.3079 |
| 6.0 | 0.9851 | 0.9436 | 0.9929 | 0.2862 |
| 6.5 | 0.9840 | 0.9393 | 0.9923 | 0.2674 |
| 7.0 | 0.9828 | 0.9351 | 0.9918 | 0.2510 |
| 7.5 | 0.9817 | 0.9309 | 0.9912 | 0.2367 |
| 8.0 | 0.9805 | 0.9267 | 0.9907 | 0.2242 |
| 8.5 | 0.9794 | 0.9225 | 0.9901 | 0.2131 |
| 9.0 | 0.9782 | 0.9184 | 0.9895 | 0.2032 |
| 9.5 | 0.9771 | 0.9142 | 0.9890 | 0.1944 |

5.6.2 Mezclas $^{90}\text{Y}+^{90}\text{Sr}+^{89}\text{Sr}+^{85}\text{Sr}$

Es bastante frecuente en el tratamiento de mezclas de radioestroncios el empleo de ^{85}Sr como trazador. La Tabla 5.14 da algunos de los resultados de descomposiciones directas de $^{90}\text{Y}+^{90}\text{Sr}+^{89}\text{Sr}+^{85}\text{Sr}$. La Tabla 5.14 muestra la descomposición de 12 mezclas, en las que el ^{90}Y y el ^{90}Sr se encuentran en equilibrio. En las Figs. 5.23, 5.24 y 5.25 se han representado las componentes resultantes de la descomposición de las mezclas 7, 9 y 10 de la Tabla 5.14.

El ^{85}Sr se desintegra por captura electrónica coincidente con una transición gamma. Esto hace que, como consecuencia de la reestructuración atómica se emitan gran cantidad de fotones y electrones entre 10 y 20 keV. Por consiguiente, cualquier cambio de la composición química puede hacer variar la sección eficaz fotoeléctrica. De esta forma, fotones que deberían escapar del vial interaccionarán fotoeléctricamente o, por el contrario, escaparán aquellos que deberían interaccionar (Apartado 3.7). Este hecho tiene consecuencias dramáticas sobre la universalidad de las curvas de calibración. Es decir, la curva de calibración dependerá además de la naturaleza del centelleador, de las características de la muestra (si es homogénea o gel) e incluso del tipo de extintor utilizado. Es más, en espectros de ^{85}Sr , con el mismo SQP(E), se aprecian diferencias importantes en geles de distinta proporción HCl 1M/Instagel. Todo esto exige tener en cuenta ciertos aspectos cuando se desee calibrar este nucleido mediante el método CIEMAT/NIST. Primero, la calibración de muestras de ^{85}Sr exige la utilización de extintores en cuya molécula no se encuentre presente ningún átomo pesado (el CH_3NO_2 resulta ideal en estos casos); segundo, es necesario incluir la proporción de disolución acuosa en la simulación de Monte-Carlo para patrones de ^{85}Sr en forma de gel; y tercero, resulta necesaria la expresión (3.63) para la obtención de la eficiencia de recuento en función del parámetro libre, ya que tiene en cuenta la creación de electrones Compton por parte de los rayos X más energéticos. La Tabla 5.13 muestra las eficiencias de recuento calculadas para el ^{85}Sr .

Por lo que se refiere a la aplicación del método de interpolación descomposición espectral a la mezcla $^{90}\text{Y}+^{90}\text{Sr}+^{89}\text{Sr}+^{85}\text{Sr}$, es posible la utilización de geles, siempre y cuando todos ellos tengan la misma

proporción HCl 1M/Instagel y se utilicen extintores como el CH_3NO_2 tanto para las mezclas como para los patrones de ^{85}Sr .

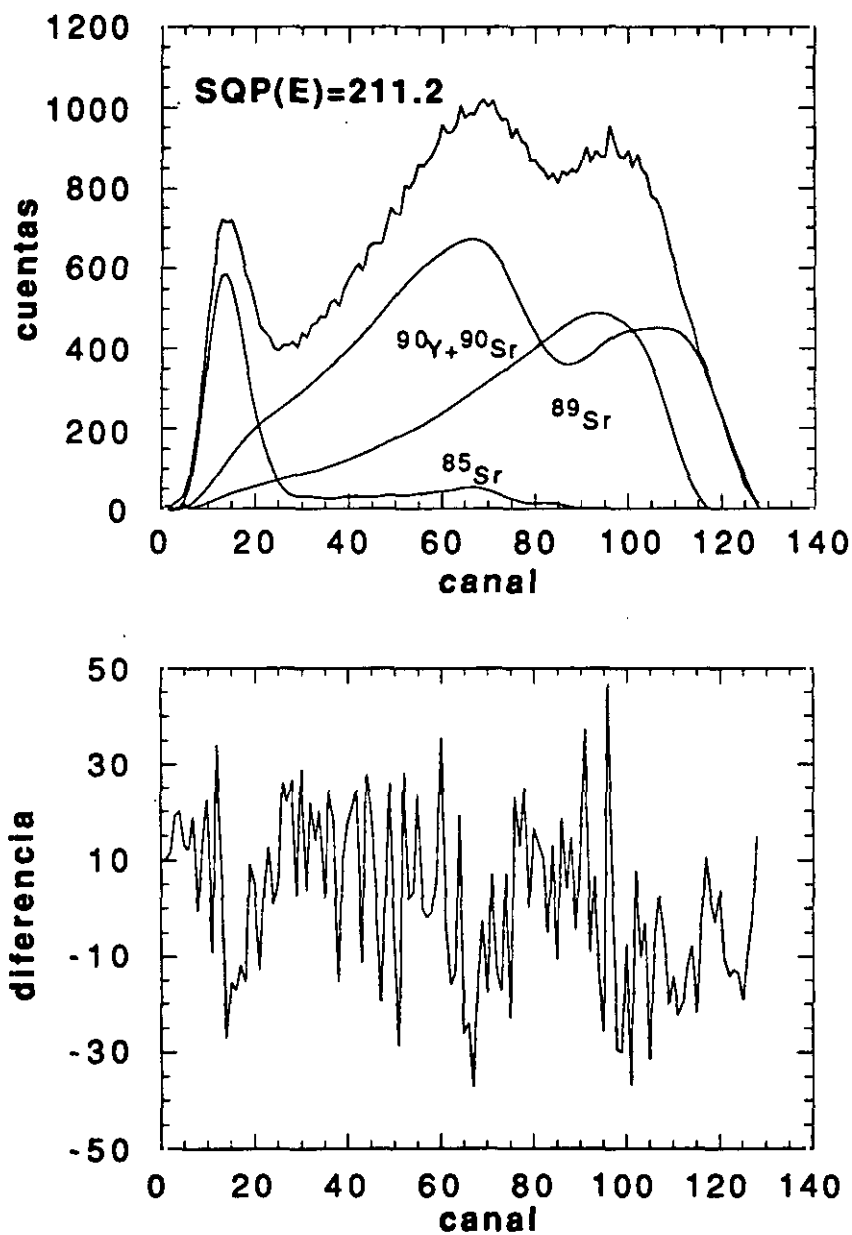


Fig. 5.23 Descomposición de la mezcla 7 (Tabla 5.14)

Tabla 5.14 Descomposición de 12 mezclas de $^{90}\text{Y} + ^{90}\text{Sr}$, ^{89}Sr y ^{85}Sr por el método de interpolación-descomposición espectral

| N | Relación Activ. | SQP(E) | Activ. Experimental (dpm) | | | Activ. Calculada (dpm) | | | Discrepancia (%) | | |
|----|--------------------------------------------------------------------|--------|----------------------------------|------------------|------------------|----------------------------------|------------------|------------------|----------------------------------|------------------|------------------|
| | | | $^{90}\text{Y} + ^{90}\text{Sr}$ | ^{89}Sr | ^{85}Sr | $^{90}\text{Y} + ^{90}\text{Sr}$ | ^{89}Sr | ^{85}Sr | $^{90}\text{Y} + ^{90}\text{Sr}$ | ^{89}Sr | ^{85}Sr |
| | $^{90}\text{Y} + ^{90}\text{Sr} / ^{89}\text{Sr} / ^{85}\text{Sr}$ | | | | | | | | | | |
| 1 | 1.6/1/1 | 292.1 | 140866 | 90887 | 86924 | 139684 | 92431 | 86297 | -0.8 | 1.6 | -0.7 |
| 2 | 1.5/1/7 | 286.9 | 70433 | 45443 | 347696 | 67348 | 45830 | 343911 | -4.4 | 0.8 | -1.1 |
| 3 | 1/2.6/1.2 | 287.9 | 70433 | 181775 | 86924 | 68278 | 174797 | 86844 | -3.0 | -3.8 | 0.1 |
| 4 | 1/1.7/1.6 | 285.3 | 54838 | 90887 | 86924 | 50569 | 95517 | 88820 | -7.8 | 5.1 | 2.2 |
| 5 | 1/1.7/13 | 284.5 | 27419 | 45443 | 347696 | 26305 | 46315 | 352745 | -4.0 | 1.9 | 1.4 |
| 6 | 1/3.3/1.5 | 292.9 | 54838 | 181775 | 86924 | 50928 | 182240 | 86758 | -7.1 | 0.3 | -0.2 |
| 7 | 1.9/1/1 | 211.2 | 140866 | 73061 | 74508 | 139540 | 73737 | 74705 | -0.9 | 0.9 | 0.3 |
| 8 | 1.9/1/8.2 | 208.8 | 70433 | 36640 | 299211 | 68001 | 35666 | 288412 | -3.4 | -2.7 | -3.6 |
| 9 | 1.1/2.1/1 | 216.2 | 70433 | 246565 | 74802 | 65475 | 146144 | 74947 | -7.0 | -0.3 | 0.2 |
| 10 | 1/1.3/11 | 220.4 | 27419 | 36640 | 299211 | 27211 | 36827 | 301160 | -0.7 | 0.5 | 0.6 |
| 11 | 1.3/1.3/1 | 223.9 | 54838 | 73282 | 74802 | 52744 | 75838 | 76092 | -3.8 | 3.5 | 1.7 |
| 12 | 1/2.7/1.4 | 226.5 | 54838 | 146565 | 74802 | 54508 | 145920 | 74353 | -0.6 | -0.4 | -0.6 |

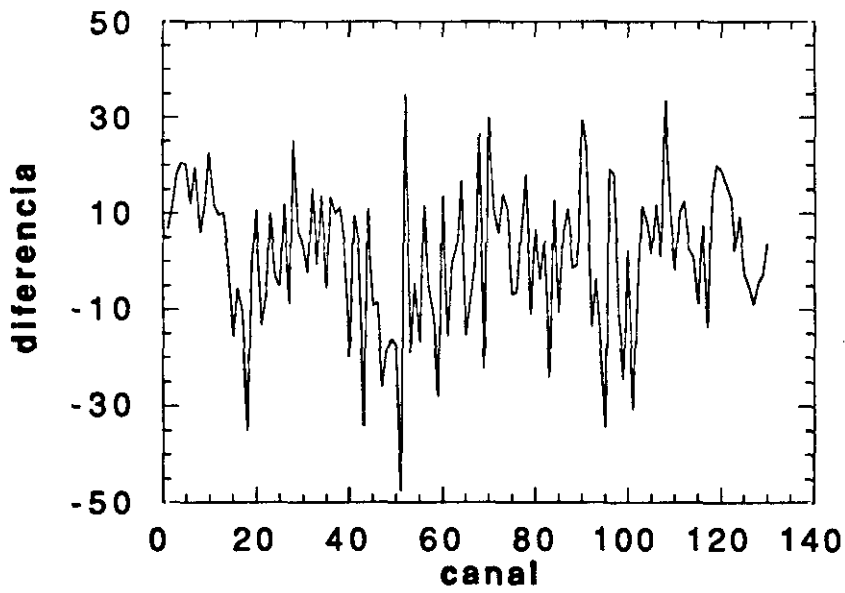
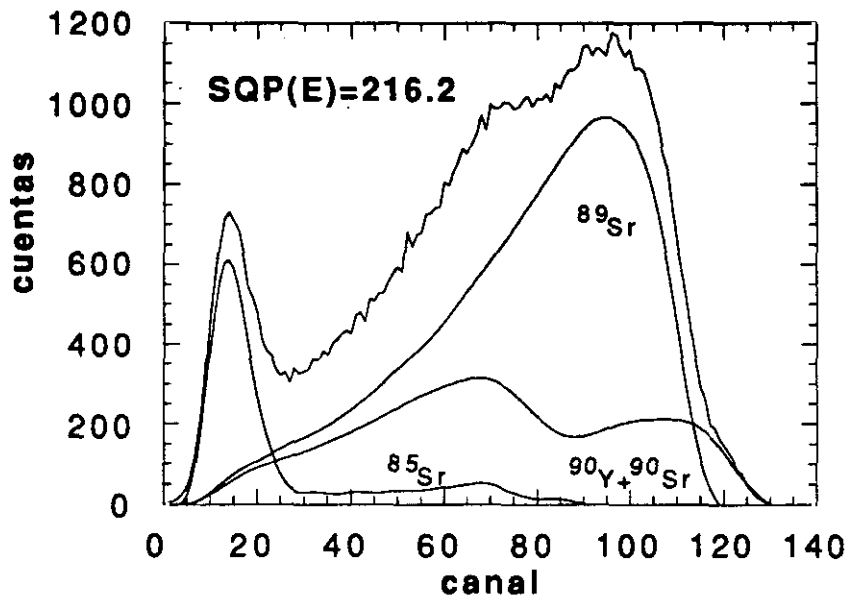


Fig. 5.24 Descomposición de la mezcla 9 (Tabla 5.14)

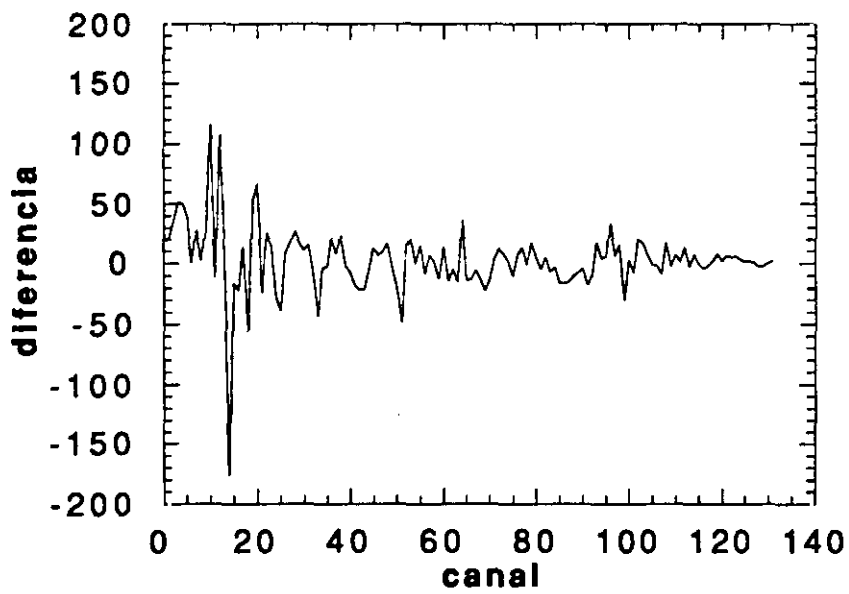
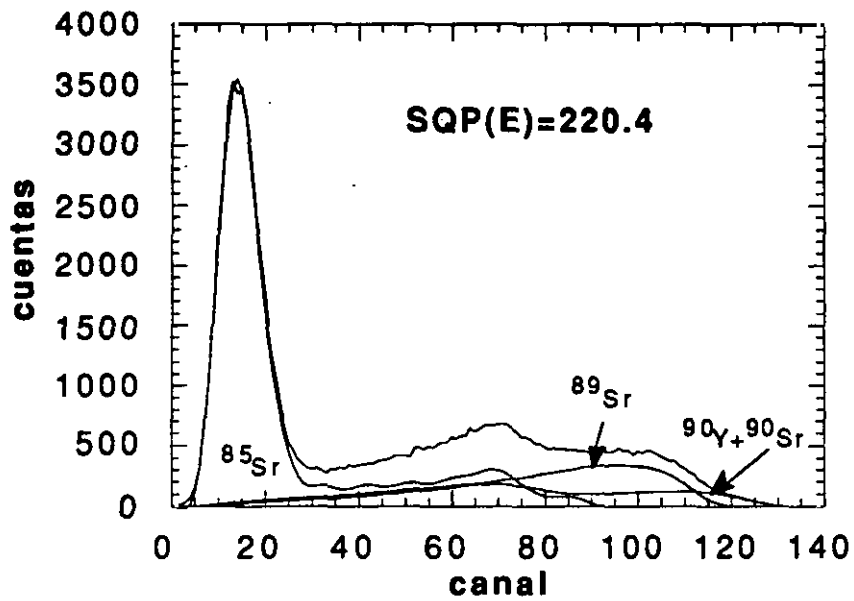


Fig. 5.25 Descomposición de la mezcla 10 (Tabla 5.14)

5.7 Descomposición de mezclas de baja actividad

En el tratamiento de muestras ambientales se debe tener en cuenta necesariamente la existencia de fondo. En geles, el fondo puede oscilar entre 90 cpm y 40 cpm dependiendo del grado de extinción química de la muestra. En general, el espectro de fondo logarítmico se caracteriza por la existencia de un primer máximo de luz Cherenkov, debido al ^{40}K del vial de cristal; y por la presencia de un pico en la parte final del espectro de naturaleza cósmica (Fig. 5.26). El hecho de que el primer pico no se desplace hacia la zona de bajas energías conforme aumenta la extinción (Fig. 5.27), ya indica que éste es de naturaleza Cherenkov. No obstante, la evidencia de que proviene del ^{40}K , se pone de manifiesto con la utilización de viales de plástico, para los que la presencia de este primer máximo es prácticamente inexistente.

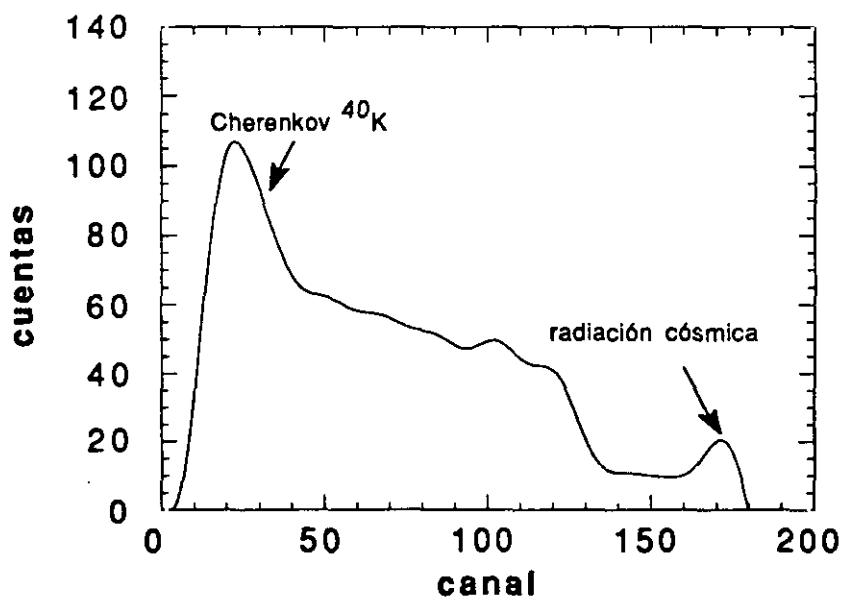


Fig. 5.26 Espectro de fondo en gel. Como puntos característicos del espectro se toman el máximo de luz Cherenkov debido al ^{40}K y el final del pico debido a la radiación cósmica.

El método de interpolación-descomposición espectral sería de poca utilidad en el caso de muestras de baja actividad, si no fuéramos capaces de obtener, por interpolación espectral, el espectro de fondo para un determinado grado de extinción. De hecho, el poder interpolar espectros de fondo hace que la descomposición de mezclas de N componentes de baja actividad se convierta automáticamente en un problema de $N+1$ componentes.

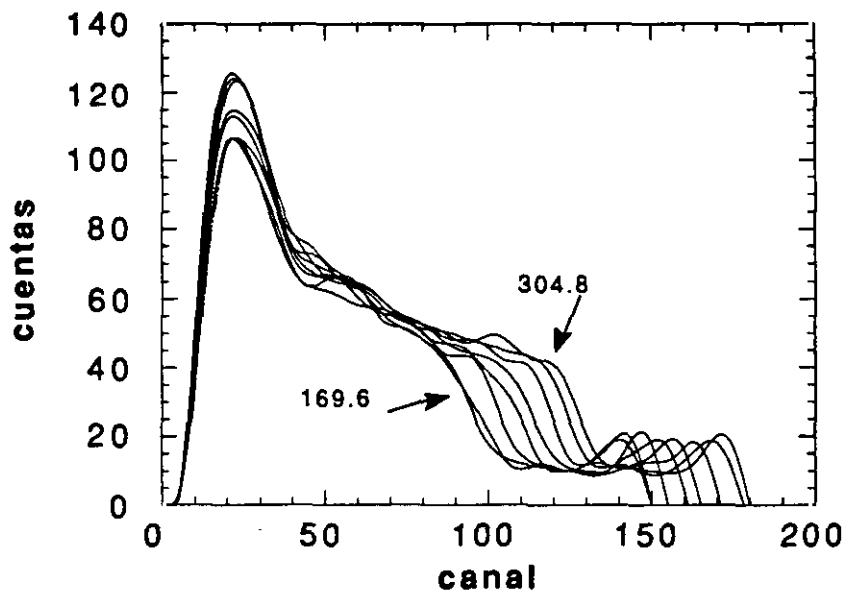


Fig. 5.27 Funciones espectrales de 8 espectros de fondo distintos valores de $SQP(E)$.

Ahora bien, para poder interpolar espectros es necesario contar al menos con tres puntos característicos: el cero, el máximo y el final del espectro. De esta forma, el pico Cherenkov del ^{40}K y el final del pico de radiación cósmica se considerarán como los puntos máximo y final de espectro de fondo. Los espectros de fondo pueden ajustarse mediante series de Fourier de 20 armónicos, obteniéndose las funciones espectrales correspondientes. La Fig. 5.28 muestra las funciones espectrales transformadas. Finalmente, el espectro interpolado se consigue aplicando las transformaciones inversas (4.22), para cuya determinación son necesarias las curvas de la Fig. 5.29.

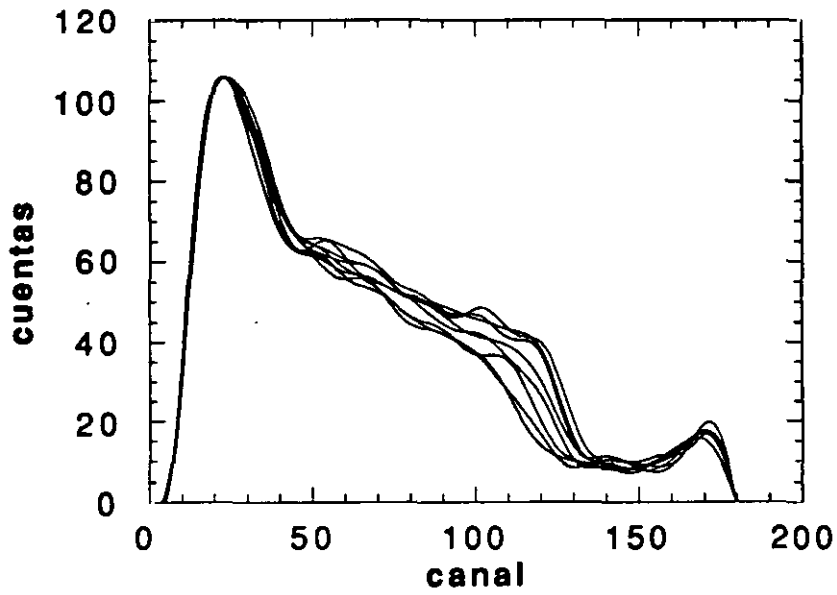


Fig. 5.28 Funciones espectrales transformadas

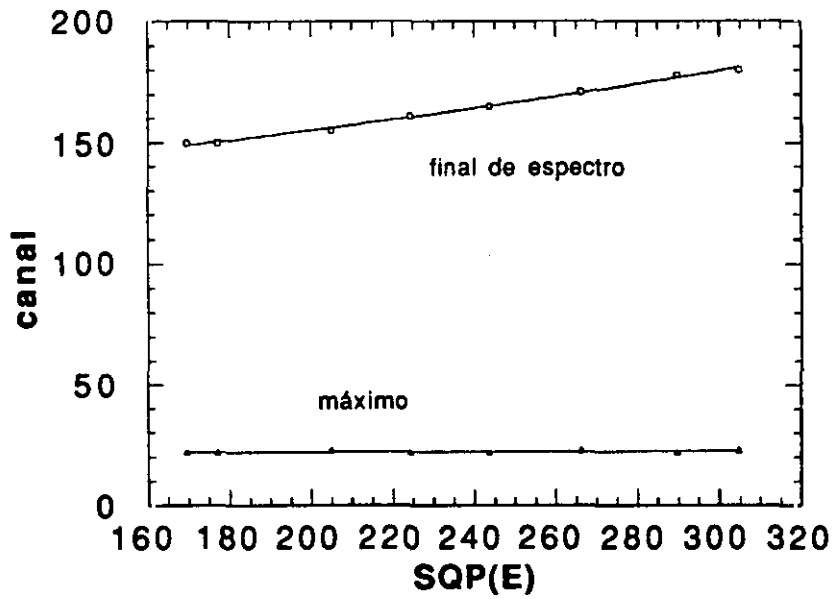


Fig. 5.29 Variación del máximo y final de espectro con SQP(E).

El método de interpolación-descomposición espectral se puede emplear como un procedimiento alternativo para la calibración de

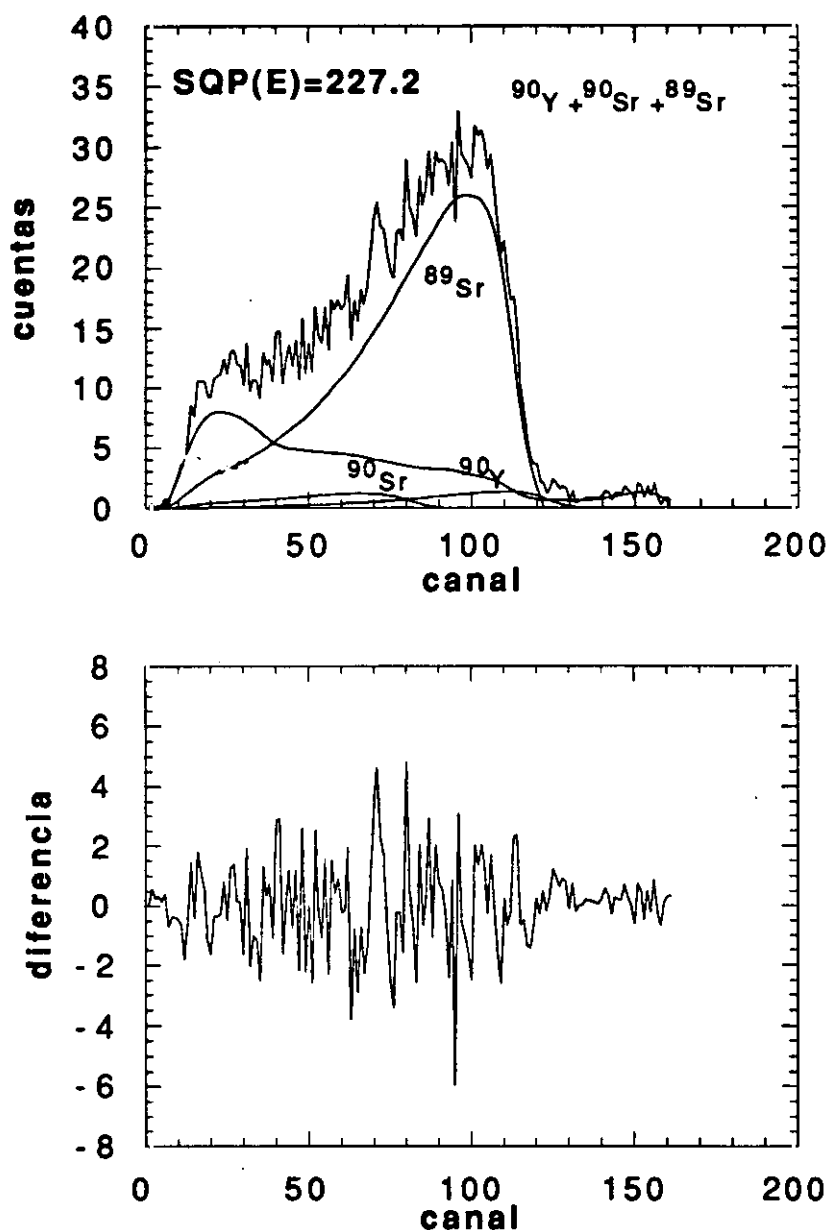


Fig. 5.30 Descomposición de la mezcla 13 (Tabla 5.15)

muestras de baja actividad de un solo radionucleido. Los métodos tradicionales restan del espectro resultante, el nivel de fondo para una determinada ventana previamente optimizada. El método de interpolación-descomposición espectral difiere de estos en que: primero, no se resta el fondo, busca el mejor compromiso entre el fondo y el

Tabla 5.15 Descomposición de 14 mezclas de baja actividad de ^{90}Y , ^{90}Sr y ^{89}Sr por el método de interpolación-descomposición espectral

| N | Relación | SQP(E) | Activ. Experimental (dpm) | | | Activ. Calculada (dpm) | | | Discrepancia (%) | | |
|----|---------------------------------------------------------|--------|---------------------------|------------------|------------------|------------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|
| | Activ. $^{90}\text{Y}/^{90}\text{Sr}/^{89}\text{Sr}$ | | ^{90}Y | ^{90}Sr | ^{89}Sr | ^{90}Y | ^{90}Sr | ^{89}Sr | ^{90}Y | ^{90}Sr | ^{89}Sr |
| 1 | 1/1.8/1.8 | 280.5 | 89.5 | 165.9 | 164.8 | 94.6 | 166.7 | 152.9 | 5.8 | 0.5 | -7.2 |
| 2 | 1/1.8/1.8 | 259.4 | 91.1 | 165.9 | 164.6 | 78.9 | 161.8 | 173.7 | -13.4 | -2.5 | 5.5 |
| 3 | 1/1.8/1.8 | 236.5 | 92.7 | 165.9 | 164.4 | 84.1 | 166.5 | 164.3 | -9.3 | 0.4 | -0.1 |
| 4 | 1/1.7/1.7 | 215.9 | 94.3 | 165.9 | 164.2 | 88.1 | 169.6 | 166.1 | -6.6 | 2.2 | 1.1 |
| 5 | 1/1.7/1.7 | 194.3 | 95.8 | 165.9 | 164.0 | 95.8 | 164.9 | 164.3 | -0.1 | -0.6 | 0.2 |
| 6 | 1/1.1/1.1 | 280.7 | 146.4 | 165.9 | 156.7 | 158.2 | 170.3 | 146.9 | 8.1 | 2.6 | -6.2 |
| 7 | 1/1.1/1.1 | 259.6 | 146.2 | 165.9 | 156.5 | 156.7 | 170.3 | 136.9 | 7.2 | -3.4 | -9.4 |
| 8 | 1/1.1/1.1 | 236.0 | 146.1 | 165.9 | 156.3 | 147.4 | 163.5 | 152.4 | 0.8 | -1.4 | -2.4 |
| 9 | 1/1.1/1.1 | 214.4 | 146.0 | 165.9 | 156.2 | 145.8 | 170.3 | 151.6 | -0.1 | 2.6 | -2.9 |
| 10 | 1/1.1/1.1 | 192.8 | 145.8 | 165.9 | 155.9 | 145.9 | 159.5 | 155.6 | 0.1 | 3.9 | -0.2 |
| 11 | 1/1/2.9 | 227.4 | 55.9 | 55.9 | 163.2 | 42.9 | 40.1 | 169.1 | -23.3 | -28.3 | 3.6 |
| 12 | 1/1/7.8 | 227.2 | 27.9 | 27.9 | 217.7 | 19.6 | 21.4 | 220.2 | -30.0 | -23.3 | 1.1 |
| 13 | 1/1/17.6 | 227.2 | 13.9 | 13.9 | 244.9 | 11.8 | 10.5 | 240.3 | -15.1 | -24.5 | -1.9 |
| 14 | 1/1/13 | 228.3 | 83.9 | 83.9 | 108.8 | 75.6 | 70.0 | 109.9 | -9.8 | -16.6 | 1.0 |

espectro del radionucleido mediante la utilización de mínimos cuadrados; y segundo, no es necesario optimizar ventanas, puesto que se trabaja con las formas globales de los espectros. Sobre este tema, y haciendo referencia a lo ya discutido en Apartado 4.1, diremos que el método de de interpolación descomposición espectral será más efectivo que el tradicional de la doble ventana cuando:

(i) La tasa de recuento del nucleido problema sea mucho menor que la de fondo.

(ii) El nucleido problema sea emisor de radiación beta o gamma muy energética, de forma que exista solapamiento entre el espectro de fondo y el espectro del nucleido.

En la Tabla 5.15 se muestran los resultados de la descomposición de mezclas de ^{90}Y , ^{90}Sr , ^{89}Sr de baja actividad. Las componentes obtenidas para la mezcla 13 se han representado en la Fig. 5.30.

5.8 Separación alfa/beta

La separación espectral de nucleidos alfa y beta mediante la utilización de técnicas de centelleo líquido es bastante común. En el caso de mezclas alfa/beta, a los métodos tradicionales de la doble ventana, se deben añadir todos aquellos métodos basados en la discriminación de impulsos (Daehnick y Sherr, 1961; Bollinger y Thomas, 1961; Alexander y Goulding, 1961). Estos últimos han sido ya implantados como utilidades en muchos de los espectrometros comerciales modernos.

5.8.1 Discriminación de impulsos

El impulso a la salida del fotomultiplicador refleja la intensidad de luz que llega al fotocátodo por unidad de tiempo como consecuencia de la fluorescencia producida en la interacción de la partícula con el centelleador. Por tanto, este da una idea no solo de la magnitud del

destello (altura de impulso) sino también de como ha sido la evolución de este a lo largo del tiempo.

En general, el impulso se puede dividir en dos componentes: una rápida y otra lenta. Para la rápida el proceso de fluorescencia dura entre 1 y 3 ns, para la lenta entre 200 y 300 ns (Birks, 1964). La forma de la componente lenta del impulso depende fundamentalmente del poder ionizante de la partícula. Así, dos partículas, una alfa y otra beta, que produzcan la misma intensidad en la componente rápida (misma altura de impulso), tendrán intensidades diferentes en la componente lenta. De esta forma, el diseño de los discriminadores de impulsos en los espectrometros comerciales se basa fundamentalmente en apreciar de alguna manera las diferencias entre las componentes lentas de los impulsos producidos por ambas partículas.

Ocurre, sin embargo, que la separación alfa/beta no es todo lo satisfactoria que cabría esperar debido fundamentalmente a dos causas:

(i) Como la discriminación se realiza sobre las componentes lentas del impulso, es de suponer que para tasas de recuento elevadas, se producirán apilonamientos, que afectarán de forma importante a la eficacia de la separación.

(ii) La forma de la componente lenta del impulso se ve afectada en gran medida por la extinción química de la muestra.

A pesar de que la separación alfa/beta no es efectiva al 100%, es decir, no existe posición óptima del discriminador que permita separar completamente el espectro alfa del beta; es posible conseguir, para una determinada mezcla, un nivel de discriminación tal, que únicamente se obtenga recuento alfa. Esto supone inevitablemente pérdidas en la eficiencia de recuento alfa, las cuales pueden ser evaluadas de forma precisa en el caso de que se trabaje con muestras homogéneas. Sin embargo, estas pérdidas son cada vez más importantes a medida que aumenta la extinción y, en el caso de muestras en forma de gel, en las que la extinción es elevada, las pérdidas en la eficiencia de recuento alfa pueden llegar a ser tan importantes, que el método de separación alfa/beta por discriminación de impulsos sea impracticable.

5.8.2 Método de interpolación-descomposición espectral

Vamos a tratar a continuación la separación de las componentes alfa y beta de la mezcla $^{241}\text{Am}+^{90}\text{Sr}+^{90}\text{Y}$ en el caso de muestras en forma de gel. Resulta obvio que, debido a la forma "picuda" del espectro de altura de impulsos del ^{241}Am , la separación mediante la utilización de ventanas será bastante precisa. Por tanto, la aplicación del método de interpolación descomposición espectral es únicamente de interés en el caso de que la tasa de recuento del ^{241}Am sea mucho menor que la del $^{90}\text{Sr}+^{90}\text{Y}$. En la Tabla 5.16 se muestran los resultados obtenidos para diferentes relaciones entre las tasas de recuento. La Fig. 5.31 muestra la descomposición de la mezcla 5 de la Tabla 5.16.

Tabla 5.16 Descomposición de 8 mezclas de $^{90}\text{Y}+^{90}\text{Sr}$ y ^{241}Am por el método de interpolación-descomposición espectral

| N | Relación Activ. $^{90}(\text{Y,Sr})/^{241}\text{Am}$ | SQP(E) | Activ. Experimental (dpm) | | Activ. Calculada (dpm) | | Discrepancia (%) | |
|---|------------------------------------------------------------|--------|------------------------------|-------------------|---------------------------|-------------------|----------------------------|-------------------------|
| | | | $^{90}(\text{Y,Sr})$ | ^{241}Am | $^{90}(\text{Y,Sr})$ | ^{241}Am | $\Delta^{90}(\text{Y,Sr})$ | $\Delta^{241}\text{Am}$ |
| 1 | 29/1 | 275.5 | 93419 | 3264 | 93598 | 2985 | 0.2 | -8.5 |
| 2 | 38/1 | 278.5 | 93419 | 2455 | 93583 | 2284 | 0.2 | -6.9 |
| 3 | 48/1 | 284.1 | 93419 | 1944 | 94203 | 1766 | 0.8 | -9.2 |
| 4 | 61/1 | 284.3 | 93419 | 1530 | 92549 | 1370 | -0.9 | -10.5 |
| 5 | 96/1 | 285.3 | 186838 | 1944 | 183781 | 2271 | -1.6 | 16.8 |
| 6 | 183/1 | 283.5 | 186838 | 1020 | 182924 | 1198 | -2.1 | 17.4 |
| 7 | 366/1 | 283.5 | 186838 | 410 | 184901 | 327 | -1.2 | -20.2 |
| 8 | 488/1 | 287.5 | 373676 | 765 | 369436 | 911 | -1.1 | 19.0 |

El método de interpolación-descomposición espectral será verdaderamente interesante, en el caso de mezclas de varios nucleidos alfa y beta. En la Fig. 5.32 se ilustra la descomposición de las distintas componentes de una mezcla $^{241}\text{Am}+^{90}\text{Sr}+^{90}\text{Y}$ de baja actividad. Como se aprecia en la figura, el método de interpolación-descomposición espectral se muestra especialmente efectivo en el caso de que la tasa de recuento del ^{241}Am sea mucho menor que la del resto de las componentes, incluido el fondo.

Por lo que se refiere a la calibración individual de cada radionucleido, el $^{90}\text{Sr}+^{90}\text{Y}$ puede calibrarse mediante el método

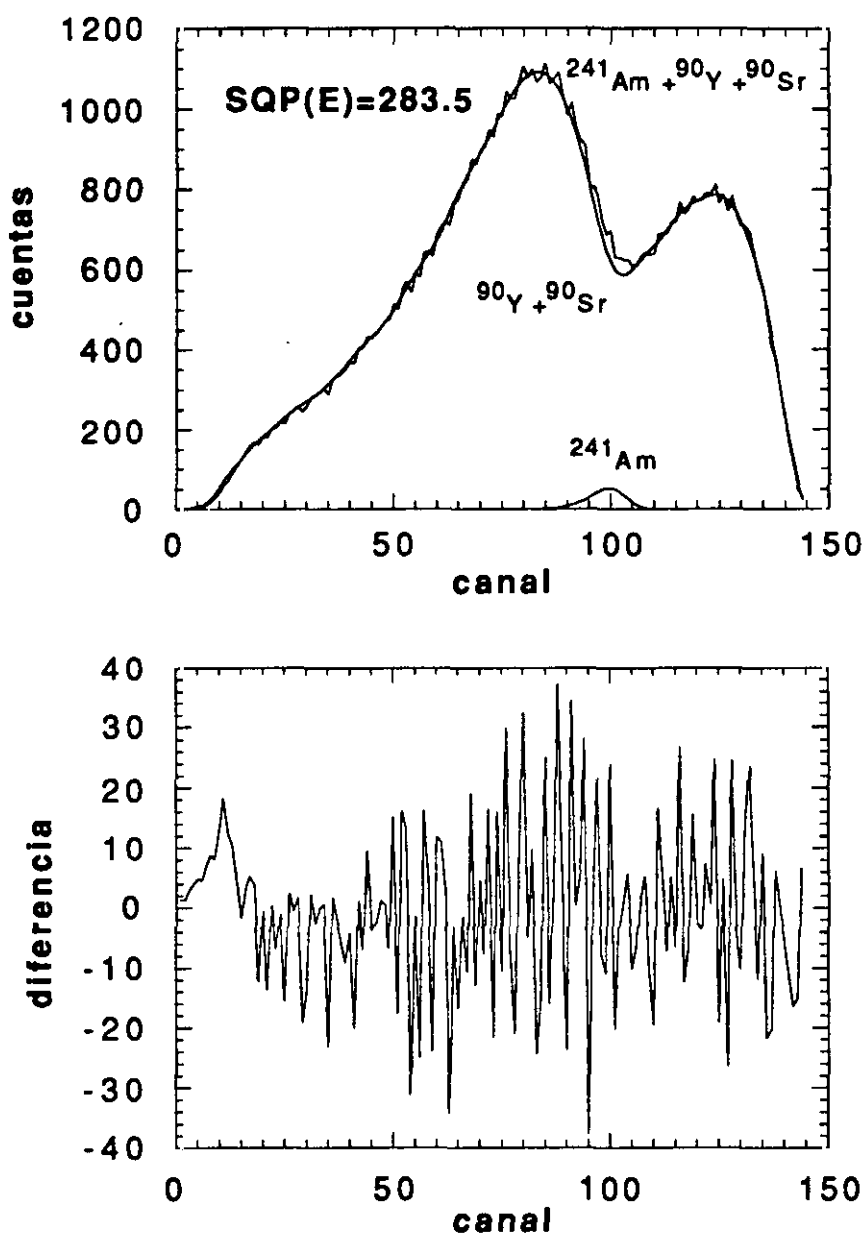


Fig. 5.31 Descomposición de la mezcla 7 (Tabla 5.16)

CIEMAT/NIST con ayuda de la Tabla 5.13, mientras que el ^{241}Am , por tener eficiencia 100% para todo valor de $SQP(E)$, no precisa de ningún método para su calibración. Es interesante resaltar que aunque el ^{241}Am tenga eficiencia 100% en toda la escala de $SQP(E)$, no quiere decir que su eficiencia no pueda ser menor que el 100% para extinciones mayores.

De hecho, se puede comprobar que para $G^{\#} < 200$, la eficiencia del ^{241}Am es menor que el 100%.

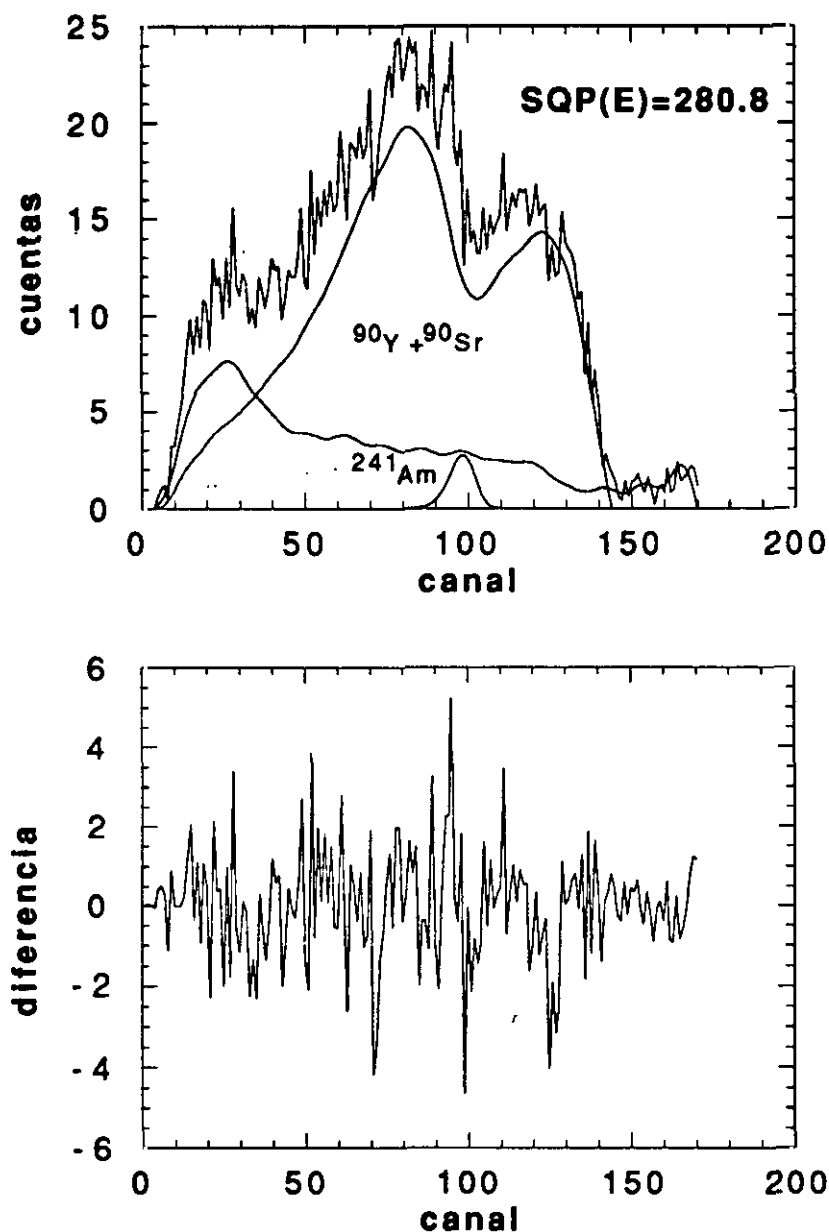


Fig. 5.32 Descomposición de una mezcla de baja actividad de $^{241}\text{Am} + ^{90}\text{Y} + ^{90}\text{Sr}$, donde el ^{241}Am está por debajo del nivel de fondo

Se podría pensar en la posibilidad de construir una curva de calibración para el ^{241}Am en la que la eficiencia de recuento se encuentre en función del índice $G^{\#}$. Sin embargo, la supuesta curva de

calibración dependerá no solo del tipo de centelleador, sino tambien de la naturaleza química del extintor y de la estructura de la muestra (gel u homogénea), como se puede apreciar en la Fig. 5.31. De hecho, es fácil comprobar que dos espectros de ^{241}Am con el mismo SQP(E), uno de un gel y otro de una muestra homogénea difieren notablemente en la forma.

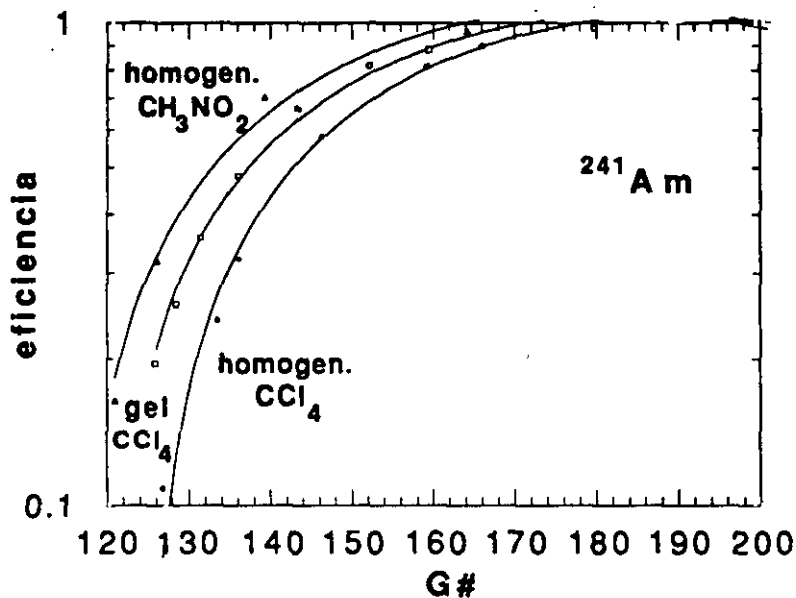


Fig. 5.33 Caída de la eficiencia de recuento en ^{241}Am para muestras altamente extinguidas. Las curvas son diferentes dependiendo de la naturaleza del extintor y de su estructura, homogénea o gel.

5.9 Análisis de multimezclas de radionucleidos beta

El método de interpolación-descomposición espectral permite, como ya se vió, determinar la proporción de cada una de las componentes en una mezcla de 3 o más radionucleidos. No obstante, en el tratamiento de residuos, la naturaleza de las componentes es en contadas ocasiones conocida. Es mas, en la mayoría de los casos de lo único que disponemos es del espectro mezcla.

Tabla 5.17 Descomposición de mezclas de 3 componentes a las que se ha añadido una cuarta, en realidad inexistente

| N | SQP(E) | Activ. Experimental (dpm) | | | | Activ. Calculada (dpm) | | | | Discrepancia (%) | | | |
|---|--------|--------------------------------|------------------|------------------|-----------------|--------------------------------|------------------|------------------|-----------------|--------------------------------|------------------|------------------|-----------------|
| | | $^{90}\text{Y}+^{90}\text{Sr}$ | ^{89}Sr | ^{45}Ca | ^{35}S | $^{90}\text{Y}+^{90}\text{Sr}$ | ^{89}Sr | ^{45}Ca | ^{35}S | $^{90}\text{Y}+^{90}\text{Sr}$ | ^{89}Sr | ^{45}Ca | ^{35}S |
| 1 | 283.6 | 0 | 3258 | 14519 | 11885 | 108 | 3131 | 14029 | 11991 | ** | -3.9 | -3.4 | 0.9 |
| 2 | 280.6 | 5652 | 0 | 14519 | 11885 | 5516 | 84 | 14111 | 11904 | -2.4 | ** | -2.8 | 0.2 |
| 3 | 279.4 | 5652 | 3258 | 14519 | 0 | 5524 | 3198 | 14276 | 134 | -2.3 | -1.8 | -1.7 | ** |
| 4 | 279.3 | 5652 | 3258 | 0 | 11885 | 5629 | 3109 | -331 | 12035 | -0.4 | -4.6 | ** | 1.3 |

Como paso previo antes de desarrollar cualquier metodología concreta para el tratamiento de residuos, se ha creído conveniente poner primeramente a prueba el método de interpolación-descomposición espectral. Para lo cual, realizaremos la descomposición de la mezcla:

(i) Añadiendo alguna componente extra, que en realidad sea inexistente.

(ii) Suprimiendo alguna de las componentes.

(ii) Intercambiando alguna de las componentes por otra que no forma parte en realidad de la mezcla.

El hecho de añadir una componente más, no perturba demasiado el resultado final de la descomposición. La Tabla 5.17 ilustra la descomposición de mezclas de 3 componentes, para las cuales se ha supuesto la existencia de una cuarta, que en realidad no forma parte de la mezcla. Los resultados indican claramente cual es la componente extra.

Suprimir una de las componentes tiene consecuencias drásticas. Las cuentas de la componente suprimida se reparten entre las demás componentes, con lo que los resultados poco tienen que ver con la realidad. Sin embargo, el espectro de diferencias puede dar cierta información sobre la naturaleza de la componente que falta.

Consideremos, por ejemplo la mezcla de 5 componentes ($^{90}\text{Y} + ^{90}\text{Sr}$, ^{89}Sr , ^{204}Tl , ^{45}Ca y ^{35}S) de la Fig. 5.34. A pesar del solapamiento, la descomposición de las 5 componentes por el método de interpolación-descomposición espectral parece fiable debido a que el espectro de diferencias no muestra ninguna estructura extraña. Esto se puede apreciar con mayor fidelidad si ajustamos el espectro de diferencias mediante series de Fourier de 20 armónicos (Fig. 5.35a). No se distinguen estructuras definidas y la amplitud de oscilación máxima se encuentra siempre por debajo de las 20 cuentas.

Veamos ahora que ocurre si suponemos que la componente del ^{35}S no se encuentra presente en la mezcla. La Fig. 5.35b muestra el espectro de diferencias ajustado por Fourier resultante de la

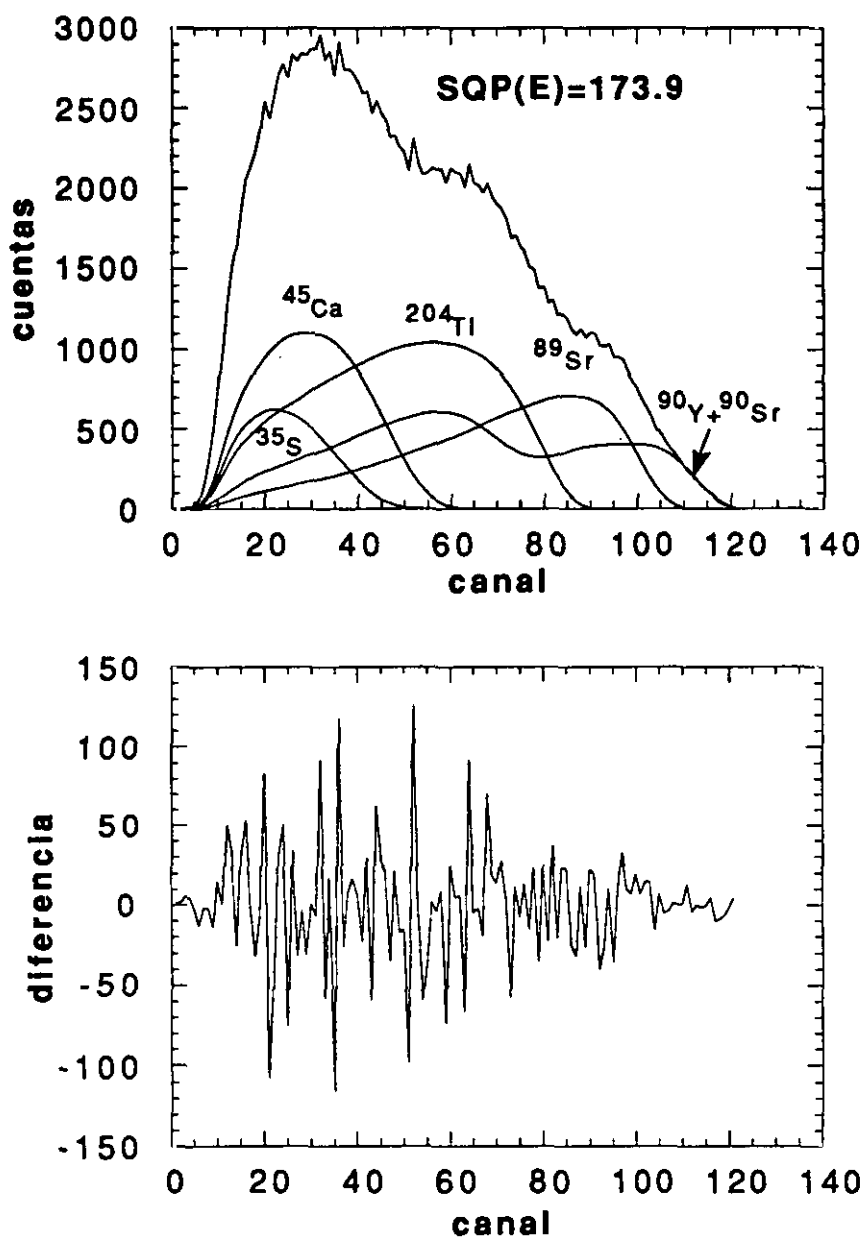


Fig. 5.34 Descomposición de una multimezcla de 5 componentes $^{90}\text{Y}+^{90}\text{Sr}$, ^{89}Sr , ^{204}Tl , ^{45}Ca , ^{35}S

descomposición. En este caso, se aprecia una caída máxima (de casi 300 cuentas) entre los canales 20 y 40. La Fig. 5.34 indica que este intervalo se sitúa entre el máximo y el final del espectro del ^{35}S . Si ahora, en lugar del ^{35}S , suprimimos la componente del ^{89}Sr , obtendremos el espectro de diferencias ajustado que se muestra en la Fig. 5. 35c. En este,

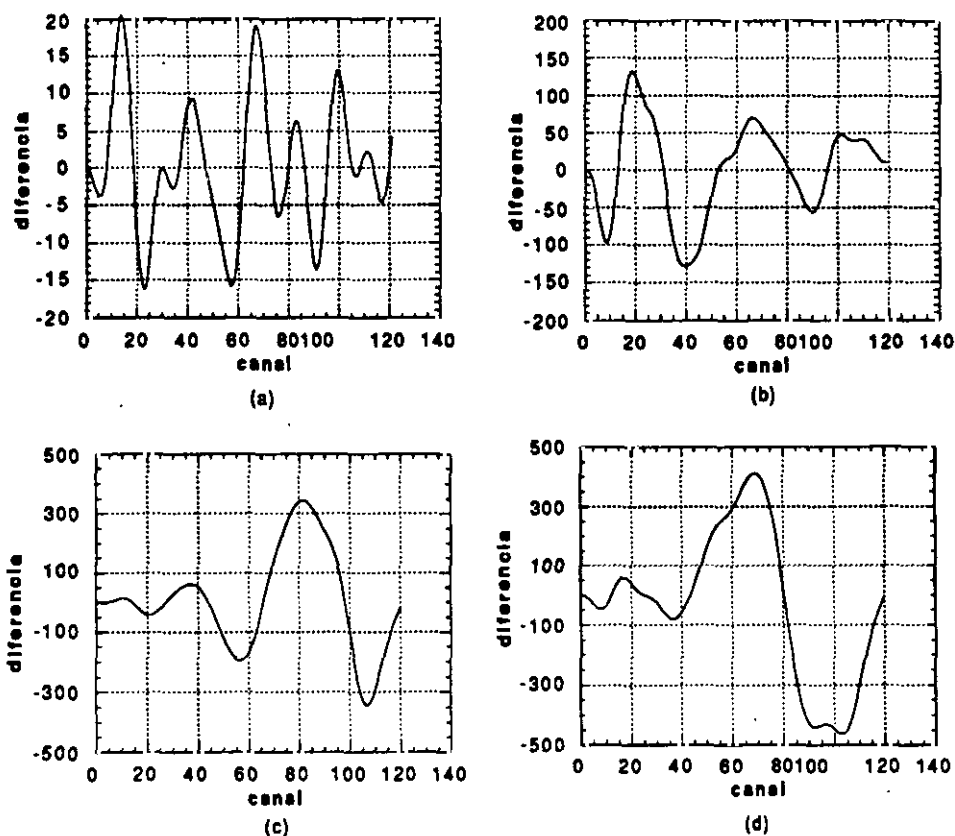


Fig. 5.35 Espectros de diferencias ajustados mediante series de Fourier de 20 armónicos cuando (a) se toman todas las componentes en la descomposición, (b) falta la componente del ^{35}S , (c) falta la del ^{89}Sr , (d) falta la del ^{204}Tl .

la caída máxima se sitúa entre los canales 80 y 110, precisamente entre el máximo y el corte del ^{89}Sr . De la misma forma, si lo que suprimimos es la componente del ^{204}Tl (Fig. 5.35d), la máxima caída se encontrará entre los canales 60 y 90, también en esta ocasión entre el máximo y el corte del ^{204}Tl . De esta forma, la máxima caída del espectro de diferencias ajustado indica cual es la componente que se ha suprimido.

Intercambiar una de las componentes de la mezcla por otra que no lo es, es en realidad una combinación de los puntos (i) y (ii), puesto que añadimos una componente que no forma parte de la mezcla y quitamos otra que si que lo es.

Supongamos ahora que al medir una muestra radiactiva de contenido desconocido, el espectro resultante es el de la Fig. 5.34. De la simple observación del espectro mezcla se pueden extraer dos consideraciones importantes. En primer lugar, este finaliza en el canal

120; y en segundo lugar, en este aparecen tres zonas claras de concavidad centradas en los canales 30, 60 y 90. Como es posible, para cada SQP(E), la conversión canal-energía, la determinación del punto final del espectro mezcla dará información sobre el nucleido beta de máxima energía, el ^{90}Y . Por otro lado, las zonas de máxima concavidad darán información sobre los demás nucleidos componentes ^{89}Sr , ^{204}Tl y ^{45}Ca . Sin embargo, la presencia del ^{35}S pasa totalmente inadvertida. Aplicando ahora el método de interpolación-descomposición espectral para las componentes $^{90}\text{Y}+^{90}\text{Sr}$, ^{89}Sr , ^{204}Tl y ^{45}Ca , se obtiene como espectro de diferencias ajustado el de la Fig. 5.35b, que finalmente delata la presencia de la última de las componentes, el ^{35}S .

APENDICE I

PROBABILIDADES Y ENERGÍAS EFECTIVAS EN PROCESOS DE REESTRUCTURACIÓN ATÓMICA

La calibración de nucleidos que se desintegran por captura electrónica o que sufren procesos de conversión interna requiere un análisis detallado de las diferentes formas de reestructuración atómica. A efectos prácticos, se puede suponer un modelo simplificado de tres únicas capas K, L y M, de tal forma que las posibles formas de reestructuración quedan reducidas a 22.

En el cálculo de las probabilidades de las diferentes formas de reestructuración atómica son necesarios los siguientes valores:

P_K, P_L, P_M : probabilidades de que el electrón capturado sea de la capa K, L, M.

ω_K, ω_L : rendimientos de fluorescencia de las capas K y L.

$P_{KLL}, P_{KLM}, P_{KMM}, P_{LMM}$: probabilidades relativas de emisión de electrones Auger KLL, KLM, KMM y LMM.

P_{KL}, P_{KM} : probabilidades relativas de emisión de rayos X debido a las transiciones KL y KM.

I_K, I'_K, I_L : probabilidad de escape de los rayos X para las transiciones KL, KM y LM.

Así mismo, deben verificarse las siguientes condiciones de normalización para las probabilidades:

$$P_{KLL} + P_{KLM} + P_{KMM} = 1$$

$$P_{LMM} = 1$$

$$P_{KL} + P_{KM} = 1$$

(I-1)

$$PLM = 1$$

Por lo que se refiere al cálculo de las energías efectivas son necesarias las magnitudes:

$E_{KLL}, E_{KLM}, E_{KMM}, E_{LMM}$: energías de los electrones Auger emitidos.

E_{KL}, E_{KM}, E_{LM} : energías de los rayos X emitidos.

A continuación, se indican las 22 posibles formas de reestructuración atómica, sus probabilidades y sus energías efectivas.

(i) Existe una única forma de reestructuración que da lugar a tres electrones Auger. Su probabilidad es

$$W_1 = p_K (1 - \omega_K) p_{KLL} (1 - \omega_L)^2 \quad (I-2)$$

y la energía efectiva

$$E_1 = E_{KLL} Q(E_{KLL}) + 2 E_{LMM} Q(E_{LMM}) \quad (I-3)$$

(ii) Existen dos posibles vías que dan lugar a dos electrones Auger y a un rayo X. Sus probabilidades son

$$W_2 = 2 p_K (1 - \omega_K) p_{KLL} (1 - \omega_L) \omega_L I_L \quad (I-4)$$

$$W_3 = 2 p_K (1 - \omega_K) p_{KLL} (1 - \omega_L) \omega_L (1 - I_L)$$

y sus energías efectivas

$$E_2 = E_{KLL} Q(E_{KLL}) + E_{LMM} Q(E_{LMM}) \quad (I-5)$$

$$E_3 = E_{KLL} Q(E_{KLL}) + E_{LMM} Q(E_{LMM}) + E_{LM} Q(E_{LM})$$

(iii) Hay tres posibles vías que dan lugar a un electrón Auger y dos rayos X. Sus probabilidades son

$$\begin{aligned}
W_4 &= p_K (1 - \omega_K) p_{KLL} \omega_L^2 I_L^2 \\
W_5 &= 2 p_K (1 - \omega_K) p_{KLL} \omega_L^2 (1 - I_L) I_L \\
W_6 &= p_K (1 - \omega_K) p_{KLL} \omega_L^2 (1 - I_L)^2
\end{aligned}
\tag{I-6}$$

con energías efectivas

$$\begin{aligned}
E_4 &= E_{KLL} Q(E_{KLL}) \\
E_5 &= E_{KLL} Q(E_{KLL}) + E_{LM} Q(E_{LM}) \\
E_6 &= E_{KLL} Q(E_{KLL}) + 2 E_{LM} Q(E_{LM})
\end{aligned}
\tag{I-7}$$

(iv) Existen cuatro posibles vías en las que escapa un rayo X KL o KM. Sus probabilidades son

$$\begin{aligned}
W_7 &= p_K \omega_K p_{KL} (1 - \omega_L) I_K \\
W_8 &= p_K \omega_K p_{KL} \omega_L I_K I_L \\
W_9 &= p_K \omega_K p_{KL} \omega_L I_K (1 - I_L) \\
W_{10} &= p_K \omega_K p_{KM} I_K
\end{aligned}
\tag{I-8}$$

y sus energías efectivas

$$\begin{aligned}
E_7 &= E_{LMM} Q(E_{LMM}) \\
E_8 &= 0 \\
E_9 &= E_{LM} Q(E_{LM}) \\
E_{10} &= 0
\end{aligned}
\tag{I-9}$$

(v) La única vía que da lugar a dos electrones Auger tiene por probabilidad

$$W_{11} = p_K (1 - \omega_K) p_{KLM} (1 - \omega_L) \quad (I-10)$$

con energía efectiva

$$E_{11} = E_{KLM} Q(E_{KLM}) + E_{LMM} Q(E_{LMM}) \quad (I-11)$$

(vi) Existen dos únicas vías que generan un electrón Auger KLM y un rayo X LM.

$$W_{12} = p_K (1 - \omega_K) p_{KLM} \omega_L I_L \quad (I-12)$$

$$W_{13} = p_K (1 - \omega_K) p_{KLM} \omega_L (1 - I_L)$$

y cuya energía efectiva es

$$E_{12} = E_{KLM} Q(E_{KLM}) \quad (I-13)$$

$$E_{13} = E_{KLM} Q(E_{KLM}) + E_{LM} Q(E_{LM})$$

(vii) Existe una única vía que da un electrón Auger KMM cuya probabilidad es

$$W_{14} = p_K (1 - \omega_K) p_{KMM} \quad (I-14)$$

y cuya energía efectiva es

$$E_{14} = E_{KMM} Q(E_{KMM}) \quad (I-15)$$

(viii) Las cuatro vías que tienen en cuenta la captura de electrones L y M tienen por probabilidades

$$W_{15} = p_L \omega_L I_L p_{LM}$$

$$W_{16} = p_L \omega_L p_{LM} (1 - I_L) \quad (I-16)$$

$$W_{17} = p_L (1 - \omega_L) p_{LMM}$$

$$W_{18} = P_M$$

y sus energías efectivas

$$E_{15} = 0$$

$$E_{16} = E_{LM} Q(E_{LM})$$

(I-17)

$$E_{17} = E_{LMM} Q(E_{LMM})$$

$$E_{18} = 0$$

(ix) Finalmente, las restantes vías corresponden a rayos X KL y KM que interactúan

$$W_{19} = P_K \omega_K P_{KL} (1 - \omega_L)(1 - I_K)$$

$$W_{20} = P_K \omega_K P_{KL} \omega_L (1 - I_K) I_L$$

(I-18)

$$W_{21} = P_K \omega_K P_{KL} \omega_L (1 - I_K) (1 - I_L)$$

$$W_{22} = P_K \omega_K P_{KM} (1 - I'_K)$$

y su energía efectiva, excluida la de interacción KL o KM, es:

$$E_{19} = E_{LM} Q(E_{LM})$$

$$E_{20} = 0$$

(I-19)

$$E_{21} = E_{LM} Q(E_{LM})$$

$$E_{22} = 0$$

En el caso de las 4 últimas vías, y para nucleidos de número atómico mayor que 30, resulta necesario considerar la probabilidad de interacción Compton junto con la fotoeléctrica (Grau Carles y col., 1993i).

APENDICE II

CALCULO DE LAS INCERTIDUMBRES DEL METODO DE INTERPOLACION-DESCOMPOSICION ESPECTRAL

El método de interpolación-descomposición espectral se basa en la expresión

$$\min_{a,b} \left\{ \sum_i (y_i(X+Y) - ay_i(X) - by_i(Y))^2 \right\} \quad (\text{II-1})$$

para obtener las proporciones a y b de cada componente en una mezcla de radionucleidos. En el estudio de las incertidumbres correspondientes a a y b se tendrán en cuenta dos factores: por un lado, el error estadístico propio del espectro mezcla; y por otro, los errores debidos a la determinación del SQP(E). Así, si aplicamos las fórmulas de transmisión de errores

$$\sigma_a^2 = \sum_j \left[\sigma_j \frac{\partial a}{\partial y_j} \right]^2 + \sum_j \left[\sigma_{1j} \frac{\partial a}{\partial y_{1j}} \right]^2 + \sum_j \left[\sigma_{2j} \frac{\partial a}{\partial y_{2j}} \right]^2 \quad (\text{II-2})$$

$$\sigma_b^2 = \sum_j \left[\sigma_j \frac{\partial b}{\partial y_j} \right]^2 + \sum_j \left[\sigma_{1j} \frac{\partial b}{\partial y_{1j}} \right]^2 + \sum_j \left[\sigma_{2j} \frac{\partial b}{\partial y_{2j}} \right]^2$$

siendo y_j , y_{1j} e y_{2j} los números de cuentas de cada canal en el espectro mezcla y en los espectros interpolados, y σ_j , σ_{1j} e σ_{2j} las incertidumbres para dichos valores. Vamos a considerar que y_j posee un error puramente estadístico, equivalente a su raíz cuadrada, mientras que para y_{1j} e y_{2j} tendremos en cuenta, además del error estadístico, el debido a la determinación del valor de SQP(E). Entonces,

$$\sigma_j = y_j$$

$$\sigma_{1j}^2 = y_{1j} + \left(\frac{y_{1j} - y_{1j}'}{3} \right)^2 \quad (\text{II-3})$$

$$\sigma_{2j}^2 = y_{2j} + \left(\frac{y_{2j} - y_{2j}'}{3} \right)^2$$

donde y_{1j}' e y_{2j}' son las funciones espectrales resultado de la interpolación, desplazadas de forma que se incluya el error debido a la determinación de SQP(E).

Para obtener las derivadas

$$\left(\frac{\partial a}{\partial y_j}\right), \left(\frac{\partial a}{\partial y_{1j}}\right), \left(\frac{\partial a}{\partial y_{2j}}\right), \left(\frac{\partial b}{\partial y_j}\right), \left(\frac{\partial b}{\partial y_{1j}}\right) \text{ y } \left(\frac{\partial b}{\partial y_{2j}}\right)$$

se deben deducir primeramente los coeficientes a y b del sistema (4.27)

$$a = \frac{1}{\Delta} \left(\sum_j y_j y_{1j} \sum_j y_{2j}^2 - \sum_j y_{1j} y_{2j} \sum_j y_j y_{2j} \right) \quad (\text{II-4})$$

$$b = \frac{1}{\Delta} \left(\sum_j y_{1j}^2 \sum_j y_j y_{2j} - \sum_j y_j y_{1j} \sum_j y_{1j} y_{2j} \right)$$

siendo

$$\Delta = \left(\sum_j y_{1j}^2 \sum_j y_{2j}^2 - \sum_j y_{1j} y_{2j} \right) \quad (\text{II-5})$$

Así,

$$\frac{\partial a}{\partial y_j} = \frac{1}{\Delta} \left(\frac{y_{1j}}{y_j} p_1 - \frac{y_{2j}}{y_j} p_3 \right) \quad (\text{II-6})$$

$$\frac{\partial a}{\partial y_{1j}} = \frac{1}{\Delta} \left(p_2 - \frac{y_{2j}}{y_j} q_2 \right) - \frac{2}{\Delta^2} m_1 \left(\frac{y_{1j}}{y_j} p_2 - \frac{y_{2j}}{y_j} p_3 \right) \quad (\text{II-7})$$

$$\frac{\partial a}{\partial y_{2j}} = \frac{1}{\Delta} \left(2 \frac{y_{2j}}{y_j} q_1 - \frac{y_{1j}}{y_j} q_2 - p_3 \right) - \frac{2}{\Delta^2} m_1 \left(\frac{y_{2j}}{y_j} p_1 - \frac{y_{1j}}{y_j} p_3 \right) \quad (\text{II-8})$$

$$\frac{\partial b}{\partial y_j} = \frac{1}{\Delta} \left(\frac{y_{2j}}{y_j} p_1 - \frac{y_{1j}}{y_j} p_3 \right) \quad (\text{II-9})$$

$$\frac{\partial b}{\partial y_{1j}} = \frac{1}{\Delta} \left(-p_3 + 2 \frac{y_{1j}}{y_j} q_2 \right) - \frac{2}{\Delta^2} m_2 \left(\frac{y_{1j}}{y_j} p_2 - \frac{y_{2j}}{y_j} p_3 \right) \quad (\text{II-10})$$

$$\frac{\partial b}{\partial y_{2j}} = \frac{1}{\Delta} \left(p_1 - \frac{y_{1j}}{y_j} q_1 \right) - \frac{2}{\Delta^2} m_2 \left(\frac{y_{2j}}{y_j} p_1 - \frac{y_{1j}}{y_j} p_3 \right) \quad (\text{II-11})$$

donde se han definido

$$q_1 \equiv \sum_j y_{1j} \quad (\text{II-12})$$

$$q_2 \equiv \sum_j y_{2j} \quad (\text{II-13})$$

$$p_1 \equiv \sum_j \frac{y_{1j}^2}{y_j} \quad (\text{II-14})$$

$$p_2 \equiv \sum_j \frac{y_{2j}^2}{y_j} \quad (\text{II-15})$$

$$p_3 \equiv \sum_j \frac{y_{1j} y_{2j}}{y_j} \quad (\text{II-16})$$

$$m_1 \equiv q_1 p_2 - p_3 q_2 \quad (\text{II-17})$$

$$m_2 \equiv q_2 p_1 - p_3 q_1 \quad (\text{II-18})$$

CONCLUSIONES

El estudio realizado en la presente memoria sobre la calibración de muestras de uno o varios radionucleidos mediante técnicas de centelleo líquido ha permitido llegar a las siguientes conclusiones:

1.- Con los espectrómetros actuales no es posible determinar el grado de extinción química de una muestra cuando esta se encuentra muy extinguida. En este sentido, se ha desarrollado un nuevo procedimiento que permite acceder a grados de extinción extremos.

2.- Se ha comprobado que, para extinciones extremas, las curvas de calibración de radionucleidos beta con energías por encima del umbral Cherenkov discrepan considerablemente de las calculadas mediante el método CIEMAT/NIST. En consecuencia, se ha elaborado un nuevo modelo que tenga en cuenta la influencia de la luz Cherenkov en el caso de muestras altamente extinguidas.

3.- Se ha demostrado que para valores de $G^{\#} < 200$ (eficiencia de recuento del ^{45}Ca menor que el 30%) la eficiencia de emisores alfa como el ^{241}Am es menor que el 100%.

4.- Se ha trabajado con muestras en forma de gel, comprobando que las curvas de calibración en nucleidos beta puros no sufren variación respecto al caso homogéneo.

5.- Se ha demostrado experimentalmente y mediante técnicas de Monte-Carlo, la influencia de la naturaleza química de la muestra en la eficiencia de recuento, para el caso de nucleidos que se desintegran por captura electrónica o sufren procesos de conversión interna; consiguiéndose la calibración, por primera vez, de este tipo de nucleidos en geles.

6.- Se ha demostrado la conveniencia de utilizar extintores como el CH_3NO_2 en lugar del CCl_4 para la calibración de nucleidos emisores de radiación electromagnética entre 10 y 40 keV, comprobándose una variación importante de la sección eficaz fotoeléctrica aún para pequeñas cantidades de CCl_4 .

7.- Se han obtenido expresiones empíricas que permiten determinar, conocidos los volúmenes de centelleador, disolución acuosa y extintor, el valor de la extinción química en geles.

8.- Se ha comprobado la ineficacia del método tradicional de la doble ventana en la separación de mezclas de radionucleidos cuando las componentes se encuentran muy solapadas. En este sentido, se ha desarrollado un nuevo método que tiene en cuenta la forma global de los espectros.

9.- Se ha ideado una nueva técnica de interpolación de espectros que permite la determinación inmediata del espectro completo para cualquier valor de la extinción química, empleando para ello espectros del mismo radionucleido con extinciones químicas próximas.

10.- Se ha demostrado la conveniencia de emplear series de Fourier en el ajuste de espectros logarítmicos de altura de impulsos. También se ha comprobado que los polinomios Chebyshev son la base adecuada para el ajuste de espectros lineales.

11.- Se ha analizado en detalle la influencia del error de SQP(E) en el resultado de la descomposición de mezclas de radionucleidos.

12.- Se ha conseguido, por primera vez, la separación de la mezcla de radionucleidos $^{14}\text{C}+^{35}\text{S}$, para relaciones de actividades $^{14}\text{C}/^{35}\text{S}$ entre 10/1 y 1/10.

13.- Se ha comprobado con éxito la eficacia del método de interpolación-descomposición espectral en la separación de los radioestroncios, haciendo extensible el método a muestras de baja actividad.

14.- Finalmente, se ha demostrado que toda la información sobre la naturaleza y actividad de las componentes en mezclas de radionucleidos se encuentra contenida en su espectro de altura de impulsos. El método de interpolación-descomposición espectral permite la descomposición de mezclas de varios radionucleidos sin necesidad de recurrir a la separación química de sus componentes.

REFERENCIAS

- Alexander, T. K. y Goulding, F. S. (1961) *Nucl. Instrum. Meth.* **13**, 244
- L'Annunziata, M. F.: *Radionuclide tracers. Their detection and measurement*. Londres: Academic Press (1987), p224.
- Ashcroft, J. (1970) *Analytical Biochemistry* **37**, 268.
- Balian, H. G. y Eddy, N. W. (1977) *Nucl. Instrum. Meth.* **145**, 389.
- Baillie, L. A. (1960) *Int. J. Appl. Rad. Isotop.* **8**, 1.
- Birks, J. B. (1951) *Proc. Phys. Soc. London Sect. A* **64**, 874.
- Birks, J. B.: *The Theory and Practice of Scintillation Counting*. Oxford: Pergamon (1964), p219-227.
- Blatt, J. M. y Weisskopf, V. F.: *Theoretical nuclear physics*. Londres: John Willey & Sons (1952), p680.
- Bollinger, L. M. y Thomas, G. E. (1961) *Rev. Sci. Instrum.* **32**, 1044.
- Coursey, B. M., Mann, W. B., Grau Malonda, A., García-Toraño, E., Los Arcos, J. M., Gibson, J. A. B. y Reher, D. (1986) *Appl. Rad. Isotop.* **37**, 403.
- Coursey, B. M., Grau Malonda, A. y García-Toraño, E. (1989) *Nucl. Instrum. Meth.* **A279**, 603.
- Coursey, B. M., Cessna, J., García-Toraño, E., Golas, D.B., Grau Malonda, A., Gray, D.H., Hoppes, D. P., Los Arcos, J.M., Martín-Casallo, M.T., Shima, F.J y Unterwerger, M.P (1991) *Int. J. Radiat. Appl. Instrum.* **A42**, 865.
- Daehnick, W. y Sherr, R. (1961) *Rev. Sci. Instrum.* **32**, 666.
- Delaney, C. F. G. y Walton, P. W. (1964) *Nucl. Instr. Meth.* **25**, 353.
- Fermi, E. (1934) *Z. Phys.* **88**, 254; traducido al inglés por F. L. Wilson (1968) *Am. J. Phys.* **36**, 1150.
- Frank, I. M. y Tamm, I. G. (1937) *Dokl. Akad. Nank. SSSR.* **14**, 109.
- García-Toraño, E. y Grau Malonda, A. (1981) *Comp. Phys. Com.* **23**, 385.
- Gibson, J. A. B. (1968) *J. Phys. E.* **1**, 99.
- Grau Carles, A. (1993) *Appl. Radiat. Isot.* (En prensa).
- Grau Carles, A. y Grau Malonda, A. (1989) Patente de Invención nº P8903300.
- Grau Carles, A. y Grau Malonda, A. (1991a) Report CIEMAT 675, Madrid.

- Grau Carles, A. y Grau Malonda, A.: *Liquid scintillation counting and organic scintillators* (eds Ross, H. H., Noakes, J. E. y Spaulding, J. D.). Chelsea: Lewis Publishers (1991b), p295.
- Grau Carles, A. y Grau Malonda, A. (1993) Patente de Invención nº P9202639.
- Grau Carles, A. Martín-Casallo, M. T. y Grau Malonda, A. (1991) *Nucl. Instrum. Meth.* **A307**, 484.
- Grau Carles, A., Grau Malonda, A., Rodriguez Barquero, L. (1993a) *Nucl. Instrum. Meth.* **A334**, 471.
- Grau Carles, A., Rodriguez Barquero, L. y Grau Malonda, A. (1993b) *Radiocarbon*. (En prensa).
- Grau Carles, A., Grau Malonda, A. y Rodriguez Barquero, L. (1993c) *Appl. Radiat. Isot.* (En prensa)
- Grau Carles, A., Rodriguez Barquero, L. y Grau Malonda, A. (1993d) *Appl. Radiat. Isot.* **44**, 581.
- Grau Carles, A., Rodriguez Barquero, L. y Grau Malonda, A. (1993e) *Nucl. Instrum. Meth.* **A235**, 234.
- Grau Carles, A., Rodriguez Barquero, L. y Grau Malonda, A. (1993f) *Appl. Radiat. Isot.* **44**, 1003.
- Grau Carles, A., Rodriguez Barquero, L. y Grau Malonda, A. (1993g) *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* (En prensa).
- Grau Carles, A. Rodriguez Barquero, L. y Grau Malonda, A. (1993h) *Nucl. Instrum. Meth.* (En prensa).
- Grau Carles, A., Grau Malonda, A., Grau Carles, P. (1993i) *Comp. Phys. Com.* (En prensa).
- Grau Malonda, A. (1982) Tesis 171/82. Departamento de Física Experimental. Universidad Complutense, Madrid.
- Grau Malonda, A. (1983) *Int. J. Appl. Radiat. Isot.* **34**, 763.
- Grau Malonda, A. y García-Toraño, E. (1982) *Int. J. Appl. Rad. Isot.* **33**, 249.
- Grau Malonda, A. y Los Arcos, J. M. (1983) *Anales de Física*, **B79**, 5.
- Grau Malonda, A. y Coursey, B. M. (1987) *Int. J. Radiat. Appl. Instrum.* **A38**, 695.
- Grau Malonda, A. y Coursey, B. M. (1988) *Int. J. Radiat. Appl. Instrum.* **A39**, 1191.
- Grau Malonda, A., Gray, D. H., Hoppes, D. P., Los Arcos, J. M., Martín-Casallo, M. T., Shima, F. J. y Unterwyrger, M. P. (1991) *Int. J. Radiat. Appl. Instrum.* **A42**, 865.

- Grau Malonda, A., Rodriguez Barquero, L. y Grau Carles, A. (1993) *Nucl. Instrum. Meth.* (En prensa).
- Hayes, F. N. (1956) *Int. J. Appl. Rad. Isotop.* **1**, 46.
- Horrocks, D. L. Packard Tech. Bull. Downers Grove (Illinois): Packard Instrum. (1961).
- Horrocks, D. L.: *Liquid scintillation science and technology* (eds Noujaim, A., Ediss, C. y Wiebe, L. I.). Nueva York: Academic Press (1976a), p1.
- Horrocks, D. L.: *Liquid scintillation science and technology* (eds Noujaim, A., Ediss, C. y Wiebe, L. I.). Nueva York: Academic Press (1976b), p185.
- Horrocks, D. L.: *The H-number concept*. Irvine (California): Beckman Instruments, nº publicación 1095 NUC-77-IT (1977), p26.
- Horrocks, D. L. (1981) *Trans. Amer. Nucl. Soc.* **39**, 20.
- Iinuma, T. A. y Burch, P. R. J. (1962) *Nucl. Instrum. Meth.* **16**, 247.
- Jelley, J. V.: *Cherenkov Radiation*. Nueva York: Pergamon (1958), p6.
- Konopinski, E. J.: *The theory of beta radioactivity*. Oxford: Oxford University Press (1966), p14.
- Lederer, C. M. y Shirley, V. S. *Table of isotopes*. Nueva York: Willey & Sons (1972).
- Legrand, J., Perolat, J. P., Lagoutin, P. y Legallic, Y. *Table des radionucleides*. Saclay: CEA, LMRI (1974, 1976, 1978).
- Lupica, S. B. (1970) *Int. J. Appl. Radiat. Isotop.* **21**, 487.
- Misra, S. K. y Eddy, N. W. (1979) *Nucl. Instrum. Meth.* **166**, 537.
- Okita, G. T., Sprat, J. y Leroy, G. V. (1956) *Nucleonics* **14**, 76.
- Pfeffer, M., Weinstein, S., Gaylord, J. y Indindoli, L. (1971) *Anal. Biochem.* **39**, 46.
- Reynolds, G. T., Harrison, F. B. y Salvini, G. (1950) *Phys. Rev.* **78**, 488.
- Ring, J. G. Nguyen, D. C. y Everet, L. J.: *Liquid scintillation counting, recent applications an development* (eds Peng, C. T. Horrocks, D. L. y Alpen, E. L.) Nueva York: Academic Press (1980) p89.
- Rose, M. E. *Relativistic electron theory*. Nueva York: John Willey & Sons (1961), p216.
- Seltzer, S. M. y Berger, M. J. (1982) *Int. J. Appl. Radiat. Isot.* **33**, 1189.
- Siegbahn, K.: *Beta- and gamma-ray spectroscopy*, Amsterdam: North Holland (1955) p22.
- Tamers, M.: *Organic Scintillators* (ed Horrocks, D. L.) Nueva York: Gordon & Breach (1968) p261.
- Tusting, R. F. y Takhar, L. (1962) *IRE Trans. Nucl. Sci.* **NS9**, 36.