



Determinación de Tritio en Muestras Líquidas Obtenidas en Cercanías a CNPs

Mario Roberto Coto Antunez

UNAH - FIUBA – CNEA – CAE - ARN

20/02/2020

Objetivos

- Mostrar como a partir de la muestra que llega al laboratorio, comienza el proceso de medición de la alícuota que se usara para el análisis, su extracción, tratamiento previo a la medición y condiciones de calibración.
- Preparar el protocolo de medición remarcando la influencia de luminiscencia y de las variaciones del fondo cuando se mide un blanco de liquido procesado en simultaneo con la muestra rutinaria.

Introducción

La medición de tritio en diferentes tipos de muestras ambientales es de suma importancia para controlar los niveles de este isótopo radiactivo, en el marco regulatorio que controla la protección radiológica del público. Mediante técnicas de extracción, centelleo líquido de bajo fondo y análisis estadístico de resultados se muestra cómo determinar la actividad presente de tritio en muestras líquidas provenientes en tambos ubicados en las cercanías de las centrales nucleares Atucha y Embalse.

Teoría de Conteo por Centelleo Liquido

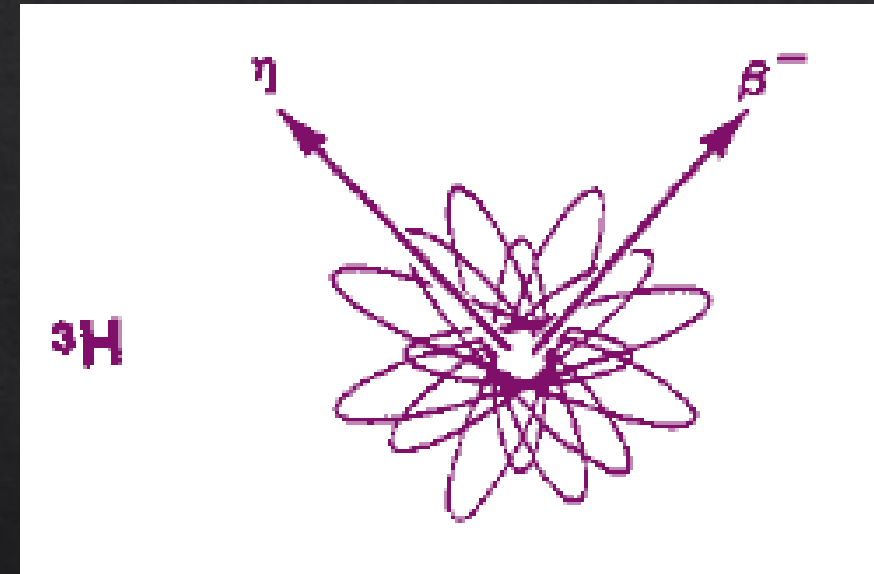
El Conteo por Centelleo Liquido es hoy una de las técnicas más usadas para la detección y cuantificación de radioactividad; basada en ciertos fenómenos físicos y químicos ya conocidos.

Esta técnica de medición es aplicable a todas las formas de emisión nuclear en decaimiento (partículas alfa y beta y radionúclidos que emiten rayos gamma en menor medida).

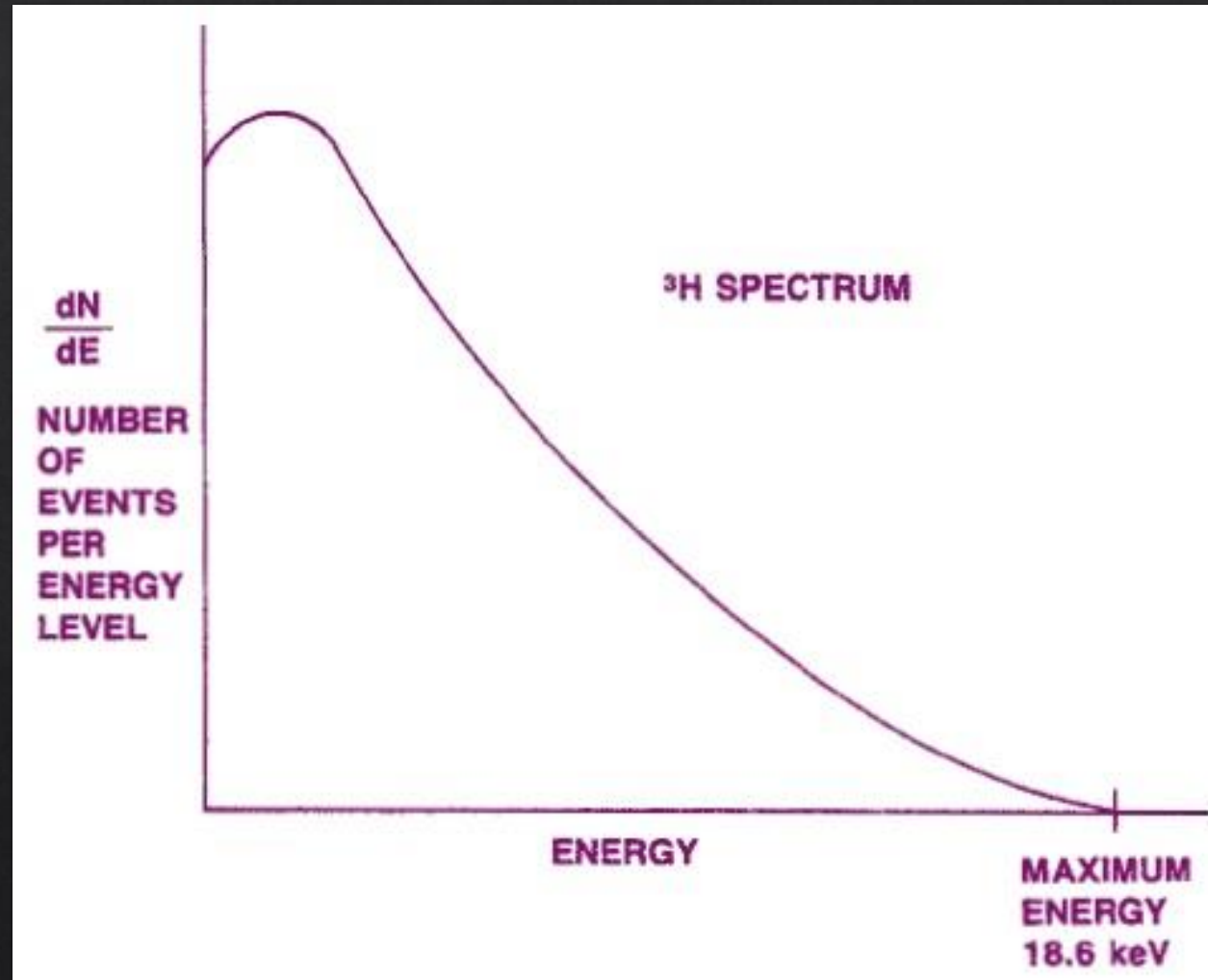
El conteo por centelleo liquido es una técnica analítica que mide actividad de radionúclidos debido a la tasa de fotones de luz emitidos por una muestra liquida.

Radionúclido de Interés para Aplicar la Técnica

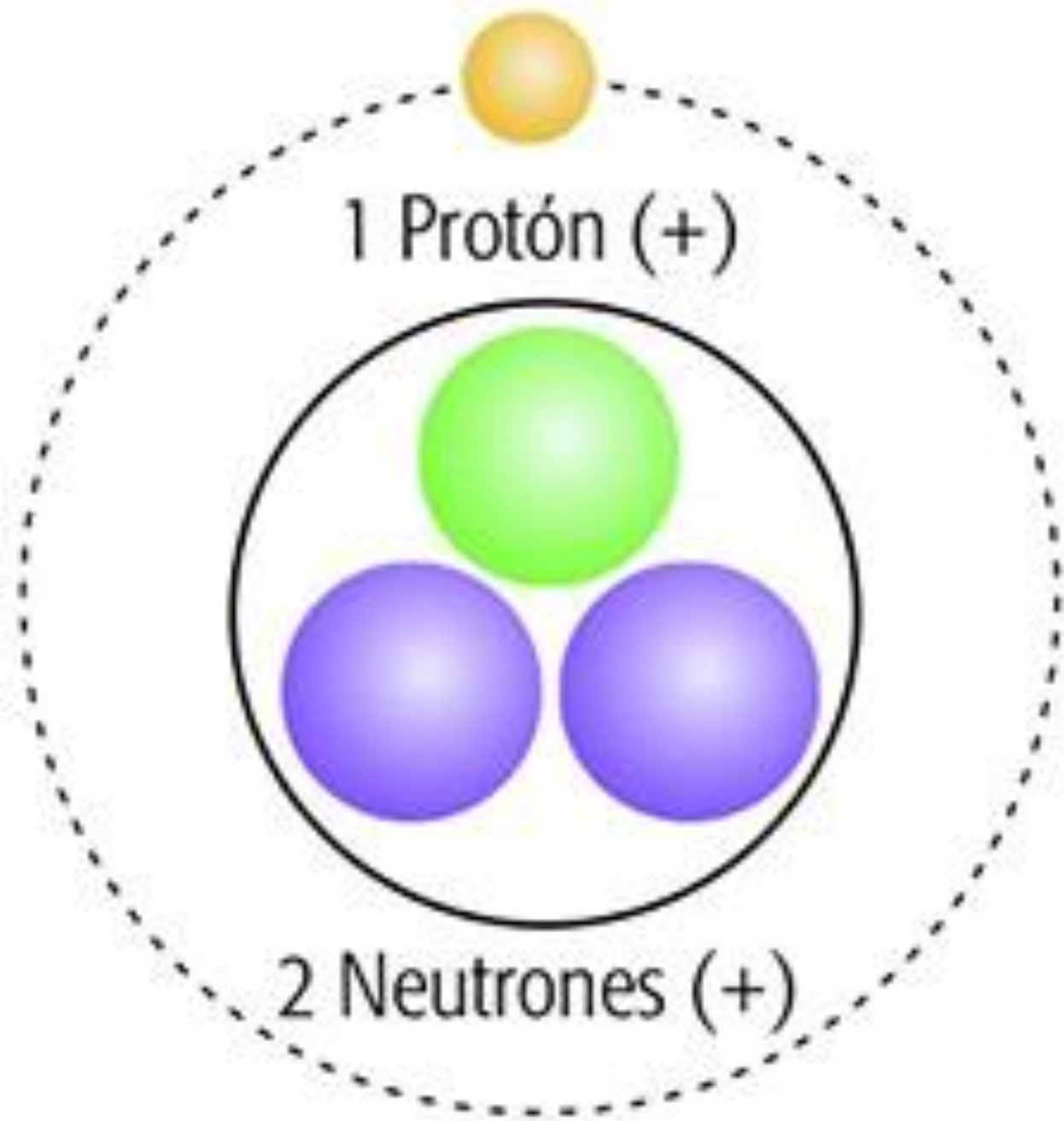
- ◇ El tritio es un isotopo radiactivo del hidrogeno.
- ◇ El tritio libera simultáneamente desde el núcleo dos partículas (energía): partículas betas(-) y neutrinos.
- ◇ Esta energía es característica del RN, para el H-3: $E=18.6\text{keV}$.
- ◇ Teóricamente, la partícula- β puede poseer cualquier energía entre 0 y 18.6keV .



Distribución de Energía o Espectro del H-3



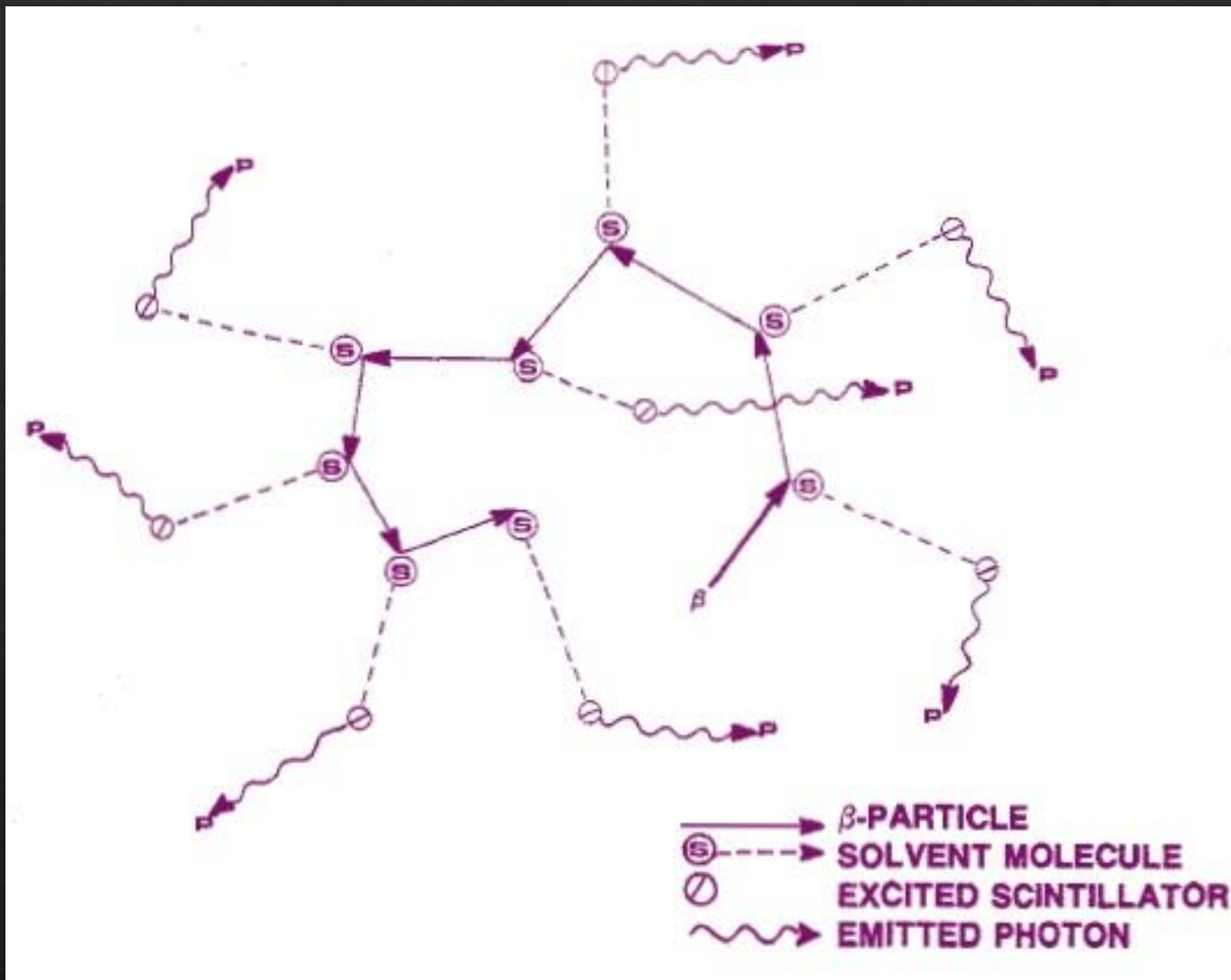
Tritio



- ◇ Símbolo: H^3
- ◇ Neutrones: 2
- ◇ Protones: 1
- ◇ $T_{1/2}$: 12.3 años
- ◇ Productos de desintegración: ^3He

- ◇ La energía de la partícula beta es disipada debido a las colisiones en el medio en el que se es liberada.
- ◇ Para un liquido que es relativamente denso, el beta del tritio viajara distancias cortas(respecto de un gamma, pero, mucho mayores que un alfa) antes de que toda su energía sea disipada.
- ◇ La energía se absorbe en el medio de tres formas: calor, ionización y excitación de las moléculas de la solución.

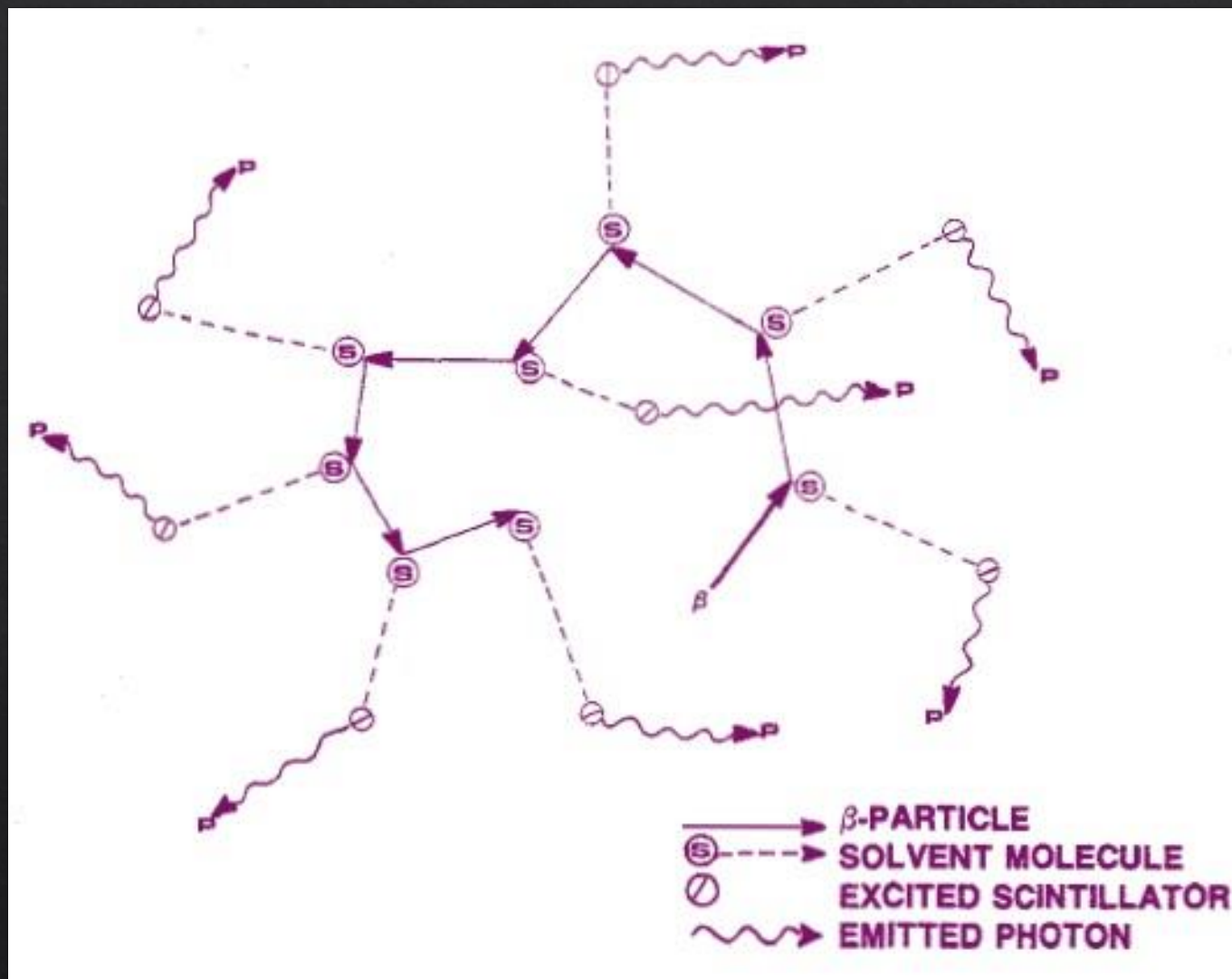
Proceso de Colisiones



- ◇ Para asegurar la transferencia eficiente de la energía entre la partícula beta y la solución, la solución será un coctel que contiene un solvente, un centellador primario y un surfactante.
- ◇ Las moléculas excitadas del solvente pueden transferir energía entre sí y también al soluto.
- ◇ Una molécula excitada del solvente puede pasar su energía a una molécula del soluto, disipando la energía de excitación(sin generar fotones).

Una sola partícula beta manifestara su presencia al colisionar con moléculas del solvente y la excitación de muchas moléculas del centellador.

Proceso de Colisiones



Determinación de H-3 en Líquido(LECHE)

Trampa Dean – Stark

El aparato Dean-Stark o Colector Dean Stark o Trampa Dean Stark, es una pieza de vidrio utilizada para extraer humedad de sustancias diversas como por ejemplo vegetales y leche por arrastre por vapor.

Se utiliza en combinación con un condensador de reflujo y un matraz colector para eliminar de manera continua el agua que se produce durante una reacción en tolueno a ebullición.

Una EMULSION de tolueno y agua ARRASTRADA POR EL VAPOR DEL TOLUENO llega al condensador, y el resto del tolueno vuelve al balón de destilación donde comienza el ciclo nuevamente. El agua emulsionada es recogida en la bureta graduada, de la trampa Dean – Stark.

◆ Es importante destacar que este procedimiento es aplicable a muestras con un rango de actividad entre 7.5 a 1.5×10^3 Bq/l



Preparación de Tolueno con Muestra y Fondo de Leche



Se coloca en una matraz los siguientes volúmenes combinados:

$$V_{\text{leche,muestra}} = 25\text{ml}$$

$$V_{\text{tolueno}} = 25\text{ml}$$

Se coloca en otra matraz, de forma similar, los siguientes volúmenes:

$$V_{\text{leche,fondo}} = 25\text{ml}$$

$$V_{\text{tolueno}} = 25\text{ml}$$



CICARELLI®

LABORATORIOS

ART. 720110

LOTE 68834

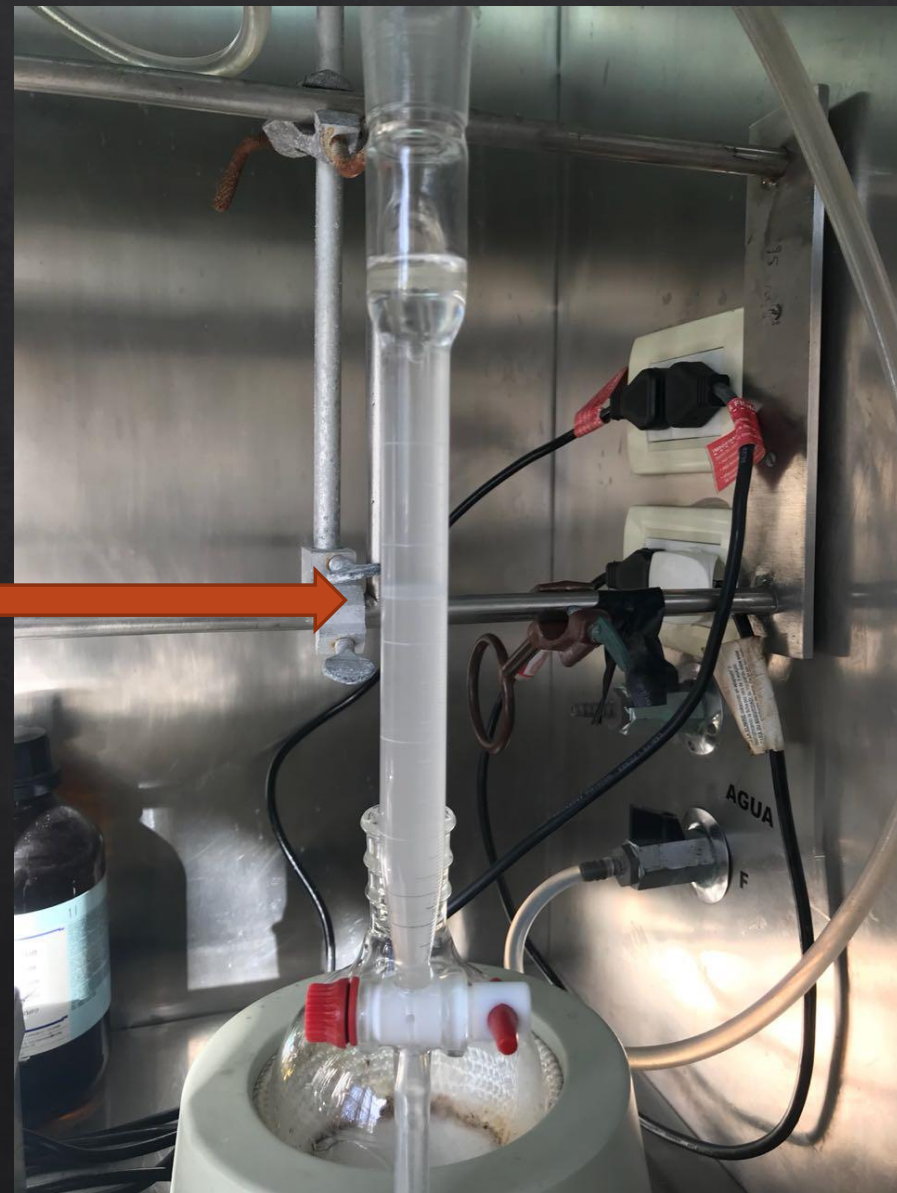
TOLUENO
Pro-análisis (A.C.S.)

Metilbenceno; Toluol
 $C_6H_5CH_3$ - P.M. 92.14
CAS N° 108-88-3
UN 1294

USO EXCLUSIVO DE LABORATORIO

Contenido Neto
1.000 ml
= 0,865 kg





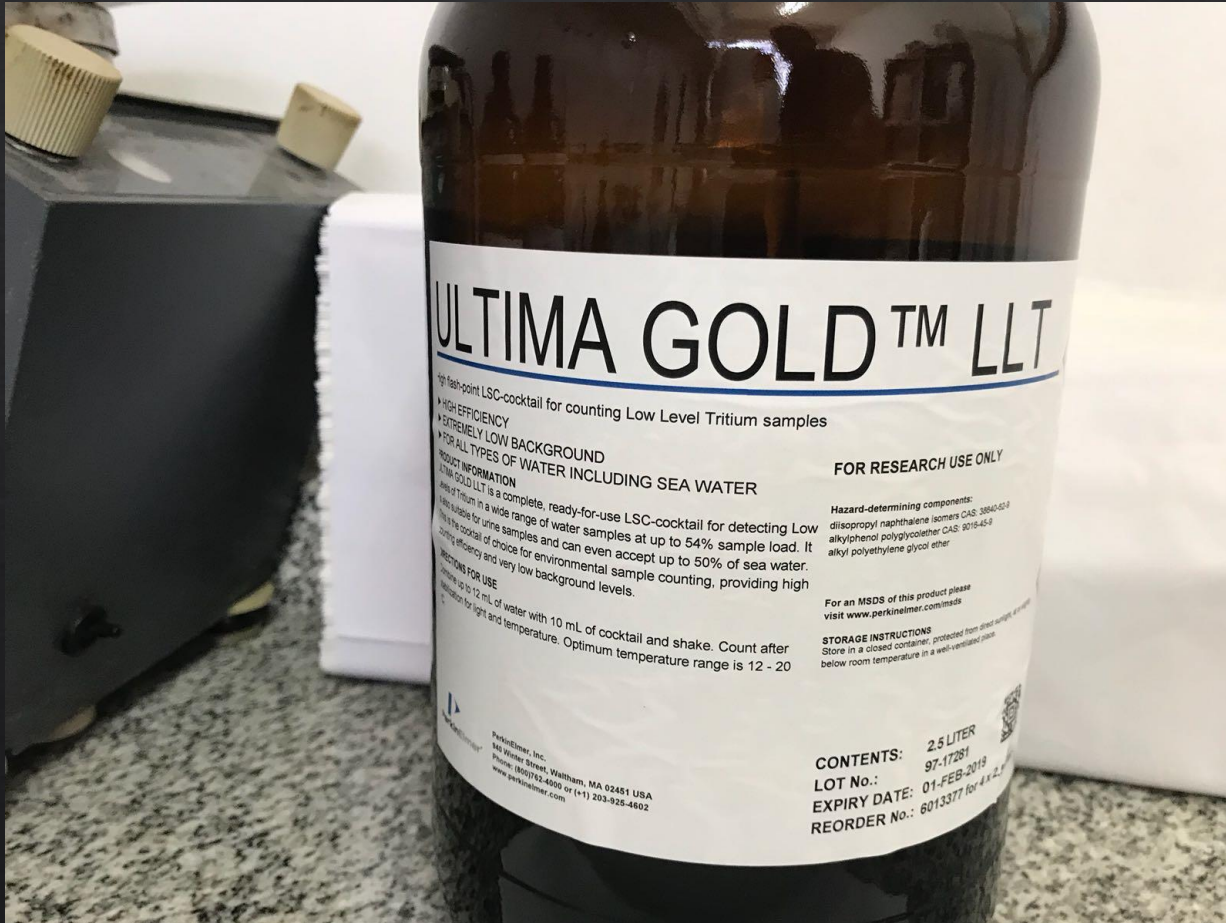
Agua Destilada Extraída de la Trampa Dean-Stark



El agua destilada se coloca en viales, 10ml en cada uno.



A cada vial le agregamos 10ml del coctel centellador



Luminiscencia y Fondo

Parámetros que afectan las mediciones:

- ◇ Luminiscencia

- ◇ Fondo

Luminiscencia: importancia del baño termostatzado

Dentro de la luminiscencia consideraremos quimioluminiscencia y fotoluminiscencia como agentes que afectan las medidas de CPM:

La quimioluminiscencia es la producción de luz como resultado de una reacción química.

La fotoluminiscencia resulta de la activación del coctel y/o vial mediante luz ultravioleta. Esto puede darse por exposición a luz solar o luz UV usada en el laboratorio.

Existe una diferencia entre quimioluminiscencia y fotoluminiscencia, la quimioluminiscencia tiene una tasa de decaimiento lenta (de varias horas a más de un día) mientras que la fotoluminiscencia generalmente decae en unos cuantos minutos.

Fondo

- ◇ Instrumental (no extingüible)
- ◇ Crosstalk (no extingüible)
- ◇ Vial y cara del PMT
- ◇ Centellador

Para analizar las forma del espectro del fondo, primero categorizamos las contribuciones de cada fuente de fondo en un sistema de LSC típico:

1) Instrumental	10%
2) Crosstalk	22%
3) Vial y cara del PMT	37%
4) Centellador (14mL)	<u>31%</u>
	100%

El conteo total, será la suma de la luminiscencia mas el fondo, y se expresará como cuentas totales de fondo con un porcentaje de luminiscencia incluido.

◇ Fondo instrumental: electrónica.

◇ Crosstalk: un evento centellador (liberación espontánea de fotoelectrones del cátodo), los fotones iniciados dentro de un PMT se detectarán por el otro PMT.

- ◆ Vial de vidrio y cara del PMT: el fondo del centellador en las paredes del vial y la cara del PMT son generadas por efecto de rayos cósmicos o radiación ambiental del vial y las caras del PMT.

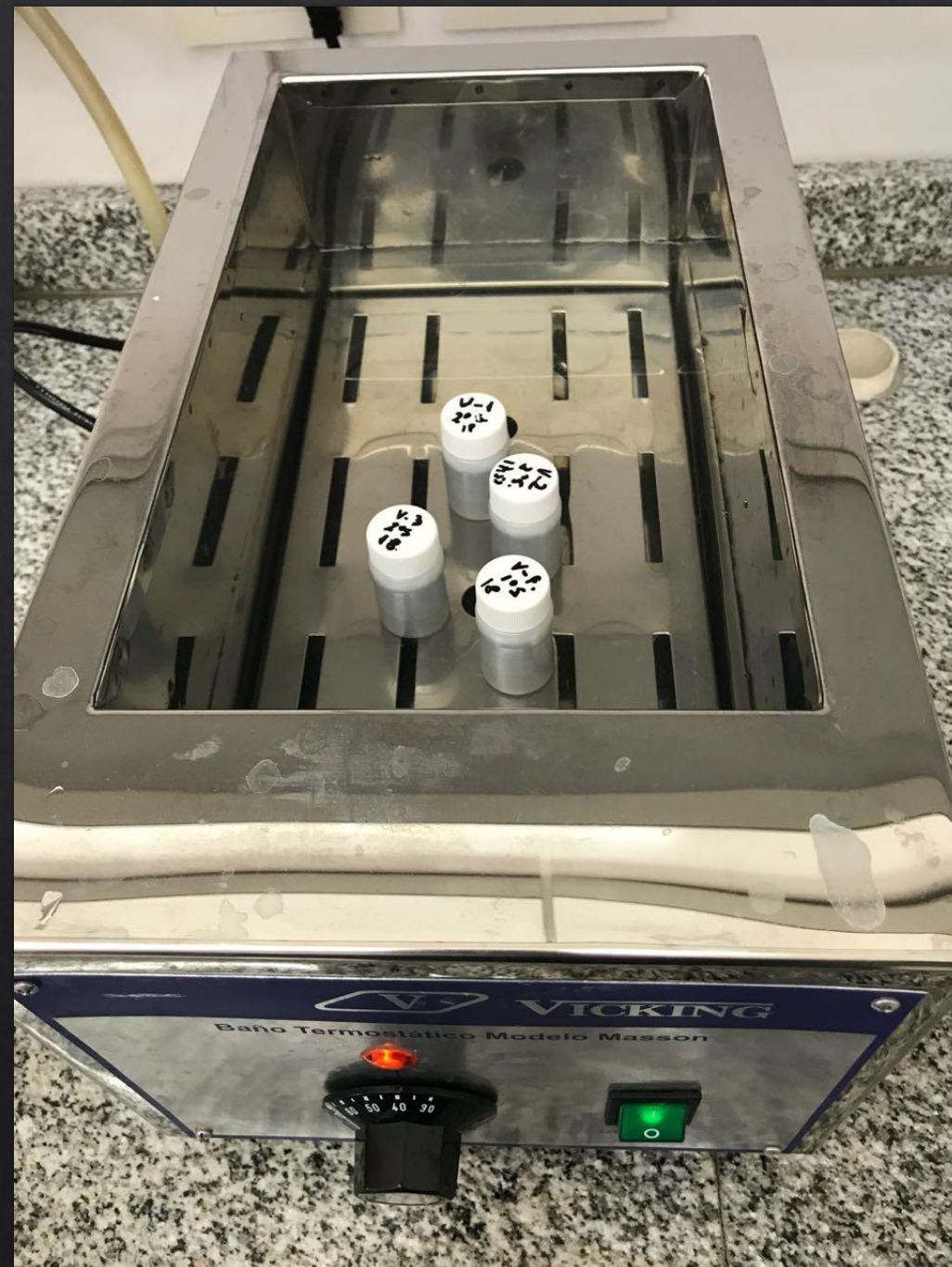
- ◆ El fondo por centellador: también es causado por radiación cósmica y ambiental, también cubren un amplio espectro de energía.
Los analizadores espectrales pueden almacenar estos espectros de fondo para usarlos como referencia para correcciones subsecuentes de fondo.

Luminiscencia: importancia del baño termostaticado

- ◇ Con el baño termostático aceleramos el proceso de decaimiento de la quimioluminiscencia.
- ◇ La luminiscencia afecta el fondo, si configuro quitarle la luminiscencia puedo afectar el fondo no quenchable.
- ◇ Esto puede generar datos erróneos en las CPMs.

Configuración de Baño Termostático





Luminiscencia: importancia del baño termostatzado

- ◊ Tenemos la quimioluminiscencia que va desde 0 – 7keV.
- ◊ El fondo no extinguido llega hasta los 10keV.
- ◊ Mayor a 10keV, tenemos sólo el fondo extinguido
- ◊ En el tiempo podemos notar como la quimioluminiscencia baja, con el baño termostático aceleramos ese proceso.



Liquid
Scintillation
Analyzer

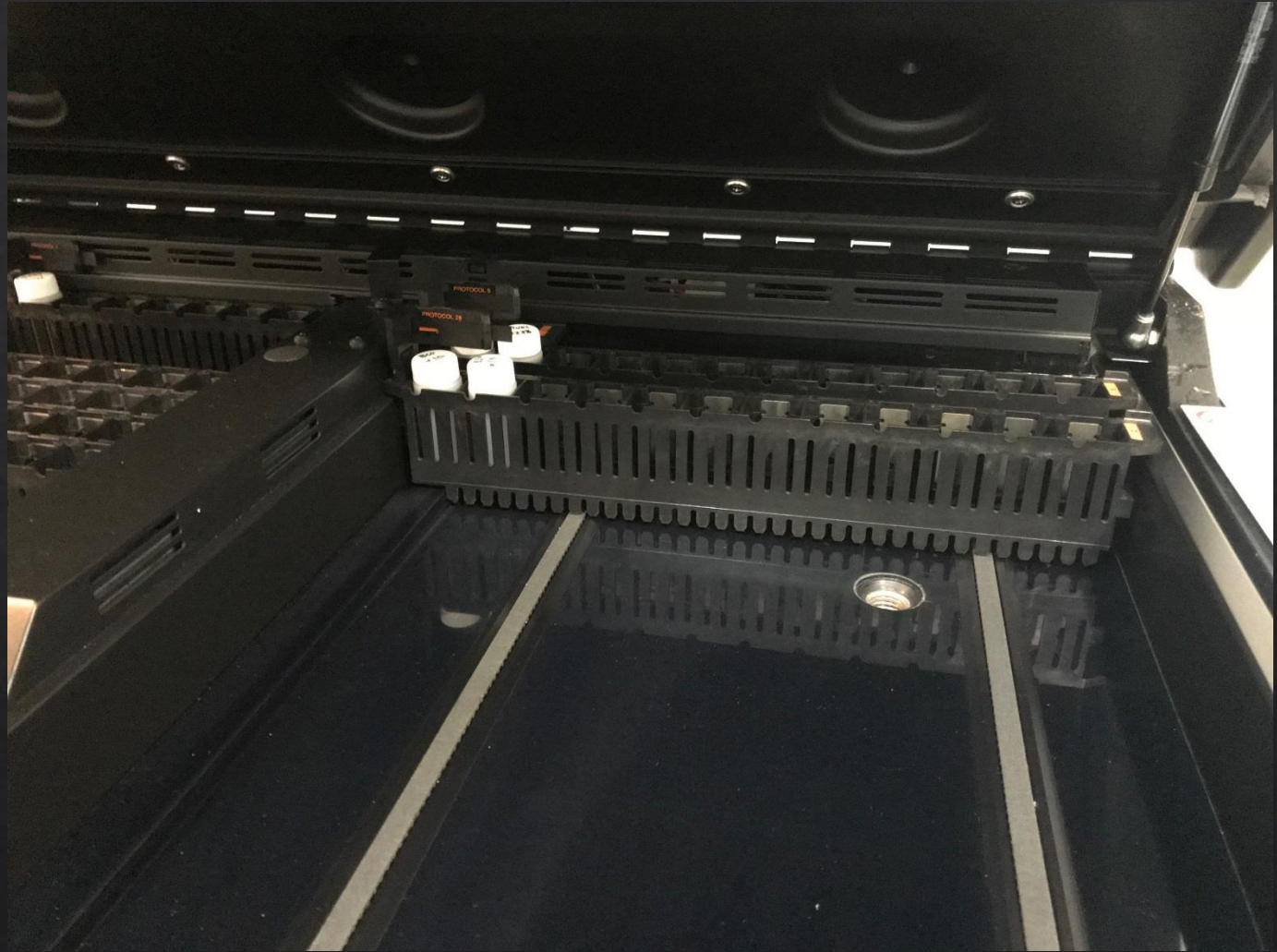
Tri-Carb 3180 TR/SL

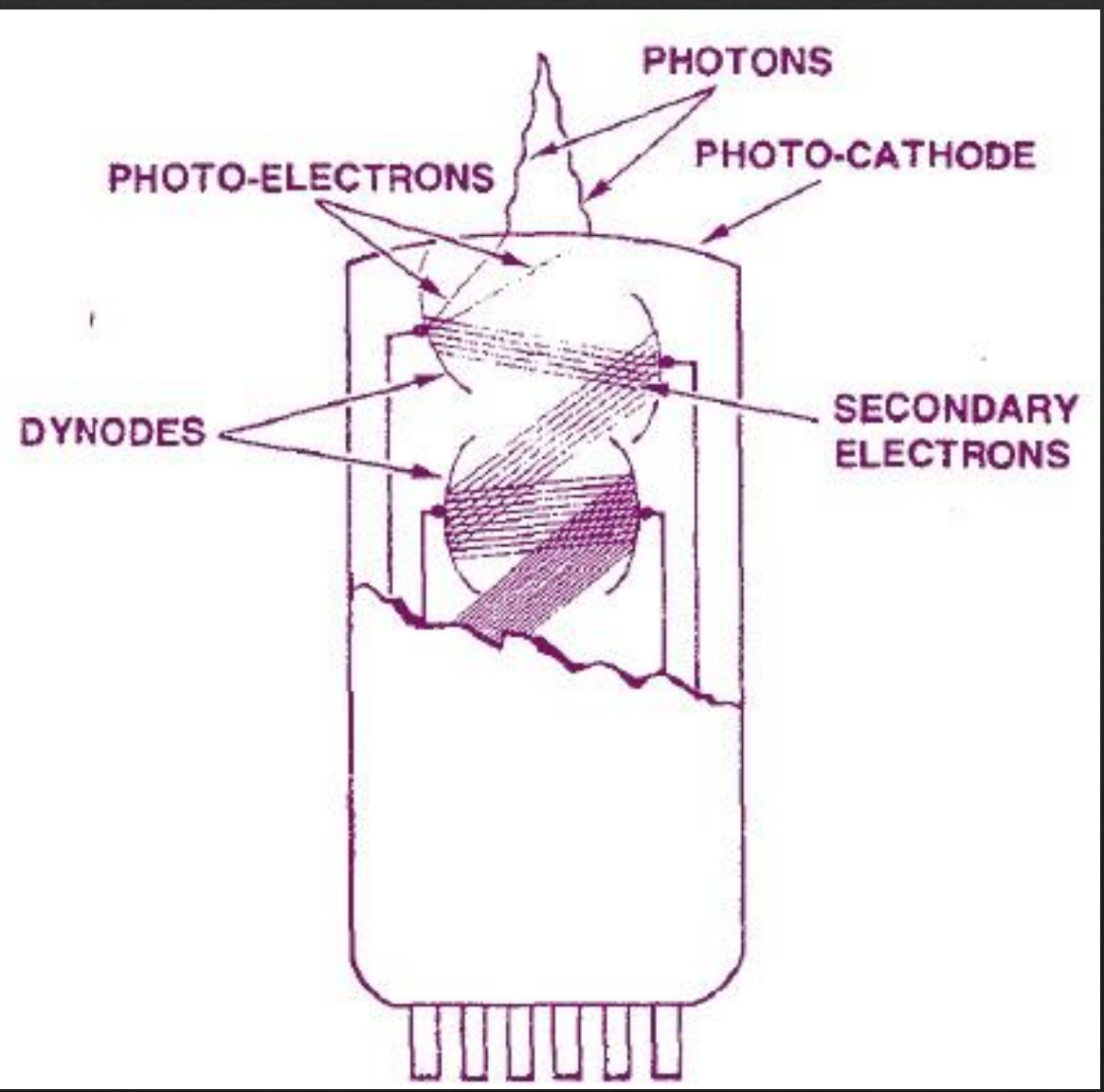
EQ 5

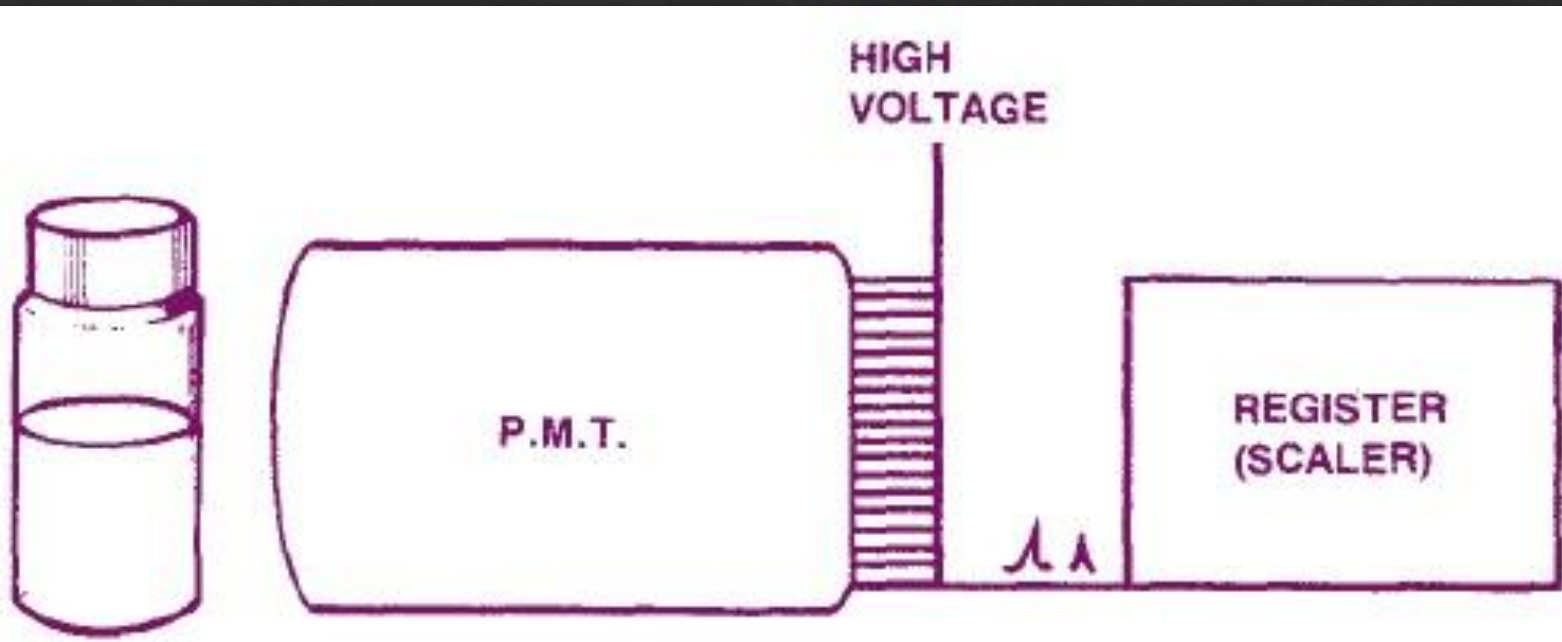
NUCLEARLAB

No realizado el mantenimiento y revisión del presente equipo
certificando que se encuentra dentro de los parámetros de
funcionamiento normales, apto para su uso.

Modelo: ST 1000
Fecha: 25/10/13







En la tabla número 1 se muestran los datos de un blanco y una muestra en cuatro ciclos sin haber sido expuestos al baño termostático con el fin de observar los resultados y luego compararlos con los viales que si fueron puestos en el baño.

Resultados

Muestras Directas de la Destilación sin Baño Termostático							
Ciclo	No.	LUM	tiempo de conteo	Tipo	CPM	t-SIE	% LUM
1	1	Si	15min	Blanco	2.47	235.4	19
	2	Si		Muestra	6.13	234.3	9
2	1	Si	15min	Blanco	2.07	233.6	19
	2	Si		Muestra	5.47	232.3	8
3	1	Si	15min	Blanco	2.87	230.5	16
	2	Si		Muestra	5.27	230.7	8
4	1	Si	15min	Blanco	5.93	231.1	21
	2	Si		Muestra	7.07	233.9	9

Tabla 1.

Primera Comparación de Datos para Blanco y Muestra con y sin Luminiscencia							
Ciclo	No.	LUM	tiempo de conteo	Tipo	CPM	t-SIE	% LUM
1	1	Si	15min	Blanco	2.47	230.5	15
	2	Si		Muestra	5.73	232.7	11
	3	No		Blanco	2.60	226.1	13
	4	No		Muestra	6.00	224.3	8
2	1	Si	15min	Blanco	1.80	228.8	19
	2	Si		Muestra	6.67	234.5	9
	3	No		Blanco	2.13	225.0	15
	4	No		Muestra	5.07	223.9	11
3	1	Si	15min	Blanco	2.33	225.5	17
	2	Si		Muestra	6.07	233.4	8
	3	No		Blanco	1.47	226.0	20
	4	No		Muestra	5.00	225.4	11
4	1	Si	15min	Blanco	3.00	225.2	15
	2	Si		Muestra	4.47	234.1	9
	3	No		Blanco	1.40	224.6	16
	4	No		Muestra	5.47	223.6	10
5	1	Si	15min	Blanco	1.67	224.5	19
	2	Si		Muestra	5.20	231.0	10
	3	No		Blanco	1.53	221.2	21
	4	No		Muestra	6.67	224.3	9
6	1	Si	15min	Blanco	2.47	221.8	15
	2	Si		Muestra	4.67	231.8	10
	3	No		Blanco	2.20	217.1	18
	4	No		Muestra	5.47	222.5	9

Tabla 2.

En la tabla 2, se pueden comparar directamente las CPM del blanco y la muestra con y sin luminiscencia. Se pueden observar fluctuaciones en los porcentajes de luminiscencia, como también en las CPM del fondo.

Segunda Comparación de Datos para Blanco y Muestra con y sin Luminiscencia							
Ciclo	No.	LUM	tiempo de conteo	Tipo	CPM	t-SIE	% LUM
1	1	Si	15min	Blanco	1.67	216.6	20
	2	Si		Muestra	4.67	230.3	11
	3	No		Blanco	2.27	216.7	16
	4	No		Muestra	4.87	219.7	9
2	1	Si	15min	Blanco	1.93	219.0	13
	2	Si		Muestra	4.80	227.7	11
	3	No		Blanco	1.67	216.9	16
	4	No		Muestra	5.20	223.9	10
3	1	Si	15min	Blanco	2.20	220.5	18
	2	Si		Muestra	6.80	230.4	8
	3	No		Blanco	2.53	218.8	11
	4	No		Muestra	5.07	223.1	12
4	1	Si	15min	Blanco	2.07	220.5	18
	2	Si		Muestra	6.87	228.7	9
	3	No		Blanco	2.27	216.0	14
	4	No		Muestra	5.67	223.0	8
5	1	Si	15min	Blanco	1.73	219.5	17
	2	Si		Muestra	5.60	229.8	9
	3	No		Blanco	2.33	219.3	12
	4	No		Muestra	4.73	224.0	10
6	1	Si	15min	Blanco	2.13	221.8	16
	2	Si		Muestra	5.40	230.1	10
	3	No		Blanco	2.00	216.8	14
	4	No		Muestra	4.40	222.1	11

En la tabla 3 hay un comportamiento de los datos similar a los de la tabla 2.

Tabla 3.

En la tabla 4 se pueden observar dos ciclos de 120 minutos y se nota que la luminiscencia se ha estabilizado, aun así, las CPM tienen pequeñas fluctuaciones, debido a fluctuaciones en el conteo del fondo.

Resultados Finales

Tercera Comparación de Datos para Blanco y Muestra con y sin Luminiscencia							
Ciclo	No.	LUM	tiempo de conteo	Tipo	CPM	t-SIE	% LUM
1	1	Si	120min	Blanco	2.35	218.4	14
	2	Si		Muestra	5.63	229.2	9
	3	No		Blanco	2.12	218.8	14
	4	No		Muestra	6.05	224.7	9
2	1	Si	120min	Blanco	2.13	218.6	14
	2	Si		Muestra	5.59	230.0	9
	3	No		Blanco	2.11	217.2	14
	4	No		Muestra	5.98	224.2	9

Tabla 4.

Conclusiones

- Observe que en el espectro de fondo tenemos cuatro contribuciones de fondo, de las cuales el fondo instrumental (1) y el fondo crosstalk (2) son los que no desaparecen, representando un diez y veintidós por ciento respectivamente; siendo el análisis de fondo más importante en las CPM en base a las contribuciones mencionadas.
- En las tablas de datos podemos observar como en las primeras tres se tienen ciclos de quince minutos, tiempos muy cortos para esperar una posible estabilidad en la luminiscencia. Lo que esto permite observar, es la aleatoriedad de las CPMs y el porcentaje de luminiscencia. Como la luminiscencia disminuye en el tiempo de acuerdo con un patrón espectral, en forma constante y en un rango de 0-7 keV, podemos concluir que luego de haber decaído el fenómeno de luminiscencia predomina la aleatoriedad del fondo.

- Una vez observado el fenómeno de la conclusión tres, procedemos a volver a sacar las cuentas en el LSC, pero con ciclos de ciento veinte minutos. Con esta prolongación de tiempo véase que el porcentaje de luminiscencia se estabilizo. Del mismo modo las cuentas tienden a estabilizarse, sus diferencias numéricas son pequeñas.
- Es importante tener en cuenta que, si el conteo de una muestra es alto entonces el porcentaje de luminiscencia es cada vez menor.

Muchas Gracias!