

# Mejoras en la determinación de niveles muy bajos de tritio mediante centelleo líquido

L. PUJOL (\*), J.A. SUÁREZ-NAVARRO (\*\*), M<sup>a</sup> FÉ DÍAZ (\*\*\*)

**RESUMEN** El tritio es una herramienta fundamental para las investigaciones hidrológicas ya que permite la identificación de la recarga en acuíferos, la estimación de parámetros hidráulicos y la determinación del tiempo de renovación de aguas subterráneas, entre muchas otras aplicaciones. El tritio de origen natural se produce como consecuencia de la interacción de los rayos cósmicos con los gases de la atmósfera. Por otra parte, las pruebas nucleares realizadas en la década de los 50 y 60 incrementaron estos niveles naturales. El tritio presente en las precipitaciones ha decrecido desde que alcanzara su máximo a principios de los 60 y se ha aproximado a los niveles naturales. En consecuencia, la demanda de un mayor número de análisis y la disminución de su presencia en el medio ambiente ha estimulado el desarrollo de la concentración electrolítica como el método más práctico y económico para su enriquecimiento. Sin embargo, en algunas aguas subterráneas y en los océanos, las concentraciones de tritio suelen estar muy cercanas al límite de detección. En estos casos, es necesario optimizar todos los parámetros influyentes tanto en la preparación como en la medida para alcanzar la mayor sensibilidad posible en el método.

## IMPROVEMENTS ON THE DETERMINATION OF LOW LEVEL OF TRITIUM BY LIQUID SCINTILLATION COUNTING

**ABSTRACT** Tritium is an essential tool for hydrological investigations such as the identification of modern recharge in aquifers, the estimation of hydraulic parameters related to pollutant transfer and the determination of the turnover time of groundwater. Natural tritium is produced in the upper atmosphere from the interaction of cosmic radiation with atmospheric gases. The nuclear tests carried out in the 1950s and 1960s into the atmosphere increased the natural levels of tritium. Since the maximum of bomb <sup>3</sup>H reached in the early 1960s, the tritium content of precipitation has decreased, and during the last few years, has approached to natural levels. Therefore, the demand for analysis of tritium in a large number of water samples and of decreasing tritium concentration has stimulated the development of electrolysis as the most practical and economical tritium enrichment method. Nevertheless, in some ground water systems and in the oceans, the tritium concentration is near the detection limit. There is therefore an urgent need to achieve a higher level of sensitivity for measurements.

**Palabras clave:** Tritio; Centelleo líquido; Detectores de radiación; Vigilancia radiológica; Calidad del agua.

## INTRODUCCIÓN

La medida de tritio se realiza normalmente con detectores de centelleo líquido. Los detectores de centelleo líquido fabricados por Packard Instruments están provistos de la técnica TR-LSC. Esta técnica se utiliza en centelleo líquido para diferenciar entre pulsos procedentes del fondo y pulsos procedentes de una muestra (1-5). Los pulsos de fondo se caracterizan electrónicamente por una serie de pequeños impulsos (*afterpulses*) que siguen la componente inicial de un pulso (figura 1). El tiempo que el detector se retrasa antes de

empezar a buscar estos pulsos adicionales (*afterpulses*) después del impulso inicial, se denomina retraso antes de la ráfaga (*delay before burst*), en adelante DBB. Asimismo, los detectores de centelleo Packard están provistos de otro circuito denominado tiempo de coincidencia, en adelante CT, que permite programar el tiempo asignado a ambos tubos fotomultiplicadores para detectar un evento procedente de una muestra. Por todo ello, la optimización de estos circuitos permite reducir el fondo del sistema detector, mejorando así la sensibilidad de la medida.

Por otra parte, es práctica habitual calcular la figura de mérito como criterio aceptado para la optimización de un equipo de medida. La figura de mérito (*FM*) se define utilizando la siguiente expresión:

$$FM = \frac{E^2}{F}$$

donde *E* es la eficiencia de recuento expresada en tanto por ciento y *F* son las cuentas totales del fondo. Las condiciones de recuento óptimas son aquellas que proporcionan una *FM*

\*) Doctor en Física. Departamento de Impacto Ambiental de la Energía (CIEMAT). Ministerio de Ciencia y Tecnología.

(\*\*) Licenciado en Ciencias Químicas. Departamento de Impacto Ambiental de la Energía (CIEMAT). Ministerio de Ciencia y Tecnología.

(\*\*\*) Licenciada en Ciencias Químicas. Centro de Técnicas Aplicadas (CEDEX). Ministerio de Fomento.

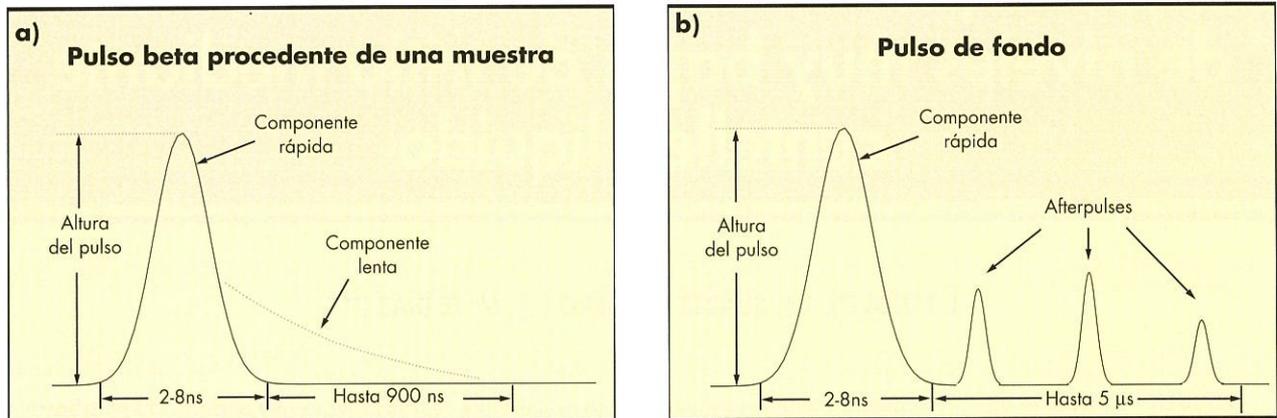


FIGURA 1. Curvas típicas de los impulsos producidos en el caso de a) pulso beta de una muestra y b) fondo.

más elevada. Así pues, incluso sin utilizar los dispositivos electrónicos que reducen el fondo (DBB y CT), la simple optimización de la ventana de recuento permite mejorar los límites de detección (4, 6).

En este trabajo se han estudiado los circuitos DBB y CT, se han revisado diferentes líquidos de centelleo, se han optimizado el volumen del líquido de centelleo y la ventana de recuento con la finalidad de alcanzar la mayor sensibilidad posible en la medida de tritio.

## EXPERIMENTAL

### DESCRIPCION DEL CONTADOR DE CENTELLEO LIQUIDO

- Las medidas fueron realizadas en los contadores de centelleo líquido Tri-Carb 2560 TR/XL y Tri-Carb 2770TR/SL fabricados por Packard Instruments (figura 2). Estos contadores están diseñados para la medida de niveles muy bajos de radiactividad y están provistos de diferentes elementos para reducir el fondo y mejorar el recuento (3, 4).
- El circuito programable TR-LSC (*Time-Resolved Liquid Scintillation Counting*) para reducir el fondo en la cuan-

tificación de muestras ambientales utilizando la técnica de la eliminación de fondo mediante los *afterpulses*. El valor de este circuito programable puede variar entre 100 y 800 ns.

- El circuito de tiempo de coincidencia (CT) entre los dos tubos fotomultiplicadores puede variar entre 10 y 200 ns.
- El detector guarda de BGO ( $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ ) que envuelve completamente la muestra a medir. Este circuito es utilizado para eliminar la radiación cósmica ambiental.
- El detector dispone de un sistema que valora la estabilidad del equipo; para ello determina eficiencias, fondos, figura de mérito y se realiza la prueba ji-cuadrado para tritio y carbono-14.

### REACTIVOS

- Disolución patrón de tritio de  $301.5 \pm 7.5 \text{ dpm}\cdot\text{ml}^{-1}$ , preparada a partir de un patrón certificado del CIEMAT de actividad específica de  $0.0889 (\pm 2.3\%) \mu\text{Ci}\cdot\text{g}^{-1}$  con fecha de referencia de diciembre de 1983.
- Agua exenta de tritio.



FIGURA 2. Espectrómetro de centelleo líquido Tri-Carb 2770TR/SL diseñado para la medida de niveles muy bajos de radiactividad.

**LÍQUIDOS DE CENTELLEO Y VIALES**

Se analizaron cinco líquidos de centelleo comerciales diseñados especialmente para la medida de tritio: Ultima Gold XR (UGXR), Ultima Gold LLT (UGLLT) y Ultima Gold AB (UGAB) fabricados por Packard Instruments y OptiPhase Hisafe 3 (HISAFE) y OptiPhase Trisafe (TRISAFE) fabricados por Wallac. Se utilizaron viales de polietileno de 20 ml fabricados por Packard Instruments.

**ESTUDIOS REALIZADOS**

Los estudios realizados utilizando el sistema de centelleo líquido Tri-Carb 2560TR/XL fueron los siguientes:

- Estudio de la eficiencia, fondo y figura de mérito en función del DBB, variando el DBB desde 100 hasta 800 ns, en incrementos de 100 ns, manteniendo un valor de CT constante de 18 ns. El tiempo de recuento para los fondos fue de 180 minutos y para los patrones de 60 minutos. La proporción de mezcla muestra/líquido de centelleo fue 10 ml de muestra con 12 ml de líquido de centelleo y la ventana de recuento de 0.5 – 5 keV.
- Estudio de la eficiencia, fondo y figura de mérito en función del CT, variando el CT desde 10 hasta 200 ns, en incrementos de 50 ns (en este caso, para el primer tramo se midió para 18 y 30 ns) manteniendo un valor de DBB constante de 100 ns. El tiempo de recuento para los fondos fue de 180 minutos y para los patrones de 60 minutos. La proporción de mezcla muestra/líquido de centelleo fue 10 ml de muestra con 12 ml de líquido de centelleo y la ventana de recuento de 0.5 – 5 keV.

Los estudios realizados utilizando el sistema de centelleo líquido Tri-Carb 2770TR/SL fueron los siguientes:

- Estudio del líquido de centelleo. Existen un número elevado de líquidos de centelleo para la medida de tritio pero sólo unos pocos son óptimos para la medida de dicho isótopo. De estos sólo se escogieron los que fueron biodegradables. Se determinaron el fondo, la eficiencia y la figura de mérito para cada uno de ellos.
- Optimización del volumen de líquido de centelleo. La optimización del volumen del líquido de centelleo se realizó como sigue: se mantuvo fijo un volumen de 10 ml de muestra y se varió el volumen de líquido de centelleo entre 5 ml y 12 ml. En estas condiciones se calculó el fondo, la eficiencia y la figura de mérito para las diferentes combinaciones. El tiempo de recuento fue de 100 minutos para el patrón de tritio y 720 minutos para el fondo.
- Optimización de la ventana de recuento. La optimización de la ventana de recuento se realizó utilizando un volumen de 10 ml de muestra y de 10 ml de líquido de centelleo tanto para el fondo como para el patrón. Posteriormente se calculó el fondo, la eficiencia y la figura de mérito para las diferentes combinaciones de la ventana inferior y de la ventana superior. La ventana inferior se varió desde 0 hasta 3 keV y la superior desde 2 hasta 6 keV.

**RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

**ESTUDIO DE LA EFICIENCIA, FONDO Y FIGURA DE MÉRITO EN FUNCIÓN DEL DBB**

La eficiencia de tritio aumenta ligeramente al aumentar el valor del DBB y, en nuestras condiciones de recuento, se alcanzó un valor máximo de aproximadamente el 20%. Las mejores eficiencias se consiguieron con los líquidos de centelleo Ultima Gold AB, Ultima Gold LLT y Trisafe (figura 3).

El fondo de tritio se incrementa al aumentar el valor del DBB y varía entre 1.5 y 2.5 cpm. En general, el fondo depen-

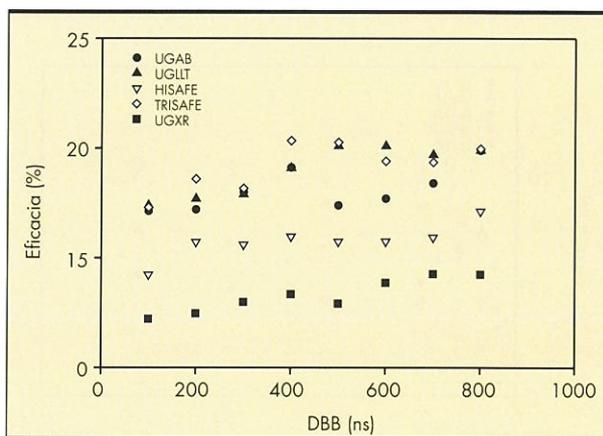


FIGURA 3. Eficiencia de tritio en función del DBB para un valor de CT de 18 ns.

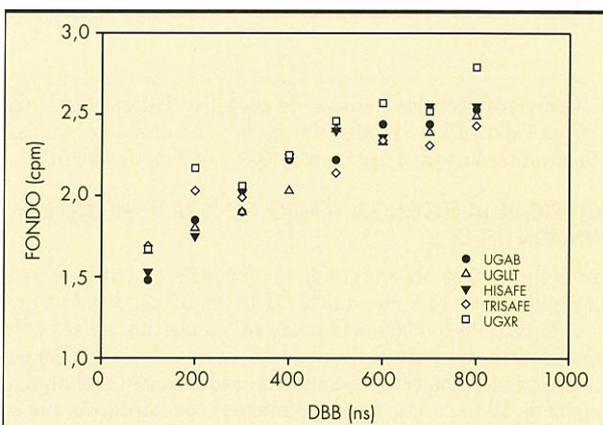


FIGURA 4. Fondo de tritio en función del DBB para un valor de CT de 18 ns.

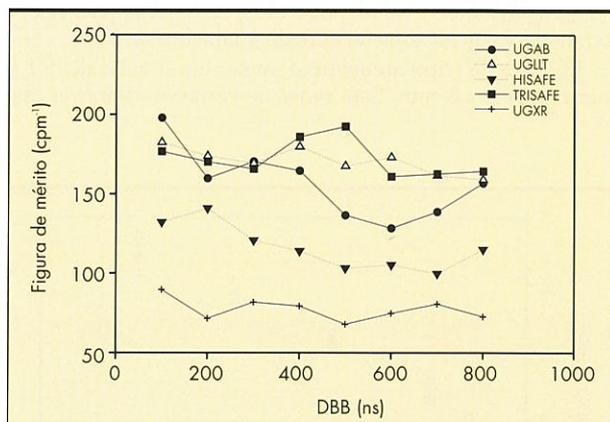


FIGURA 5. Figura de mérito de tritio en función del DBB para un valor de CT de 18 ns.

de poco del líquido de centelleo y los mayores fondos se obtienen para Ultima Gold XR (figura 4).

La figura de mérito presenta una ligera disminución en función del DBB para un determinado líquido de centelleo, esto es debido a que el fondo aumenta más rápidamente que la eficiencia en función del DBB. Las mejores figuras de mérito

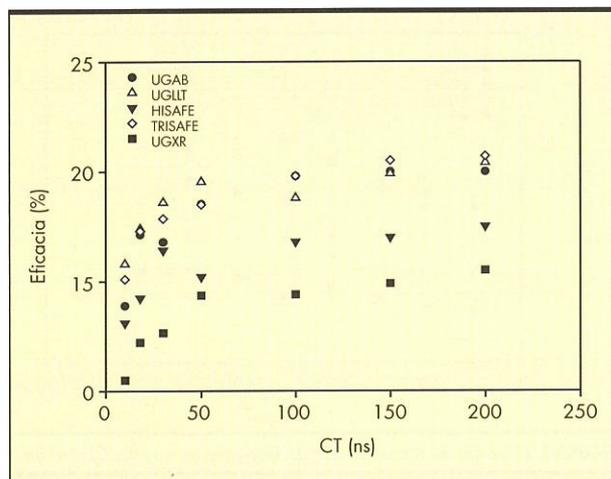


FIGURA 6. Eficacia de tritio en función del CT para un valor de DBB de 100 ns.

se obtuvieron con los líquidos de centelleo Ultima Gold AB, Ultima Gold LLT y Trisafe. Merece la pena destacar el máximo encontrado para Trisafe entre 400 – 500 ns (figura 5).

**ESTUDIO DE LA EFICIENCIA, FONDO Y FIGURA DE MÉRITO EN FUNCION DEL CT**

En la figura 6 se observa como la eficiencia de tritio aumenta rápidamente al aumentar el CT hasta 50 ns, debido a que si el tiempo de coincidencia no es suficiente hay pulsos beta procedentes del patrón que no son detectados simultáneamente por los dos tubos fotomultiplicadores. Sin embargo, a partir de 50 ns la eficiencia permanece constante, ya que se registran en ambos fotomultiplicadores todas las emisiones beta detectadas y, en consecuencia, la ampliación del CT ya no influye para registrar más pulsos beta. Los líquidos de centelleo Ultima Gold AB, Ultima Gold LLT y Trisafe son los que proporcionaron valores más altos de la eficiencia, alcanzando un valor máximo de aproximadamente un 20%.

El fondo de tritio aumenta al aumentar el valor del CT y varía entre 1 y 5 cpm. Este rango de variación es mayor que

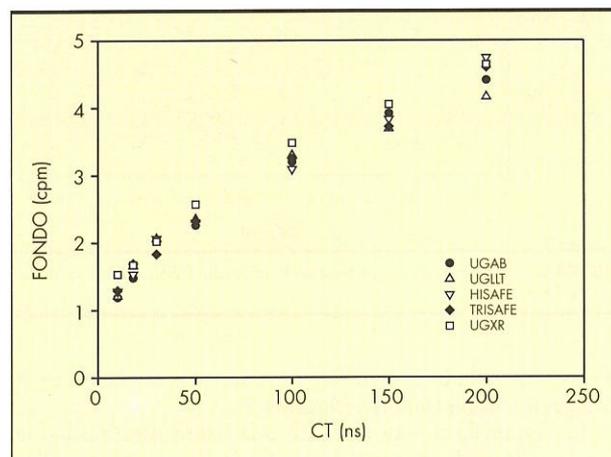


FIGURA 7. Fondo de tritio en función del CT para un valor de DBB de 100 ns.

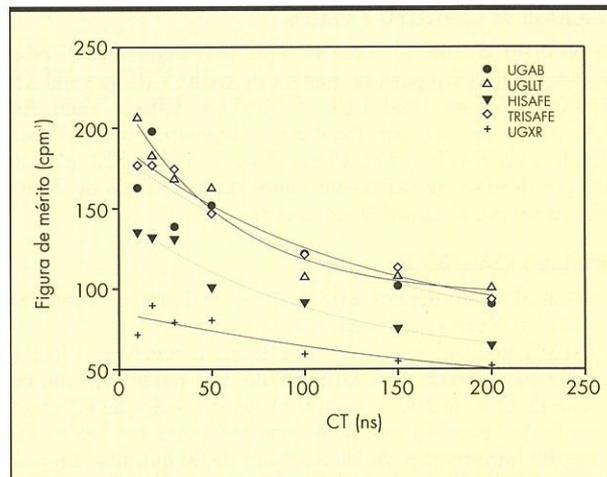


FIGURA 8. Figura de mérito de tritio en función del CT para un valor de DBB de 100 ns.

en caso de DBB. En general, para un CT fijado todos los valores de fondo son muy similares para todos los líquidos de centelleo (figura 7).

La figura de mérito disminuye al aumentar el CT para un determinado líquido de centelleo. Esto es debido a que el fondo aumenta más rápidamente que la eficiencia en función del CT (figura 8). En consecuencia, es conveniente utilizar valores pequeños del CT en el caso de medida de tritio.

**ESTUDIO DEL LÍQUIDO DE CENTELLEO**

El fondo, la eficiencia y la figura de mérito se presentan en la tabla 1 para cada líquido de centelleo. Los fondos más bajos se observaron para OptiPhase Hisafe 3 ( $0.71 \pm 0.03$  cpm) y Trisafe ( $0.79 \pm 0.03$  cpm), y las eficiencias más altas para Ultima Gold LLT ( $22.2 \pm 0.6\%$ ) y Ultima Gold AB ( $21.8 \pm 0.6\%$ ). Las figuras de mérito de OptiPhase Hisafe 3, Trisafe, Ultima Gold LLT and Ultima Gold AB fueron estadísticamente iguales. Se puede concluir que todos los líquidos de centelleo, exceptuando Ultima Gold XR, presentan buenas características de recuento para la medida de tritio.

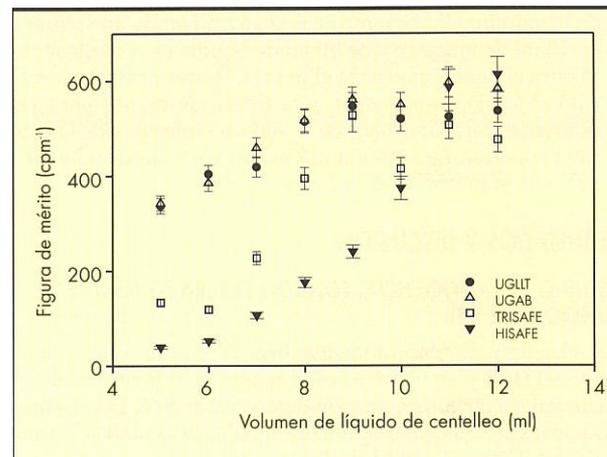


FIGURA 9. Figura de mérito en función del volumen de líquido de centelleo (el volumen de muestra se mantuvo constante en 10 ml).

Líquido de centelleo	tSIE	Fondo (cpm)	Eficiencia (%)	FM (cpm <sup>-1</sup> )
Trisafe	248.1	0.79±0.03	21.1±0.6	564±27
Ultima Gold LLT	285.7	0.92±0.04	22.2±0.6	537±27
Ultima GoldAB	248.9	0.85±0.03	21.8±0.6	559±25
Ultima Gold XR	180.0	1.98±0.05	17.3±0.5	151±6
OptiPhase Hisafe 3	216.2	0.71±0.03	20.0±0.5	563±28

Las incertidumbres están expresadas como  $\pm 1\sigma$ .

TABLA 1. Características de recuento del Packard 2770TR/SL para 10 ml de muestra y 10 ml de líquido de centelleo (ventana 0.5-4.5 keV).

### OPTIMIZACIÓN DEL VOLUMEN DEL LÍQUIDO DE CENTELLEO

La figura de mérito en función del volumen de líquido de centelleo se presenta en la figura 9. En general, se observa como los líquidos de centelleo siguen la misma tendencia: la FM aumenta linealmente desde 5 ml hasta 8 ml y alcanzan un *plateau* desde 8 ml hasta 12 ml, entre 500 y 600 cpm<sup>-1</sup>. Sin embargo, en el caso de Trisafe, el *plateau* se alcanza en 9 ml y en el caso de OptiPhase 3 en 10 ml.

El cambio en la FM en función del volumen de líquido de centelleo es mayor para Trisafe y OptiPhase Hisafe 3 que para Ultima Gold AB y Ultima Gold LLT desde 8 ml hasta 12 ml. Sin embargo, la mayor figura de mérito se obtiene para OptiPhase Hisafe 3 utilizando 12 ml de líquido de centelleo.

Finalmente, se decidió que un volumen de 10 ml de Ultima Gold AB o Ultima Gold LLT era suficiente para alcanzar el *plateau*. En el caso de Trisafe o OptiPhase Hisafe 3, sería necesario utilizar un volumen de 11 ml o 12 ml para alcanzar la mejor figura de mérito.

### OPTIMIZACIÓN DE LA VENTANA DE RECuento

La figura de mérito en función del canal inferior y del canal superior presenta la misma forma para todos los líquidos de centelleo (figura 10). Se observó un *plateau* con un máximo en el que la figura de mérito apenas cambiaba para diferentes combinaciones de ventanas. La figura de mérito alcanzó el valor máximo para todos los líquidos de centelleo utilizando la ventana de 0.5 – 4.5 keV, excepto para Ultima Gold LLT, que fue de 0 – 4.5 keV.

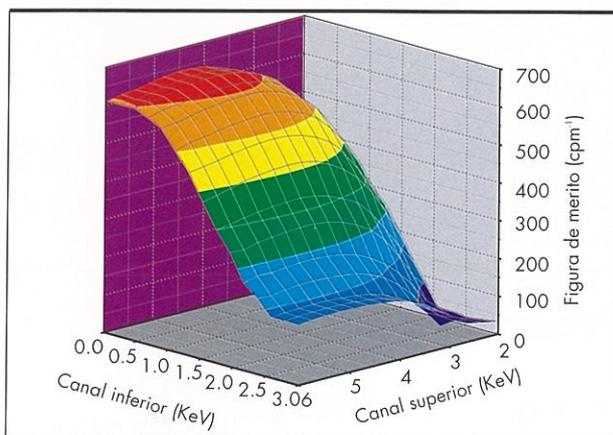


FIGURA 10. Figura de mérito en función de los canales inferior y superior para Ultima Gold AB (el volumen de muestra y el de líquido de centelleo fueron 10 ml).

### CONCLUSIONES

La determinación de niveles muy bajos de tritio requiere la optimización de todos los parámetros influyentes en la medida para alcanzar la mayor sensibilidad posible. En consecuencia, no sólo es necesario la realización de la concentración electrolítica de tritio si no también la mejora en las condiciones de recuento. En este trabajo se han revisado los parámetros de recuento de un contador de centelleo líquido. Los resultados obtenidos permitieron llegar a las siguientes conclusiones:

1. El valor del DBB para la medida de tritio debe ser establecido en función del líquido de centelleo que se vaya a utilizar en la medida de las muestras, ya que si bien, parece que la figura de mérito disminuye al aumentar el valor del DBB, esto no sucede para el líquido de centelleo Trisafe.
2. En el caso de la medida de tritio es necesario utilizar valores de CT inferiores a 50 ns ya que si no la figura de mérito disminuye de forma importante.
3. La mayor influencia del CT que del DBB en la figura de mérito es debido a que los fondos de tritio aumentan mucho más al variar el valor del CT que al variar el DBB.
4. Una vez conocido el comportamiento de los fondos y eficiencias en función del DBB y del CT, sería conveniente hacer un estudio más detallado en la zona de interés.
5. Todos los líquidos de centelleo utilizados, con excepción de Ultima Gold XR, presentan buenas características de recuento para bajos niveles de tritio.
6. Se decidió utilizar 10 ml de Ultima Gold AB o Ultima Gold LLT para la medida de niveles bajos de tritio. En el caso de Trisafe o OptiPhase Hisafe 3 sería necesario utilizar un volumen de 11 ml o 12 ml, respectivamente.
7. La ventana óptima de recuento para Ultima Gold AB, Trisafe y OptiPhase Hisafe 3 se estableció en 0.5 – 4.5 keV, y para Ultima Gold LLT en 0 – 4.5 keV.
8. Finalmente, es recomendable que cada laboratorio realice los estudios necesarios para mejorar las características de recuento de su sistema detector.

### REFERENCIAS

- (1) Passo, Jr., C.J., Keesler, D.J. (1993). Selectable delay before burst – A novel feature to enhance low-level counting performance. *En: Noakes, J.E., Schönhofer, F., y Polach, H.A. (1992), eds., Liquid Scintillation Spectrometry 1992*. Tucson, Arizona, Radiocarbon: 51-57.
- (2) Passo, Jr., C.J., Cook, G.T. (1994). Handbook of environmental liquid scintillation spectrometry. Meriden, CT, Packard Instruments.
- (3) Passo, Jr., C.J., Roberts, D.J. (1996). Expanded energy range for time-resolved liquid scintillation counting: an enhancement for programmable TR-LSC. *En: Cook, G.T., Harkness, D.D., Mackenzie, A.B., Miller, B.F. and Scott, E.M., eds., Liquid Scintillation Spectrometry 1994*. Tucson, Arizona, Radiocarbon: 67-74.
- (4) Cook, G.T., Passo, Jr., C.J., Carter, B. (1998). Environmental liquid scintillation analysis. *En: L'Annunziata, M.F., ed., Handbook of Radioactivity Analysis*. San Diego, Academic Press: 331-386.
- (5) Packard Instruments (1999). *TRI-CARB Liquid Scintillation Analyzer Model 2700TR Series*. Reference Manual. Packard Instrument Company: Meriden, CT.
- (6) Theodorsson, P. (1999). *A review of low-level tritium systems and sensitivity requirements*. Applied Radiation and Isotopes 50: 311-316.