

GERENCIA DE PROTECCION RADIOLOGICA
Y SEGURIDAD

C.N.E.A. Biblioteca	
ARCHIVO PUBLICACIONES	
NO 1	AÑO 1983

GPRS-1

CNEA-NT 7/84

DETERMINACION DE BAJOS NIVELES DE
ACTIVIDAD ALFA APLICANDO UN SISTEMA DE
DISCRIMINACION POR FORMA DE PULSO A UN
EQUIPO CONVENCIONAL DE CENTELLEO LIQUIDO

Oliveira, A.A.; Bonino, A.

COMISION NACIONAL DE ENERGIA ATOMICA

BUENOS AIRES - ARGENTINA

1984

DETERMINACION DE BAJOS NIVELES DE
ACTIVIDAD ALFA APLICANDO UN SISTEMA DE
DISCRIMINACION POR FORMA DE PULSO A UN
EQUIPO CONVENCIONAL DE CENTELLEO LIQUIDO

Oliveira, A.A.; Bonino, A.

Comisión Nacional de Energía Atómica
Gerencia de Protección Radiológica y Seguridad
Casilla de Correo 40
1802 AEROPUERTO DE EZEIZA
Argentina

INIS CLASSIFICATION AND KEYWORDS

E 41

ALPHA PARTICLES

ALPHA DETECTION

LIQUID SCINTILLATION DETECTORS

LOW LEVEL COUNTING

PULSE DISCRIMINATORS

SCINTILLATION COUNTING

SOLVENT EXTRACTION

DETERMINACION DE BAJOS NIVELES DE ACTIVIDAD ALFA APLICANDO
UN SISTEMA DE DISCRIMINACION POR FORMA DE PULSO A UN
EQUIPO CONVENCIONAL DE CENTELLEO LIQUIDO

Oliveira, A. A.; Bonino, A.
Comisión Nacional de Energía Atómica
Casilla de Correo 40
1802 Aeropuerto de Ezeiza
Argentina

RESUMEN

El sistema que se describe permite determinar la actividad α en presencia de actividad β/γ en muestras diversas. La discriminación electrónica por forma de pulso de la señal proveniente de un equipo convencional de centelleo líquido se utiliza para determinar la actividad α en muestras intermedias de diversos procesos radioquímicos, así como en muestras obtenidas en el monitoreo de áreas y superficial, sin necesidad de un tratamiento previo para separar los emisores β y γ .

Por otra parte, la considerable reducción del fondo de radiación alcanzado con este método permite la utilización de sistemas automáticos de centelleo líquido en la medición de muestras provenientes del monitoreo ambiental y ocupacional.

ABSTRACT

The described system allows the measurement of α activity in the presence of β/γ activities in various types of samples. Pulse shape discrimination of the signal from a conventional liquid scintillation unit is used for assessing the α activity in samples obtained from several radiochemical processes as well as in samples from area and surface monitoring, without separating for the γ and β emitters present.

Additionally, the considerable background reduction attained by this method makes possible the utilization of automatic liquid scintillation systems for measuring environmental and occupational monitoring samples.

1. INTRODUCCION

En las distintas etapas del ciclo del combustible nuclear se presenta la necesidad de identificar los nucleidos emisores alfa presentes en muestras vinculadas al control ambiental, ocupacional o de procesos. En todos los casos se presentan condiciones de contorno que se relacionan con características tales como eficiencia de contaje, límite de detección, rapidez, reproducibilidad, etc. que deben ser adecuadamente analizadas para la selección de la técnica de medición.

Una vez procesadas las muestras adecuadamente, las opciones disponibles para el contaje alfa suelen reducirse a:

- a) Secado de una alícuota o del total de la muestra sobre vidrio de reloj y medición utilizando un centellador de SZn (Ag) en el interior de una "cámara negra". El contaje de fondo normal de este tipo de detectores es del orden de 0,1 cpm, mientras que la eficiencia de contaje sin depósito salino visible sobre el vidrio de reloj es del 45% en geometría 4 π . El principal inconveniente es la fluctuación del valor de la eficiencia debida al depósito de sales sobre el vidrio de reloj, que introduce notables errores de cuantificación.
- b) Electrodeposición de la muestra y medición con un detector de barrera de superficie, en vacío. Este sistema permite diferenciar distintos emisores alfa (espectrometría alfa) en función de su energía. El fondo de contaje en la zona de interés es despreciable y la eficiencia oscila entre un 25% y un 35% de acuerdo al tamaño del detector (geometría 4 π). Sin embargo, el proceso de electrodeposición es engorroso y dependiente de ciertos parámetros difíciles de controlar tales como temperatura, pH y concentración de interferentes. Por otra parte, se requieren de 2 a 3 horas para una electrodeposición completa, lo que hace que el método sea inapropiado para la medición de un número elevado de muestras.
- c) Medición por centelleo líquido. Normalmente la medición de emisores alfa por este sistema ofrece ventajas apreciables, dado que permite la medición automática de un gran número de muestras, con escasa preparación previa y elevada eficiencia. Sin embargo, el fondo de contaje para emisores alfa es relativamente alto, aproximadamente 5 cpm.

Los niveles de actividad de interés para el control ambiental u ocupacional exigen fondos de contaje reducidos. Con la finalidad de utilizar las ventajas que presentan los sistemas automáticos de centelleo líquido, se han aplicado sistemas electrónicos de discriminación de pulsos para reducir el fondo de contaje.

Las características más importantes de los sistemas de discriminación de pulso para la medición de emisores alfa por cen-

tellos líquido han sido ampliamente difundidas por la literatura especializada (1, 2, 3). Asimismo, mucho se ha escrito sobre la aplicación de sistemas electrónicos de discriminación por forma de pulso a la centellografía líquida, con el fin de obtener contajes de fondo compatibles con la determinación de niveles ambientales de actividad. Sin embargo, la mayoría de los trabajos realizados tienden al análisis espectrométrico de emisores alfa, en función de su energía, lo cual requiere utilizar no sólo centelladores de elevada pureza química, sino también dispositivos óptico-electrónicos cuya implementación exige un considerable esfuerzo técnico y económico (4, 5, 6).

En este trabajo se demuestra la factibilidad de reducir considerablemente el fondo de contaje por centelleo líquido de emisores alfa, aplicando un sistema simple de discriminación por forma de pulso a un equipo convencional de centelleo líquido. Además, como no se alteran sus características originales, puede utilizarse alternativamente para la determinación de emisores beta, función para la que fue originalmente construido.

El sistema procesa electrónicamente la señal proveniente de uno de los fototubos del equipo de centelleo líquido convencional, mediante un sistema exterior al mismo, aprovechando las características mecánicas y ópticas del equipo, lo que permite la medición automática de hasta 300 muestras.

La información puede registrarse en un analizador multicanal o en el sistema original de registro y emisión de datos del equipo convencional.

2. MECANISMOS DEL CENTELLEO LIQUIDO

La pérdida de energía por partículas cargadas cuando atraviesan un material dado puede traducirse en diversos fenómenos, tales como ionización, excitación y/o disociación de las moléculas que componen el material (7, 8).

La pérdida de energía por ionización ha sido ampliamente estudiada. La ionización específica, o sea la pérdida de energía (E) por unidad de recorrido de la partícula cargada, (X), no es constante a lo largo del recorrido de dicha partícula, sino que se rige por la expresión:

$$-\frac{dE}{dx} \approx \frac{1}{V^2}$$

donde V es la velocidad de la partícula cargada en el medio.

Esta característica es aplicable tanto a partículas "pesadas", como los núcleos de He^{+2} (alfa), como a electrones e^{-} (beta), que son partículas "livianas". Como las velocidades de los electrones son mayores que las correspondientes a las

partículas alfa en un mismo medio, la pérdida de energía específica por ionización es menor para los electrones.

Por otra parte, el pasaje de partículas cargadas a través de un medio induce varios tipos de excitación molecular. Las moléculas del medio pueden ocupar diversos estados excitados, tales como rotacionales, vibracionales o electrónicos, según se observa en la figura 1.

Los estados electrónicos "singuletes" ($\text{spin}=0$) se indican como S_0 , S_1 y S_2 mientras que los estados electrónicos "tripletes" ($\text{spin}=1$) se indican como T_1 , T_2 , etc. Los estados vibracionales correspondientes son indicados con S_{02} , S_{11} , S_{12} , etc. mientras que los estados rotacionales no se indican dada su baja energía y su vida muy corta en medios líquidos.

Finalmente, una forma adicional de pérdida de energía es la ruptura molecular, con producción de radicales libres e iones. Estos productos interfieren con el proceso de producción de luz, siendo su efecto más pronunciado en el caso de partículas cargadas "pesadas".

De acuerdo a lo expuesto, el pasaje de una partícula cargada a través de un medio (en este caso el centellador orgánico) produce a lo largo de la traza la existencia de moléculas orgánicas excitadas, principalmente a los estados S y T , las que sufren transiciones tales como las indicadas en la figura 1.

Las transiciones que originan emisión luminosa son las correspondientes a $S_1 \rightarrow S_0$ y $T_1 \rightarrow S_0$. El estado S_1 decae a S_0 con el tiempo de vida τ_1 característico, mientras que el estado T_1 lo hace con un tiempo de vida τ_2 , considerablemente mayor que τ_1 .

La velocidad de emisión de fotones puede expresarse exponencialmente así:

$$R_s \approx e^{-t/\tau_1} \text{ y } R_t \sim e^{-t/\tau_2}$$

donde R_s y R_t representan las velocidades de emisión fotónica correspondientes a las transiciones mencionadas.

El pulso resultante está compuesto por ambas contribuciones, R_s y R_t , según se observa en la figura 2.

Es importante notar que los pulsos debidos a la interacción de partículas alfa con el centellador son más largos en función del tiempo que los debidos a las partículas beta. Esta diferencia, debida a la mayor ionización específica de las partículas alfa, se utiliza para diferenciar electrónicamente el tipo de partículas de interés.

La relación entre la "población" de los estados singulete y triplete para la interacción de partículas alfa con el cen-

tellador es diferente a la correspondiente a la interacción beta.

La producción de luz por unidad de recorrido $\frac{dL}{dx}$

de una partícula "liviana" como los electrones, puede describirse por:

$$\frac{dL}{dx} = S \frac{dE}{dx}$$

donde S es la eficiencia de producción de fotones

y $\frac{dE}{dx}$ la ionización específica.

En el caso de las partículas "pesadas", alfa, resulta :

$$\frac{dL}{dx} = \frac{S \frac{dE}{dx}}{1 + KB \frac{dE}{dx}}$$

donde K = coeficiente de quenching.

B = número de moléculas excitadas de centellador por unidad de pérdida de energía.

El denominador está relacionado con la producción de productos interferentes, debido a la gran ionización específica de tales partículas.

La producción de luz debida a electrones relacionada con la debida a partículas alfa puede expresarse en la forma siguiente:

$$\frac{L_e}{L_\alpha} = K \frac{1}{V E}$$

donde E es la energía de las partículas y K una constante propia del sistema.

La relación L_e/L_α es siempre mayor que 1, lo que significa que, para la misma energía, la respuesta a la interacción beta es mayor que la debida a la interacción alfa (figura 3).

En el rango de energías que habitualmente interesa para los emisores alfa (entre 4 y 6 Mev), la relación L_e/L_α es aproximadamente 10, mientras que la relación E_e/E_α es alrededor de 1/10. Estas relaciones descartan la posibilidad de discriminar entre emisores alfa y beta en función de su energía (10, 11).

La interferencia alfa/beta se puede apreciar en el espectro energético de la figura 4, tal como es posible observar en la pantalla de un analizador multicanal conectado al equipo de centelleo líquido.

Por otra parte, la mayor contribución al fondo de contaje por centelleo líquido se debe a emisores beta, ya sea constituyentes normales del vidrio de los viales utilizados tales como el K-40 o electrones Compton debidos a la interacción de la radiación cósmica con el centellador. De ahí que la supresión de dicha contribución por discriminación electrónica por forma de pulso sea un medio eficiente de reducción del fondo para el contaje de emisores alfa.

3. EQUIPO DE CENTELLEO LIQUIDO CON DISCRIMINACION ELECTRONICA POR FORMA DE PULSO

El equipo de centelleo líquido utilizado es un Beckman LS 3150 T convencional, concebido para la determinación de emisores beta de baja energía (H-3, C-14, etc.). Consta de dos fototubos EMI 9829 B, sin refrigeración. Posee 3 canales de contaje, pudiéndose prefijar las ventanas mediante isosets fijos o utilizar una ventana variable mediante potenciómetros. El sistema posicionador de muestras consiste en una cadena porta-muestras con capacidad para 300 viales de 20 ml y posee un "standard interno" de Cs-137(40 μ Ci).

Este equipo no fue modificado en forma alguna, utilizándose la salida BNC de uno de los fototubos para obtener la señal a procesar. Se utilizó el "standard interno" para generar electrones secundarios en las muestras procesadas. El circuito electrónico permite discriminar diferentes tiempos de crecimiento que provienen del fotomultiplicador del equipo de centelleo líquido, los que corresponden a diferentes desexcitaciones del centellador para emisores beta/gamma y alfa.

La instalación y puesta a punto inicial de los componentes electrónicos del sistema de discriminación por forma de pulso, así como la modificación del preamplificador comercial (Camberra 2005), fueron realizadas por la empresa proveedora.

La medición directa sobre el ánodo del fotomultiplicador mediante un osciloscopio permitió determinar un tiempo de crecimiento del orden de 15 ns para emisores beta/gamma y de 20 ns para emisores alfa, en una relación de amplitud de aproximadamente 10 a 1.

Dados estos parámetros iniciales, se determinó que el sistema más adecuado para discriminar diferencias de tiempos tan pequeños debería ser "fracción constante" sobre el tiempo de crecimiento de una señal sin conformación, por poseer muy bajo error en la determinación del cruce por cero en función de la amplitud ("walk") para señales muy rápidas. Además, fue necesario mejorar las condiciones de respuesta en el tiempo ("timing") de los preamplificadores convencionales.

El fotomultiplicador empleado, EMI 9829 B, con fotocátodo bi-alcalino, está alimentado con una tensión de 2500 V y montado en la geometría original. La señal del ánodo se conecta a un

preamplificador de carga especialmente modificado para no introducir tiempos de crecimiento adicionales en la cadena electrónica, de forma que no enmáscare la pequeña diferencia entre los tiempos de crecimiento β/γ y α .

Para garantizar la respuesta en tiempo, la salida del preamplificador se acopla mediante cable RG 58 (impedancia característica 50Ω), con terminaciones pasantes de 50Ω , a un amplificador que posee gran ancho de banda con el fin de invertir la señal, elevar su amplitud aproximadamente seis veces y producir una pequeña integración, menor de 2 ns, mejorando la relación señal/ruido del sistema y adecuando la señal a la entrada de los discriminadores.

En los discriminadores de fracción constante, la señal de entrada es demorada, cambiada de signo y comparada con una fracción de la señal original. Cuando esta composición del pulso de entrada cruza la línea de base, el discriminador indica en su salida que la señal alcanzó la fracción prefijada. El discriminador posee un nivel de umbral a partir del cual comienza a operar de forma de eliminar el ruido electrónico. El proceso se puede visualizar en la figura 5.

Se puede observar que, para diferentes amplitudes pero iguales tiempos de crecimiento, el cruce de la línea de base se produce en el mismo lugar; en cambio, para cualquier amplitud pero diferente tiempo de crecimiento, el cruce de la línea de base varía.

Originalmente los discriminadores empleados poseen una fracción fija en 25% de la señal de entrada. Como interesa definir dos fracciones diferentes y medir el intervalo entre ambas con el fin de obtener información del tiempo de crecimiento, se procedió a cambiar al 50% la fracción en uno de ellos, reemplazando las resistencias del divisor R_2 , R_3 por dos de 100Ω (ver figura 6).

Dado que el discriminador no posee línea de retardo interna, para que el sistema opere correctamente, se necesita un retardo externo superior al tiempo de crecimiento del pulso de entrada. En este caso se utilizaron líneas de retardo ajustables de 64 ns en pasos de 0,5 ns.

En la figura 7 se pueden visualizar las pequeñas diferencias de tiempo en el cruce de la línea de base para pulsos de 40 ns y 20 ns de tiempo de crecimiento indicadas por las salidas de corriente correspondientes a los discriminadores de 25% y 50%.

El error característico en la determinación de tiempo para el discriminador empleado es menor de 200 ps para una relación de amplitud de 100 a 1.

Los pulsos de corriente de los discriminadores habilitan los comandos de arranque y parada de un convertidor tiempo-ampli-

tud mediante el cual podemos obtener un espectro de tiempo de una muestra beta y alfa, (ver figura 8). Incorporado al convertidor tiempo-amplitud se encuentra un discriminador de amplitud que permite fijar una ventana, eliminando la parte indeseable del espectro y permitiendo visualizar solamente los pulsos que cumplen con la condición de la ventana de tiempo, los que podrán ser habilitados para su análisis.

Para poder analizar las energías, la señal del centellador se debe demorar y conformar, adecuándola a la entrada del multicanal mediante un amplificador conformador con línea de retardo; además, se debe habilitar la entrada al MCA en el mismo instante en que la señal arriba al ADC, mediante la salida del discriminador de la ventana de tiempo.

El diagrama completo se puede visualizar en la figura 9. Una vez ajustado el sistema con el MCA, se puede colocar un contador directamente en la salida del discriminador de amplitud y obtener la información en cuentas, sin pasar por el espectro energético.

4. PREPARACION Y PROPIEDADES DE LA MEZCLA CENTELLADORA.

La solución centelladora utilizada se preparó de acuerdo a la experiencia descrita en la literatura especializada (9). Se disolvieron 4 g de PBB0 (2-4 bifenil-6 fenilbenzoxazol), 40 g de HDEHP (ácido di (2-etil hexil) fosfórico y 160 g de naftaleno, en 1 litro de tolueno.

El HDEHP fue decolorado mediante el uso de carbón activado. El resto de los reactivos no fue sometido a ningún tratamiento de purificación.

La solución obtenida cumple la doble finalidad de extraer los nucleidos emisores alfa de la solución ácida en que se encuentran (extracción líquido-líquido) y ofrece propiedades centelladoras de alta eficiencia para tales emisores ($\approx 100\%$).

Por otra parte, la solución mantuvo sus propiedades inalteradas durante períodos prolongados (1 a 2 meses), siendo conservada en recipientes de color opaco y en medio refrigerado.

5. PREPARACION DE LAS MUESTRAS A ANALIZAR

Las muestras a analizar, ya sean eluidos de columnas de separación cromatográfica por resinas de intercambio iónico o cromatografía de fase invertida, o alícuotas de soluciones standard de los diferentes nucleidos de interés, fueron llevadas a sequedad sobre plancha calefactora.

Posteriormente, el residuo fue tratado con ácido perclórico 0.2 M en viales de centelleo de vidrio Pyrex, agregándose solución saturada de nitrato de aluminio en una relación 1/10

v/v respecto a la fase acuosa en que se diluyeron las muestras.

Finalmente, se pipetearon 2 ml de la solución centelladora extractante, agitándose durante 5 minutos. Una vez separadas las fases, sin eliminar la fase acuosa que sirvió de soporte para situar el pequeño volumen de centellador frente al fototubo, se ubicaron los viales en el equipo.

Es necesario aclarar que las primeras muestras procesadas fueron deoxigenadas por burbujeo con CO_2 y selladas con agentes siliconados antes de ser medidas. Sin embargo, se observó que la eliminación de este paso, de ejecución laboriosa, no ocasionaba perjuicio apreciable a la determinación.

6. RESULTADOS OBTENIDOS.

En la figura 8 puede observarse el espectro de tiempos obtenido utilizando mezcla de emisores alfa y beta.

Como emisor beta se utilizó Sr-90/Y-90. Asimismo, se generaron electrones secundarios en los viales conteniendo emisores alfa mediante el standard interno del equipo (40 μCi -Cs-137), ubicado neumáticamente frente a los mismos.

El fondo obtenido en la región de interés del espectro de tiempo es del orden de 0,3 cpm, manteniéndose estable para mediciones de 50, 100 y 1000 minutos.

La eficiencia de contaje en dicha región es de aproximadamente 94%.

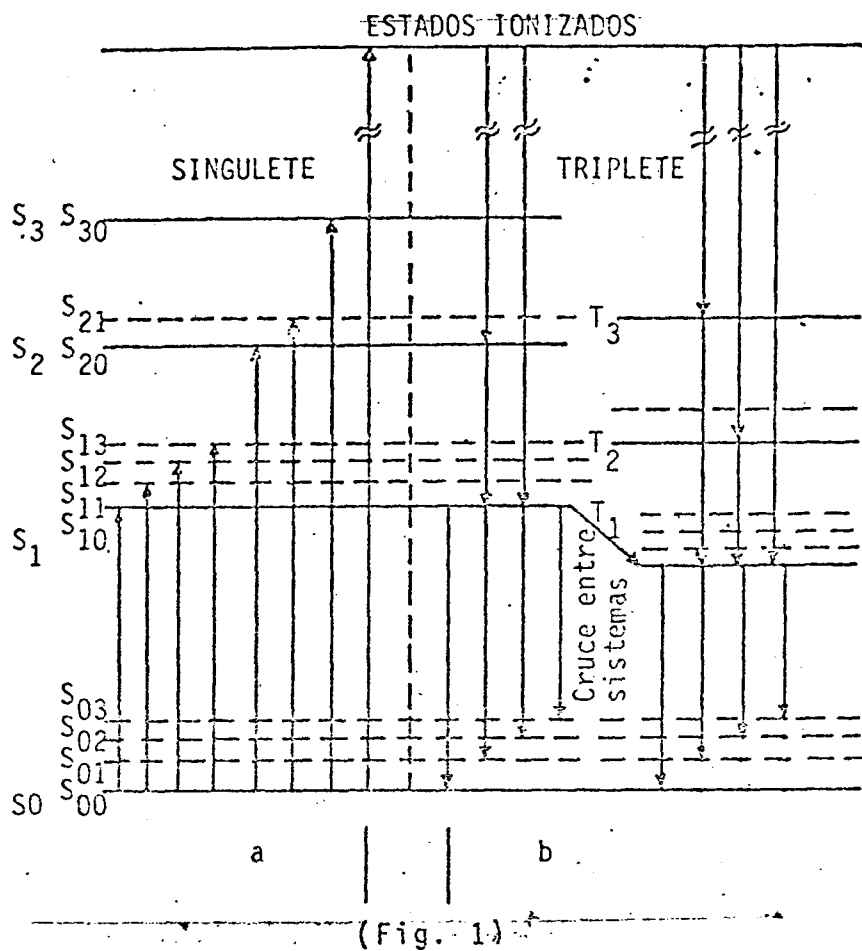
Estos valores, correspondientes a las experiencias iniciales con el sistema, nos permiten estimar un límite de detección del orden de 60 fCi de actividad alfa.

REFERENCIAS

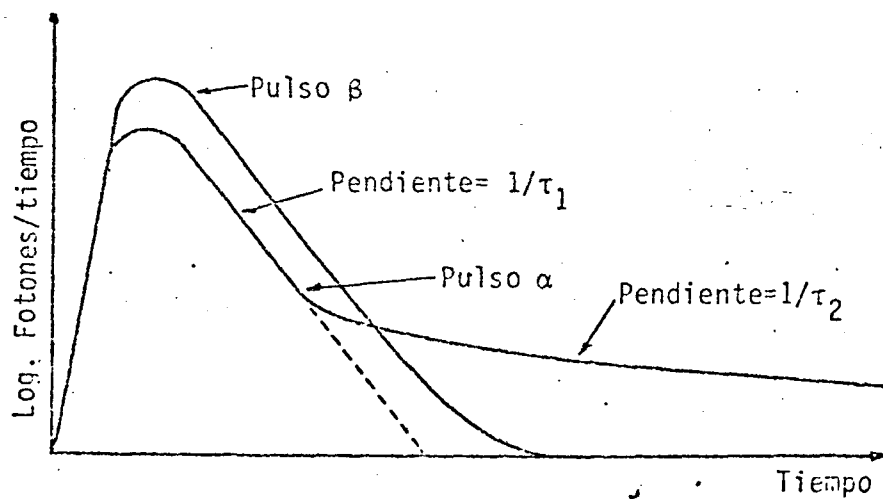
1. Horrocks, D.L. and Studier, M.H. "Low level plutonium-241 analysis by liquid scintillation techniques" Analytical Chemistry. vol. 30: 1747-1750, 1958, N° 11.
2. Ihle, H.R.; Karayannis, M. and Murrenhoff, A.P. "Liquid scintillation counting of alpha-ray emitters". Proceedings of the Symposium on Radioisotope Sample Measurement Techniques in Medicine and Biology. Vienna, 24-28 May, 1965. Proceedings Series, STI/PUB/106. p. 485-503.
3. Stoicovici, A. and Uray, I. "Absolute alpha counting of uranium in a liquid scintillator". Nuclear Instruments and Methods. vol. 51: 25-28, 1967, N°1.
4. Thorngate, J.H.; Mc Dowell, W.J. and Christian, D.J. "An application of pulse shape discrimination to liquid scintilla-

tion alpha spectroscopy". Health Physics. vol 27: 123-126, 1974, N°1.

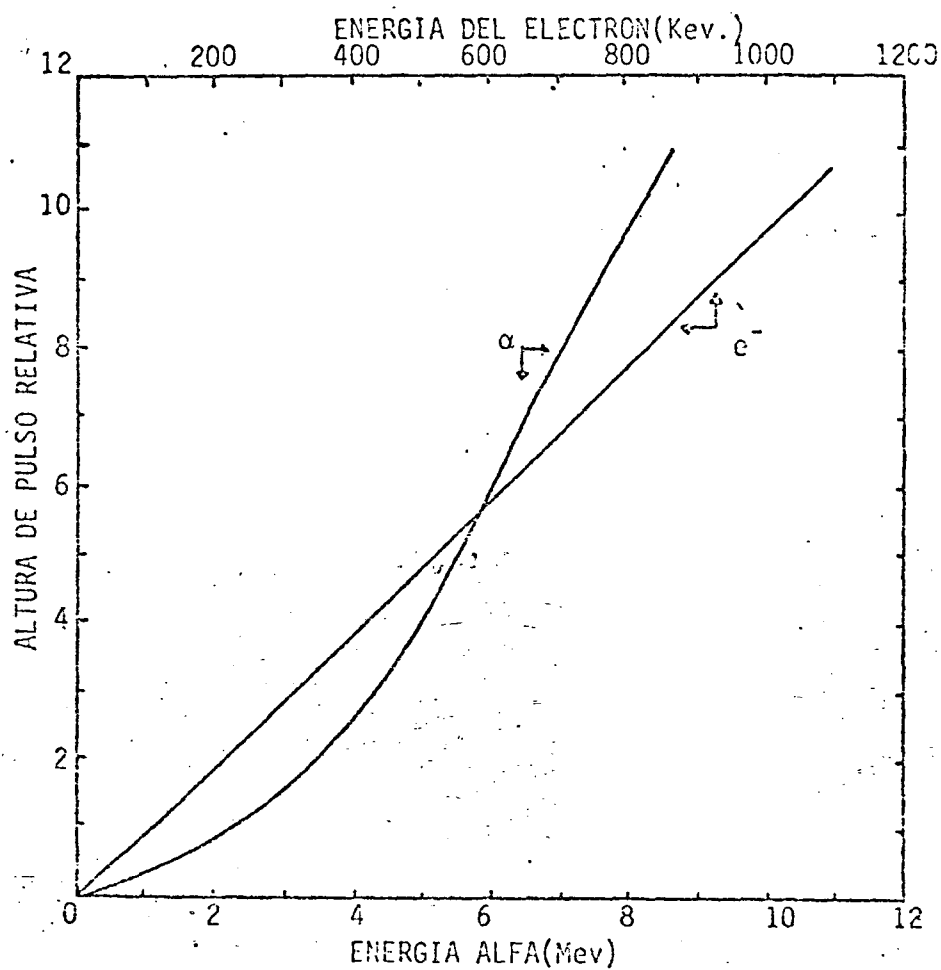
5. Throngate, J.H. and Christian, D.J. "Optimization of the detector and associated electronics used for high-resolution liquid-scintillation alpha spectroscopy". Health Physics. vol 33: 443-448, 1977, N°5.
6. Perdue, P.T. et. al. "Advances in the sample preparation and the detector for a combined solvent extraction-liquid scintillation method of low-level plutonium measurement". ORNL/TM-5166, July 1976.
7. Birks, J.B. "The theory and practices of scintillation counting" New York, Mc Millan, 1964.
8. Brooks, F.D. "Development of organic scintillators" Nuclear Instruments & Methods. vol. 162: 477-505, 1979, N° 1-3, Part. II.
9. Mc Dowell, W.J.; Farrar, D.T. and Billings, M.R. "Plutonium and uranium determination in environmental samples. Combined solvent extraction-liquid scintillation method" Talanta. vol. 21: 1231-1245, 1974, N° 12.
10. McKlveen, J.W. and Johnson, W.R. "Simultaneous alpha and beta particle assay using liquid scintillation counting with pulse-shape discrimination". Health Physics. vol. 28: 5-11, 1975, N°1.
11. Buchtela, K. and Tschurlovits, M. "Contribution to the liquid scintillation counting of filter materials". International Journal Applied Radiation and Isotopes. vol. 24: 531-533, 1973, N°9.



Diferentes estados excitados y sus
mecanismos de producción de luz

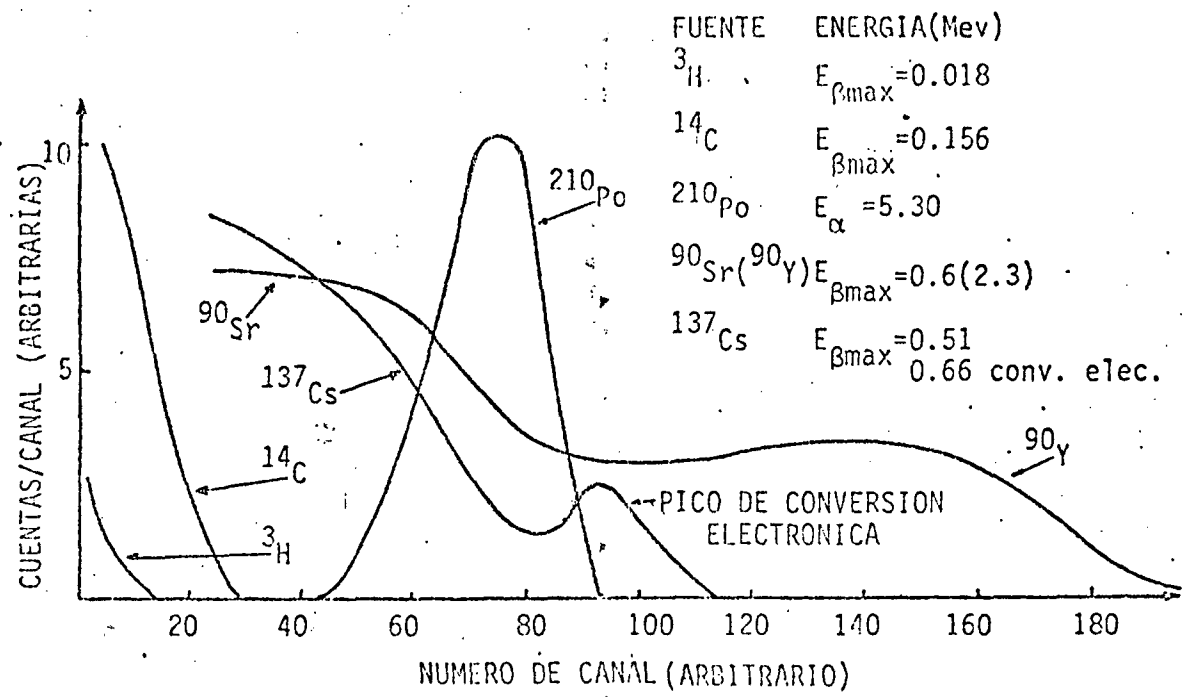


Pulso Luminoso resultante de las contribuciones R_s y R_t



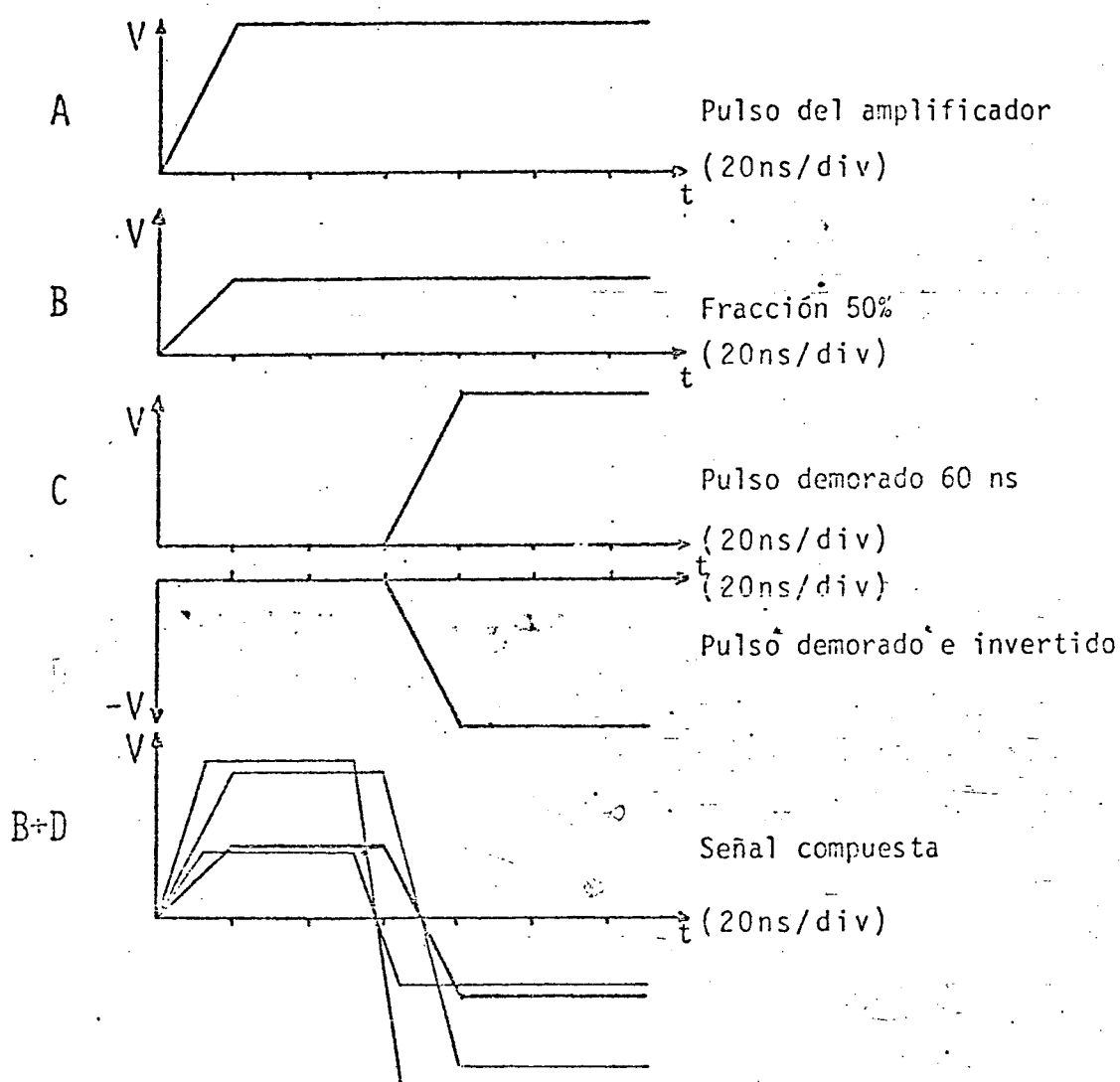
(Fig. 3)

Intensidad de Luz debida a partículas α y electrones



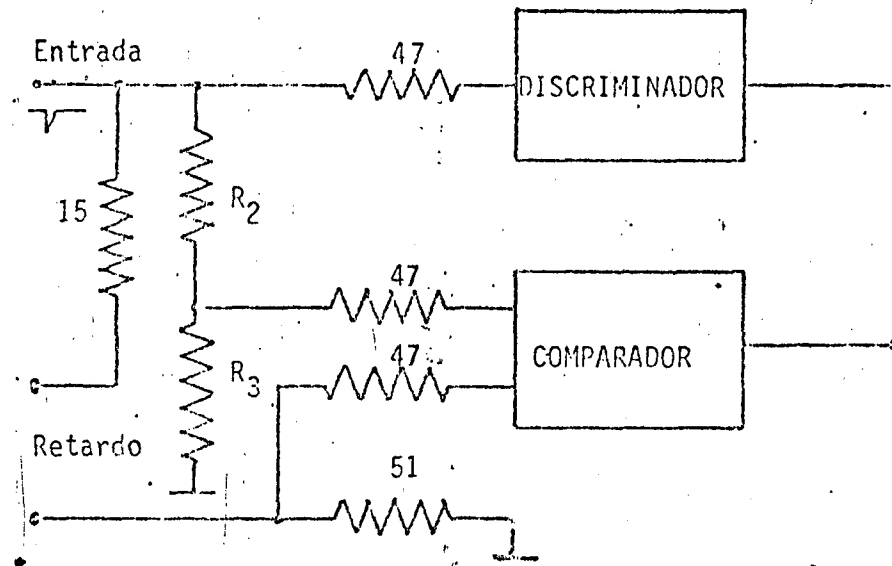
(Fig. 4)

Espectro energético de interacciones α y β



(Fig. 5)

Procesamiento de la señal por el discriminador de Fracción Constante

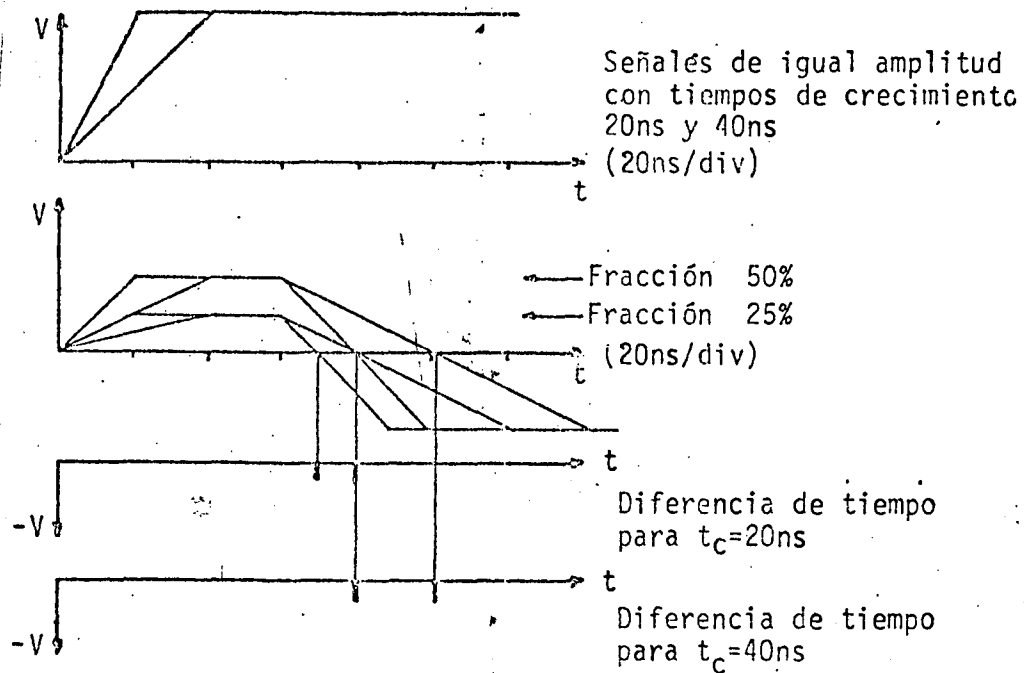


$R_2=150\Omega$ $R_3=51\Omega$ Fracción $\approx 25\%$

$R_2=100\Omega$ $R_3=100\Omega$ Fracción $\approx 50\%$

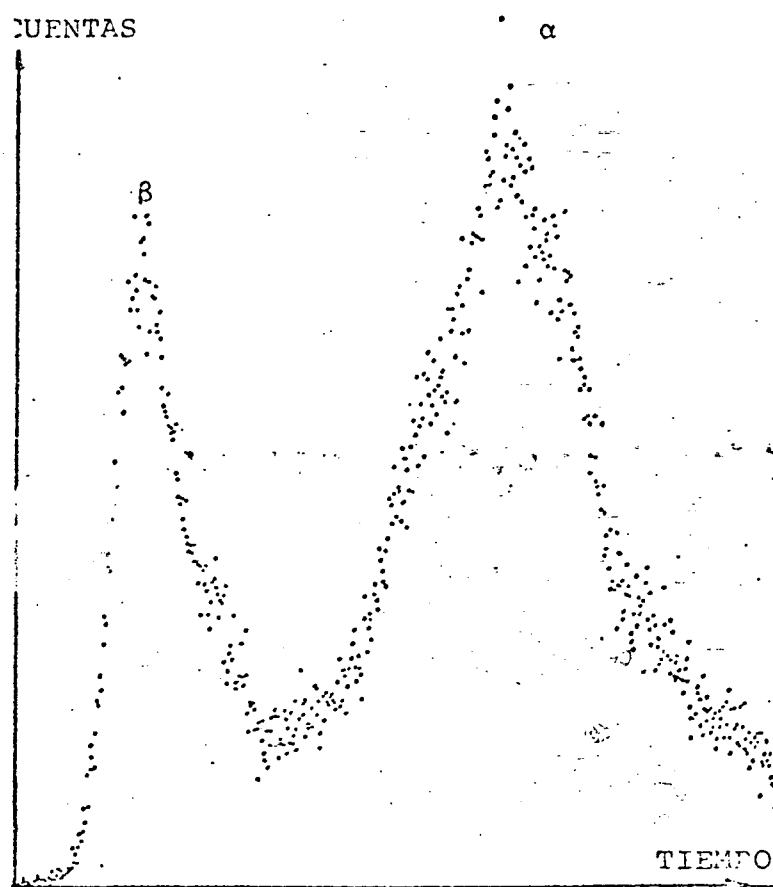
(Fig. 6)

Modificaciones internas al circuito del discriminador de Fracción constante comercial.



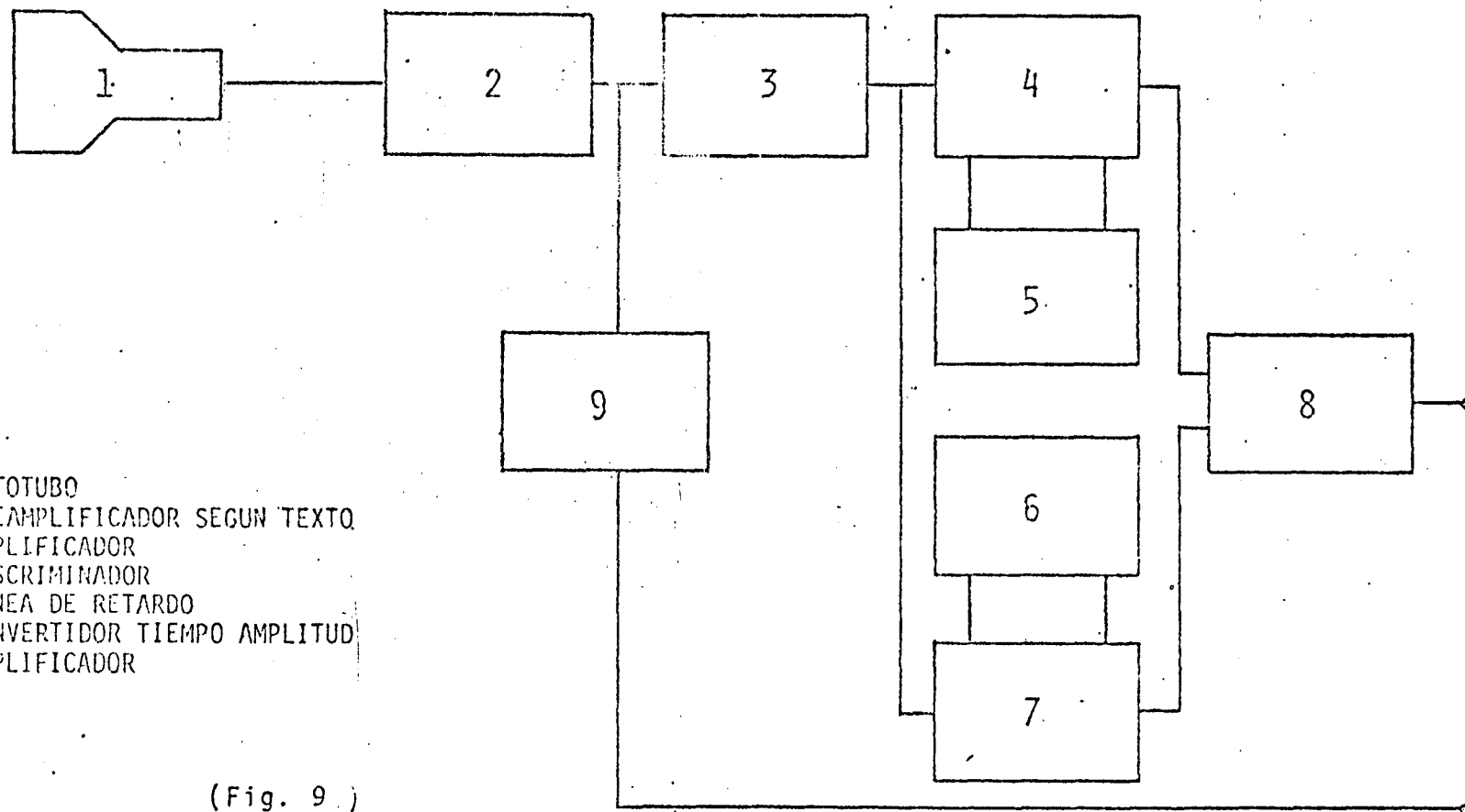
(Fig. 7)

Diagrama temporal del sistema de discriminación



(Fig. 8)

Espectro temporal



- 1 FOTOTUBO
- 2 PREAMPLIFICADOR SEGUN TEXTO
- 3 AMPLIFICADOR
- 4-7 DISCRIMINADOR
- 5-6 LINEA DE RETARDO
- 8 CONVERTIDOR TIEMPO AMPLITUD
- 9 AMPLIFICADOR

(Fig. 9.)

Diagrama en bloques del sistema