

COMISION NACIONAL DE ENERGIA ATOMICA

MANUAL DEL CURSO DE METODOLOGIA

Y APLICACION DE RADIOISOTOPOS

CAPITULO 2.2

CONTADORES DE CENTELLEO LIQUIDO

NORMA B. MESSI de BERNASCONI

BUENOS AIRES

1972

Reimpresión 1976

CENTELLEO LIQUIDO

GENERALIDADES

El uso de centelleadores líquidos para detectar radiaciones data de 1950. En un principio se los utilizó en lugar de los cristales sólidos para medir radiaciones penetrantes, comprobándose luego que también servían para medir radiaciones beta de baja energía.

Uno de los problemas en la medición de nucleidos cuya energía beta máxima es baja es la absorción y dispersión de las radiaciones emitidas por cualquier material que encuentran a su paso. La absorción y dispersión depende de algunos factores como ser la configuración de la fuente, la composición química de la muestra, la ventana del detector y el aire interpuesto entre éste y la fuente.

La absorción disminuye notablemente si se disuelve la muestra con el centelleador en un solvente adecuado. Al medir la muestra en solución se logra tener los átomos radiactivos completamente rodeados de moléculas centelleadoras, es decir que se tiene prácticamente una geometría 4π . De aquí que una de las ventajas de los centelleadores líquidos sea la mayor eficiencia y sensibilidad para medir emisores beta de baja energía.

Ofrece también otras ventajas, tales como que generalmente es más sencillo disolver un material dado, que preparar muestras sólidas adecuadas a las condiciones de medición o llevarlas al estado gaseoso. Además se puede trabajar con volúmenes relativamente grandes.

PRINCIPIO DE OPERACION DEL CONTADOR DE CENTELLEO LIQUIDO.

El líquido centelleador consiste en una solución diluida de uno o más compuestos fluorescentes disueltos en un solvente.

La partícula radiactiva entrega su energía al solvente el cual la transfiere a los solutos fluorescentes, que ceden esa energía como un centelleo de luz visible o ultravioleta. Esta luz interactúa con el fotocátodo de un tubo fotomultiplicador y da origen a un pulso eléctrico que es amplificado, analizado, clasificado de acuerdo a su tamaño, y registrado.

En la figura 7.1 se observa un esquema de un contador de centelleo líquido de un solo fotomultiplicador.

A fin de explicar el funcionamiento del instrumento podemos separar a éste en dos partes: la muestra y los equipos electrónicos asociados.

La muestra

La muestra que va a ser medida en un contador de centelleo líquido debe ser considerada como el conjunto de cuatro factores: el solvente, el centelleador, el material radiactivo y el recipiente.

a) El solvente

Tiene dos funciones: disolver los solutos fluorescentes y la muestra y transferir la energía de la partícula radiactiva al centelleador.

El solvente tiene que disolver el material radiactivo a analizar para obtener buena eficiencia y reproducibilidad.

Comunmente se usan tolueno, xileno, Afortunadamente muchos compuestos orgánicos son solubles en estos solventes.

En el caso de muestras acuosas es necesario encontrar la manera de solubilizarlas afectando lo menos posible la transferencia de energía, agregando para ello un solvente secundario, por ejemplo, dioxano que permite la adición de mayor cantidad de sustancias acuosas.

Por otra parte el agregado de dioxano disminuye la eficiencia de medición por lo que se agrega naftaleno que al parecer aumenta la transferencia de energía beta al centelleador. Luego, en este caso, se tendría una mezcla de solventes para muestras acuosas consistente en:

tolueno	385 ml
p-dioxano	385 ml
etanol	230 ml
naftaleno.	80 g

Otra mezcla de solventes adecuada para medir muestras con mayor cantidad de sustancias polares, como el agua, es la propuesta por Bray en el año 1960, que tiene la siguiente composición:

metanol	100 ml
etilenglicol	20 ml
naftaleno.	60 g
Se lleva a 1 litro con p-dioxano	

*Esta solución permite medir agua tritada, (moléculas de agua donde átomos de hidrógeno fueron reemplazados por tritio), soluciones acuosas de sales inorgánicas, aminoácidos, sacarosa, orina, plasma, etc.

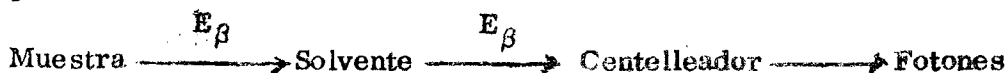
Existen además solubilizantes muy importantes de los cuales el más utilizado es una solución metanólica del hidróxido de hiamina 10-X que permite solubilizar aminoácidos, proteínas, sangre, tejidos, etc.

En el caso de ser imposible o no conveniente solubilizar la muestra, se puede determinar su actividad midiéndola en suspensión. Con el fin de evitar su precipitación, lo que disminuiría su actividad aparente, se agrega un agente gelificante. El más conocido es el Cab-O-Sil que es un dióxido de silicio finamente dividido. Se prepara agitando la muestra con una solución de tolueno con 4% de Cab-O-Sil. Al agitar se convierte en un fluido pero al dejarlo en reposo se gelifica. Este método es importante en la medición de radioactividad de cromatogramas en capa delgada.

Las muestras depositadas sobre papel de filtro, tal como secciones de papel cromatográfico pueden medirse depositando la tira entera de papel en el líquido centelleador.

En lugar de algún método de solubilización o de suspensión puede resultar conveniente la combustión de las muestras, por ejemplo, por mezcla íntima con óxido cuproso y calentamiento en tubo sellado.

La otra función del solvente es transferir la energía de la partícula beta al centelleador. En este caso el solvente actúa como intermediario absorbiendo la energía beta y entregándola al centelleador. Es decir que el proceso es el siguiente:



Si el solvente absorbe en gran medida los fotones producidos por el centelleador se produce una disminución en el tamaño de los impulsos. Se dice que el solvente produce "quenching" de color.

Por otro lado, si el solvente absorba energía de las partículas beta y no la entrega a moléculas centelleadoras, se produce también disminución en el tamaño de los impulsos. En este caso, se dice que produce "quenching" químico o térmico.

b) El centelleador

El centelleador convierte la energía de las partículas beta en energía luminosa o sea en fotones de luz visible o ultravioleta, siendo el número de fotones emitidos proporcional a la energía absorbida en el medio.

El centelleador más usado es el P. P. O. (2-5 difenil-oxazol) y el p-terfenil

Generalmente se agrega una sustancia fluorescente secundaria, para llevar la longitud de onda de los fotones emitidos por la primaria a una región donde el fotomultiplicador posee mayor sensibilidad. De este modo, aumenta la eficiencia de medición. El más usado es el dimetil POPOP (2 - 2' p - fenilen bis - 4 metil 5 feniloxazol)

c) el material radiactivo

Los nucleídos radiactivos que se miden con mayor frecuencia en los contadores de centelleo líquido son los emisores beta de baja energía. En el cuadro siguiente se indican los más comunes y su energía beta máxima.

Nucleído	Energía beta máxima (kev)
^3H	18.6
^{14}C	156
^{35}S	167
^{45}Ca	252
^{36}Cl	714
^{32}P	1710

Debe señalarse además que la medición de partículas alfa se puede realizar con una eficiencia cercana al 100%.

Desafortunadamente, la naturaleza química de los emisores alfa, de elevado peso atómico los hace insolubles en los solventes orgánicos usados, por lo que la preparación de las muestras se complica.

Por el contrario, la radiación gamma de energía media y alta se detecta con poca eficiencia ya que la densidad y el número atómico de las soluciones centelleadoras son bajos. Algunos emisores de radiación gamma de baja energía como el ^{125}I pueden medirse convenientemente. Asimismo los nucleídos que desintegran únicamente por captura electrónica, como el ^{55}Fe , también pueden medirse con esta técnica, ya que se miden los rayos X emitidos. Por otro lado, se miden con éxito emisores gamma altamente convertidos.

d) el recipiente

El recipiente debe ser transparente a la radiación emitida por los conte-

leadores.

Cuando los recipientes son de vidrio contienen ^{40}K , isótopo radiactivo del potasio natural; este hecho aumenta considerablemente el fondo. Pueden utilizarse recipientes de cuarzo pero resultan muy costosos. Los recipientes de polietileno, menos onerosos, pueden ser solubles en los solventes empleados, en cuyo caso no deben emplearse. Luego, la elección del recipiente queda a criterio del experimentador según el trabajo a realizar.

Equipos electrónicos auxiliares

Son similares a los acoplados a los centelleadores sólidos, en líneas generales: fotomultiplicador, preamplificador, amplificador, analizador de altura de pulsos, escalímetro.

A fin de disminuir el ruido, la mayoría de estos equipos poseen dos fotomultiplicadores y una heladera para descender la temperatura de todo el sistema.

El principio de operación del contador de centelleo líquido se basa en la suposición de que al salir de los amplificadores los impulsos son proporcionales en altura a la energía de las radiaciones beta que los originaron.

La partícula beta entrega energía al centelleador que la devuelve en forma de fotones, los que en el fotocátodo del tubo multiplicador se convierten en fotoelectrones. Estos llegan al ánodo y producen un pulso de una altura determinada.

Podemos suponer, a los fines didácticos:

1 partícula $\longrightarrow$ n fotones $\longrightarrow$ 1 pulso

Es decir, el número de pulsos en la unidad de tiempo es proporcional a la velocidad de desintegración, es decir a la actividad.

El tamaño o altura de los impulsos está dado por la cantidad de fotones o de fotoelectrones que llegan al ánodo dentro del tiempo de resolución del equipo. De ahí que trabajando en condiciones adecuadas, la altura de los impulsos es proporcional a la energía de la radiación incidente.

$$\text{altura impulso} = k \text{ Energía}$$

La constante de proporcionalidad entre altura de impulso y energía de la radiación es función de la ganancia de la red amplificadora y de la tensión aplicada al fotomultiplicador.

En la figura 7.2 se indican una serie de curvas, cada una de las cuales representa el espectro de impulsos originado por un emisor beta, para distintas ganancias de la red amplificadora. La forma del espectro va variando a medida que aumenta la ganancia: el punto en que la curva corta al eje de las abscisas se corre hacia la derecha ya que aumenta la altura de los impulsos.

Dado que el área encerrada por la curva debe mantenerse constante (la actividad es un valor dado), la altura del pico de la curva se reduce.

Los pulsos que salen del amplificador se analizan según su altura y se distribuyen en uno o más escalímetros de acuerdo a su tamaño.

Nuestro equipo consta de tres escalímetros que en adelante llamaremos canales. Cada escalímetro o canal está definido por un discriminador de altura de pulsos inferior y otro superior y por un control de ganancia, de modo tal que eligiendo condiciones adecuadas en cada uno de ellos se puede resolver una mezcla de tres núcleos de energías suficientemente distintas.

METODO OPERATIVO

La muestra es usualmente medida en 10 ó 15 ml de solución centelleadora en un recipiente de medición de 20 ml de vidrio o polietileno que se acopla por una guía de luz a las superficies fotosensibles de los tubos fotomultiplicadores.

El discriminador inferior de un canal se ajusta lo suficientemente alto para excluir el ruido del amplificador y el discriminador superior se pone en su máximo. Se acostumbra fijar la base en 50 divisiones y el techo en 1.000 divisiones. Se dice que, en estas condiciones, se mide con una ventana de 50-1000.

Luego se procede a determinar la ganancia óptima de trabajo o punto de balance.

Determinación de la ganancia óptima

Manteniendo constante la tensión aplicada a los fotomultiplicadores se va aumentando la ganancia paso a paso a partir de su valor mínimo, hasta que se observa un máximo de actividad aparente; la ganancia que corresponde a dicho máximo representa las condiciones óptimas de trabajo y se dice que se está en el punto de balance.

Este punto representa las condiciones óptimas de trabajo no solamente porque se obtiene la máxima eficiencia de medición para esa ventana sino también porque la operación resulta más estable.

En las figuras 7.3 y 7.4 se pueden observar las curvas de calibración de ganancia correspondientes a ^3H y a ^{14}C para diferentes anchos de ventana. En ambos casos se utilizaron patrones sin quenching.

Se ajusta la ganancia para cada isótopo de la misma forma. Por ejemplo, dado que la beta del ^{14}C es más energética que la de ^3H , da origen a pulsos mayores. En las condiciones óptimas para ^3H , muchos de estos pulsos excederán el nivel del discriminador superior y por lo tanto no serán registrados. Dado que las condiciones óptimas para un dado isótopo son las que dan un máximo número de cuentas en una ventana dada, la ganancia a utilizar deberá ser menor para la medición de ^{14}C .

En las figuras 7.5 y 7.6 se indican las ganancias óptimas obtenidas con muestras patrones de ^{14}C y ^3H con ventana de 50-1.000.

Quenching

Aunque la autoabsorción no es un problema significativo en centelleo líquido como cuando las muestras se miden en cazoletas, frecuentemente se encuentra un problema comparable y es que ciertas muestras contienen compuestos que producen quenching, es decir que interfieren con la generación o la emisión de luz.

Se distinguen dos mecanismos de quenching: químico y de color.

Si el solvente absorbe energía de las partículas beta y no la transfiere al centelleador se dice que se produce quenching químico.

Si el solvente absorbe los fotones de luz emitidos por el centelleador se produce quenching de color.

En ambos casos se produce una disminución en el tamaño de los impulsos.

Los compuestos coloreados, particularmente aquellos que son amarillos en solución, interfieren absorbiendo la luz emitida produciendo quenching de color, y los compuestos tales como el tetracloruro de carbono interfieren tanto en la transferencia de energía del solvente al centelleador como en la emisión de luz por el mismo.

Dado que la mayoría de las muestras producen quenching en distintos grados, especialmente a altas concentraciones, la eficiencia de medición puede variar de una muestra a la otra. Es importante estimar la eficiencia de medición en cada muestra. Esto se logra generalmente mediante el método de relación de canales y el método del standard interno.

Método de relación de canales

Se basa enteramente en el análisis de altura de pulsos. Se requiere un equipo de por lo menos dos canales.

Uno de los canales se fija de manera de cubrir totalmente el espectro de impulsos para la muestra sin "quenching" del isótopo a medir. El segundo canal se ajusta de modo que registre solo una fracción de esos impulsos generalmente aquellos que son mayores a la altura promedio.

En la figura 7.7 se indica la separación del espectro de energías del ^{14}C en dos canales: canal AB con una ventana de 50-1.000 y ganancia 9%, que cubre totalmente el espectro y canal CD con ventana de 400-1.000 y la misma ganancia que solamente toma parte de él.

Mientras la composición química de la muestra y las condiciones de trabajo se mantengan invariables, la relación de actividades aparentes en los dos canales será la misma, independientemente de la actividad absoluta de la muestra.

Cuando se produce "quenching", disminuye el número de fotones emitidos y algunos de los pulsos más grandes se convierten en pulsos más pequeños. Por lo tanto, la relación de cuentas en los dos canales va a variar como se indica en la figura 7.8.

Se prepara una serie de muestras conteniendo igual actividad de un nucleído determinado y cantidades crecientes del agente que produce quenching.

Se miden en los dos canales elegidos y se calcula la relación de actividades aparentes de las distintas muestras. Estas relaciones se grafican en función de la eficiencia de medición obtenida en el canal más ancho, como se indica en la figura 7.9

Muestras desconocidas pueden ser medidas en esos mismos canales y por referencia a esta curva standard se puede obtener la eficiencia de medición correspondiente.

Método del standard interno

El otro método para estimar la eficiencia de medición es el del standard interno.

Cuando se requiere un dato más preciso de la eficiencia, es útil determinarla para cada isótopo en cada muestra.

Se prepara la muestra por duplicado y se agrega a una de ellas una cantidad conocida del mismo nucleído con el que se trabaja en una forma que no produzca quenching.

Como la actividad absoluta del standard interno es conocida y se supone que su medición será afectada por el quenching al igual que la de la muestra, se puede calcular así la eficiencia. Se tiene:

$$A_{M + St} = A_M = A_{St}$$

Luego

$$\frac{A_{St}}{a_{St}} = e$$

siendo:

$A_{M + St}$: actividad aparente de la muestra más el standard interno

A_M : actividad aparente de la muestra

A_{St} : actividad aparente del standard interno medida en iguales condiciones que la muestra

a_{St} : actividad absoluta del standard interno.

Teóricamente las condiciones de medición no deberían variar cuando se agrega el standard interno. Esto se logra con mayor facilidad cuando se preparan muestras por duplicado que cuando se mide la misma muestra con y sin standard interno.

La composición física y química del standard debe ser muy similar a la de la muestra y su agregado no debería alterar en forma significativa el volumen total que se mide.

Luego, cuando se preparan muestras por duplicado, al agregar el standard interno a una de ellas, es conveniente añadir al mismo volumen de un solvente que no produce quenching a la otra.-

REFERENCIAS

- 1) BELL, C. G. y NEWTON HAYES Liquid Scintillation Counting; Pergamon Press, London, New York, 1958.
- 2) HINE, G. J.: (Editor): Instrumentation in Nuclear Medicine. Academic Press, New York - London, 1967.
- 3) Packard Technical Bulletins, Packard Instrument Co; Inc. N° 1 - 18, 1962-1969
- 4) VIIRSOO, M. T., Centelleadores líquidos, CNEA, Buenos Aires, 1966.
- 5) RAPKIN, E., Liquid Scintillation Counting 1957-1963: A review, Int. J. App. Radiact. Isotopes, 15, 69-87, 1964.
- 6) WAGNER, H. N. (Editor): Principles of Nuclear Medicine - W. B. Saunders Company, U. S. A., 1968.

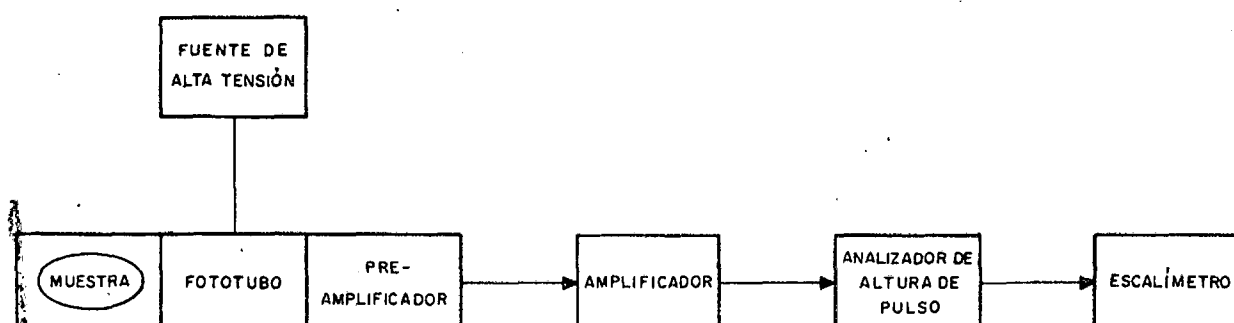


Fig. 7.1 Esquema de un contador de centelleo líquido de un solo fotomultiplicador

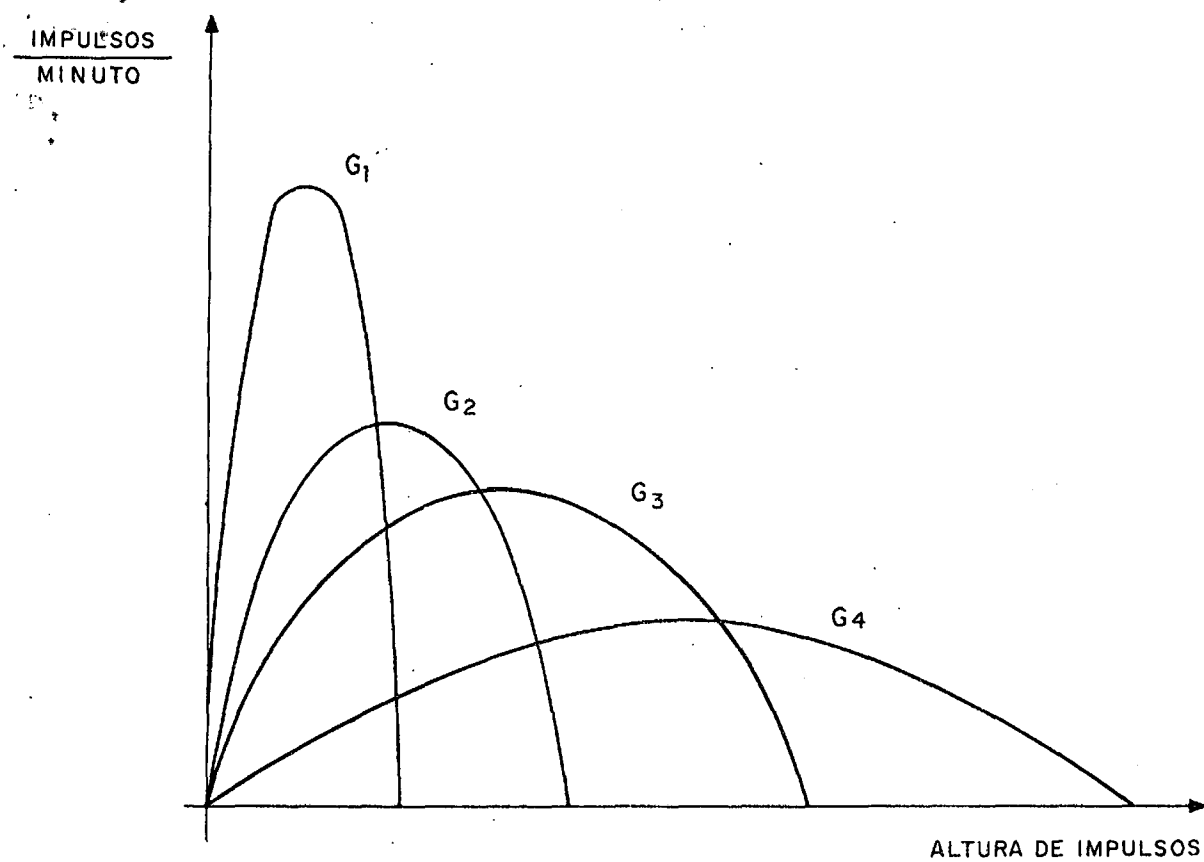


Fig. 7.2 Espectro de impulsos de un emisor beta, para distintas ganancias de la red amplificadora

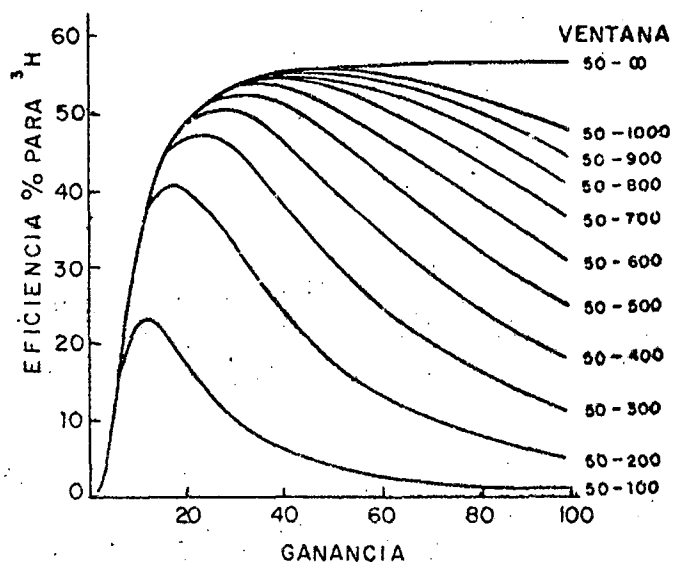


Fig. 7.3 Eficiencia en función de la ganancia para un patrón de ^3H sin quenching, con diferentes anchos de ventana

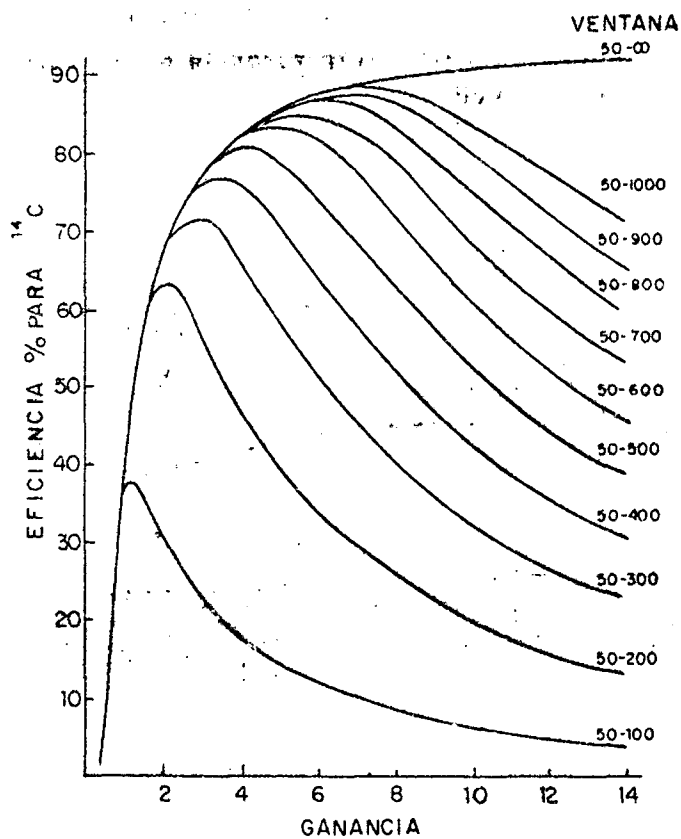


Fig. 7.4 Eficiencia en función de la ganancia para un patrón de ^{14}C sin quenching, con diferentes anchos de ventana

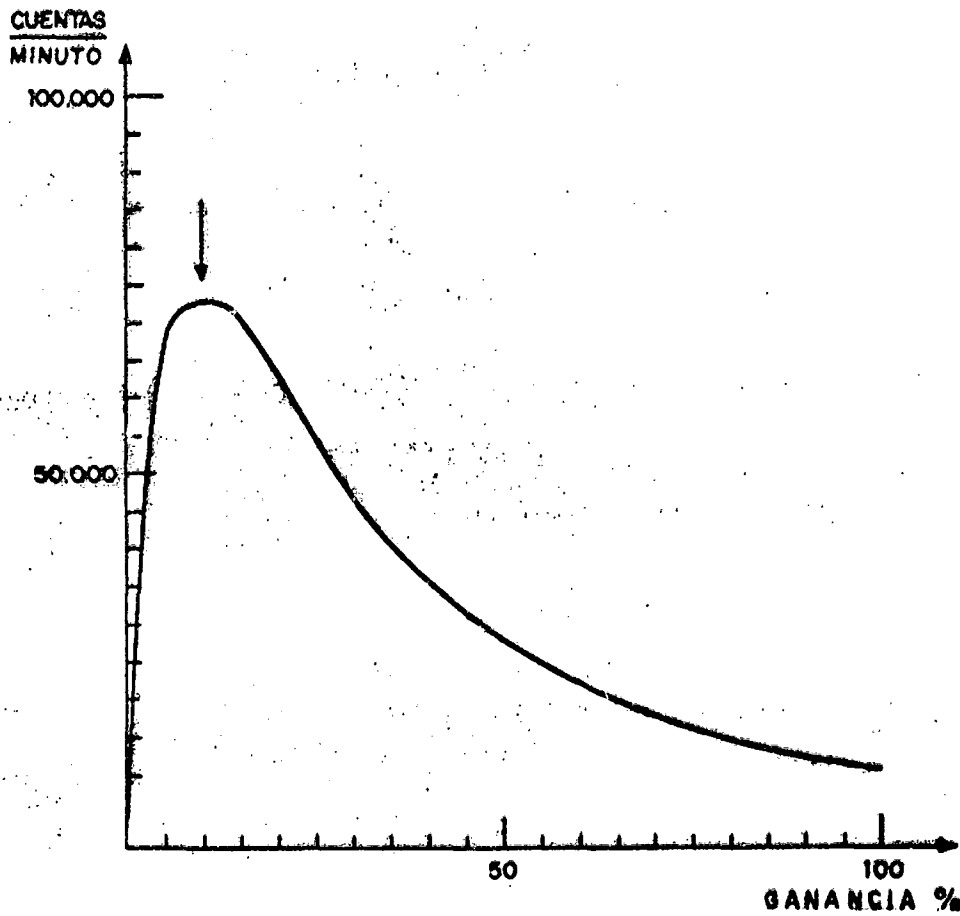


Fig. 7.5 Actividad medida en función de la ganancia para un patrón de ^{14}C , con una ventana de 50-1.000

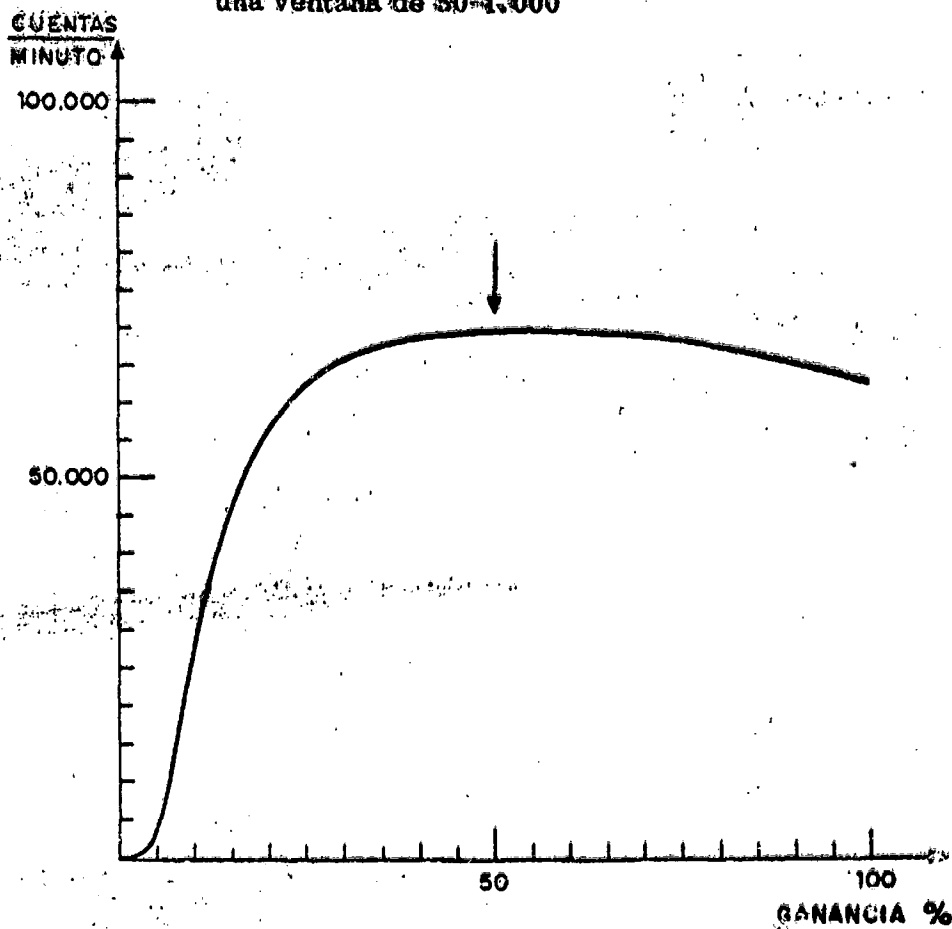


Fig. 7.6 Actividad medida en función de la ganancia para un patrón de ^3H , con una ventana de 50-1.000

APENDICE

Resolución de mezclas

Mediante un análisis de altura de pulsos, se puede determinar simultáneamente la actividad de dos isótopos emisores beta de distinta energía, en la misma muestra.

Dado que los emisores beta tienen espectros continuos de energía, en el caso de una mezcla de dos nucleídos, sus espectros se superponen parcialmente: Esta superposición es tanto mayor cuanto más se aproximan entre si sus energías máximas. Así, algunos de los pulsos del isótopo de mayor energía, aparecerán en el canal a la ganancia óptima para el isótopo de menor energía.

Cuando la relación de energías máximas de los dos isótopos es aproximadamente 5 y se cuenta con un equipo que consta de por lo menos dos escalímetros, ambos nucleídos pueden ser medidos en una sola operación, ajustando el control de ganancia de cada escalímetro de modo que uno de ellos sea contado en un canal o escalímetro con alta eficiencia y con baja eficiencia en el otro, mientras que para el otro isótopo la situación sea inversa.

Supongamos que la mezcla a resolver esté constituida por ^{14}C y ^3H .

En primer lugar, se determinan con un patrón de ^{14}C y un patrón de ^3H las ganancias óptimas para cada uno de ellos. (Fig. 7.10)

En esas condiciones de ganancia se miden los patrones de ^{14}C y ^3H , se calculan las eficiencias de medición y luego se mide la mezcla.

Con estos datos se pueden determinar las actividades absolutas de los nucleídos presentes en la mezcla.

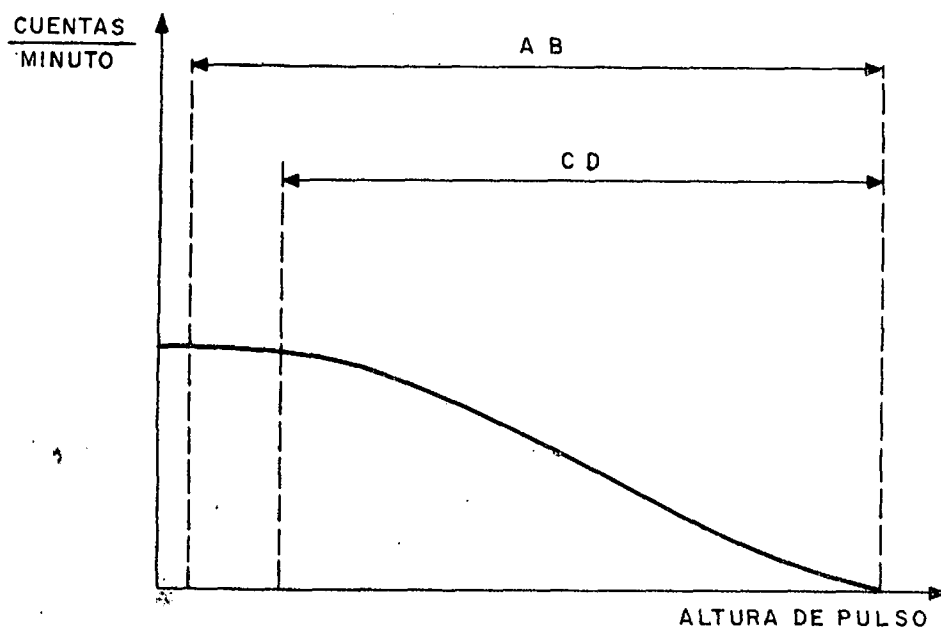


Fig. 7.7 Espectro beta de un patrón de ^{14}C sin quenching

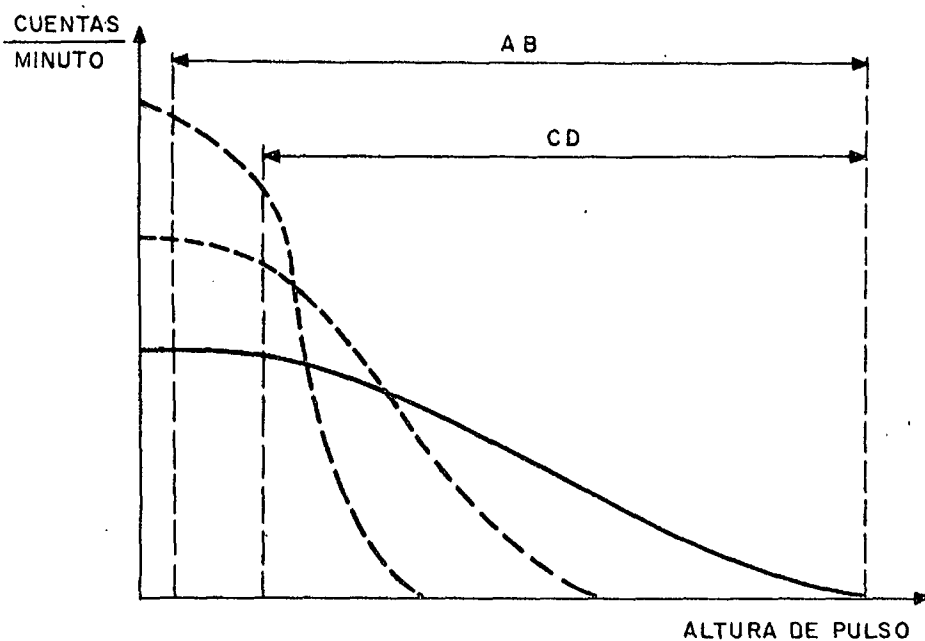
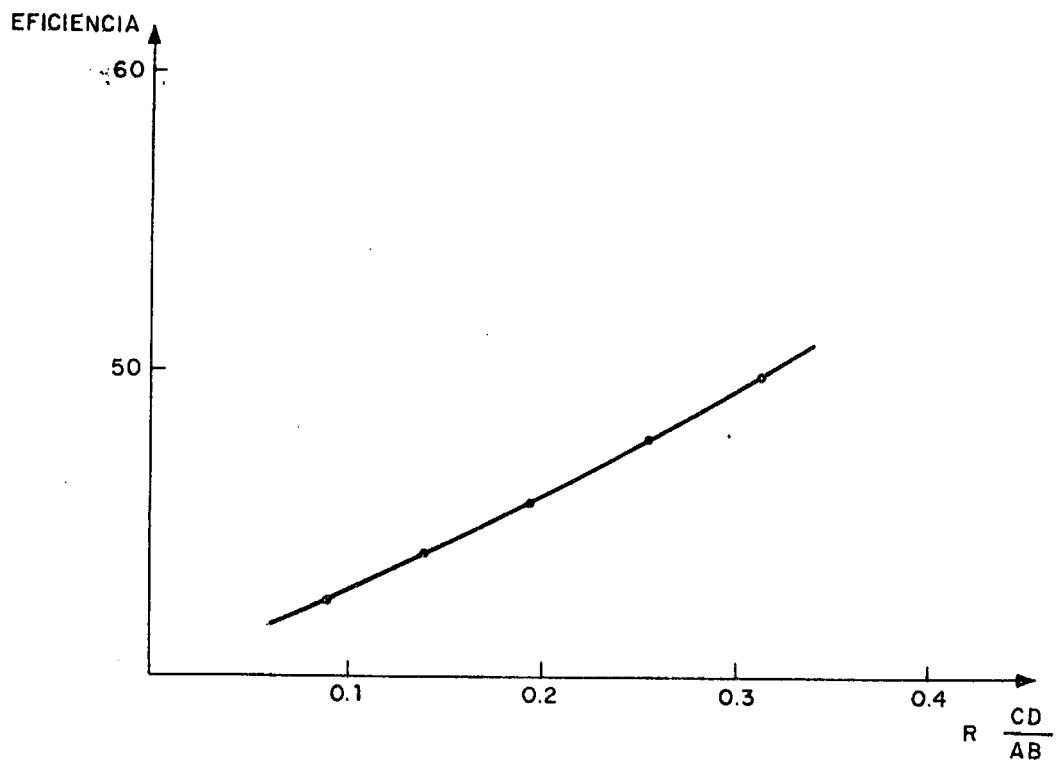


Fig. 7.8 Espectro beta de un patrón de ^{14}C sin quenching (—) y con quenching (-----)



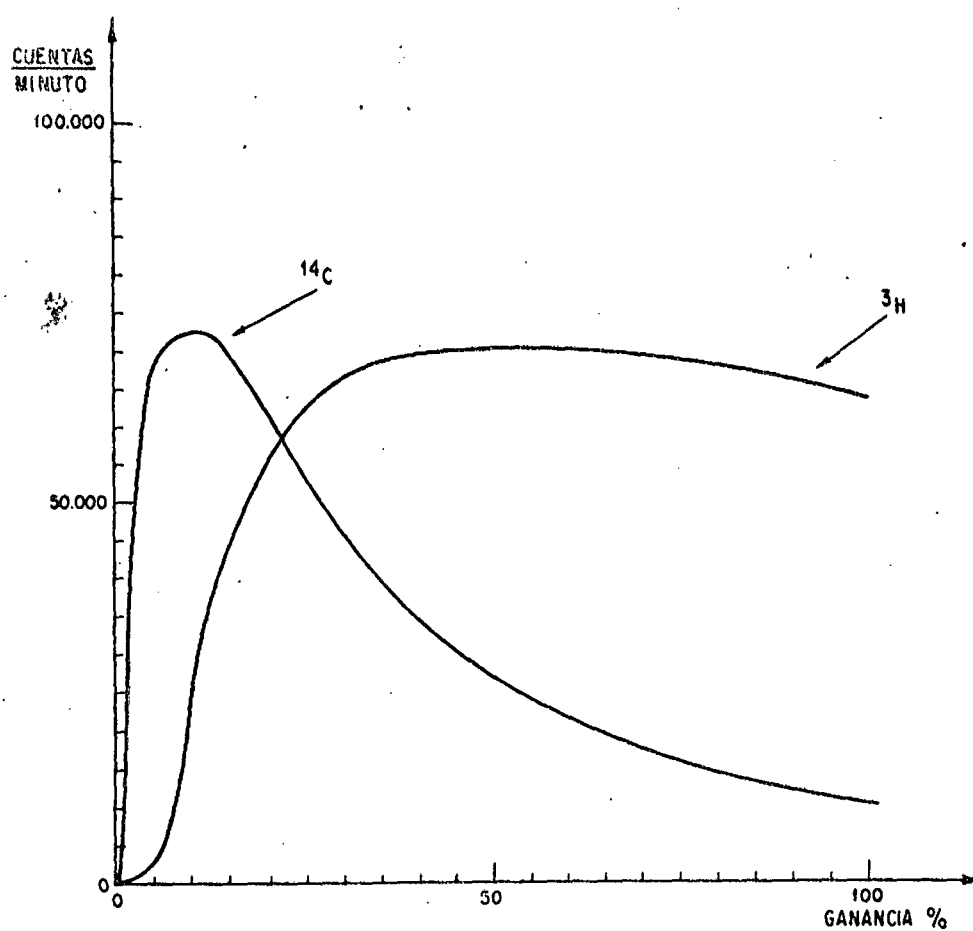


Fig. 7.10 Actividad medida en función de la ganancia para un patrón de ^{14}C y un patrón de ^3H , con una ventana de 50 - 1000