

**UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID**  
**FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS**



**TESIS DOCTORAL**

**Calibración de radionucleidos mediante la técnica de recuento  
por centelleo líquido, recuento  $2\pi\alpha$  con cámara de ionización  
con reja y otras técnicas espectrométricas**

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR

PRESENTADA POR

**Ana Isabel Sánchez-Cabezudo Moncada**

Directora

**María Teresa Crespo Vázquez**

Madrid

**UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID**  
**FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS**



**TESIS DOCTORAL**

**CALIBRACIÓN DE RADIONUCLEIDOS MEDIANTE LA  
TÉCNICA DE RECuento POR CENTELLEO LÍQUIDO,  
RECuento  $2\pi\alpha$  CON CÁMARA DE IONIZACIÓN CON  
REJA Y OTRAS TÉCNICAS ESPECTROMÉTRICAS**

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR

PRESENTADA POR

ANA ISABEL SÁNCHEZ-CABEZUDO MONCADA

DIRECTOR

MARÍA TERESA CRESPO VÁZQUEZ



**UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID  
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS**

**TESIS DOCTORAL**



**CALIBRACIÓN DE RADIONUCLEIDOS MEDIANTE LA TÉCNICA DE  
RECUENTO POR CENTELLEO LÍQUIDO, RECUENTO  $2\pi\alpha$  CON  
CÁMARA DE IONIZACIÓN CON REJA Y OTRAS TÉCNICAS  
ESPECTROMÉTRICAS**

**MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR**

**PRESENTADA POR**

**ANA ISABEL SÁNCHEZ-CABEZUDO MONCADA**

**DIRECTORA**

**MARÍA TERESA CRESPO VÁZQUEZ**

**MADRID, 2021**





**A mis padres.**

**A mis hijos.**

***“El secreto está en la masa”*** (E.G.T.)



## AGRADECIMIENTOS

El presente trabajo ha sido realizado en el Laboratorio de Metrología de Radiaciones Ionizantes (LMRI) perteneciente a la Subdirección General de Relaciones Institucionales y Transferencia del Conocimiento del Centro de Investigaciones Energéticas Medioambientales y Tecnológicas (CIEMAT).

Con estas líneas quiero expresar mi agradecimiento a todas las personas que de alguna manera han contribuido a hacerme más fácil y agradable la realización de este trabajo, espero no olvidarme de nadie.

En primer lugar, a la Dra. Maria Teresa Crespo por su dirección, sus buenos consejos, ayuda y apoyo en la redacción de esta Memoria, en el desarrollo de toda la parte experimental de este trabajo y en la discusión de resultados.

Al Dr. Eduardo García-Toraño por iniciarme en el mundo del centelleo líquido y animarme a comenzar esta tesis.

A la Dra. María Cruz Moreno Bondi por haberme iniciado en el campo de la investigación dirigiendo mi Tesina hace ya una eternidad, y por aceptar ser mi tutora en esta aventura.

A todos mis compañeros del LMRI, especialmente a Miguel Embid por la confianza demostrada al darme la oportunidad de trabajar en su grupo, y a Virginia Peyrés, Mikel Roteta, Nuria Navarro, Marcos Mejuto y Daniel Muñoz por su ayuda en la parte experimental, de cálculo y en la discusión de resultados.

A todos mis compañeros de la División de Química por su apoyo y ánimos en los momentos difíciles, y a mis actuales compañeros de la Unidad de Residuos Radiactivos de Media y Baja Actividad (URMBA) por su gran acogida en el grupo y, especialmente al Dr. Gabriel Piña y la Dra. Marina Rodríguez Alcalá por permitirme sacar tiempo para terminar este proyecto.

A Rocío Fernández por ayudarme con la instalación y manejo de la aplicación ENDNOTE, a Antonio Díaz por facilitarme toda la bibliografía que he ido necesitando y a la cual, en ocasiones, no tenía fácil acceso, y a Cristina Ruiz por sus consejos y orientaciones en materia de maquetado de esta Memoria.

Por último, también quiero agradecer a mis padres su apoyo y la confianza que siempre han depositado en mí; a mis hijos, Pedro y Verónica; a Óscar y a toda mi familia y amigos que me apoyan y animan a seguir adelante.

Va por vosotros.

## RESUMEN

### **Calibración de radionucleidos mediante la técnica de recuento por centelleo líquido, recuento $2\pi\alpha$ con cámara de ionización con reja y otras técnicas espectrométricas**

El objetivo de este trabajo ha sido la adaptación de la técnica de recuento por centelleo líquido  $4\pi\alpha\beta$  a la calibración de disoluciones de distintos radionucleidos, principalmente emisores de partículas alfa, dada su sencillez y rapidez en la obtención de resultados en comparación con otras técnicas que utiliza habitualmente el Laboratorio de Metrología de Radiaciones Ionizantes (LMRI) del CIEMAT para la calibración de estos radionucleidos.

La combinación de esta técnica con otras ya existentes y empleadas en el LMRI, como es la medida  $2\pi\alpha$  en cámara de ionización con reja, ha permitido obtener la información necesaria que permita su aplicación, así como disponer de valores de referencia de las disoluciones estudiadas y de esta forma, validar los resultados obtenidos.

Los resultados de la técnica de recuento por centelleo líquido  $4\pi\alpha\beta$  se han comparado con los obtenidos mediante la técnica de medida  $2\pi\alpha$  en cámara de ionización con reja, siendo los casos más sencillos la calibración de cuatro disoluciones de  $^{241}\text{Am}$  que contienen un único emisor alfa; dos disoluciones de  $^{243}\text{Am}$  que contienen a su descendiente, el emisor beta  $^{239}\text{Np}$ , en equilibrio radiactivo; y una disolución de  $^{242}\text{Pu}$  que contiene impurezas de otros isótopos de plutonio emisores alfa y beta pero cuya composición isotópica es conocida. En todos los casos, los resultados obtenidos por ambas técnicas solapan en sus intervalos de incertidumbre, sirviendo para validar la medida por centelleo líquido para la calibración de estas disoluciones.

Para la calibración de disoluciones más complejas en las cuales el emisor alfa de interés está acompañado de sus descendientes (emisores alfa y beta), junto con la medida por centelleo líquido  $4\pi\alpha\beta$  se han aplicado otras técnicas de calibración ya establecidas en el LMRI tanto para validar los resultados obtenidos como para obtener información complementaria para desarrollar el procedimiento de calibración. En este caso, se han calibrado disoluciones de los siguientes radionucleidos emisores alfa:

- 1) Una disolución de  $^{229}\text{Th}$  en estado de equilibrio con sus descendientes comparando los resultados obtenidos por centelleo líquido con las medidas  $2\pi\alpha$  y espectrometría alfa con trazador (o patrón interno). Todos los resultados solapan en los respectivos intervalos de incertidumbre.
- 2) Tres disoluciones de  $^{226}\text{Ra}$  cuyo estado de equilibrio es desconocido puesto que no se conoce su edad. La edad de las disoluciones se ha obtenido a partir de la relación de actividades  $^{226}\text{Ra}/^{210}\text{Po}$  utilizando la técnica de medida de espectrometría alfa con detector de semiconductor. Además, se ha obtenido la eficiencia de recuento por centelleo líquido de uno de sus descendientes que tiene un periodo de semidesintegración muy corto ( $^{214}\text{Po}$ ) a partir de las concentraciones de actividad de las disoluciones obtenidas por la medida  $2\pi\alpha$  en cámara de ionización con rejilla y el recuento total obtenido por centelleo líquido. Una vez conocidas la edad de las disoluciones y la eficiencia del  $^{214}\text{Po}$ , se ha comprobado la viabilidad del método de recuento por centelleo líquido para la calibración de estas disoluciones.
- 3) Dos disoluciones de  $^{232}\text{U}$ , nucleido que tiene un esquema de desintegración complejo del que forma parte un emisor alfa ( $^{212}\text{Po}$ ) cuyo periodo de semidesintegración es tan corto que no es posible detectarlo mediante recuento por centelleo líquido. La utilización de la técnica del patrón interno y medida por espectrometría alfa con detector de semiconductor ha permitido validar los resultados obtenidos mediante recuento por centelleo líquido para la calibración de este nucleido.

Además de las disoluciones anteriormente comentadas, se ha calibrado una disolución de  $^{210}\text{Pb}$  que difiere de las habitualmente calibradas en el LMRI mediante centelleo líquido ya que se encuentra en estado de desequilibrio radiactivo desconociéndose las relaciones de actividad entre el  $^{210}\text{Pb}$  y sus descendientes. Para su calibración se ha utilizado la técnica de recuento por centelleo líquido combinada con la medida  $2\pi\alpha$  del  $^{210}\text{Po}$  en cámara de ionización con rejilla. Además, con la medida  $2\pi\alpha$  de la concentración de  $^{210}\text{Po}$  a cada tiempo de medida y las ecuaciones de Bateman se puede obtener la concentración inicial de  $^{210}\text{Pb}$  y de  $^{210}\text{Po}$  residual en el caso de que exista un

fallo en la preparación de la disolución inicial (separación incorrecta del  $^{210}\text{Pb}$  de sus descendientes).

Por último, se han calibrado dos disoluciones de  $^{44}\text{Sc}$  y  $^{166\text{m}}\text{Ho}$  comparando el recuento por centelleo líquido con las técnicas de medida por coincidencias beta-gamma para el  $^{44}\text{Sc}$  y recuento de fotones  $4\pi\text{-}\gamma$  para la calibración de  $^{166\text{m}}\text{Ho}$ . En ambos casos, los resultados obtenidos por ambas técnicas solapan dentro de sus intervalos de incertidumbre, habiéndose obtenido también en el caso del  $^{44}\text{Sc}$  un valor de su periodo de semidesintegración.



## SUMMARY

### **Radionuclides standardization by liquid scintillation counting, $2\pi\alpha$ counting with grid ionization chamber and other spectrometric techniques**

The objective of this work has been to set up the  $4\pi\alpha\beta$  liquid scintillation counting technique to the standardization of solutions of different radionuclides, mainly alpha-particle emitters, being a simple and quick technique compared to others usually used at the CIEMAT Ionizing Radiation Metrology Laboratory (LMRI) for the standardization of these radionuclides.

The  $4\pi\alpha\beta$  liquid scintillation counting technique has been used in combination with others currently used in LMRI, such as  $2\pi\alpha$  counting with grid ionization chamber, to obtain the information and reference values of the solutions activity concentration needed to apply and validate this technique.

The results obtained by  $4\pi\alpha\beta$  liquid scintillation counting have been compared with those obtained using  $2\pi\alpha$  counting with grid ionization chamber. The simplest standardizations were performed over four  $^{241}\text{Am}$  solutions with a single alpha-emitting nuclide; two  $^{243}\text{Am}$  solutions also containing the beta-emitting descendant  $^{239}\text{Np}$  in radioactive equilibrium; and a  $^{242}\text{Pu}$  solution with impurities of other alpha- and beta-emitting plutonium isotopes but whose isotopic composition is known. In all cases, the results obtained by both techniques overlap in their respective uncertainty intervals, thus validating the standardization of these solutions by liquid scintillation counting.

The  $4\pi\alpha\beta$  liquid scintillation counting technique was also applied to standardize complex solutions in which the alpha-emitting nuclides of interest are accompanied by their descendants (alpha- and beta- emitters). In addition, other standardization techniques already established at LMRI have been applied both to validate the obtained results and to obtain additional information to set up the standardization procedure. Solutions of the following alpha-emitting radionuclides have been standardized:

- 1) A  $^{229}\text{Th}$  solution in radioactive equilibrium with its descendants. The results obtained by liquid scintillation counting were compared with those obtained by  $2\pi\alpha$  counting

with grid ionization chamber and by alpha-particle spectrometry with  $^{230}\text{Th}$  as tracer. All results overlap in their respective uncertainty intervals.

- 2) Three  $^{226}\text{Ra}$  solutions whose radioactive equilibrium state and age are unknown. The age of the solutions were obtained from the  $^{226}\text{Ra}/^{210}\text{Po}$  activity ratios using alpha-particle spectrometry with semiconductor detectors. Furthermore, for liquid scintillation counting measurements, the detection efficiency of the short half-life descendant  $^{214}\text{Po}$  was obtained from the activity concentrations of the solutions obtained by  $2\pi\alpha$  counting with grid ionization chamber, and overall counting rate obtained by liquid scintillation counting. Once the age of the solutions and the  $^{214}\text{Po}$  counting efficiency were known, the viability of liquid scintillation counting method for standardization of these solutions has been confirmed.
- 3) Two  $^{232}\text{U}$  solutions with a complex radioactive decay chain. One of the descendants is the alpha-emitting nuclide  $^{212}\text{Po}$  whose very short half-life makes that it cannot be detected by liquid scintillation counting. To validate the standardization of this nuclide by liquid scintillation counting, the obtained results of the activity concentration were compared with those obtained using an internal tracer and alpha-particle spectrometry with semiconductor detectors.

In addition, a  $^{210}\text{Pb}$  solution in radioactive disequilibrium, being unknown the activity ratios between  $^{210}\text{Pb}$  and its descendants, has been standardized by liquid scintillation counting in combination with measurements of the  $^{210}\text{Po}$  descendant by  $2\pi\alpha$  counting with grid ionization chamber. In addition, the initial concentration of  $^{210}\text{Pb}$  and residual  $^{210}\text{Po}$  can be obtained by  $2\pi\alpha$  measurement of the  $^{210}\text{Po}$  concentration at each measurement time and the Bateman equations. This is important in the event of a failure in the preparation of the initial solution (separation of  $^{210}\text{Pb}$  from its descendants).

Finally, two solutions of  $^{44}\text{Sc}$  and  $^{166\text{m}}\text{Ho}$  have been standardized by liquid scintillation counting and the results were compared with those obtained by  $\beta$ - $\gamma$  coincidences counting technique for  $^{44}\text{Sc}$  and  $4\pi$ - $\gamma$  counting of photons for  $^{166\text{m}}\text{Ho}$ . In both cases, the results obtained by both techniques overlap within their uncertainty intervals. The half-life  $^{44}\text{Sc}$  value was also obtained.

**GLOSARIO DE ABREVIATURAS**

**ADC:** Convertidor analógico-digital.

**BIPM:** Bureau International des Poids et Mesures.

**CA:** Concentración de actividad.

**CCRI:** Comité Consultatif pour les Rayonnements Ionisants.

**CEA:** Commissariat à l'Énergie Atomique.

**CEM:** Centro Español de Metrología.

**CIEMAT:** Centro de Investigaciones Energéticas Medioambientales y Tecnológicas.

**CIPM:** Comité International des Poids et Mesures.

**CMC:** Capacidades de Medida y Calibración.

**CNEA:** Comisión Nacional de Energía Atómica.

**CSIR-NML:** Council of Scientific & Industrial Research. National Metallurgical Laboratory.

**EMRP:** European Metrology Research Programme.

**ENEA:** Ente per le Nuove Tecnologie l'Energia e l'Ambiente.

**EURAMET:** European Association of National Metrology Institutes.

**ICRM:** International Committee for Radionuclide Metrology.

**INMRI:** Istituto Nazionale di Metrologia delle Radiazioni Ionizzanti.

**IRMM:** Institute for Reference Materials and Measurements.

**ISO:** International Organization for Standardization.

**JEN:** Junta de Energía Nuclear.

**JRC:** Joint Research Centre.

**LANIE:** Laboratoire de développement Analytique Nucléaire, Isotopique et Élémentaire.

**LET:** Linear Energy Transfer (Transferencia lineal de energía).

**LMRI:** Laboratorio de Metrología de las Radiaciones Ionizantes.

**LNE-LNHB:** Laboratoire National de métrologie et d'Essais. Laboratoire National Henri Becquerel.

**LNMRI-IRD:** Laboratório Nacional de Metrologia das Radiações Ionizantes - Instituto de Radioproteção e Dosimetria.

**LSC:** Liquid Scintillation Counting (Recuento por centelleo líquido).

**MRA:** Mutual Recognition Agreement.

**NBS:** National Bureau of Standards, actualmente, NIST.

**NIM:** Nuclear Instrumentation Module (Módulo de instrumentación nuclear).

**NIST:** National Institute of Standards and Technology.

**NORM:** Naturally Occurring Radioactive Materials.

**NPL:** National Physical Laboratory.

**PET:** Positron Emission Tomography (Tomografía por Emisión de Positrones).

**PIPS:** Passivated Implanted Planar Silicon.

**PSA:** Pulse Shape Analysis.

**PTB:** Physikalisch-Technische Bundesanstalt.

**SI:** Sistema Internacional de Unidades.

**SIGOR:** Software Informático para la Gestión y Operación con Registros.

**SIR:** Système International de Référence.

**SPECT:** Tomografía Computerizada por Emisión de Fotón Único.

**SQP(E):** Standard Quenching Parameter (External).

**TDCR:** Triple to Double Coincidence Ratio.

**GLOSARIO DE FIGURAS**

- **Figura 2.1.a.** Esquema de una cámara de ionización con reja.
- **Figura 2.1.b.** Espectro de una línea alfa monoenergética obtenida en cámara de ionización o con detector de semiconductor.
- **Figura 2.2.1.** Diagrama del método CIEMAT/NIST.
- **Figura 3.1.** Esquema de desintegración del  $^{241}\text{Am}$ .
- **Figura 3.2.** Esquema de desintegración del  $^{243}\text{Am}$ .
- **Figura 3.4.** Esquema de desintegración del  $^{229}\text{Th}$ .
- **Figura 3.5.** Esquema de desintegración del  $^{226}\text{Ra}$ .
- **Figura 3.6.** Esquema de desintegración del  $^{232}\text{U}$ .
- **Figura 4.** Ficha de equipo en la aplicación SIGOR.
- **Figura 4.1.** Cámara de ionización con reja (NUMELEC NU14B).
- **Figura 4.2.** Espectrómetro de centelleo líquido Wallac Quantulus™ 1220.
- **Figura 4.3.** Espectrómetro con detectores de semiconductor TENNELEC TC 257.
- **Figura 4.4.** Balanza Sartorius modelo 1712 MP8 (izquierda) y Mettler Toledo modelo AT201 (derecha).
- **Figura 5.** Picnómetros con el cuello alargado (izquierda), detalle de un picnómetro (derecha).
- **Figura 6.2.** Concentración de actividad de la disolución CR9501 de  $^{229}\text{Th}$  obtenida por los procedimientos de calibración en cámara de ionización con reja ( $2\pi\alpha$ ) y de patrón interno con  $^{230}\text{Th}$  como trazador, llevados a la misma fecha de referencia.
- **Figura 6.3.** Espectro de  $^{226}\text{Ra}$  y descendientes.
- **Figura 6.4.** Espectro de  $^{232}\text{U}$  y del patrón interno  $^{233}\text{U}$ .
- **Figura 7.1.1.a.** Concentración de actividad de la disolución de  $^{241}\text{Am}$  CR1306. Resultados a la fecha de referencia: 01/03/2021.

- **Figura 7.1.1.b.** Concentración de actividad de la disolución de  $^{241}\text{Am}$  CR1901. Resultados a la fecha de referencia: 01/03/2021.
- **Figura 7.1.1.c.** Concentración de actividad de la disolución de  $^{241}\text{Am}$  CR1902. Resultados a la fecha de referencia: 01/03/2021.
- **Figura 7.1.1.d.** Concentración de actividad de la disolución de  $^{241}\text{Am}$  CR2001. Resultados a la fecha de referencia: 01/03/2021.
- **Figura 7.1.2.a.** Representación gráfica de los resultados obtenidos por ambas técnicas de la disolución de  $^{243}\text{Am}$  CR1305 a la fecha de referencia: 01/03/2021.
- **Figura 7.1.2.b.** Representación gráfica de los resultados obtenidos por ambas técnicas de la disolución de  $^{243}\text{Am}$  CR9702 a la fecha de referencia: 01/03/2021.
- **Figura 7.1.3.** Representación gráfica de los resultados obtenidos para la disolución de  $^{242}\text{Pu}$  CR1001 por ambas técnicas en distintas fechas de medida considerando la presencia de impurezas.
- **Figura. 7.1.4.** Concentración de actividad de  $^{229}\text{Th}$  (CR9501) mediante recuento por centelleo líquido (LSC) a distintas fechas y tiempos muertos, y mediante recuento  $2\pi\alpha$  y patrón interno.
- **Figura 7.1.5.2.a.** Valores de  $\epsilon^{214}\text{Po}$  obtenidos aplicando la ecuación [6.6.1.b] a las tres disoluciones en distintas fechas de medida.
- **Figura 7.1.5.3.a.** Representación gráfica de los resultados obtenidos para la disolución de  $^{226}\text{Ra}$  CR9304 por ambas técnicas a fecha de referencia 01/03/2020.
- **Figura 7.1.5.3.b.** Representación gráfica de los resultados obtenidos para la disolución de  $^{226}\text{Ra}$  CR0204 por ambas técnicas a fecha de referencia 01/03/2020.
- **Figura 7.1.5.3.c.** Representación gráfica de los resultados obtenidos para la disolución de  $^{226}\text{Ra}$  CR1401 por ambas técnicas a fecha de referencia 01/03/2020.
- **Figura 7.1.5.4.a.** Concentración de actividad de  $^{226}\text{Ra}$  (CR9304) obtenida mediante recuento por centelleo líquido en función de distintas eficiencias del  $^{214}\text{Po}$ .
- **Figura 7.1.5.4.b.** Concentración de actividad de  $^{226}\text{Ra}$  (CR0204) obtenida mediante recuento por centelleo líquido en función de distintas eficiencias del  $^{214}\text{Po}$ .

- **Figura 7.1.5.4.c.** Concentración de actividad de  $^{226}\text{Ra}$  (CR1401) obtenida mediante recuento por centelleo líquido en función de distintas eficiencias del  $^{214}\text{Po}$ .
- **Figura 7.2.1.a.** Representación gráfica de la concentración de actividad de la disolución CR9303 de  $^{232}\text{U}$  mediante espectrometría alfa con detector de semiconductor y recuento por centelleo líquido (método CIEMAT/NIST).
- **Figura 7.2.1.b.** Representación gráfica de la concentración de actividad de la disolución CR2002 de  $^{232}\text{U}$  mediante espectrometría alfa con detector de semiconductor y recuento por centelleo líquido (método CIEMAT/NIST).
- **Figura 7.2.2.a.** Evolución (teórica y experimental) de la concentración de actividad de  $^{210}\text{Po}$  de la disolución “A” (CL-216) con el tiempo.
- **Figura 7.2.2.b.** Concentración de actividad de  $^{210}\text{Pb}$  a  $t_0$  en la disolución “A” (CL-216) en diferentes fechas de medida (días transcurridos desde la preparación el 28/07/2015).
- **Figura 7.2.3.** Diagrama de la medida del periodo de semidesintegración y calibración de la disolución de  $^{44}\text{Sc}$ .
- **Figura 7.2.4.** Representación gráfica de los resultados de la tabla 7.2.4.b.



**GLOSARIO DE TABLAS**

- **Tabla 3.3.** Composición isotópica de la disolución CR1001 de  $^{242}\text{Pu}$  suministrada por el IRMM a fecha de sus medidas (30/06/1989).
- **Tabla 7.1.1.** Concentración de actividad de las disoluciones de  $^{241}\text{Am}$ .
- **Tabla 7.1.2.** Concentración de actividad de las disoluciones de  $^{243}\text{Am}$ .
- **Tabla 7.1.3.** Resultados obtenidos de concentración de actividad de la disolución de  $^{242}\text{Pu}$  (CR1001) por ambas técnicas y considerando, en el caso del LSC, la presencia de impurezas o no.
- **Tabla 7.1.4.a.** Concentración de actividad de  $^{229}\text{Th}$  (CR9501) obtenida mediante medidas  $2\pi\alpha$  y espectrometría alfa con  $^{230}\text{Th}$  como trazador a fecha de referencia 01/03/2021.
- **Tabla 7.1.4.b.** Concentración de actividad de  $^{229}\text{Th}$  (CR9501) mediante recuento por centelleo líquido (método CIEMAT/NIST).
- **Tabla 7.1.5.1.a.** Relación de actividades teórica  $^{226}\text{Ra}/^{210}\text{Po}$  en función del tiempo según las ecuaciones de Bateman.
- **Tabla 7.1.5.1.b.** Estimación de la edad de las disoluciones de  $^{226}\text{Ra}$  en función de la relación  $^{226}\text{Ra}/^{210}\text{Po}$  experimental y teórica.
- **Tabla 7.1.5.2.a.** Masas dispensadas en viales de centelleo preparados en el año 2014 para el cálculo de la eficiencia del  $^{214}\text{Po}$ .
- **Tabla 7.1.5.2.b.** Concentración de actividad de las disoluciones de  $^{226}\text{Ra}$  obtenidas mediante recuento  $2\pi\alpha$  en cámara de ionización con rejilla.
- **Tabla 7.1.5.3.a.** Concentración de actividad de  $^{226}\text{Ra}$  obtenida mediante recuento  $2\pi\alpha$  con cámara de ionización con rejilla a la fecha de referencia (01/03/2020).
- **Tabla 7.1.5.3.b.** Concentración de actividad de  $^{226}\text{Ra}$  obtenida mediante recuento por centelleo líquido a la fecha de referencia (01/03/2020).

- **Tabla 7.2.1.a.** Concentración de actividad de la disolución CR9303 de  $^{232}\text{U}$  mediante espectrometría alfa con detector de semiconductor y recuento por centelleo líquido (método CIEMAT/NIST).
- **Tabla 7.2.1.b.** Concentración de actividad de la disolución CR2002 de  $^{232}\text{U}$  mediante espectrometría alfa con detector de semiconductor y recuento por centelleo líquido (método CIEMAT/NIST).
- **Tabla 7.2.2.a.** Concentración de actividad obtenida mediante recuento por centelleo líquido, asumiendo que la disolución "A" de  $^{210}\text{Pb}$  era pura en la fecha de referencia dada por el productor (\*28/07/2015).
- **Tabla 7.2.2.b.** Resultados de la comparación del proyecto MetroNORM. Fecha de referencia 01/12/2015.
- **Tabla 7.2.2.c.** Componentes de la incertidumbre en porcentaje [%].
- **Tabla 7.2.2.d.** Concentración de actividad de la disolución "B" a fecha de referencia 01/12/2015.
- **Tabla 7.2.2.e.** Concentración de actividad de las disoluciones "A" y "B" corregidas por el decaimiento a fecha 25/01/2019 obtenidas mediante recuento por centelleo líquido.
- **Tabla 7.2.3.a.** Concentración de actividad de  $^{44}\text{Sc}$  obtenida mediante LSC en distintos cócteles de centelleo estudiados.
- **Tabla 7.2.3.b.** Componentes de la incertidumbre en la calibración del  $^{44}\text{Sc}$  por coincidencias y recuento por centelleo líquido (LSC).
- **Tabla 7.2.4.a.** Componentes de la incertidumbre en la calibración de  $^{166\text{m}}\text{Ho}$  por ambas técnicas (recuento por centelleo líquido y recuento de fotones  $4\pi-\gamma$ ).
- **Tabla 7.2.4.b.** Resultados finales de la concentración de actividad (CA) reportada por los participantes.

## ÍNDICE

RESUMEN	1
SUMMARY	5
GLOSARIO DE ABREVIATURAS	7
GLOSARIO DE FIGURAS	9
GLOSARIO DE TABLAS	13
ÍNDICE	15
<b>1. INTRODUCCIÓN</b>	<b>19</b>
<b>2. DESCRIPCIÓN DE LAS TÉCNICAS DE MEDIDA</b>	<b>23</b>
2.1. Medida alfa con cámara de ionización con reja de geometría $2\pi$ ( $2\pi\alpha$ )	23
2.2. Recuento por centelleo líquido	29
2.2.1. Método CIEMAT/NIST	32
2.2.2. Método TDCR	35
2.3. Espectrometría alfa con detectores de semiconductor	37
<b>3. DESCRIPCIÓN DE LAS DISOLUCIONES PATRÓN DE LOS RADIONUCLEIDOS A LOS QUE APLICA ESTE TRABAJO</b>	<b>39</b>
3.1. Americio-241 ( $^{241}\text{Am}$ )	39
3.2. Americio-243 ( $^{243}\text{Am}$ )	41
3.3. Plutonio-242 ( $^{242}\text{Pu}$ )	43
3.4. Torio-229 ( $^{229}\text{Th}$ )	45
3.5. Radio-226 ( $^{226}\text{Ra}$ )	47
3.6. Uranio-232 ( $^{232}\text{U}$ )	51
3.7. Plomo-210 ( $^{210}\text{Pb}$ )	53
3.8. Escandio-44 ( $^{44}\text{Sc}$ )	55
3.9. Holmio-166m ( $^{166\text{m}}\text{Ho}$ )	57
<b>4. EQUIPOS: ESPECTRÓMETROS Y BALANZAS</b>	<b>59</b>
4.1. Cámara de ionización con reja	60
4.2. Espectrómetro Wallac Quantulus™, modelo 1220	63
4.3. Espectrómetro alfa con detectores de semiconductor	67
4.4. Balanzas	69
<b>5. MÉTODOS DE PREPARACIÓN DE DISOLUCIONES Y FUENTES RADIATIVAS</b>	<b>71</b>

<b>6. PROCEDIMIENTOS DE CALIBRACIÓN</b> .....	75
6.1. Procedimiento general de calibración absoluta de muestras radiactivas líquidas de referencia, de emisores de radiación alfa, en cámara de ionización con rejilla de geometría $2\pi$ ( $2\pi\alpha$ ) .....	76
6.2. Procedimiento de calibración absoluta de muestras radiactivas líquidas de referencia de $^{229}\text{Th}$ en cámara de ionización con rejilla de geometría $2\pi$ ( $2\pi\alpha$ )---	79
6.3. Procedimiento de calibración absoluta de muestras radiactivas líquidas de referencia de $^{226}\text{Ra}$ en cámara de ionización con rejilla de geometría $2\pi$ ( $2\pi\alpha$ )---	81
6.4. Procedimiento para la calibración de disoluciones de $^{232}\text{U}$ mediante patrón interno y medida por espectrometría alfa con detectores de semiconductor ----	87
6.5. Procedimiento general para la calibración de muestras radiactivas líquidas de referencia de emisores $\beta$ - $\gamma$ , mediante el método CIEMAT/NIST de medida por centelleo líquido en fase homogénea .....	89
6.6. Procedimiento para la calibración de muestras radiactivas líquidas de $^{226}\text{Ra}$ mediante el método CIEMAT/NIST de medida de recuento por centelleo líquido .....	93
6.6.1. Cálculo de la eficiencia de recuento del $^{214}\text{Po}$ .....	97
6.7. Procedimientos para la calibración de muestras radiactivas líquidas de $^{210}\text{Pb}$ en estado de no equilibrio con sus descendientes .....	99
6.7.1. Procedimiento basado en la combinación de medidas en cámara de ionización con rejilla de geometría $2\pi$ ( $2\pi\alpha$ ) y el método CIEMAT/NIST de medidas por centelleo líquido ( $4\pi\alpha\beta$ ) .....	99
6.7.2. Procedimiento para la calibración de $^{210}\text{Pb}$ en estado de no equilibrio con sus descendientes mediante medidas en cámara de ionización con rejilla de geometría $2\pi$ ( $2\pi\alpha$ ) .....	104
<b>7. RESULTADOS</b> .....	107
7.1. Adaptación de la técnica de recuento por centelleo líquido a la calibración de disoluciones normalmente calibradas por medida absoluta en cámara de ionización con rejilla de geometría $2\pi$ ( $2\pi\alpha$ ). Casos estudiados por orden de complejidad.....	107
7.1.1. Calibración de muestras radiactivas líquidas de $^{241}\text{Am}$ .....	107
7.1.2. Calibración de muestras radiactivas líquidas de $^{243}\text{Am}$ .....	113

7.1.3. Calibración de una muestra radiactiva líquida de $^{242}\text{Pu}$ -----	117
7.1.4. Calibración de muestras radiactivas líquidas de $^{229}\text{Th}$ -----	121
7.1.5. Calibración de muestras radiactivas líquidas de $^{226}\text{Ra}$ -----	125
7.1.5.1. Obtención del estado de equilibrio de la cadena de desintegración de $^{226}\text{Ra}$ . Cálculo de la edad de las disoluciones-----	126
7.1.5.2. Obtención de la eficiencia, $\epsilon^{214}\text{Po}$ -----	129
7.1.5.3. Concentración de actividad de las disoluciones de $^{226}\text{Ra}$ -----	132
7.1.5.4. Discusión sobre el tiempo muerto del espectrómetro Quantulus™-----	136
7.2. Comparación de la técnica de recuento por centelleo líquido con otras técnicas de calibración de radionucleidos-----	139
7.2.1. Calibración de muestras radiactivas líquidas de $^{232}\text{U}$ -----	139
7.2.2. Calibración de muestras radiactivas líquidas de $^{210}\text{Pb}$ -----	143
7.2.3. Calibración de una muestra radiactiva líquida de $^{44}\text{Sc}$ -----	151
7.2.4. Calibración de una muestra radiactiva líquida de $^{166\text{m}}\text{Ho}$ -----	155
<b>8. CONCLUSIONES</b> -----	<b>159</b>
<b>9. ANEXOS</b> -----	<b>163</b>
<b>10. BIBLIOGRAFÍA</b> -----	<b>174</b>



## 1. INTRODUCCIÓN

Para realizar medidas exactas y fiables en muchas áreas de trabajo o investigación con radiaciones ionizantes, y cumplir con los criterios que muchos sistemas de gestión de la calidad imponen, se necesita disponer de patrones de referencia de distintos radionucleidos que deben estar certificados por laboratorios competentes y ser trazables a los patrones nacionales e internacionales de la magnitud actividad (de un radionucleido). Ejemplos de aplicaciones que necesitan utilizar estos patrones como trazadores radiactivos, para la calibración de equipos o para poner a punto y validar procedimientos, son los estudios geoquímicos y de radiactividad ambiental, control de calidad en la producción y administración de radiofármacos, caracterización de materiales NORM (Naturally Occurring Radioactive Materials) y residuos nucleares, medida de datos nucleares y otras relacionadas con la seguridad y la salud.

En este sentido, el Laboratorio de Metrología de las Radiaciones Ionizantes (LMRI) del CIEMAT es el encargado de establecer, mantener y diseminar en nombre del Estado, según Real Decreto 533/1996 (BOE nº 77), los Patrones Nacionales de las unidades del Sistema Internacional de Actividad (Bequerel), Exposición (Coulomb·kg<sup>-1</sup>), Kerma (Gray) y Dosis Absorbida (Gray), en calidad de Laboratorio Asociado al Centro Español de Metrología (CEM) en el campo de las radiaciones ionizantes. Asegura la trazabilidad internacional de los Patrones Nacionales para radiaciones ionizantes y además, asume la representación nacional en el campo de la metrología de las radiaciones ionizantes ante organismos internacionales, como el Comité International des Poids et Mesures (CIPM), el Comité Consultatif pour les Rayonnements Ionisants (CCRI), el Bureau International des Poids et Mesures (BIPM), el International Committee for Radionuclide Metrology (ICRM), European Association of National Metrology Institutes (EURAMET) y otros.

En el campo de la magnitud actividad, el LMRI trabaja en:

- El establecimiento de nuevos patrones y técnicas de medición que permiten definir los Patrones Nacionales de actividad de radionucleidos.
- Asegurar la trazabilidad internacional de los Patrones Nacionales mediante cumplimiento de los requisitos del "Mutual Recognition Agreement" (MRA) of National

Institutes of Metrology, promovido por el Comité International des Poids et Mesures desde 1999, estableciendo un Sistema de Gestión de la Calidad basado en la norma ISO 17025 y participando en las Intercomparaciones Clave del CIPM/BIPM, en las suplementarias de EURAMET y en el "Système International de Référence" (SIR) del BIPM. De esta forma, los firmantes del MRA reconocen entre sí la validez de sus certificados de calibración para las magnitudes, campos e incertidumbres reflejadas en las Capacidades de Medida y Calibración (CMC) aceptadas a nivel internacional.

- La diseminación de los patrones mediante la preparación y calibración de muestras radiactivas de referencia, sólidas o líquidas, de distintos radionucleidos con sus correspondientes certificados de calibración.

En este trabajo se presentan algunos de los procedimientos puestos a punto para la calibración de los patrones de actividad de distintos radionucleidos, todo ello en el cumplimiento de las tareas encomendadas al LMRI.

El LMRI realiza sus actividades de calibración conforme a lo establecido en la norma UNE-EN ISO/IEC 17025:2017. De este modo, asegura que se cumplan los requisitos de los clientes, autoridades reglamentarias y de las organizaciones que otorgan reconocimiento. Como parte de la política de calidad del LMRI, se procura que, siempre que sea posible, la calibración de un radionucleido se haga por más de una técnica. Siguiendo esta recomendación, una parte importante de este trabajo ha consistido en la adaptación de la técnica de recuento por centelleo líquido ( $4\pi\alpha\beta$ ) a la calibración de disoluciones de radionucleidos emisores de partículas alfa que se ha estado realizando mayoritariamente mediante procedimientos de calibración basados en la técnica de medida con cámara de ionización con reja de geometría  $2\pi$  ( $2\pi\alpha$ ). La combinación de ambas técnicas ha permitido aprovechar las ventajas que cada una de ellas ofrece, y se ha utilizado también para la resolución de otros problemas, como la calibración de disoluciones del emisor beta  $^{210}\text{Pb}$ , comúnmente realizada por centelleo líquido para disoluciones de este nucleido en equilibrio radiactivo con sus descendientes, en aquellos casos de disoluciones en estado de desequilibrio radiactivo.

Otras combinaciones de técnicas con la de centelleo líquido, como son el método del patrón interno combinado con espectrometría alfa con detector de semiconductor y recuento  $4\pi\gamma$  o recuento por coincidencias  $4\pi\beta(\text{PPC})-\gamma$  (Ge), se han utilizado también en este trabajo.

Para presentar el trabajo realizado se han seguido los pasos recogidos en los siguientes apartados:

- Descripción de las técnicas de medida, ventajas e inconvenientes.
- Descripción de las disoluciones patrón de los distintos radionucleidos a los que aplica este trabajo. En los casos de disoluciones habitualmente calibradas por otras técnicas y para las que se ha adaptado la técnica de recuento por centelleo líquido, clasificación según el grado de complejidad en la adaptación.
- Descripción de los equipos utilizados (espectrómetros y balanzas), prestaciones, calibración, mantenimiento, control de calidad.
- Métodos de preparación de disoluciones y fuentes radiactivas.
- Procedimientos de calibración.
- Resultados. Casos estudiados por orden de complejidad en la adaptación del recuento por centelleo líquido ( $4\pi\alpha\beta$ ) para la calibración de disoluciones habitualmente calibradas por la técnica de medida con cámara de ionización con reja de geometría  $2\pi$  ( $2\pi\alpha$ ). Obtención de la concentración de actividad de las disoluciones patrón de:
  - a.  $^{241}\text{Am}$ ,  $^{243}\text{Am}$  y  $^{242}\text{Pu}$ .
  - b.  $^{229}\text{Th}$ .
  - c.  $^{226}\text{Ra}$ .
- Resultados. Combinación o comparación de la técnica de recuento por centelleo líquido ( $4\pi\alpha\beta$ ) con otras técnicas. Obtención de la concentración de actividad de las disoluciones de:
  - a.  $^{232}\text{U}$ .
  - b.  $^{210}\text{Pb}$  en estado de desequilibrio radiactivo.
  - c.  $^{44}\text{Sc}$ .
  - d.  $^{166\text{m}}\text{Ho}$ .



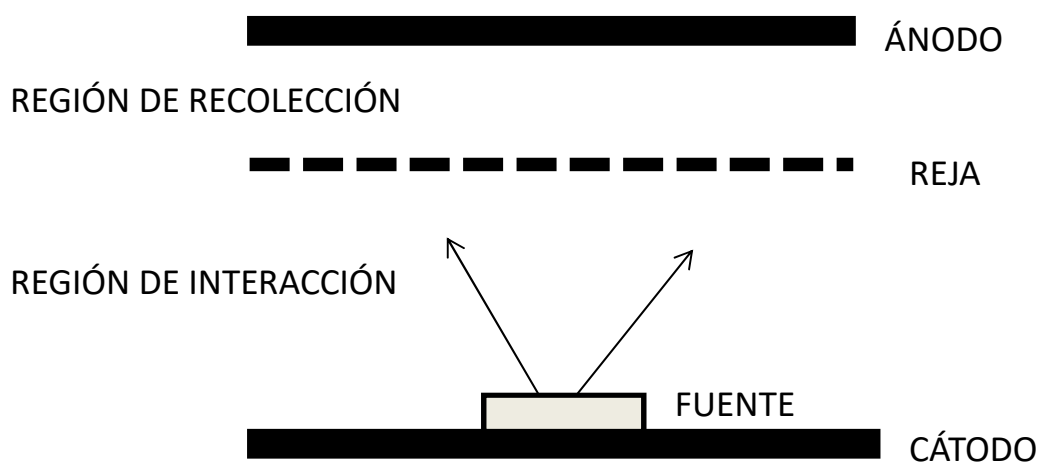
## 2. DESCRIPCIÓN DE LAS TÉCNICAS DE MEDIDA

### 2.1. Medida alfa con cámara de ionización con reja de geometría $2\pi$ ( $2\pi\alpha$ )

La cámara de ionización con reja (Frisch-Grid ionization chamber) es un detector de ionización gaseosa. Cuando una partícula alfa atraviesa un medio, pierde su energía ionizando los átomos de ese medio, en este caso, gas PR (90% argón, 10% metano). Los iones positivos y negativos se recolectan mediante la aplicación de un campo eléctrico a través de unos electrodos. Si no existiera la reja, el tiempo de recolección dependería de la movilidad de los iones y los electrones, así como de la posición en que se ha producido la interacción de la partícula con el medio en el interior de la cámara. Esto tiene dos desventajas principales: la señal tarda mucho tiempo en recolectarse por completo ( $\approx 300 \mu\text{s}$ ) y la energía depositada varía debido a las diferentes rutas de ionización posibles. Un dispositivo de estas características no tendría utilidad espectrométrica ya que no cumpliría una de las condiciones básicas de cualquier dispositivo espectrométrico, es decir, que sucesos que han depositado la misma energía den lugar a impulsos iguales. Por esta razón, dentro de la cámara se coloca una rejilla entre el ánodo y el cátodo a un voltaje intermedio (Frisch, 1944), de forma que la cámara quede dividida en dos partes, la región de interacción (cátodo a reja, estando la fuente radiactiva situada en esta zona) y la región de recolección (reja a ánodo), de forma que únicamente los electrones atraviesan esta última. Siendo mucho más rápidos que los iones positivos, el tiempo de recolección disminuye al orden de  $1 \mu\text{s}$  y además, como todos los electrones atraviesan la misma distancia antes de ser recolectados, se elimina la dependencia espacial de la energía detectada en la cámara (pulso independiente de la posición de emisión de la radiación incidente). En este modo de operación, la cámara de ionización con reja constituye un verdadero espectrómetro que permite obtener un espectro de altura de impulsos y por tanto, de energías.

Las fuentes radiactivas para su medida por espectrometría alfa, incluida la espectrometría con cámara de ionización con reja, consisten en un depósito de la sustancia radiactiva sobre un soporte adecuado (Figura 2.1.a). Por tanto, la geometría de estos equipos es  $2\pi$  pues únicamente las partículas alfas que salgan desde el depósito

hacia el gas de la cámara serán detectadas. Como se explica en los procedimientos de calibración, habrá que preparar fuentes a partir de las disoluciones a calibrar y determinar la actividad de estas fuentes. Para determinar la actividad de un modo absoluto, únicamente es preciso realizar pequeñas correcciones por dos efectos, *retrodispersión* y *autoabsorción*. Aplicando estas correcciones, es posible la calibración absoluta de las disoluciones a las que aplica este trabajo. Se debe a que el empleo de la cámara de ionización con reja es un método absoluto (o primario) de medida y la cámara es un patrón primario.

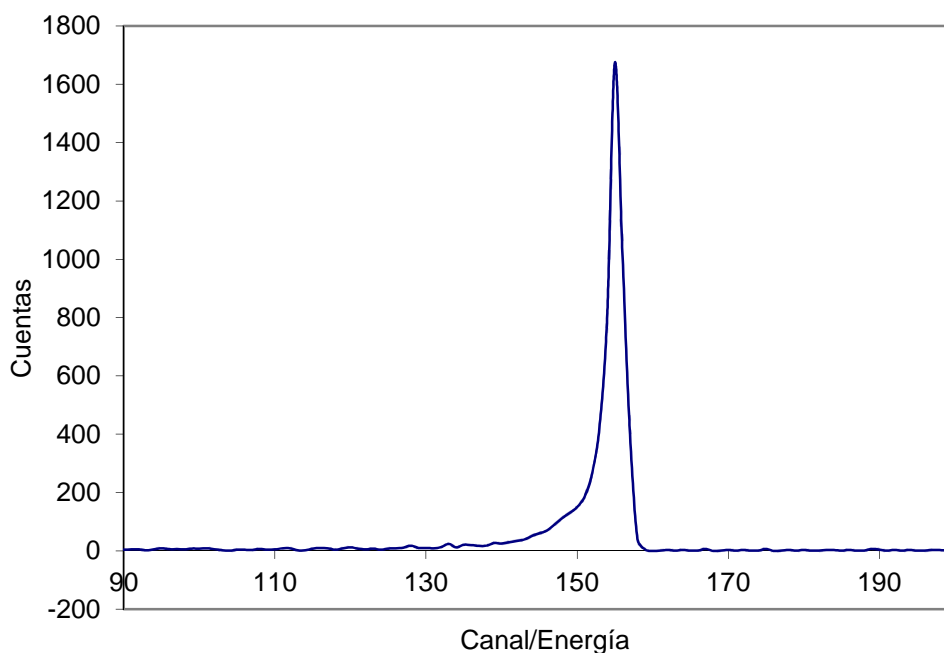


**Figura 2.1.a.** Esquema de una cámara de ionización con reja.

La definición de método primario de medida (Taylor et al., 2001) dice que es “aquel que tiene la más alta calidad metrológica, cuyo procedimiento está totalmente descrito, su incertidumbre puede expresarse en unidades del SI, y cuyos resultados son aceptados sin necesidad de relacionar la medida con unos patrones”. Además, no requiere calibración del instrumento y permite establecer una cadena de trazabilidad entre el resultado y la magnitud del SI asignada a lo que se mide. De acuerdo a la definición metrológica (CEM Glosario de términos), patrón primario es un “patrón que es designado o ampliamente reconocido como poseedor de las más altas cualidades metrológicas y cuyo valor se acepta sin referirse a otros patrones de la misma magnitud”. El concepto patrón primario es válido tanto para las magnitudes básicas como para las derivadas, en este caso, la magnitud derivada actividad (de un radionucleido). Las cámaras de ionización

con rejilla del LMRI son patrones primarios y, como se acaba de indicar, no necesitan calibración con otros patrones de la misma magnitud. Sin embargo, se emplea el término calibración para designar la calibración en energías que permite asignar el correspondiente valor de la energía a los canales del analizador multicanal utilizado para la obtención de los espectros. La forma de realizarlo se explica en el apartado de descripción de los equipos utilizados (apartado 4).

El espectro de una línea alfa monoenergética obtenida en cámara de ionización o con detector de semiconductor presenta la forma de la Figura 2.1.b, en la que se aprecian las características esenciales de una línea o pico alfa experimental: i) la línea es muy asimétrica; ii) la zona de caída hacia la región de alta energía es aproximadamente gaussiana; iii) hay una cola de baja energía que se extiende hasta el origen del espectro (energía cero); iv) la cola de baja energía puede aproximarse a una curva exponencial que se une a una recta que se prolonga hasta el origen. Para obtener el área o recuento bajo un pico de estas características es necesario integrar desde la zona de alta energía hasta la energía cero u origen del espectro lo que se hace por extrapolación utilizando la calibración en energías.



**Figura 2.1.b.** Espectro de una línea alfa monoenergética obtenida en cámara de ionización o con detector de semiconductor.

Cuando fuentes sólidas de emisores de partículas alfa se calibran en cámaras de ionización de geometría  $2\pi$ , la relación entre la tasa de emisión y la actividad de la fuente se desvía del valor teórico de 0,5. Ya se han mencionado los dos procesos que justifican esta desviación, *autoabsorción* y *retrodispersión*. Como en la preparación de las fuentes destinadas a la calibración de disoluciones se emplean cantidades de disolución muy pequeñas, de unidades o decenas de mg (de 5 a 40 mg, generalmente), se genera un depósito muy fino sobre el soporte empleado. Por tanto, no es necesario hacer correcciones por autoabsorción de partículas alfa por el propio depósito radiactivo ya que el alcance de las partículas en el medio es mucho mayor que el espesor lineal del depósito.

Sin embargo, la corrección por retrodispersión sí es necesaria en esta geometría de medida  $2\pi$ . Se debe al hecho de que algunas partículas emitidas en una cierta dirección son dispersadas durante su recorrido en el interior del depósito radiactivo y en el soporte, y abandonan éstos en un ángulo diferente de aquel en el que fueron emitidas inicialmente. Para los sucesos que tienen lugar en el propio depósito, el fenómeno no tiene una repercusión importante en la tasa de emisión, ya que las partículas emitidas hacia un lado y que son retrodispersadas hacia el lado opuesto se compensan con las que sufren el fenómeno inverso. Por tanto, la retrodispersión por el depósito radiactivo no rompe la emisión, teóricamente isótropa, de la radiación. Sin embargo, el soporte sobre el que se encuentra el depósito radiactivo rompe esa simetría y exige una corrección ya que, en caso contrario, se estaría sobreestimando la tasa de emisión que correspondería a una fuente isótropa y, por lo tanto, el valor de la actividad. Las partículas retrodispersadas en el soporte salen hacia el detector  $2\pi$  a ángulos muy próximos a la base del mismo ( $15^\circ$ ) (Walker, 1965), lo que indica que se trata de un proceso de dispersión múltiple por la fuerza de repulsión con los núcleos próximos a la superficie del soporte y que, por tanto, no son detectadas en medidas con menor eficiencia geometría (o menor ángulo sólido comprendido entre la muestra y el detector) como cuando se emplean detectores de semiconductor. La corrección se incrementa con el número atómico del soporte y fue descrita en detalle por Crawford (1949) para fuentes de espesor despreciable y comprobada experimentalmente (Blanco Rodríguez et al., 1997; Hutchinson et al., 1976; Hutchinson et al., 1968) y mediante simulaciones (Ferrero et al., 1990; Lucas and Hutchinson, 1976; Timon and Vargas, 2007; Timon et al., 2018).

En el caso de las medidas que se realizan en este trabajo, la autoabsorción está descartada, como ya se ha indicado, y se han utilizado las expresiones de [Crawford \(1949\)](#) para la obtención de los coeficientes de retrodispersión.

Se deduce, por tanto, que una ventaja importante de esta técnica de medida con cámara de ionización es que es una técnica espectrométrica que, como se verá, permite detectar impurezas u otros descendientes emisores de radiación alfa en el espectro obtenido. Las principales desventajas son la duración de las medidas para bajas actividades, que las muestras se deben introducir en la cámara de una en una sin posibilidad de automatización y que la obtención de las áreas bajo los picos de interés es laboriosa en los casos más complejos, lo que se podrá apreciar cuando se describan los procedimientos empleados en este trabajo.



## 2.2. Recuento por centelleo líquido

El fenómeno del centelleo se basa en la capacidad que tienen ciertos materiales de emitir luz cuando son atravesados por la radiación ionizante. El mecanismo de centelleo líquido se fundamenta en la transformación de la energía de la radiación ionizante en energía luminosa en un medio líquido. La muestra radiactiva, en forma de disolución, se mezcla íntimamente con un cóctel de centelleo dentro de un vial. El cóctel está formado por un disolvente que soporta a la muestra radiactiva con la que se mezcla íntimamente y que absorbe la energía que emite, cediéndola a uno o varios solutos centelleadores que, primero por excitación y posteriormente por desexcitación, emiten fotones por medio de fluorescencia. Estos fotones son dirigidos por medio de reflectores ópticos hacia uno o varios tubos fotomultiplicadores que convierten la luz recogida en un impulso de voltaje cuya amplitud es, idealmente, proporcional a la energía cedida por la radiación emitida por la muestra.

En este proceso, el elemento fundamental es el cóctel de centelleo, ya que es el encargado de absorber la radiación incidente y producir los fotones de luz, aunque otro componente, el vial, también influye ya que sus características pueden contribuir a la mayor o menor producción de luz. Los procesos que por una parte pueden extinguir o atenuar la señal (extinción o “quenching” en la bibliografía inglesa), y por otra pueden contribuir a aumentarla (fondo o “background”), si no se corrigen correctamente originarán un defecto (en el primer caso) o un exceso (en el segundo caso) en el número de sucesos registrados por el sistema detector, que no se corresponderá con lo que realmente emite la muestra problema. Por tanto, en una medida por centelleo líquido hay que tener siempre en cuenta los procesos de extinción y el fondo.

Los factores que contribuyen al fondo son los materiales del vial, la radiación cósmica, los materiales de construcción del laboratorio y las fuentes de radiación externa procedentes de instalaciones contiguas que también pueden contribuir a aumentar la detección, aunque sus efectos se minimizan utilizando dispositivos de blindaje.

Eliminada la contribución del fondo, la eficiencia de detección disminuye con la extinción. Esta se puede caracterizar por métodos bien establecidos que proporcionan un

parámetro de extinción, SQP(E), que identifica el grado de extinción de manera reproducible. Los distintos tipos de extinción han sido ampliamente descritos en la bibliografía, siendo los principales la *extinción química y por color*, aunque un tipo de extinción que hay que tener especialmente en cuenta en la calibración de radionucleidos emisores beta de baja energía es la *extinción por ionización*. Se basa en que la respuesta del centelleador a la interacción de las partículas cargadas no sigue una relación lineal con la energía depositada. La no linealidad aumenta con la masa de las partículas, es una función de la transferencia lineal de energía (LET) o poder de frenado de las mismas y está ligada a la densidad de moléculas excitadas del disolvente en las que los procesos de ionización compiten con los que dan lugar a la emisión de fluorescencia. Este proceso se observa muy claramente en la interacción de las partículas alfa con el líquido centelleador. Sin embargo, dada la elevada energía de las partículas alfa, comúnmente entre 3 y 8 MeV, este fenómeno lo que reducirá es su energía en el espectro de centelleo, aproximadamente en una décima parte, pero todas serán detectadas en el intervalo de energías entre 300 y 800 keV. Es decir, su eficiencia de recuento será prácticamente del 100% lo que hace que la técnica de centelleo líquido sea apropiada para su detección y cuantificación lo cual es uno de los objetivos de este trabajo. En el caso de la emisión beta, como la no linealidad aumenta con la transferencia lineal de energía y el poder de frenado de la partícula emitida, un electrón de baja energía producirá mayor extinción por ionización que una partícula beta de alta energía. Por tanto, el mayor problema para la detección de partículas beta es la obtención de la eficiencia de detección. Este problema se ha solucionado para los nucleidos emisores beta, beta-gamma y captura electrónica mediante el desarrollo del modelo del parámetro libre con el que la eficiencia se puede obtener mediante el empleo de un patrón (método CIEMAT/NIST), o directamente de la medida (método TDCR, Triple to Double Coincidence Ratio). Ambos métodos se describen a continuación aunque el método CIEMAT/NIST es el único que se ha utilizado en este trabajo.

Hay que tener en cuenta que el proceso de centelleo líquido es interesante para la calibración de radionucleidos porque presenta las siguientes ventajas:

1. Capacidad para detectar radiación  $\alpha$ ,  $\beta$ , X y  $\gamma$
2. Tiene una geometría  $4\pi$  ya que al estar la muestra en disolución, rodeada por el propio medio detector, se evita en gran medida la autoabsorción de la misma y la eficiencia de detección es elevada.
3. El método de preparación de muestras es muy simple y, en general, no requiere largos y tediosos procedimientos químicos.
4. Una vez preparadas las muestras (viales), la medida está automatizada y su duración es relativamente corta, pudiéndose obtener resultados en unas horas.

No obstante, también presenta varios problemas en su empleo:

1. Cuantificación del fondo que se puede resolver de forma relativamente sencilla midiendo el fondo en las mismas condiciones que la muestra problema, utilizando los mismos viales y cóctel de centelleo.
2. No hay un método de introducir el radionucleido de interés en el centelleador sin introducir al mismo tiempo elementos no deseados como agua, ácido, sales, etc. que degradan la eficacia del centelleador y aumentan el grado de extinción de la muestra. La extinción afecta a la eficiencia de recuento y produce deformación y un desplazamiento de los espectros de altura de impulsos.
3. La resolución espectral, en comparación con otras técnicas de medida de radiación, es pobre, entre 250 y 300 keV. Por tanto, no es una técnica de medida que pueda definirse como espectrométrica lo que dificulta el chequeo de impurezas y el estado de equilibrio entre los componentes de una disolución.

### 2.2.1. Método CIEMAT/NIST

El método CIEMAT/NIST se basa en la comparación del nucleido problema con otro utilizado como patrón mediante la definición de un parámetro común, *parámetro libre o figura de mérito*. El nucleido patrón suele ser un nucleido beta de baja energía, generalmente el tritio ( $^3\text{H}$ ). 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 de N fotoelectrones en el fotocátodo, el parámetro libre ( $f$ ) viene dado por:

$$f = \frac{E}{N} \quad (2.2.1.a)$$

o, si se tiene en cuenta la extinción  $Q(E)$ ,

$$f = \frac{E \times Q(E)}{N} \quad (2.2.1.b)$$

La relación entre la eficiencia de recuento,  $\varepsilon$ , y el parámetro libre es:

$$\varepsilon = 1 - e^{-E/f} = 1 - e^{-N} \quad (2.2.1.c)$$

siendo,

$$N = \frac{E \times Q(E)}{f} \quad (2.2.1.d)$$

$Q(E)$  es la función de extinción por ionización ya comentada, se calcula mediante la expresión propuesta por Birks (Birks, 1951) en la que interviene el poder de frenado de la partícula incidente y el denominado parámetro de extinción, y toma valores entre 0 y 1, creciendo conforme aumenta E.

Cuando el sistema de medida consta de dos fototubos en coincidencia que se consideran idénticos, como es el caso del equipo Quantulus™ 1220 utilizado en este trabajo, la eficiencia del contador  $\varepsilon_c$  es:

$$\varepsilon_c = \varepsilon_1 \times \varepsilon_2 = \left(1 - e^{-\frac{N}{2}}\right)^2 = \left(1 - e^{-\frac{E \times Q(E)}{2 \cdot f}}\right)^2 \quad (2.2.1.e)$$

En un equipo como éste, la eficiencia de detección de partículas beta ( $\beta^-$  y  $\beta^+$ ) es:

$$\varepsilon = \int_0^{E_{\max}} N(E) \times \left(1 - e^{-\frac{E \times Q(E)}{2 \cdot f}}\right)^2 dE \quad (2.2.1.f)$$

En donde  $N(E)$  representa el espectro de energías.

Se han desarrollado modelos generales y los códigos de cálculo necesarios para la evaluación de las eficiencias teóricas  $\varepsilon$  en función del parámetro libre o figura de mérito tanto para emisores beta como de captura, puros o con esquemas de desintegración complejos. Sin embargo, como se había indicado, el método CIEMAT/NIST se basa en la comparación con un nucleido patrón, por lo que la aplicación del método supone la realización de una serie de medidas y cálculos estructurados de la siguiente manera:

- Se escoge el nucleido patrón, en el caso más general el tritio ( $^3\text{H}$ ), que es el utilizado en este trabajo.
- Se mide un conjunto de viales de  $^3\text{H}$  que contengan actividades conocidas de este nucleido y que cubran un rango adecuado de valores del parámetro de extinción,  $SQP(E)$ , para lo cual se agrega a los viales cantidades crecientes de un agente extintor. Se determina entonces la curva experimental de las eficiencias de recuento frente al parámetro de extinción. Se tiene en cuenta el fondo (se resta) que se obtiene con un vial de composición y volumen similar a los viales activos.
- Se calculan las eficiencias teóricas,  $\varepsilon$ , en función del parámetro libre o figura de mérito para el  $^3\text{H}$  y para el nucleido problema.

- Se miden los viales que contienen el nucleido problema, teniendo también en cuenta el fondo, y se determinan los parámetros de extinción correspondientes.
- Para un parámetro de extinción determinado del nucleido problema, a partir de la curva experimental de  $^3\text{H}$ , se determina la eficiencia del  $^3\text{H}$  para ese parámetro de extinción.
- Con ese valor, en la curva eficiencia frente a la figura de mérito del  $^3\text{H}$ , se obtiene el valor de la figura de mérito del sistema.
- Este valor se lleva a la curva teórica de eficiencia del nucleido problema frente a figura de mérito y se obtiene la eficiencia buscada. Esta curva teórica tiene en cuenta el esquema de desintegración del radionucleido, existiendo distintos programas para obtenerla según la complejidad del mismo tales como EFFY (García-Toraño and Malonda, 1985), EBEGA (García-Toraño et al., 1988), NUR, CIENIS, PENNUC (García-Toraño et al., 2019).

En la Figura 2.2.1 se representa el diagrama del método CIEMAT/NIST.

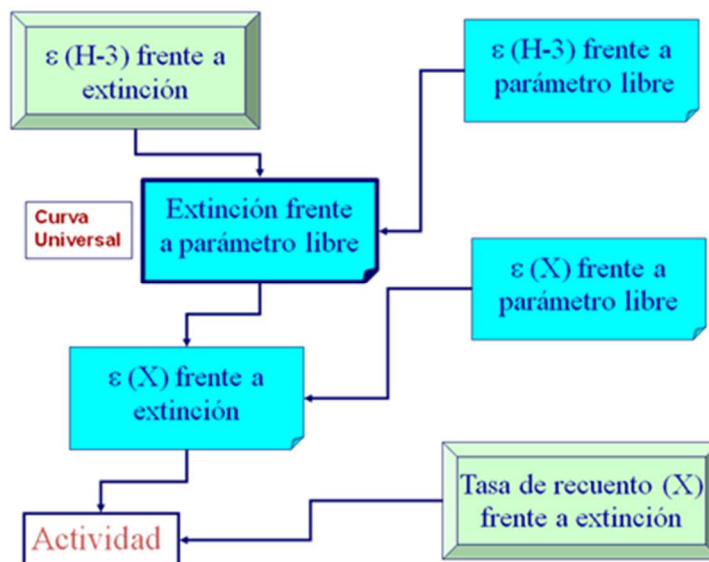


Figura 2.2.1. Diagrama del método CIEMAT/NIST.

### 2.2.2. Método TDCR

El método TDCR requiere un equipo con tres tubos fotomultiplicadores que permita la observación de las coincidencias dobles (AB, BC, AC) y triples (ABC), así como el tiempo de medida.

El funcionamiento consiste básicamente en lo siguiente: Mediante una combinación de cálculos teóricos (Broda et al., 2007), se calcula la relación TDCR (Triple to Double Coincidence Ratio) para un nucleido determinado como función de la figura de mérito, ya definida. Si se determina también experimentalmente esta relación, es posible interpolar en la distribución teórica anterior la eficiencia de detección y obtener la actividad de la fuente de forma absoluta.

La probabilidad de que se detecte una coincidencia triple debida a un evento único viene dada por:

$$\varepsilon_T = \left(1 - e^{-\frac{E \cdot Q(E)}{3 \cdot f}}\right)^3 \quad (2.2.2.a)$$

En donde E, Q(E) y f tienen el mismo significado que en el método CIEMAT/NIST (apartado 2.2.1).

La probabilidad de registrar la tasa de coincidencias dobles entre cualquier par de fototubos viene dada por:

$$\varepsilon_{SD} = 3 \cdot \left(1 - e^{-\frac{E \cdot Q(E)}{3 \cdot f}}\right)^2 - 2 \cdot \left(1 - e^{-\frac{E \cdot Q(E)}{3 \cdot f}}\right)^3 \quad (2.2.2.b)$$

Y teniendo en cuenta el espectro de energías N(E) para los emisores beta ( $\beta^-$  y  $\beta^+$ ), captura electrónica o combinaciones de ellos:

$$\varepsilon_{SD}(f) = \int_0^E N(E) \left(3 \cdot \left(1 - e^{-\frac{E \cdot Q(E)}{3 \cdot f}}\right)^2 - 2 \cdot \left(1 - e^{-\frac{E \cdot Q(E)}{3 \cdot f}}\right)^3\right) \quad (2.2.2.c)$$

$$\varepsilon_T(f) = \int_0^{E_m} N(E) \left(1 - e^{-\frac{E \cdot Q(E)}{3 \cdot f}}\right)^3 dE \quad (2.2.2.d)$$

La relación entre las tasas de coincidencias triples y dobles es el parámetro  $tdcr$ :

$$tdcr = \frac{\varepsilon_T}{\varepsilon_{SD}} \quad (2.2.2.e)$$

La aplicación del método TDCR supone la realización de una serie de medidas y cálculos estructurados de la siguiente manera:

- Se mide un conjunto de viales conteniendo el nucleido problema en el contador TDCR y se registran las tasas de recuento de coincidencias triples y dobles ( $N_T$  y  $N_{SD}$ ) a las que se ha restado el fondo que se obtiene con un vial de composición y volumen similar a los viales activos.
- Se determina el parámetro  $tdcr$  experimental correspondiente a cada vial:

$$tdcr_{exp} = \frac{N_T}{N_{SD}} \quad (2.2.2.f)$$

- Se construye una tabla calculando las eficiencias teóricas de recuento triples y dobles en función de la figura de mérito ( $\varepsilon_T(f)$  y  $\varepsilon_{SD}(f)$ ) y los correspondientes valores del parámetro  $tdcr$ :

$$tdcr(f) = \frac{\varepsilon_T(f)}{\varepsilon_{SD}(f)} \quad (2.2.2.g)$$

- Se buscan, por interpolación en la tabla, el valor  $tdcr(f)$  que corresponde al  $tdcr_{exp}$  y la eficiencia de detección correspondiente  $\varepsilon_{SD}$  para el nucleido problema que es la que se necesita.

### 2.3. Espectrometría alfa con detectores de semiconductor

El principio de operación es similar al de la cámara de ionización, solo que en este caso, la partícula alfa interacciona con un sólido semiconductor y no con un gas.

Un sistema típico de espectrometría alfa incluye normalmente los siguientes componentes: el detector de semiconductor, la cámara de medida, el sistema de vacío y la electrónica asociada, incluyendo el analizador multicanal de altura de impulsos.

Los detectores que se han utilizado en este trabajo son detectores PIPS de silicio (Passivated Implanted Planar Silicon) cuyo funcionamiento, al igual que el de otros detectores utilizados en espectrometría alfa pero con mejores prestaciones, se basa en la creación de una zona libre de portadores de carga, o zona sensible del detector, en una unión PN (zonas dopadas por implantación iónica con impurezas P o átomos con menos electrones de valencia que el silicio y N o átomos con más electrones de valencia) mediante polarización inversa. El principio de operación consiste en que una partícula alfa que incida en esta zona forma pares electrón-hueco. La energía necesaria para formar estos pares depende del material del detector y es de 3,6 eV para el silicio e independiente de la energía de la partícula incidente, siendo el número de pares creados directamente proporcional a la energía de la partícula como ocurre en la cámara de ionización con rejilla. Bajo la acción del campo eléctrico creado, los pares electrón-hueco migran a los electrodos produciendo impulsos eléctricos cuya amplitud es proporcional a la energía perdida por la radiación en la zona sensible del detector.

A causa del escaso poder de penetración de las partículas alfa y del efecto de la luz sobre el detector, éste y la fuente alfa que va a medirse se alojan en una cámara de medida que opera en vacío y en la oscuridad. La cámara contiene, por tanto, un soporte metálico para la fuente y un dispositivo que permite variar la separación entre la fuente y el detector, que se aloja en la parte superior de la cámara. Incluye también un generador de tensión continua para el suministro de la tensión de polarización del detector y una conexión al sistema de vacío que consiste en una bomba rotatoria.

La electrónica asociada incluye un preamplificador y un amplificador. El preamplificador recibe el impulso de salida del detector y convierte la información de la

carga generada por la radiación en el detector en un impulso de voltaje, mejora la relación señal-ruido y conforma el impulso para su tratamiento por el amplificador de espectroscopía. El amplificador amplifica y conforma el impulso de salida del preamplificador para evitar el apilamiento de impulsos. Por último, la clasificación de los impulsos procedentes del amplificador en función de sus alturas, que son a su vez proporcionales a la energía de las partículas, se realiza por medio de un analizador multicanal, cuyo componente básico es el convertidor analógico-digital (ADC), que realiza la conversión de la señal analógica procedente del amplificador a valores numéricos que se clasifican en una serie de canales obteniéndose el espectro correspondiente. La relación entre los canales y la energía de las partículas alfa se obtiene de la calibración en energías con una fuente radiactiva que contenga al menos dos nucleidos que emitan partículas alfa de energías bien separadas y conocidas. Como la respuesta del detector se admite que es, en primera aproximación, lineal en las condiciones de medida habituales, se puede obtener la recta que relaciona la energía con el número de canal.

Para la cuantificación de un nucleido no sirve la simple obtención del área bajo la curva de las emisiones alfa del mismo. Es necesario conocer la eficiencia de recuento o utilizar un trazador o patrón interno como se explica en el procedimiento de calibración de disoluciones de  $^{232}\text{U}$  (apartado 6.4). La eficiencia de recuento o eficiencia de detección de un sistema de espectrometría alfa se obtiene de la relación entre la tasa de partículas procedentes de una fuente detectadas por el sistema empleado y la actividad alfa de la fuente. Puesto que todas las partículas que llegan al detector con suficiente energía son registradas, la eficiencia de recuento depende básicamente de la geometría del conjunto fuente-detector. Para obtener la eficiencia de recuento de un equipo con un determinado detector y con una separación fuente-detector establecida, se utiliza una fuente patrón de actividad alfa conocida y certificada cuyas dimensiones (dimensión del soporte y dimensión y espesor del depósito) coincidan con las de las fuentes que normalmente se midan en ese equipo.

### 3. DESCRIPCIÓN DE LAS DISOLUCIONES PATRÓN DE LOS RADIONUCLEIDOS A LOS QUE APLICA ESTE TRABAJO

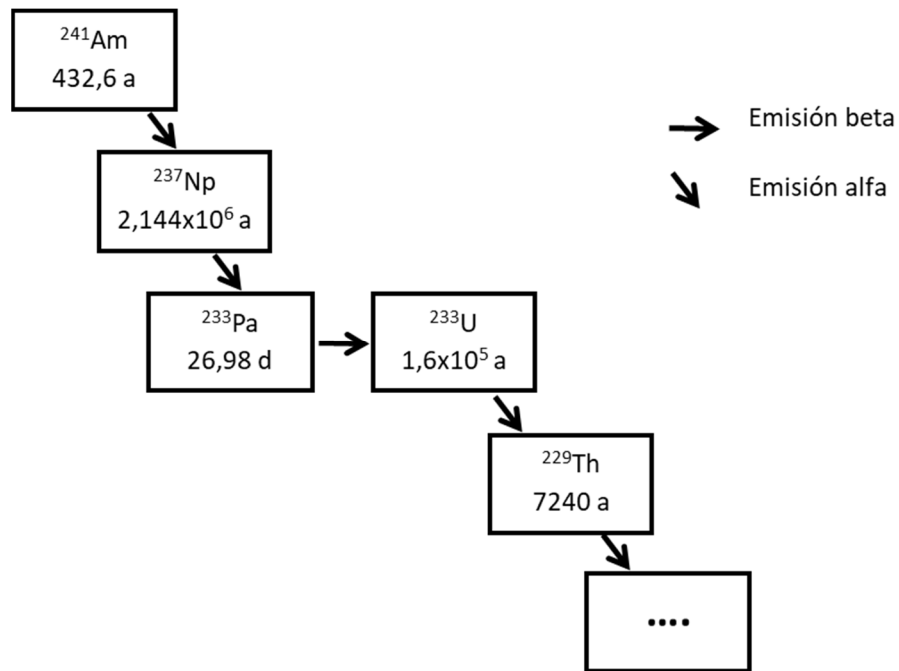
En este trabajo se han aplicado los métodos de calibración mediante las técnicas de medida con cámara de ionización con reja de geometría  $2\pi$  ( $2\pi\alpha$ ) y de recuento por centelleo líquido ( $4\pi\alpha\beta$ ) a las disoluciones de radionucleidos que se describen a continuación. Estas disoluciones se emplean mayoritariamente como trazadores radiactivos en análisis radioquímico, en la puesta a punto y validación de procedimientos, y en la preparación de fuentes para la calibración de equipos. Todas ellas se conservan en la instalación radiactiva IR13B del CIEMAT, en armario o cofre de plomo, con una temperatura controlada de  $20 \pm 2^\circ\text{C}$ .

#### 3.1. Americio-241 ( $^{241}\text{Am}$ )

El LMRI dispone de distintas disoluciones de  $^{241}\text{Am}$  ( $T_{1/2}=432,6$  años, [Nucleide, 2017](#)). Un 67% del total del inventario de este radionucleido procede de una disolución adquirida en la década de los años 70 por la antigua instalación radiactiva IR13A del CIEMAT, actualmente desmantelada. No se conserva el certificado de origen de este material, pero sí existe constancia de su gran pureza que ha sido comprobada periódicamente a partir de los años 80. Las disoluciones calibradas en este trabajo se han preparado por dilución de esta disolución, y son las que habitualmente se dispensan para dar la trazabilidad a los patrones nacionales a aquellos clientes que así lo solicitan. Se trata de cuatro disoluciones (CR1306, CR1901, CR1902 y CR2001) todas ellas en medio de ácido nítrico 1 M.

El  $^{241}\text{Am}$  es, como todos los isótopos del americio, un radionucleido artificial. Además de la importancia de su determinación en la industria nuclear, como consecuencia de su dispersión en el medioambiente debido a las pruebas y accidentes nucleares, su determinación forma parte también de numerosos estudios ambientales de medida de radiactividad. Por otro lado, disponer de disoluciones calibradas de  $^{241}\text{Am}$  es una necesidad en los laboratorios de medida de radiactividad ya que se utilizan tanto para la preparación de fuentes para la calibración de equipos, como para el desarrollo de procedimientos radioquímicos.

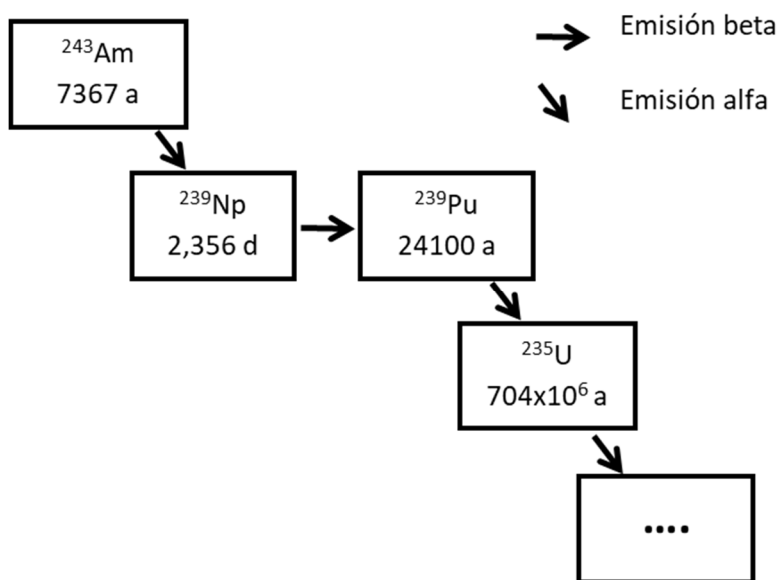
Su cadena de desintegración (Fig. 3.1) y el periodo de semidesintegración de su primer descendiente, el emisor alfa  $^{237}\text{Np}$ , permiten deducir que en estas disoluciones de  $^{241}\text{Am}$  no tendremos actividad debida a sus descendientes. Por este motivo, las disoluciones de  $^{241}\text{Am}$  son las de menor nivel de complejidad para su calibración por ambas técnicas,  $2\pi\alpha$  y recuento por centelleo líquido.



**Figura 3.1.** Esquema de desintegración del  $^{241}\text{Am}$ .

### 3.2. Americio-243 ( $^{243}\text{Am}$ )

El LMRI adquirió una disolución de este radionucleido ( $T_{1/2}=7367$  años, [Nucleide, 2017](#)) en 1987, disolución que había sido preparada en 1985 por el laboratorio de la División de Química de AERE Harwell (Reino Unido). Las dos disoluciones que se estudian en este trabajo, CR9702 y CR1305, se prepararon por dilución de la disolución original en medio de ácido nítrico 8 M. Se ha comprobado que esta disolución de  $^{243}\text{Am}$  no contiene impurezas de otros emisores de partículas alfa. La cadena de desintegración del  $^{243}\text{Am}$  (Figura 3.2) y el periodo de su primer descendiente, el emisor beta  $^{239}\text{Np}$ , permiten saber que partiendo de una disolución pura de  $^{243}\text{Am}$ , en pocos días la actividad del  $^{239}\text{Np}$  habrá crecido hasta igualar la actividad del nucleido padre. Es decir, se habrá alcanzado el equilibrio radiactivo. Sin embargo, no habrá contribución de actividad debida al tercer componente de la serie,  $^{239}\text{Pu}$ . Por tanto, en la calibración de estas disoluciones mediante recuento por centelleo líquido hay que tener en cuenta la presencia del  $^{239}\text{Np}$ . Este sería un escalón más en el nivel de complejidad en la adaptación de la técnica de recuento por centelleo líquido a la calibración de estas disoluciones de emisores alfa.



**Figura 3.2.** Esquema de desintegración del  $^{243}\text{Am}$ .

El  $^{243}\text{Am}$  es también un radionucleido artificial que se utiliza principalmente como trazador radioquímico en las determinaciones de  $^{241}\text{Am}$ .



### 3.3. Plutonio-242 ( $^{242}\text{Pu}$ )

El LMRI dispone de una disolución de  $^{242}\text{Pu}$  ( $T_{1/2}=3,73\times 10^5$  años, [Nucleide, 2017](#)), CR1001, preparada por dilución de una ampolla de este radionucleido adquirida en el IRMM (Institute for Reference Materials and Measurements, Bélgica, actualmente llamado JRC-Geel de la Comisión Europea). Se encuentra en medio ácido nítrico, aproximadamente 5M. A diferencia de las disoluciones anteriores, el certificado de origen indica que esta disolución de  $^{242}\text{Pu}$  contiene impurezas debidas a otros isótopos de plutonio. La composición isotópica de la disolución, incluidas las impurezas, se obtuvo por espectrometría de masas en la fecha de su producción, 30 de junio de 1989.

Al  $^{242}\text{Pu}$  le acompañan pequeñas cantidades de  $^{238}\text{Pu}$ ,  $^{239}\text{Pu}$ ,  $^{240}\text{Pu}$ ,  $^{241}\text{Pu}$  y  $^{244}\text{Pu}$ . En la Tabla 3.3 se presenta la composición isotópica suministrada por el IRMM a la fecha de referencia de sus medidas. Estos datos, expresados en número de átomos, se han convertido en actividad que es la magnitud que interesa a los fines de este trabajo.

**Tabla 3.3.** Composición isotópica de la disolución CR1001 de  $^{242}\text{Pu}$  suministrada por el IRMM a fecha de sus medidas (30/06/1989).

<b>CR1001 Plutonio-242 (30/06/1989)</b>					
de cada 100 átomos	Periodo semidesintegración* [años]	Constante semidesintegración ( $\lambda$ ) [ $\text{s}^{-1}$ ]	Actividad [ $\text{s}^{-1}$ ]	Normalizado al $^{242}\text{Pu}$	
$^{238}\text{Pu}$	0,0009	87,74	$7,90\cdot 10^{-3}$	$7,11\cdot 10^{-6}$	$3,83\cdot 10^{-2}$
$^{239}\text{Pu}$	0,0826	24100	$2,88\cdot 10^{-5}$	$2,38\cdot 10^{-6}$	$1,28\cdot 10^{-2}$
$^{240}\text{Pu}$	0,0108	6561	$1,06\cdot 10^{-4}$	$1,14\cdot 10^{-6}$	$6,15\cdot 10^{-3}$
$^{241}\text{Pu}$	0,0009	14,33	$4,84\cdot 10^{-2}$	$4,35\cdot 10^{-5}$	$2,34\cdot 10^{-1}$
<b><math>^{242}\text{Pu}</math></b>	<b>99,9033</b>	<b><math>3,73\cdot 10^5</math></b>	<b><math>1,86\cdot 10^{-6}</math></b>	<b><math>1,86\cdot 10^{-4}</math></b>	<b>1,00</b>
$^{244}\text{Pu}$	0,0015	$8\cdot 10^7$	$8,66\cdot 10^{-9}$	$1,30\cdot 10^{-11}$	$7,00\cdot 10^{-8}$
Suma	100				

\*Fuente: [Nucleide](#) (acceso el 23/10/2020).

La actividad del  $^{244}\text{Pu}$  es del  $7,0 \cdot 10^{-6}\%$  en relación a la actividad del  $^{242}\text{Pu}$ , por lo que su contribución no se tiene en cuenta aunque es el isótopo de plutonio con mayor periodo de semidesintegración y, por tanto, no se puede apreciar el decaimiento de su escasa actividad.

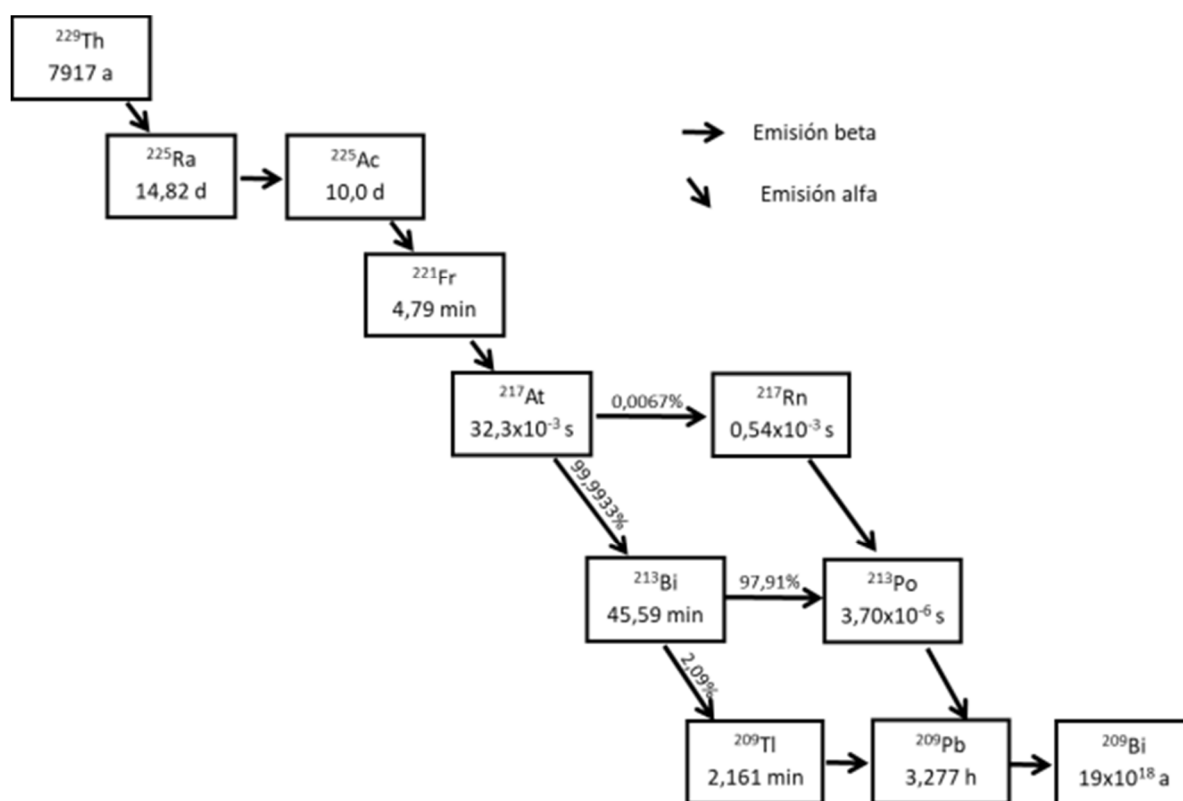
La contribución del emisor beta  $^{241}\text{Pu}$  es la más importante en la fecha de producción de la disolución. Sin embargo, su periodo de semidesintegración es también el más corto de forma que su actividad va decayendo a la vez que aparece la contribución de su descendiente, el emisor alfa  $^{241}\text{Am}$ . Todo esto hay que tenerlo en consideración para conocer la composición isotópica a cada fecha de calibración de la disolución, sobre todo en la calibración de la disolución mediante recuento por centelleo líquido ( $4\pi\alpha\beta$ ) en la que la presencia del  $^{241}\text{Pu}$ , y su menor eficiencia de recuento, debe ser tenida en cuenta.

En la calibración  $2\pi\alpha$ , el  $^{241}\text{Pu}$  no contribuye a la tasa de recuento aunque sí lo hace su descendiente el  $^{241}\text{Am}$  y los otros isótopos de plutonio. Una ventaja es que las energías de las emisiones alfa de todos los nucleidos que conforman las impurezas, a excepción del  $^{244}\text{Pu}$  cuya contribución no se considera, son mayores que las del  $^{242}\text{Pu}$ , por lo que se puede obtener la tasa de emisión debida exclusivamente al  $^{242}\text{Pu}$  sin interferencias. Sin embargo, aumenta el nivel de complejidad en la adaptación de la técnica de recuento por centelleo líquido a la calibración de esta disolución ya que todos los componentes ( $^{242}\text{Pu}$  más impurezas de emisores alfa y beta) contribuyen a la tasa de recuento.

El  $^{242}\text{Pu}$  se emplea como trazador radioquímico principalmente en las determinaciones de los isótopos de plutonio que se han dispersado en el medioambiente como consecuencia de los accidentes y pruebas nucleares. Su principal ventaja respecto al otro isótopo de plutonio empleado como trazador,  $^{236}\text{Pu}$  ( $T_{1/2}=2,858$  años, [Aaltonen et al., 2014](#)), es su largo periodo de semidesintegración.

### 3.4. Torio-229 ( $^{229}\text{Th}$ )

El LMRI dispone de  $^{229}\text{Th}$  ( $T_{1/2}=7917$  años, [Varga et al., 2014](#)) procedente del Oak Ridge Nacional Laboratory (Estados Unidos). Se adquirió en el año 1995 y por dilución de la disolución original en el mismo medio ácido en que se suministró ( $\text{HNO}_3$  8M), se preparó la disolución CR9501. Este  $^{229}\text{Th}$  no tiene contribuciones significativas de otros isotopos de torio, como se indica en el certificado del laboratorio productor y como se ha comprobado en el LMRI. Conforme a su esquema de desintegración (Fig. 3.4), una disolución de  $^{229}\text{Th}$  de 150 días de antigüedad contiene a sus descendientes en equilibrio radiactivo secular. Entre estos descendientes los hay emisores alfa y beta, lo que unido al periodo de semidesintegración muy corto de algunos componentes de la serie y a las distintas ramificaciones de dicho esquema, supone un nivel muy alto de complejidad para la calibración por centelleo líquido, pero con una ventaja que es la ausencia de isótopos de radón en la cadena radiactiva que puedan alterar el estado de equilibrio.



**Figura 3.4.** Esquema de desintegración del  $^{229}\text{Th}$ .

El  $^{229}\text{Th}$  es un isótopo artificial del torio y se emplea como trazador radioquímico en las determinaciones de los isótopos naturales emisores alfa de este elemento ( $^{232}\text{Th}$ ,  $^{230}\text{Th}$  y  $^{228}\text{Th}$ ).



### 3.5. Radio-226 ( $^{226}\text{Ra}$ )

El LMRI dispone de tres disoluciones patrón de  $^{226}\text{Ra}$  ( $T_{1/2}=1600$  años, [Nucleide, 2017](#)). En base al historial del laboratorio, se sabe que las disoluciones CR9304 y CR0204 se prepararon por dilución de un patrón de  $^{226}\text{Ra}$  adquirido por la JEN (Junta de Energía Nuclear, luego CIEMAT) en el NBS (actualmente NIST, National Institute of Standards and Technology, Estados Unidos) con anterioridad a 1980. El certificado de la disolución original no se conserva. Esta disolución original de  $^{226}\text{Ra}$  estaba en medio ácido nítrico y las diluciones (CR9304 y CR0204, 1 litro de cada una) estaban en medio de ácido nítrico 1 M. El contenido total de  $^{226}\text{Ra}$  en ambas disoluciones correspondía originalmente a 6  $\mu\text{g}$ . Se consultó con el NIST la posibilidad de obtener copia del certificado lo que no pudo lograrse al haberse perdido la referencia de la ampolla original del NBS. Según la información intercambiada, lo más probable es que este material correspondiera a los Standard Reference Materials 4955 o 4958, en cuyos certificados refieren la masa de  $^{226}\text{Ra}$  a septiembre de 1967. Sin embargo, los certificados de estos patrones del NBS (Anexos I y II) no incluyen la cantidad de  $^{226}\text{Ra}$  dispensada ya que ésta variaba de una ampolla a otra y este dato se rellenaba de forma individual. La tercera disolución, CR1401, se preparó en 2014 en medio  $\text{HNO}_3$  1 M a partir de restos de alícuotas extraídas de las disoluciones anteriores que se habían concentrado y de otra disolución de  $^{226}\text{Ra}$  procedente del laboratorio de centelleo líquido del LMRI y que estaba en desuso.

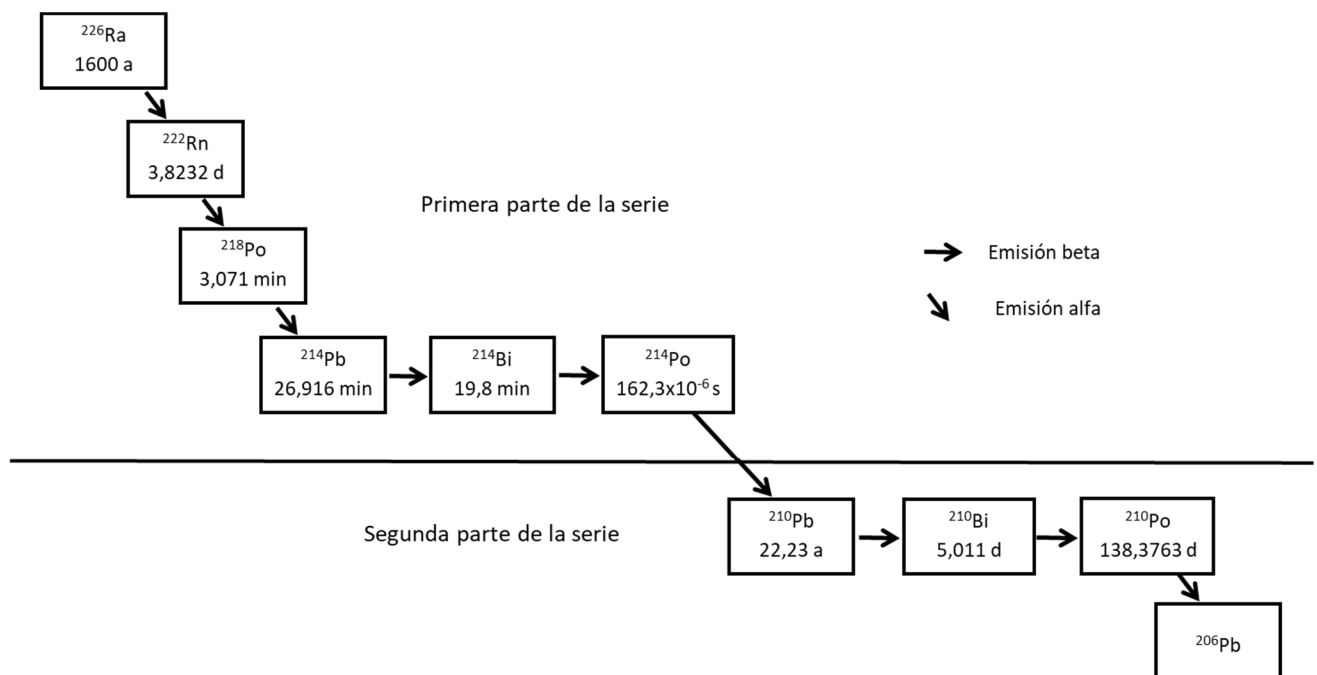
En el esquema de desintegración del  $^{226}\text{Ra}$  (Figura 3.5) hay dos partes bien diferenciadas. En la primera parte, desde el  $^{226}\text{Ra}$  hasta el  $^{214}\text{Po}$ :

- Hay un nucleido intermedio, isótopo del radón, que por su naturaleza de gas se puede perder durante la manipulación de una disolución de  $^{226}\text{Ra}$ .
- Si se evita el escape del  $^{222}\text{Rn}$ , el equilibrio radiactivo en esta primera parte de la cadena se alcanza en unos 40 días. Por tanto, conocida la actividad de uno de los componentes de esta parte de la serie, se conoce la de todos.
- El nucleido  $^{214}\text{Po}$  tiene un periodo de semidesintegración muy corto (0,162 ms) lo que significa que en las medidas por centelleo líquido, pese a ser un emisor de radiación

alfa, dependiendo del tiempo muerto del contador utilizado se obtendrá un recuento inferior al debido a su actividad.

- El estado de equilibrio se detiene en el  $^{210}\text{Pb}$  (periodo de semidesintegración de 22,23 años).

La segunda parte de la cadena de desintegración comprende los nucleidos radiactivos  $^{210}\text{Pb}$ ,  $^{210}\text{Bi}$  y  $^{210}\text{Po}$ . Si se desconoce la fecha de preparación de la disolución de  $^{226}\text{Ra}$  a partir de únicamente este radionucleido, no se conoce cuál es la relación entre esta segunda parte de la cadena y la primera por medio de las ecuaciones de Bateman. Esto constituye un inconveniente importante en la adaptación de la técnica de medida de recuento por centelleo líquido para la calibración y, por tanto, un grado elevado de complejidad que se ha resuelto en este trabajo (ver apartado 6.7), al que se une la presencia en la primera parte de la cadena del  $^{214}\text{Po}$  cuyo recuento está afectado por el tiempo muerto del detector.



**Figura 3.5.** Esquema de desintegración del  $^{226}\text{Ra}$ .

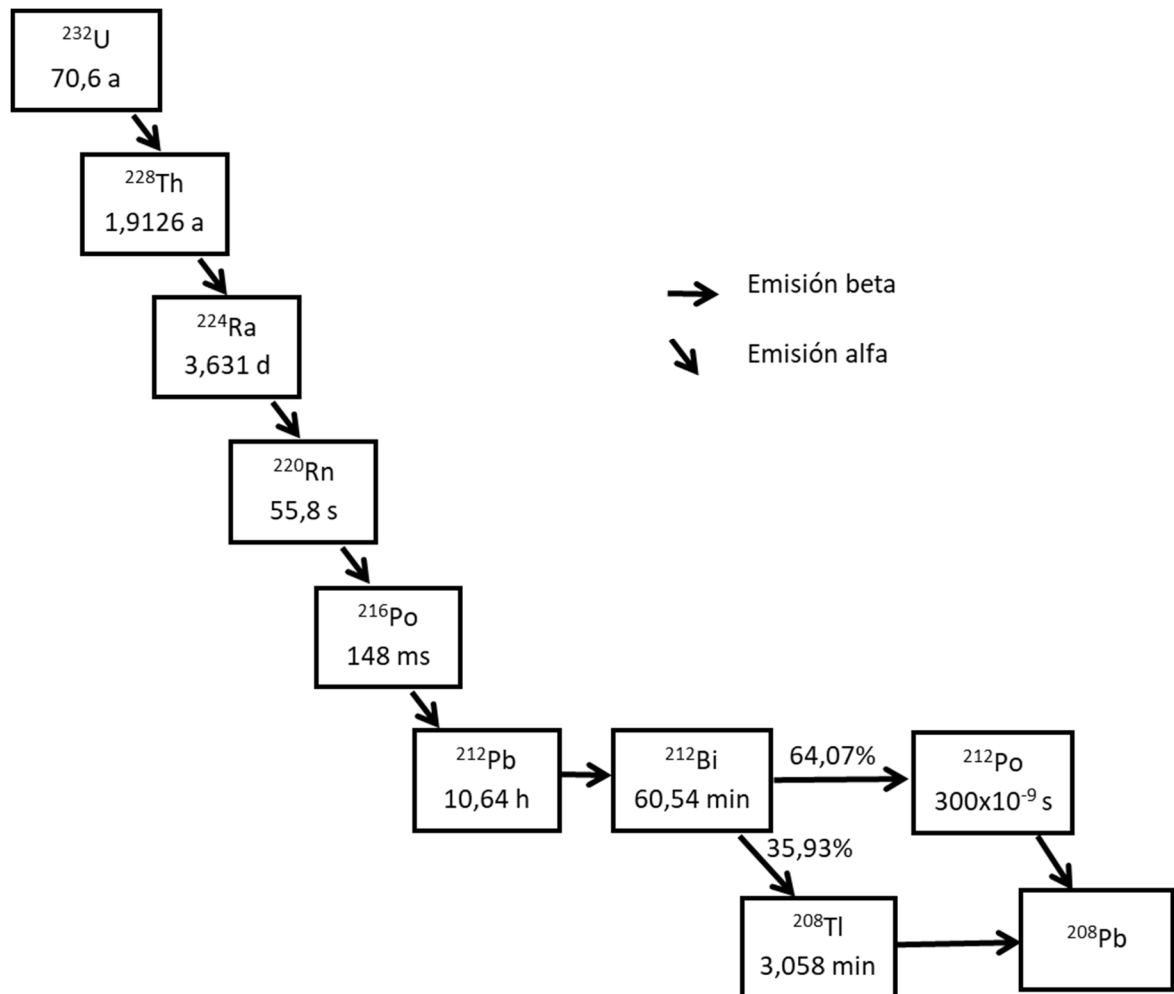
El  $^{226}\text{Ra}$  es un isótopo natural de este elemento, el más abundante en la naturaleza de todos ellos y el más significativo desde el punto de vista de dosis a la población por tener un periodo de semidesintegración relativamente largo. El  $^{226}\text{Ra}$  tiene una gran importancia en medicina nuclear, en estudios medioambientales y geológicos, para generar gas radón y como un componente importante de muchos materiales NORM (Naturally Occurring Radioactive Materials).



### 3.6. Uranio-232 ( $^{232}\text{U}$ )

El LMRI dispone de dos disoluciones de este radionucleido ( $T_{1/2}=70,6$  años, [Nucleide, 2017](#)), CR9303 y CR2002. Según el histórico del laboratorio, la disolución CR9303 se preparó en 1990 en medio  $\text{HNO}_3$  1 M a partir de  $^{232}\text{U}$  adquirido en 1974 por la antigua Junta de Energía Nuclear (JEN), después CIEMAT, procedente del CEA (Commissariat à l'Énergie Atomique). Tiene, por tanto, todos sus descendientes en equilibrio. La concentración de actividad de esta disolución es muy baja y, como se comprobará en el apartado de resultados (7.2.1), se ha concentrado en los últimos años en los que queda muy poco volumen. Por ese motivo, se preparó una nueva disolución de  $^{232}\text{U}$ , la CR2002, a partir de una ampolla de disolución concentrada de este nucleido adquirida en 2018 a Eckert & Ziegler Isotope Products. La disolución original no contiene impurezas conforme a la información del suministrador, y también tiene sus descendientes en equilibrio radiactivo. Esta disolución venía en medio  $\text{HCl}$  1 M y en 2020 se preparó la disolución CR2002 por dilución de la misma, cambiando el medio a  $\text{HNO}_3$  1 M.

El esquema de desintegración del  $^{232}\text{U}$  es complejo y se presenta en la Figura 3.6. Además, algunos componentes de la serie radiactiva tienen periodos de semidesintegración muy cortos. Todo ello hace que su calibración, tanto por centelleo líquido como por  $2\pi\alpha$ , sea compleja.



**Figura 3.6.** Esquema de desintegración del  $^{232}\text{U}$ .

El  $^{232}\text{U}$  es un radionucleido muy utilizado en todos los estudios ambientales, geológicos y de protección radiológica como trazador radiactivo en las determinaciones por espectrometría alfa del uranio natural ( $^{238}\text{U}$  y  $^{234}\text{U}$ , fundamentalmente) (Martín Sánchez and Vera Tomé, 1990).

### 3.7. Plomo-210 ( $^{210}\text{Pb}$ )

Las dos disoluciones de  $^{210}\text{Pb}$ , “A” y “B”, ( $T_{1/2}=22,23$  años, [Nucleide, 2017](#)) que se han estudiado en este trabajo las suministró el National Physical Laboratory (NPL, Reino Unido) para un ejercicio de comparación planificado en el marco del European Metrology Research Programme (EMRP) project IND57 (MetroNORM). La primera disolución “A” era realmente el objetivo de la comparación y posteriormente se suministró la disolución “B” ante los problemas que se encontraron con la primera disolución. Hay que tener en cuenta que en una disolución del emisor beta  $^{210}\text{Pb}$  crecen sus dos descendientes, el también emisor beta  $^{210}\text{Bi}$  ( $T_{1/2}=5,011$  días) y el emisor alfa  $^{210}\text{Po}$  ( $T_{1/2}=138,376$  días). Por tanto, las fechas de preparación de las disoluciones de este nucleido son importantes para conocer la contribución de sus descendientes. De la información suministrada por el NPL se sabe lo siguiente acerca de las disoluciones “A” y “B”:

La primera disolución “A” (referencia CL-216 en el LMRI) se purificó el 28 de julio de 2015 ( $t_0$ ) por cromatografía de cambio iónico para obtener una disolución conteniendo exclusivamente  $^{210}\text{Pb}$ , sin descendientes, con una concentración de actividad aproximada de  $28,9 \text{ Bq}\cdot\text{mg}^{-1}$  de  $^{210}\text{Pb}$  a fecha 1 de agosto de 2015. Un volumen aproximado de 1 mL de la disolución en medio de ácido nítrico 2 M, sin portadores añadidos, se envió a los tres laboratorios participantes en la comparación en una ampolla termosellada. Los portadores son elementos con propiedades químicas idénticas o muy similares a las de los radionucleidos correspondientes y que se añaden para asegurar la estabilidad de las disoluciones de radionucleidos, generalmente muy diluidas en concentración másica. El  $^{210}\text{Pb}$  de la disolución no estaba en equilibrio radiactivo con sus descendientes en el momento de su recepción en el LMRI (agosto de 2015) ya que incluso su primer descendiente,  $^{210}\text{Bi}$ , necesita unos 50 días para alcanzar el equilibrio con su padre.

La segunda disolución “B” (referencia CL-218 en el LMRI) se envió posteriormente en el mismo medio ácido nítrico 2 M, pero indicando que contenía portadores de plomo y bismuto ( $50 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1} \text{ Pb}(\text{NO}_3)_2$  y  $50 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1} \text{ Bi}(\text{NO}_3)_3$ ) y que los tres radionucleidos de la disolución ( $^{210}\text{Pb}$ ,  $^{210}\text{Bi}$  y  $^{210}\text{Po}$ ) se encontraban en equilibrio radiactivo. Las disoluciones de  $^{210}\text{Pb}$  se distribuyen normalmente en equilibrio y se calibran habitualmente mediante recuento por centelleo líquido ( $4\pi\alpha\beta$ ) sin separación alfa/beta.

Este ejercicio de comparación ha servido para aprovechar la experiencia en la técnica de medida  $2\pi\alpha$  para poner a punto un método relativamente sencillo de calibración de disoluciones en estado de no equilibrio por combinación de ambas técnicas,  $2\pi\alpha$  y recuento por centelleo líquido ( $4\pi\alpha\beta$ ).

El  $^{210}\text{Pb}$  es un isótopo radioactivo del plomo perteneciente a la serie radiactiva del uranio, utilizado en numerosas aplicaciones como datación, estudios de velocidades de sedimentación, erosión, y como componente de materiales NORM (Naturally Occurring Radiactive Materials).

### 3.8. Escandio-44 ( $^{44}\text{Sc}$ )

La disolución de  $^{44}\text{Sc}$  ( $T_{1/2} = 242,52(15)$  min o  $4,042(25)$  h), (García-Toraño et al., 2016) que se ha utilizado en este trabajo se preparó mediante un sistema generador  $^{44}\text{Ti}/^{44}\text{Sc}$  desarrollado en el CIEMAT. El objetivo no solo era la calibración de la disolución, sino obtener un valor del periodo de semidesintegración del  $^{44}\text{Sc}$  con menor incertidumbre que el valor recomendado (Browne, 2011).

Para preparar la disolución se utilizó un sistema generador  $^{44}\text{Ti}/^{44}\text{Sc}$  con un diseño basado en los sistemas generadores de radionucleidos descritos por Walter y Filosofov (Filosofov et al., 2010; Walter, 1958). El  $^{44}\text{Ti}$  se adsorbió en una columna cromatográfica que contenía una resina de intercambio aniónico. El  $^{44}\text{Sc}$  se obtuvo por elución del generador con una disolución de ácido oxálico ( $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ) 0,005 M en HCl 0,07 M. El rendimiento de las eluciones fue siempre mayor del 98%. La disolución eluida se purificó y concentró siguiendo un método similar al de Pruszyński et al., 2010. Consiste en pasar directamente la disolución eluida del generador a través de un cartucho comercial que contiene una resina de intercambio catiónico (Strata SCX, Phenomenex). El escandio se retiene en la resina del cartucho que se lava con 5 mL de agua desionizada para eliminar las impurezas. Finalmente, el  $^{44}\text{Sc}$  se eluye (> 95%) con 1 mL de EDTA 50 mM que, como agente quelante, contribuye a la estabilidad de la disolución.

El  $^{44}\text{Sc}$  es un emisor de positrones que se aplica en terapia con radionucleidos y obtención de imágenes PET (Tomografía por Emisión de Positrones). Su utilización se ha incrementado en los últimos años porque aunque su periodo de semidesintegración es corto, es mayor que el de otros radionucleidos utilizados para producir radiofármacos utilizados en diagnósticos PET como el  $^{68}\text{Ga}$  (Domnanich et al., 2016; Walczak et al., 2019). Otro isótopo de este elemento, el  $^{47}\text{Sc}$ , se ha convertido también en un radionucleido con muchas posibilidades terapéuticas y en la obtención de imágenes SPECT (Tomografía Computerizada por Emisión de Fotón Único). Por todo ello, el uso del par isotópico  $^{44}\text{Sc}/^{47}\text{Sc}$  parece ser muy prometedor en aplicaciones de la medicina nuclear (Huclier-Markai et al., 2018; Muller et al., 2014; Siwowska, 2016). Otra de las ventajas del  $^{44}\text{Sc}$  es que, además de su producción en ciclotrón, se puede obtener, como en este trabajo, a partir del  $^{44}\text{Ti}$  que tiene un periodo de semidesintegración de 60 años (Nucleide, 2017).



### 3.9. Holmio-166m ( $^{166m}\text{Ho}$ )

Como parte del proyecto de investigación “Metrology for Radiactive Waste Management” del Programa Europeo de Investigación Metrológica (European Metrology Research Programme, EMRP), en el año 2013 cinco laboratorios, entre los que se encontraba el CIEMAT, participaron en la intercomparación EURAMET.RI(II)-K2.Ho-166m para la medida de la concentración de actividad de una disolución de  $^{166m}\text{Ho}$  (Kossert et al., 2014a). Uno de los objetivos del proyecto era una nueva determinación del periodo de semidesintegración de este nucleido mediante la combinación de medidas de actividad y de masa.

El interés del  $^{166m}\text{Ho}$  se debe a que es un producto de fisión que puede aparecer como componente de los residuos nucleares dependiendo de la composición del combustible empleado. Se produce en el combustible nuclear como resultado de la activación neutrónica de aditivos de erbio añadidos al combustible para mejorar la combustión del uranio (Altitzoglou and Rožkov, 2016).

Tiene un periodo de semidesintegración relativamente largo ( $T_{1/2} = 1132,6 \pm 3,9$  años, Nedjadi et al., 2012), que decae mediante emisión beta menos ( $\beta^-$ ) a varios estados excitados del  $^{166}\text{Er}$ , seguido de la correspondiente emisión gamma de desexcitación. Se utiliza también como componente de las fuentes de referencia de calibración gamma (Altitzoglou and Rožkov, 2016), pudiendo reemplazar a las fuentes de  $^{226}\text{Ra}$  que se utilizan habitualmente por su largo periodo de semidesintegración. Estas fuentes de  $^{226}\text{Ra}$  presentan algunos inconvenientes como necesitar más de 100 años para alcanzar el equilibrio radiactivo de todos sus descendientes y poder verse afectadas por pérdidas potenciales de su descendiente el gas  $^{222}\text{Rn}$ . Por otro lado, la utilización de fuentes de referencia de  $^{166m}\text{Ho}$  requiere conocer muy bien su periodo de semidesintegración, en particular si se usan durante muchas décadas (Kossert et al., 2014a).

La disolución inicial de  $^{166m}\text{Ho}$  utilizada en este trabajo se obtuvo irradiando  $^{165}\text{Ho}$  según la reacción  $^{165}\text{Ho}(n,\gamma)^{166m}\text{Ho}$ . En la irradiación se utilizó óxido de holmio (III) de alta pureza por lo que se esperaba que el proceso de irradiación produjera también altas actividades de  $^{166}\text{Ho}$ , siendo éste un problema menor ya que el  $^{166}\text{Ho}$  decae casi

completamente después de varias semanas porque su periodo de semidesintegración es corto (26,795(29) h) (Nucleide, 2017).

El PTB (Physikalisch-Technische Bundesanstalt) adquirió esta disolución de  $^{166\text{m}}\text{Ho}$  en Eckert & Ziegler Isotope Products (Valencia, California) y se purificó en los laboratorios del CEA-LANIE (Commissariat à l'Énergie Atomique - Laboratoire de développement Analytique Nucléaire, Isotopique et Élémentaire) para eliminar el erbio que estaba presente como impureza (Gueguen et al., 2014). Esto último es importante ya que el  $^{166}\text{Er}$  no radiactivo interfiere con el  $^{166\text{m}}\text{Ho}$  en las medidas por espectrometría de masas, técnica que se iba a utilizar con posterioridad para la medida con alta precisión del periodo de semidesintegración del  $^{166\text{m}}\text{Ho}$ .

Una vez purificada la disolución, se envió de vuelta al PTB como sal seca, se disolvió en HCl 0,1 M y se homogeneizó. Se pesaron varias alícuotas y se envasaron en ampollas termoselladas. Antes de su distribución entre los participantes de la intercomparación, se midieron todas las ampollas en el PTB mediante una cámara de ionización  $4\pi$  confirmándose así la homogeneidad de la disolución. Algunos participantes en la intercomparación, entre ellos el CIEMAT, estudiaron el efecto de la adsorción del radionucleido en las ampollas originales. Para ello, los lavados ácidos de la ampolla original, una vez vacía, se midieron mediante recuento por centelleo líquido, comprobando que la actividad remanente era inferior a  $4,3 \cdot 10^{-4}$  de la actividad total inicial. Esta información resultó útil para estimar la componente de incertidumbre debida a los efectos de la adsorción. Ninguno de los participantes hizo una dilución de la disolución para sus medidas y, tanto el CIEMAT como la mayoría de ellos, utilizaron la técnica gravimétrica del picnómetro para la preparación de las fuentes de medida.

#### 4. EQUIPOS: ESPECTRÓMETROS Y BALANZAS

Los radionucleidos que se calibran en este trabajo están en forma de disolución y en la calibración lo que se obtiene es la concentración de actividad como actividad por unidad de masa. Por tanto, se van a describir los equipos utilizados para trabajar con estas dos magnitudes. Todos los equipos empleados en las calibraciones del LMRI están incluidos en su sistema de gestión de la calidad. En la aplicación informática para la gestión y operación con registros (SIGOR) de los laboratorios del LMRI, se conservan todos los registros de los equipos en sus correspondientes fichas de equipo, que incluyen los datos de identificación, suministrador, fecha de puesta en funcionamiento, características técnicas, planes de calibración, verificación y mantenimiento con sus resultados, los detalles de funcionamiento, anomalías, averías, modificaciones, reparaciones, etc. (Figura 4)

The screenshot shows the 'FICHA DE EQUIPO' form in the SIGOR - LMRI application. The form is titled 'FICHA DE EQUIPO' and is divided into several sections. The main data fields are as follows:

Nombre:	CAMARA DE IONIZACIÓN		Código / identificación:	IR13A-003
Denominación	Cámara de ionización (a)	Subcódigo:	A	
Marca	NUMELEC	Modelo	NU 14B	
Nº de serie	067	Nº de inventario	08224	
Proveedor:	H. CORNIC	NOTA: Si el proveedor no está en la lista, consultar con el RC para añadirlo		
Fecha servicio	01/01/1981	Estado:	APTÓ para su uso	
Responsable del equipo:	María Teresa Crespo Vázquez		Ubicación actual (Edificio /Piso / sala):	E3/P0/04
Laboratorio:	Alfa	Pertenencia a SGC:	SI	

The interface includes a menu bar with options like 'Archivo', 'Inicio', 'Crear', 'Datos externos', and 'Herramientas de base de datos'. A toolbar contains various icons for file operations and data management. A 'Panel de navegación' is visible on the left side of the form area.

Figura 4. Ficha de equipo en la aplicación SIGOR.

#### 4.1. Cámara de ionización con reja

El funcionamiento de la cámara de ionización con reja ya se ha descrito en el apartado 2.1. En este trabajo se ha utilizado una cámara de ionización con reja marca NUMELEC, modelo NU14B, que se muestra en la Figura 4.1. En ella se aprecian el cuerpo cilíndrico de la cámara con el preamplificador encima, situado lo más cerca posible de la zona de recolección para evitar capacidades parásitas y la influencia de campos externos. En la parte inferior está el compartimento que aloja la bomba de vacío y las válvulas que permiten el vaciado, llenado y control de la presión del gas PR. En este trabajo, se trabaja con una presión de gas fija (1,5 Bar, 150 kPa) sin circulación del mismo, salvo para realizar los barridos iniciales que permiten eliminar el aire y con él las trazas de oxígeno que disminuyen la eficiencia de detección al recombinarse con los electrones. En el interior del grueso cilindro de acero se alojan el ánodo y la reja. Su base, que actúa como cátodo, contiene el soporte de las fuentes que pueden ser de hasta 5 cm de diámetro. Las paredes del cilindro, el soporte de las fuentes, el soporte de la reja y el electrodo colector (ánodo) están cubiertos por un depósito químico de níquel para reducir el fondo y facilitar su limpieza. En un chasis NIM, próximo a la cámara, se encuentran la fuente de alta tensión y el amplificador espectroscópico cuya señal se envía a un convertidor analógico-digital y un analizador multicanal.



**Figura 4.1.** Cámara de ionización con reja (NUMELEC NU14B).

Las fuentes se introducen en la cámara de una en una, pudiéndose programar únicamente el número de espectros a realizar de cada fuente con el mismo tiempo de medida. Esto implica que, si para la calibración de una disolución se deben preparar un mínimo de tres fuentes (lo más común es preparar cinco fuentes), de cada fuente se hacen habitualmente de 6 a 10 medidas (Ver procedimiento descrito en 6.1) y hay que estar pendiente del cambio de fuentes, el proceso de calibración puede durar desde unas horas hasta varios días si la actividad de las fuentes es muy baja y se necesitan tiempos de medida muy largos. Además, en cada calibración hay que añadir las medidas de fondo y la calibración en energías de la cámara. Las medidas de fondo se hacen una o dos veces durante la calibración, dependiendo de la duración de la misma, con una fuente sin depósito y de forma similar (mismo intervalo de energías/canales y con el mismo tiempo de medida) a las medidas de las fuentes preparadas a partir de la disolución. Como ya se ha mencionado, la calibración en energías permite asignar el correspondiente valor de la energía a los canales del analizador multicanal utilizado para la obtención de los espectros. En este trabajo, para esta asignación se mide una fuente que contiene tres radionucleidos ( $^{233}\text{U}$ ,  $^{239}\text{Pu}$  y  $^{241}\text{Am}$ ) cuyas emisiones alfa más intensas están comprendidas entre 4,8 y 5,5 MeV. Conociendo la energía de estas emisiones y los canales de los máximos de los picos correspondientes a estas energías, se obtiene la relación lineal entre la energía y el número de canal. Se ha comprobado que esta relación lineal se mantiene en el intervalo de energías entre 3,5 y 9 MeV en el que aparecen las emisiones alfa de los radionucleidos más comunes.

Como ya se ha explicado en el apartado 2.1, la cámara no necesita calibración con otros patrones de la misma magnitud. Periódicamente se verificará su correcta operación mediante alguna de estas operaciones: comprobando la estabilidad de la calibración en energías o simplemente asegurándose que es posible asignar correctamente los máximos de los picos de una fuente triple ( $^{233}\text{U} + ^{239}\text{Pu} + ^{241}\text{Am}$ ) a canales determinados sin que se observe un importante solapamiento de los picos que no permita hacer esta asignación. Esta información queda reflejada en la correspondiente ficha de equipo. Aunque está programado hacer esta verificación periódica cada 12 meses, realmente se hace en cada calibración.

Otras operaciones que se realizan con la cámara son el mantenimiento y la verificación del tiempo del sistema de adquisición.

Las instrucciones de mantenimiento se recogen en un procedimiento técnico y consisten básicamente en la limpieza del interior de la cámara si se produce contaminación.

Cada dos años se hace la verificación del tiempo del sistema de adquisición. Para ello, se sigue el procedimiento técnico del LMRI para la verificación del tiempo de recuento en los equipos que utilizan convertidores analógico-digitales. Los equipos de adquisición de datos utilizados en el LMRI disponen de relojes internos para determinar el tiempo durante el que han estado activos. Las verificaciones aseguran que la incertidumbre relativa a la medida del tiempo no supere el 0,01%, o sea, un valor muy inferior a las incertidumbres que afectan a otros factores de la medida. Para ello, se utiliza un generador de impulsos de frecuencia muy bien conocida y se compara el número de impulsos contados por el equipo durante un tiempo dado con el valor teórico dado por la frecuencia del equipo. Como ejemplo, en la última verificación se programó un tiempo de adquisición de impulsos de 1000 s, una frecuencia de 1 Hz, se generaron entonces 1000 impulsos y se contó el mismo número.

## 4.2. Espectrómetro Wallac Quantulus™, modelo 1220

El equipo de medida Quantulus™ 1220 (Fig. 4.2) es un sistema adecuado para la medida de la radiación tanto alfa como beta. Está diseñado para la medida de muestras de baja actividad, reduciendo los niveles de fondo mediante un blindaje pasivo formado por un bloque asimétrico de plomo, más grueso en su parte superior, para apantallamiento de la radiación cósmica, y capas de cadmio y cobre para adsorber los rayos X producidos por reacciones de fluorescencia provocadas por la radiación de fondo ambiental en el plomo o en el cadmio, respectivamente. El blindaje activo está compuesto por una cavidad asimétrica rellena de un líquido de centelleo y dos tubos fotomultiplicadores exteriores a ella. Este blindaje activo también se denomina detector de guarda. Su función es detectar los destellos que la radiación externa a la muestra (p.e. radiación cósmica, radiación ambiental) provoca en el líquido de centelleo del blindaje activo y que son detectados por los tubos fotomultiplicadores del detector de guarda. Se genera una señal cuya conversión analógico-digital puede ser inhibida o almacenada para su posterior sustracción. Este blindaje activo o detector de guarda se encuentra instalado dentro del blindaje pasivo y en su interior se localizan los tubos fotomultiplicadores principales. Cada par de tubos fotomultiplicadores, principales y de guarda, trabaja en coincidencia de forma que sólo aquellos pulsos que se reciban simultáneamente, dentro del tiempo de resolución, son almacenados. Así se garantiza que la intensidad de la señal eléctrica de salida sea proporcional a la energía de la partícula ionizante.

Para cuantificar la extinción, el equipo dispone de una fuente externa de  $^{152}\text{Eu}$  de 37 KBq de actividad. Con ella se irradia la muestra y se registra el espectro que se origina por efecto de los electrones Compton generados en su interior. Dicho espectro se desplazará tanto más hacia la zona de bajas energías cuanto mayor sea la extinción que presenta dicha muestra. Este desplazamiento se cuantifica midiendo el punto final del espectro por ser el que más varía para pequeños cambios en el grado de extinción. Este punto, denominado Standard Quench Parameter (External) (SQP(E)), es el canal para el cual el 99% del espectro Compton del  $^{152}\text{Eu}$  queda bajo él. Este punto presenta además la ventaja de que apenas varía para distintos volúmenes de centelleador. Con esta definición, un valor alto de dicho parámetro significa que en la muestra hay poca

presencia de sustancias que producen extinción; en cambio, un valor bajo indicaría presencia elevada de dichas sustancias extintoras.

El espectrómetro Quantulus™ 1220 incorpora dos analizadores multicanales programables. Cada multicanal está dividido en dos partes, pudiendo almacenar simultáneamente cuatro espectros diferentes para cada muestra con 1024 canales cada uno. El equipo se controla desde un ordenador con un soporte informático bajo el entorno Windows (Programa WinQ) en el que se seleccionan fácilmente los parámetros de medida (orden, posición y tiempo de cada muestra, ciclos y repeticiones, valor del discriminador de fondo y del discriminador de impulsos  $\alpha/\beta$ , etc.). Los grupos de parámetros de medida vienen establecidos en protocolos. El equipo tiene asociado un programa de análisis de espectros (Easy View) de sencillo manejo, que permite una rápida visualización de los espectros y un tratamiento estadístico de los datos. El equipo se puede programar permitiendo la medida de hasta 60 viales, seleccionando el orden de medida, número de repeticiones, tiempo de medida por vial, etc., facilitando la tarea enormemente y reduciendo los tiempos de calibración.

Las instrucciones de mantenimiento se recogen en un procedimiento técnico. El mantenimiento consiste básicamente en la limpieza del interior del equipo, principalmente de la superficie transportadora, para evitar entrada de polvo y suciedad en la óptica; comprobación del estado de los cables y del sistema de refrigeración.

Para verificar el correcto funcionamiento del equipo, se mide periódicamente la concentración de actividad de una disolución de un radionucleido, preferentemente tritio por poseer gran estabilidad en cuanto a la concentración de actividad frente al tiempo, y se compara el resultado obtenido con el valor de referencia de la disolución en la fecha de referencia. Se consideran aceptables las diferencias de las medidas dentro de sus incertidumbres para un nivel de confianza del 95% ( $k=2$ ). Las verificaciones periódicas están programadas cada 6 meses, aunque en realidad se realizan en cada calibración. El resultado de las verificaciones queda reflejado en la correspondiente ficha de equipo.

Otro método de verificación es la comprobación de la estabilidad de las medidas de concentración de actividad de viales conservados en nevera para evitar su deterioro tras varios meses desde su preparación, y la recalibración de disoluciones previamente calibradas.



**Figura 4.2.** Espectrómetro de centelleo líquido Wallac Quantulus™ 1220 (Perkin-Elmer, 2005).



### 4.3. Espectrómetro alfa con detectores de semiconductor

Para las medidas por espectrometría alfa con detectores de semiconductor se han utilizado cámaras TENNELEC TC 257 (Figura 4.3). El LMRI tiene en funcionamiento ocho de estas cámaras independientes, conectadas de cuatro en cuatro a un chasis NIM TENNELEC TB3 con fuente de alimentación que proporciona la tensión a los detectores PIPS de silicio. Las cámaras incluyen el preamplificador y amplificador de cada uno de los detectores cuya señal se envía a un convertidor analógico-digital y un analizador multicanal. Los detectores PIPS son de la marca CANBERRA, con áreas activas de 100 mm<sup>2</sup> para las medidas que requieren mayor resolución espectral y 450 mm<sup>2</sup> cuando se requiere mayor eficiencia de recuento. Para la obtención del vacío en las cámaras se utiliza una bomba de vacío Edwards nXDS6i que trabaja sin aceite para evitar las pequeñas partículas de aceite que pudieran pasar a las cámaras y ensuciar los detectores.

Dado que las cámaras permiten acercar o separar la fuente radiactiva al detector, para un detector dado se puede llegar a un compromiso entre la eficiencia de recuento y la resolución de los picos alfa. La primera será mayor cuanto más cerca esté la fuente del detector, mientras que la resolución será mejor cuanto más alejada esté la fuente ya que, de esta forma, el ángulo sólido abarcado por la fuente y el detector será menor y únicamente las partículas que salgan más perpendiculares llegarán al detector, mejorando la calidad del espectro obtenido. Todos estos aspectos, selección de los detectores y condiciones de medida, se tienen en cuenta buscando los mejores resultados en cada calibración. Existe un procedimiento para la obtención de la eficiencia de recuento y la calibración en energías con una fuente de referencia con certificado de calibración. Ambas son estables en el tiempo y únicamente se tendrían que obtener de nuevo si las condiciones de medida cambiaran, como puede suceder si se cambia el detector o la separación fuente a detector. Sin embargo, periódicamente se verifica el buen funcionamiento de las cámaras comprobando que los criterios de aceptación y rechazo del procedimiento se cumplen. El procedimiento establece unos criterios de aceptación y rechazo de forma que se rechazan aquellas calibraciones en energía que no permitan asignar convenientemente los máximos de los picos del espectro utilizado para la calibración a canales determinados. Conforme a este procedimiento, se considera

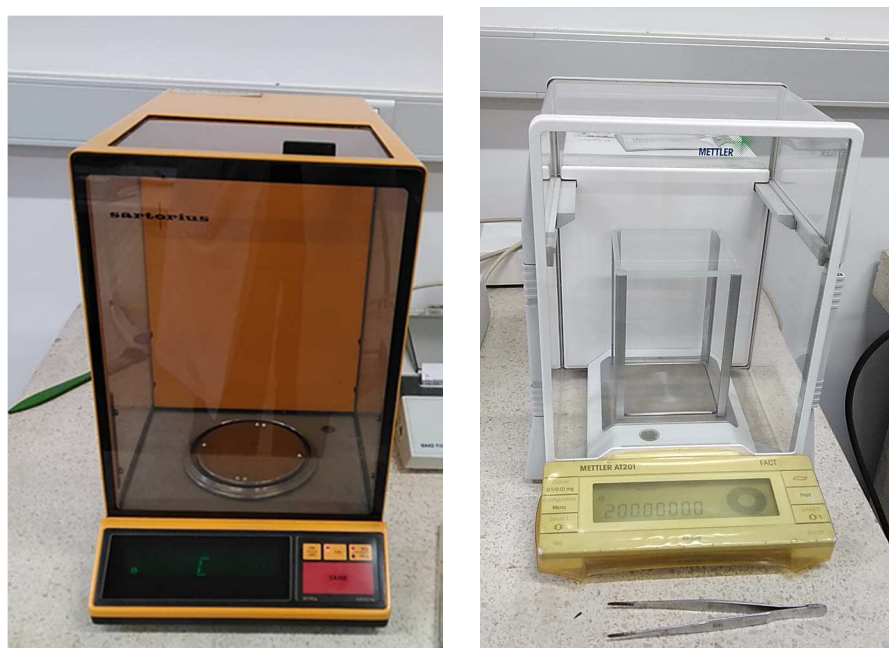
aceptable la eficiencia de recuento obtenida con la fuente de referencia si la incertidumbre del valor de la tasa de recuento es compatible con la incertidumbre de las medidas individuales estimada como la raíz cuadrada del número de sucesos contados. Al igual que con la cámara de ionización, cada dos años se hace la verificación del tiempo del sistema de adquisición de datos. Para ello, se sigue el procedimiento técnico del LMRI para la verificación del tiempo de recuento en los equipos que utilizan convertidores analógico-digitales. Toda esta información queda reflejada en la correspondiente ficha de equipo.



**Figura 4.3.** Espectrómetro con detectores de semiconductor TENNELEC TC 257.

#### 4.4. Balanzas

Para la preparación de las fuentes se han utilizado dos balanzas semi-micro analíticas: Balanza Mettler Toledo modelo AT201 y balanza Sartorius modelo 1712 MP8 (Fig. 4.4).



**Figura 4.4.** Balanza Sartorius modelo 1712 MP8 (izquierda) y Mettler Toledo modelo AT201 (derecha).

El campo de pesada de la balanza Mettler AT201 llega hasta 205 g y tiene una precisión de indicación de 0,01 mg. El campo de pesada de la balanza Sartorius 1712 MP8 llega hasta 162 g, y su precisión de indicación tiene dos intervalos de 0,01 mg hasta 30 g, y 0,1 mg de 30 a 162 g, según trabaje como semi-micro analítica o analítica.

Los factores a tener en cuenta para la operación en condiciones óptimas de las balanzas, así como aquellos que se tienen en cuenta en el cálculo de la incertidumbre de la determinación de la masa dispensada, se explican en el apartado 5. Los datos para estos cálculos se obtienen de los manuales de las balanzas o de los certificados de las calibraciones externas llevadas a cabo *in situ* cada dos años por el Centro Español de Metrología (CEM), responsable del patrón nacional de masa. Además, antes de realizar las pesadas y una vez alcanzada la estabilización, las balanzas tienen un sistema

automático de autocalibración con pesas incorporadas. Periódicamente (cada seis meses, aproximadamente) se hacen verificaciones de la estabilidad de las balanzas con pesas externas de referencia según un procedimiento técnico del LMRI, quedando reflejados los resultados, así como los de las calibraciones externas y las operaciones de mantenimiento descritas en los manuales de las balanzas, en las correspondientes fichas de equipos de la aplicación informática de gestión de la calidad SIGOR.

## 5. MÉTODOS DE PREPARACIÓN DE DISOLUCIONES Y FUENTES RADIATIVAS

Las disoluciones de radionucleidos se calibran generalmente en términos de actividad por unidad de masa en vez de actividad por unidad de volumen con el fin de disminuir la incertidumbre de la concentración de actividad, al ser menor la incertidumbre de la pesada en las condiciones adecuadas que la de la dispensación con pipeta, aun estando ésta calibrada. Es más, el empleo de pipetas para la preparación de fuentes para la calibración de disoluciones, a pesar de ser un procedimiento mucho más rápido, puede producir pequeñas salpicaduras fuera del soporte sobre el que se hace el depósito radiactivo, invalidando el proceso de calibración. Por tanto, se emplea la dispensación gravimétrica tanto para la preparación de disoluciones por dilución de otras más concentradas, como para la dispensación de alícuotas de las disoluciones para la preparación de fuentes sólidas (para su medida en cámara de ionización con reja) o sobre viales de centelleo (para su medida por centelleo líquido). Dado que las cantidades que se dispensan suelen estar en el rango de 5 a 100 mg para la preparación de fuentes y viales, se utilizan balanzas micro analíticas o semi-micro analíticas. En este trabajo se han empleado dos balanzas semi-micro analíticas con una resolución teórica de 0,01 mg.

Como interesa que la incertidumbre debida a la pesada sea la menor posible, es necesario tener en cuenta algunas consideraciones prácticas. Las balanzas deben colocarse lo más horizontalmente posible sobre una mesa diseñada para balanzas a fin de evitar vibraciones, y las condiciones de temperatura y humedad deben ser adecuadas, evitando corrientes de aire. Todo esto se cumple en las balanzas utilizadas por el LMRI, sometidas a verificaciones periódicas y a calibraciones externas.

Tanto para la preparación de disoluciones como fuentes sólidas o viales, se emplea la técnica de dispensación cuantitativa de gotas o técnica del picnómetro ([Campion, 1975](#); [Sibbens and Altitzoglou, 2007](#)). Los picnómetros se preparan en cada laboratorio a partir de pequeños “biberones” de polietileno (Fig. 5), en este caso de 5 mL de volumen. El cuello del picnómetro se alarga calentando y girando suavemente, mientras que con la ayuda de unas pinzas se tira del cuello hasta formar un capilar. A través de ese capilar se aspira la disolución para su dispensación. Cuanto más estrecho sea el capilar, menor será la evaporación de la disolución durante la dispensación por pesada, las gotas a dispensar

serán más pequeñas lo que facilita la preparación de fuentes sólidas por adición de las gotas sobre un soporte, pero mayor será la dificultad en la aspiración de la disolución.



**Figura 5.** Picnómetros con el cuello alargado (izquierda), detalle de un picnómetro (derecha).

Una vez lleno el picnómetro, la masa dispensada se obtiene por diferencia de pesada del picnómetro antes y después de la dispensación. Para ello, el picnómetro se maneja con pinzas para evitar el calentamiento con los dedos (siempre protegidos con guantes). Las cargas electrostáticas que suelen producirse en la superficie plástica del picnómetro y que afectan a la estabilidad de la pesada se eliminan con una pistola o arco antiestáticos comerciales (producen un flujo de iones) por los que se pasa el picnómetro antes de introducirlo en la balanza. Las balanzas más modernas ya llevan la opción de eliminar las cargas incorporando el arco en su interior. La masa dispensada se corrige siempre por el factor de empuje del aire desplazado al introducir el picnómetro en la balanza. El factor de empuje tiene en cuenta la densidad del aire (en las condiciones de presión, temperatura y humedad relativa en la fecha de pesada), la densidad de las pesas utilizadas en la calibración de la balanza y del objeto a pesar (picnómetro más disolución). Además de la incertidumbre asociada al factor de corrección por empuje, los factores que se tienen en cuenta en la incertidumbre de la determinación de la masa dispensada son la repetibilidad, obtenida del certificado de calibración de la balanza; la linealidad o error de indicación del que se tienen dos valores, el del manual de la balanza y el del certificado

de calibración de la balanza, tomándose el máximo valor o caso más desfavorable; la resolución o sensibilidad de la balanza dada en el manual de la misma como última cifra significativa para cada rango de medida.

La preparación de diluciones de disoluciones más concentradas es habitual en los laboratorios de metrología ya que se suelen recibir disoluciones muy activas por parte de los laboratorios productores de radionucleidos o las casas comerciales que las distribuyen. Estas disoluciones activas se diluyen dispensando la disolución con picnómetro sobre el medio y volumen necesarios para obtener concentraciones de actividad apropiadas para la calibración y los intereses de los usuarios finales. Es habitual que para algunas aplicaciones como, por ejemplo, el empleo de las disoluciones como trazadores en medidas de radiactividad ambiental o estudios geológicos, los usuarios finales deban hacer una nueva dilución de la disolución calibrada. En estos casos, en los certificados de calibración se les indica que las diluciones deben hacerse por pesada, ya que la concentración de actividad se expresa en actividad por unidad de masa. Las diluciones deben realizarse en el mismo medio ácido que la disolución de referencia y, si fuera necesario, se les indicaría la concentración de los portadores químicos que deberían añadir para garantizar la estabilidad química de las diluciones e impedir pérdidas por adsorción. Los portadores se añaden en una cantidad (masa) que normalmente excede en órdenes de magnitud a la del nucleido radiactivo en disolución y son isótopos estables del mismo elemento, o de otro de características químicas muy similares, que impiden la adsorción de la sustancia radiactiva en las paredes del contenedor por competición por los puntos de adsorción.

Para la preparación de fuentes sólidas en el LMRI, con el picnómetro se dispensan las gotas necesarias para poder efectuar la medida sobre soportes o planchetas de acero inoxidable pulido a espejo de 2,5 cm de diámetro y 1 mm de espesor, perfectamente limpios con acetona. Las disoluciones de emisores alfa del LMRI están generalmente en medio de ácido nítrico diluido ( $\geq 1$  M) por lo que el acero inoxidable puede utilizarse sin problema al no ser atacado por este medio. En ocasiones, las disoluciones se sirven en medio clorhídrico y, en este caso, se utilizan soportes de plata para la preparación de las fuentes. El número de gotas depositadas sobre el soporte (plancheta) está limitado por el área a cubrir y por el confinamiento de la disolución sobre el soporte evitando que se

salga del mismo. Por precaución, cada plancheta se coloca sobre un vidrio de reloj de mayor diámetro para contener la disolución en caso de derrame y para permitir transportar la plancheta bajo una lámpara para su evaporación que debe ser lenta y controlada. Puede ocurrir que la disolución se distribuya bien por toda la superficie del soporte o que cubra solo una parte de la circunferencia. Para las medidas en cámara de ionización con reja esto no es un problema, siempre que el depósito sea fino para evitar la autoabsorción, ya que la geometría  $2\pi$  va a permitir detectar todas las partículas que salgan de la fuente. Para otras aplicaciones, como las medidas en cámara de baja geometría de ángulo sólido definido (García-Toraño et al., 2008), la dispensación de gotas con el picnómetro debe realizarse con extremo cuidado, la(s) gota(s) deben quedar centradas, la distribución del depósito debe ser uniforme (a menudo controlada por autoradiografía) y, por tanto, el número de gotas a dispensar está muy limitado.

Para la calibración de disoluciones radiactivas mediante la técnica de recuento por centelleo líquido, se utilizan viales o recipientes de tamaño y forma tipificados. Estos viales deben disponer de cierre hermético, estar fabricados de materiales que afecten lo menos posible al rendimiento de la emisión luminosa (extinción) (Cassette and Tartes, 2014; Kaihola, 2000), ser resistentes a la acción disolvente de líquidos orgánicos y tener muy baja radiactividad intrínseca (los viales de vidrio contienen algo de radiactividad debido a la presencia de  $^{40}\text{K}$  natural) (Komosa and Slepecka, 2010). Para algunos radionucleidos, como es el caso del  $^{226}\text{Ra}$  estudiado en este trabajo, hay que añadir que eviten la fuga de los isótopos del gas radón. Primeramente, se introduce en el vial la mezcla centelleadora o cóctel de centelleo y la muestra radiactiva se dispensa sobre el cóctel por la técnica del picnómetro, teniendo en cuenta todos los factores que contribuyen a la incertidumbre ya mencionados. Tras la dispensación de la muestra, se cierra el vial, se agita vigorosamente para homogeneizar la mezcla y se deja en reposo dentro del espectrómetro al menos 1 hora antes de su medida para que alcance la temperatura adecuada.

## 6. PROCEDIMIENTOS DE CALIBRACIÓN

A continuación, se van a describir los procedimientos que se han empleado en este trabajo para la calibración de las disoluciones patrón de distintos radionucleidos anteriormente descritas en el apartado 3, todo ello en el cumplimiento de las tareas encomendadas al LMRI. Algunos de estos procedimientos son generales y se pueden aplicar a la calibración de disoluciones de un gran número de radionucleidos. Otros están particularizados para otras disoluciones del LMRI, incluyendo los aspectos no contemplados en los procedimientos generales. Parte de estos procedimientos son los desarrollados en el LMRI a lo largo de los años para la calibración de sus patrones y otros han sido específicamente desarrollados para este trabajo. Todos ellos incluyen el cálculo de las incertidumbres de medida. Es importante tener en cuenta que cuando el cálculo de las incertidumbres de medida proporcione valores inferiores a los admitidos internacionalmente para el laboratorio en las Capacidades de Medida y Calibración (CMC), estos se incrementarán al valor aceptado en las CMC en los resultados reflejados en los certificados de calibración.

Es de destacar que la utilización de la cámara de ionización con reja de geometría  $2\pi$  para la calibración absoluta de muestras de referencia líquidas (disoluciones) de emisores de partículas alfa, es poco conocida y no suele ser utilizada por otros laboratorios nacionales de metrología de radionucleidos. El LMRI ha demostrado que es un método muy versátil; además de la calibración permite detectar impurezas y se ha utilizado con muy buenos resultados en intercomparaciones internacionales en las que el CIEMAT/LMRI ha sido el único laboratorio que ha utilizado esta técnica de medida. En cuanto a la calibración por el método de medida de recuento por centelleo líquido, en particular utilizando el método CIEMAT/NIST, hay que mencionar que este procedimiento ha sido desarrollado por el LMRI en colaboración con el National Institute for Standards and Technology (NIST, Estados Unidos). Además, ha sido implantado no solo en el CIEMAT (LMRI) y el NIST sino también en numerosos laboratorios nacionales de metrología, entre ellos, el Bureau International des Poids et Mesures (BIPM, Sèvres), IRMM (Comisión Europea, Geel), PTB (Alemania), NPL (Gran Bretaña), CSIR-NML (Sudáfrica), ENEA (Italia), LNMRI-IRD (Brasil) y CNEA (Argentina).

### **6.1. Procedimiento general de calibración absoluta de muestras radiactivas líquidas de referencia, de emisores de radiación alfa, en cámara de ionización con reja de geometría $2\pi$ ( $2\pi\alpha$ )**

Este procedimiento es el utilizado en el LMRI para la calibración de muestras radiactivas líquidas de referencia de radionucleidos emisores de radiación alfa, y permite establecer la concentración de actividad alfa total de la muestra mediante el depósito gravimétrico de alícuotas de la misma sobre planchetas de un material apropiado (acero inoxidable, plata, cuarzo, etc.) y la medida de las fuentes resultantes en cámara de ionización con reja de geometría  $2\pi$ .

Es el procedimiento más utilizado en el LMRI y se aplica a los casos menos complejos de un único radionucleido, con una o más emisiones, o de un radionucleido con impurezas de otros radionucleidos o descendientes que emitan partículas alfa de mayor energía (esto último es lo más común), suficientemente separadas para evitar interferencias espectrales. También puede aplicarse cuando, aunque las impurezas emitan partículas de energía inferior al radionucleido problema, su relación de actividad con éste sea conocida bien del certificado del laboratorio productor o determinada en el LMRI por otras técnicas como la espectrometría alfa con detectores de semiconductor.

En este trabajo, este procedimiento se ha aplicado a la calibración de las disoluciones de  $^{241}\text{Am}$ ,  $^{243}\text{Am}$ ,  $^{242}\text{Pu}$  y  $^{210}\text{Pb}/^{210}\text{Po}$ .

La forma de operar se inicia con la preparación de las fuentes como se describe en el apartado 5 de métodos de preparación de disoluciones y fuentes radiactivas. Se utiliza la técnica de dispensación cuantitativa de gotas o técnica del picnómetro para dispensar gravimétricamente alícuotas de la disolución a calibrar sobre soportes o planchetas adecuados y, mediante evaporación, producir las fuentes radiactivas en un número no inferior a tres. Una vez preparadas las fuentes, se obtiene la tasa de emisión por unidad de masa de cada una y su incertidumbre ( $C_{mi}$  y  $u(C_{mi})$ ) mediante su medida en cámara de ionización con reja.

Para determinar la tasa de emisión por unidad de masa y su incertidumbre para cada fuente se procede de la siguiente manera:

- 1) Se obtiene un conjunto de espectros de la fuente en la cámara de ionización con el mismo tiempo de medida. Se hace un mínimo de 4 medidas de cada fuente, siendo habitual un número comprendido entre 6 y 10, mientras que el tiempo de medida se selecciona dependiendo de la actividad de las fuentes. Cada espectro consistirá en el pico o los picos correspondientes a las emisiones alfa del radionucleido correspondiente (la mayoría de los radionucleidos no son monoenergéticos y emiten partículas alfa con distintas energías y probabilidades de emisión) y su prolongación hacia la zona de menores energías formando lo que se conoce como cola de baja energía (Figura 2.1.b).
- 2) También se hacen varias medidas del fondo de la cámara en el mismo intervalo de energía/canales de medida de las fuentes y con el mismo tiempo.
- 3) Para cada espectro se integra la zona correspondiente a los picos y cola y, teniendo en cuenta la calibración en energías (ver apartado 4.1), se extrapola la parte plana inicial del espectro hasta energía nula, incrementándose el área correspondiente a la integral en esa cantidad. Se descuenta el fondo promedio de cada zona obtenido de las medidas de fondo.
- 4) Se obtiene el valor medio de las áreas o recuentos ( $R_i$ ) de los distintos espectros de cada fuente, su desviación típica y la desviación típica experimental de las  $n$  medidas de cada fuente que se toma como incertidumbre  $u(R_i)$ . El resultado, dividido entre el tiempo de medida, proporciona el valor de la tasa de emisión de partículas alfa de esa fuente,  $C_i$ . La incertidumbre relativa sobre la tasa de recuento  $C_i$  es prácticamente igual a la del recuento  $R_i$ , pues al tratarse de medidas de larga duración, la incertidumbre debida al tiempo de medida es despreciable.

5) Conocidas las tasas de emisión de las fuentes y su incertidumbre ( $C_i$  y  $u(C_i)$ ), así como la masa de disolución dispensada en cada una de las fuentes y su incertidumbre ( $m_i$  y  $u(m_i)$ ), se obtiene el conjunto de valores  $C_{m_i}$  de la tasa de emisión por unidad de masa de cada una de ellas mediante la expresión:

$$C_{m_i} = \frac{C_i}{m_i} \quad (6.1.a)$$

6) El valor final de la tasa de emisión por unidad de masa de disolución,  $C$ , se obtiene como el valor medio ponderado del conjunto de valores  $C_{m_i}$  y de su incertidumbre:

$$W_{m_i} = \frac{1}{(u(C_{m_i}))^2} \quad (6.1.b); \quad C = \frac{\sum(W_{m_i} \times C_{m_i})}{\sum W_{m_i}} \quad (6.1.c); \quad u(C) = \sqrt{\frac{1}{\sum W_{m_i}}} \quad (6.1.d)$$

Por último, la concentración de actividad de la disolución,  $CA$ , y su incertidumbre se obtienen como:

$$CA = \frac{2C}{1+B} \quad (6.1.e)$$

$$\left(\frac{uCA}{CA}\right)^2 = \left(\frac{u(C)}{C}\right)^2 + \left(\frac{u(1+B)}{(1+B)}\right)^2 = \left(\frac{u(C)}{C}\right)^2 + \left(\frac{u(B)}{(1+B)}\right)^2 \quad (6.1.f)$$

Siendo  $B$  el coeficiente de retrodispersión de las partículas alfa en el material de las planchetas obtenido con las expresiones de Crawford ([Crawford, 1949](#)), utilizando como incertidumbre de  $B$  el valor de  $0,2 \times B$ .

Este procedimiento de calibración se ha validado por los resultados obtenidos en las intercomparaciones EUROMET-RI(II).K2.Np-237, BIPM CCRI(II)K2.Am-241 y BIPM CCRI(II)-K2.Pu-238. Estos resultados se muestran en el Anexo III.

## 6.2. Procedimiento de calibración absoluta de muestras radiactivas líquidas de referencia de $^{229}\text{Th}$ en cámara de ionización con reja de geometría $2\pi$ ( $2\pi\alpha$ )

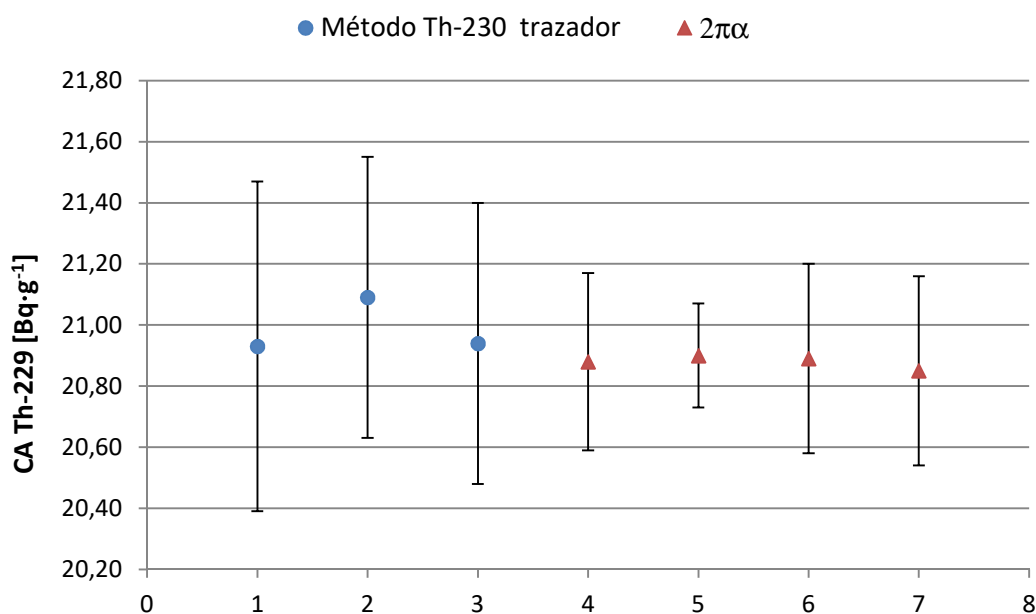
El procedimiento seguido en el LMRI para la calibración de disoluciones de  $^{229}\text{Th}$  en cámara de ionización con reja se basa en la aplicación del procedimiento general descrito en 6.1 para las características particulares de esta disolución. Según su esquema de desintegración (Figura 3.4), el  $^{229}\text{Th}$  alcanza el equilibrio radioactivo secular con sus descendientes en aproximadamente 150 días. Por tanto, una fuente radiactiva preparada por dispensación gravimétrica y posterior evaporación de una alícuota de una disolución de  $^{229}\text{Th}$ , contiene este nucleido y todos sus descendientes en equilibrio, ya que ninguno de ellos es un nucleido gaseoso (como los isótopos de radón) que se pueda perder durante el proceso de preparación de la fuente. Al estar todos los nucleidos en equilibrio radioactivo, la tasa de recuento alfa total de cada una de estas fuentes corresponde a las partículas alfa emitidas por el  $^{229}\text{Th}$  y descendientes, es decir, cinco veces la tasa de partículas alfa que correspondería únicamente al  $^{229}\text{Th}$ . Por tanto, se aplica el procedimiento general para la calibración absoluta de muestras radiactivas líquidas de referencia, de emisores de radiación alfa, en cámara de ionización con reja de geometría  $2\pi$  descrito en 6.1 y el valor de la concentración de actividad del  $^{229}\text{Th}$  corresponde a un quinto del valor obtenido. Hay que tener en cuenta que, para obtener el coeficiente de retrodispersión hay que considerar todas las emisiones del espectro ( $^{229}\text{Th}$  y descendientes emisores alfa). El cálculo de incertidumbres es el mismo que en el procedimiento general.

Este procedimiento de calibración de las disoluciones de  $^{229}\text{Th}$  se ha comparado con el procedimiento que utiliza una disolución patrón de  $^{230}\text{Th}$  como trazador o método del patrón interno, también utilizado en el LMRI. Este procedimiento es similar al descrito en 6.4 para la calibración de disoluciones de  $^{232}\text{U}$  pero sin necesidad de hacer separación radioquímica puesto que, en este caso, no hay interferencias espectrales que impidan obtener las áreas bajo los picos alfa de interés. Consiste en la preparación de fuentes sólidas por electrodeposición a partir de cantidades dispensadas gravimétricamente, mediante picnómetro, de las disoluciones de ambos nucleidos,  $^{229}\text{Th}$  y  $^{230}\text{Th}$ . Las fuentes se miden por espectrometría alfa con detector de semiconductor y de la relación entre las

áreas de los picos de ambos nucleidos, las masas añadidas de cada disolución y la concentración de actividad del trazador  $^{230}\text{Th}$ , se obtiene la concentración de actividad de la disolución de  $^{229}\text{Th}$ . Un procedimiento similar pero con separación radioquímica del torio se utilizó como método de confirmación en [Fitzgerald et al., 2010](#).

Los valores de la concentración de actividad de la disolución CR9501 obtenidos por ambos procedimientos, llevados a la misma fecha de referencia, solapan teniendo en cuenta su incertidumbre (Figura 6.2). Sin embargo, el procedimiento que utiliza la cámara de ionización con reja de geometría  $2\pi$  ( $2\pi\alpha$ ) produce incertidumbres menores que el que utiliza  $^{230}\text{Th}$  como trazador y es el que se utiliza habitualmente en el LMRI.

Esta comparación y su publicación en una revista internacional sujeta a revisión por pares ([Crespo, 2007](#)) han servido para validar el procedimiento.



**Figura 6.2.** Concentración de actividad de la disolución CR9501 de  $^{229}\text{Th}$  obtenida por los procedimientos de calibración en cámara de ionización con reja ( $2\pi\alpha$ ) y de patrón interno con  $^{230}\text{Th}$  como trazador, llevados a la misma fecha de referencia.

### 6.3. Procedimiento de calibración absoluta de muestras radiactivas líquidas de referencia de $^{226}\text{Ra}$ en cámara de ionización con reja de geometría $2\pi$ ( $2\pi\alpha$ )

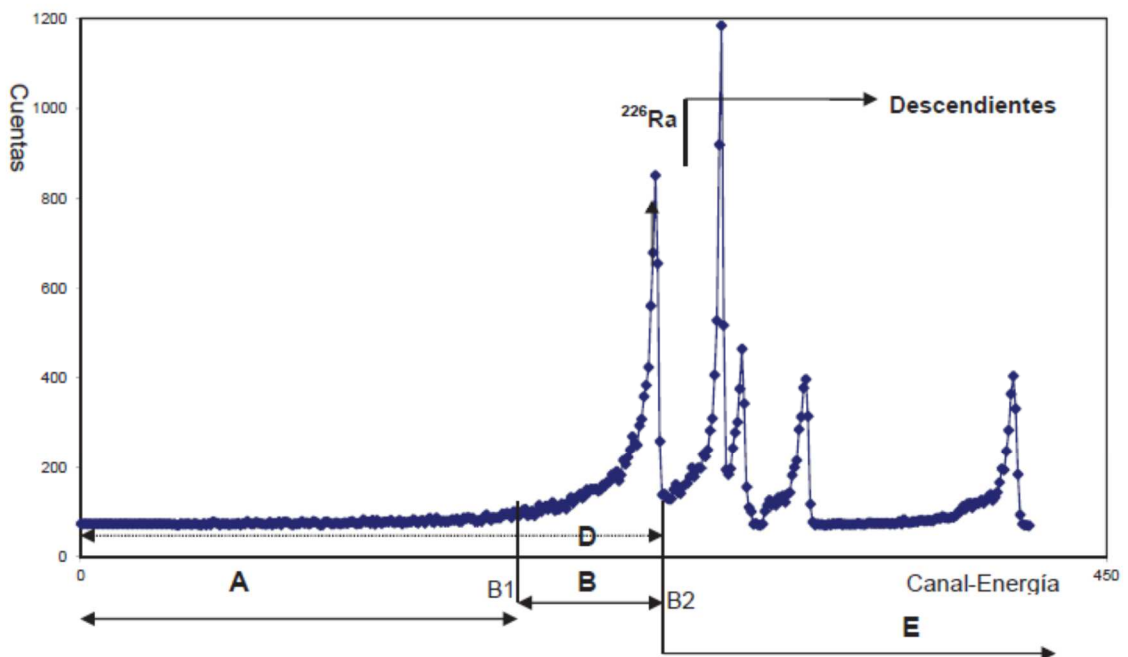
Este procedimiento es el desarrollado en el LMRI para la calibración de muestras radiactivas líquidas de referencia de  $^{226}\text{Ra}$ , y permite establecer la concentración de actividad alfa de la muestra debida al  $^{226}\text{Ra}$  mediante el depósito gravimétrico de alícuotas de la misma sobre planchetas de un material apropiado, en este caso, acero inoxidable al encontrarse las disoluciones en medio de ácido nítrico, y la medida de las fuentes resultantes en cámara de ionización con reja de geometría  $2\pi$ . Es un procedimiento bastante más complejo que el procedimiento general (apartado 6.1), pero basado en él. La complejidad se debe a que en las disoluciones de  $^{226}\text{Ra}$  rápidamente crecen sus descendientes de la cadena radiactiva (Figura 3.5), alguno de ellos con un periodo de semidesintegración lo suficientemente largo ( $^{210}\text{Pb}$ ; 22,23 años) como para que no se alcance el equilibrio radiactivo. Además, el primer descendiente del  $^{226}\text{Ra}$  es el isótopo del gas radón,  $^{222}\text{Rn}$ , que escapa de la fuentes rompiendo el estado de equilibrio de la primera parte de la cadena. La descripción de las disoluciones de  $^{226}\text{Ra}$  y sus descendientes se encuentra en el apartado 3.5 de este trabajo.

Este procedimiento ha sufrido modificaciones a lo largo de los años para mejorar los cálculos que permiten obtener la concentración de actividad debida al  $^{226}\text{Ra}$  de las disoluciones del LMRI. La versión actual se desarrolló en el año 2013.

El modo de operación para la calibración consiste básicamente en: i) la preparación de  $m$  fuentes a partir de la disolución a calibrar mediante la técnica de dispensación cuantitativa de gotas sobre el soporte, o técnica del picnómetro, y su correspondiente evaporación; ii) la obtención de  $n$  espectros de cada fuente en cámara de ionización con reja; iii) la obtención del espectro promedio de cada fuente; iv) la obtención a partir de estos espectros promedio de los  $m$  valores del recuento por unidad de masa debidos al  $^{226}\text{Ra}$  y de los  $m$  valores de la concentración de actividad; v) obtención de la concentración de actividad de la disolución de  $^{226}\text{Ra}$ .

El modo de operación detallado es el siguiente:

1. Se preparan  $m$  fuentes ( $m \geq 3$ ) debidamente identificadas, evaporando a sequedad muy lentamente bajo epirradiator o lámpara de infrarrojos alícuotas de la disolución a calibrar, dispensadas gravimétricamente mediante la técnica del picnómetro sobre planchetas de acero inoxidable si el medio ácido de la disolución es ácido nítrico. Si la disolución a calibrar estuviera en medio clorhídrico, se utilizarían planchetas de plata.
2. Cada fuente se mide  $n$  veces en cámara de ionización con rejilla de geometría  $2\pi$  ( $n \geq 3$ ), obteniéndose  $n$  espectros. Un espectro típico es el que se presenta en la Figura 6.3. En esta figura se aprecian las características esenciales de una línea alfa experimental: i) la línea es muy asimétrica; ii) la zona de caída hacia la región de alta energía es aproximadamente gaussiana; iii) hay una cola de baja energía que se extiende hasta el origen del espectro (energía cero); iv) la cola de baja energía puede aproximarse a una curva exponencial que se une a una recta que se prolonga hasta el origen.



**Figura 6.3.** Espectro de  $^{226}\text{Ra}$  y descendientes.

3. Para cada una de las  $m$  fuentes se obtiene el espectro promedio de los  $n$  espectros obtenidos, corrigiendo antes el pequeño corrimiento de canales que se puede producir entre ellos para que solapen los picos. En cada uno de los  $m$  espectros (Figura 6.3) se seleccionan las siguientes zonas:

*Zona E* correspondiente al área de los descendientes del  $^{226}\text{Ra}$ . Se obtiene como el recuento en el espectro a partir del mínimo (canal B2) de la zona de alta energía del pico principal del  $^{226}\text{Ra}$ .

*Zona B* correspondiente al área o recuento en el espectro bajo el pico del  $^{226}\text{Ra}$  entre los canales B1 y B2. El canal B1 se escoge como aquel canal a partir del cual se considera que se inicia la zona lineal de la cola de baja energía.

*Zona A* o cola de baja energía del conjunto de los picos del espectro ( $^{226}\text{Ra}$  y bloque de descendientes) que se obtiene directamente del recuento en el espectro, extrapolando la zona lineal hasta el canal correspondiente a energía cero obtenido de la calibración en energías de la cámara.

*Zona D* correspondiente a la cola de baja energía del bloque de los descendientes bajo las emisiones del  $^{226}\text{Ra}$ . Se obtiene a partir de las expresiones de las colas exponenciales de E y B y de la zona lineal A.

El recuento de las zonas A, B y E se obtiene directamente del espectro, restando el fondo, para lo que se habrán hecho varias medidas del mismo con el mismo tiempo de medida. La obtención de D y los cálculos siguientes se pueden realizar manualmente o utilizando una hoja de cálculo.

4. Para obtener el recuento correspondiente al  $^{226}\text{Ra}$  de cada uno de los  $m$  espectros,  $R_m(\text{Ra})$ , se utiliza la siguiente expresión que permite descontar la contribución bajo el pico del  $^{226}\text{Ra}$  de las colas exponencial y lineal (D) de la zona E, correspondiente a sus descendientes:

$$R_m(\text{Ra}) = B + \int_0^{B1} \exp B - \int_0^{B2} \exp E + \frac{B - \int_{B1}^{B2} \exp E}{E+B} \times \left( A - \int_0^{B1} \exp B - \int_0^{B1} \exp E \right) \quad (6.3.a)$$

5. Para cada fuente,  $R_m(Ra)$  dividido entre el tiempo de medida, proporciona la tasa de recuento debida al  $^{226}Ra$ ,  $T_m$ , y dividiendo ésta entre la cantidad de disolución dispensada para preparar esa fuente,  $P_m$ , se obtiene la tasa de recuento de partículas alfa por unidad de masa de disolución,  $C_m$ .

$$C_m = \frac{T_m}{P_m} \quad (6.3.b)$$

6. Como no siempre es sencillo seleccionar claramente el canal B1, se toman 3 posibles valores de B1 en el espectro promedio de cada fuente para los que se obtienen 3 valores del recuento y, por tanto, 3 valores de la tasa de recuento por unidad de masa. Se toma como valor de  $C_m$  el valor central de los 3 obtenidos y como incertidumbre  $u(C_m)$ , la mitad de la diferencia entre el valor mayor y el menor.
7. La media ponderada  $C$  y su incertidumbre  $u(C)$  del conjunto de valores ( $C_m, u(C_m)$ ) se toma como el valor de la tasa de recuento de partículas alfa por unidad de masa de disolución, de forma que la concentración de actividad (CA) de la disolución de  $^{226}Ra$  viene dada por:

$$CA = \frac{2 \cdot C}{1+B} \quad (6.3.c)$$

$$\left(\frac{uCA}{CA}\right)^2 = \left(\frac{u(C)}{C}\right)^2 + \left(\frac{u(1+B)}{(1+B)}\right)^2 = \left(\frac{u(C)}{C}\right)^2 + \left(\frac{u(B)}{(1+B)}\right)^2 \quad (6.3.d)$$

Siendo B el coeficiente de retrodispersión de las partículas alfa en el soporte de la fuente (Crawford, 1949), obtenido como el valor medio del coeficiente de retrodispersión de los nucleidos que aparecen en el espectro, utilizando como incertidumbre de B el valor de  $0,2 \times B$ .

Este procedimiento de calibración se ha validado por los resultados obtenidos en la intercomparación de EUROMET descrita en [Dean et al., 1996](#) . En esa ocasión, se utilizó una expresión de  $R_m(R_a)$  más sencilla que no tenía en consideración las colas exponenciales en la obtención de la zona D. Aun así, los resultados fueron excelentes, siendo la diferencia entre el valor obtenido por el LMRI y el dado por el laboratorio organizador de la intercomparación (valor de referencia) del orden del 1% y solapando con sus respectivas incertidumbres.



#### 6.4. Procedimiento para la calibración de disoluciones de $^{232}\text{U}$ mediante patrón interno y medida por espectrometría alfa con detectores de semiconductor

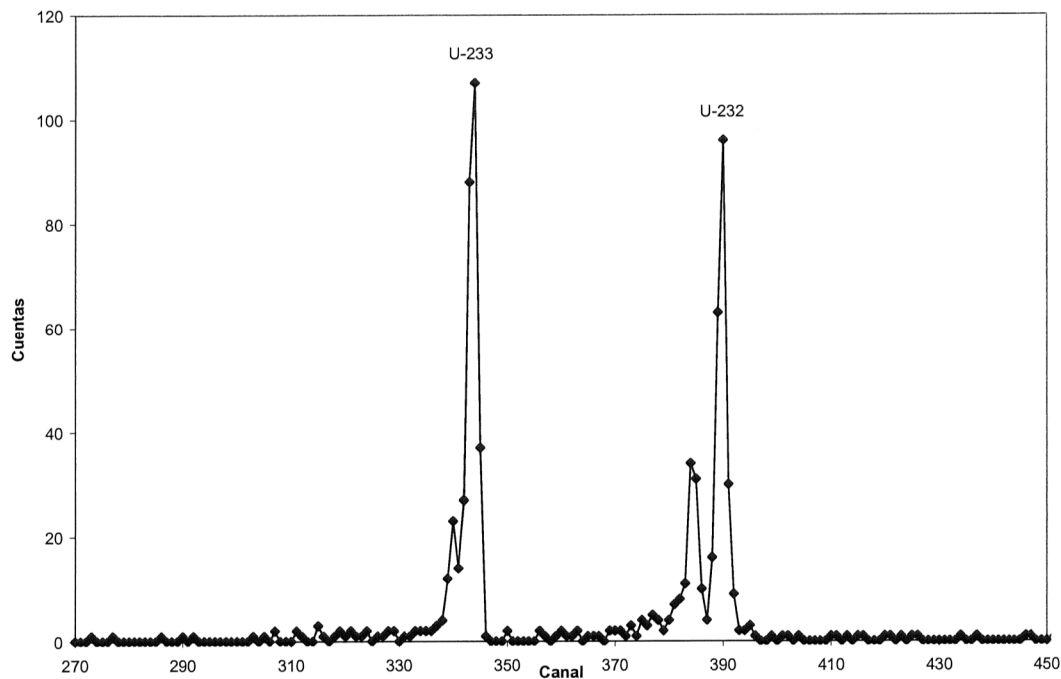
Las disoluciones de  $^{232}\text{U}$  no pueden calibrarse por el procedimiento general de calibración en cámara de ionización con reja, descrito en 6.1, debido a las interferencias espectrales entre el  $^{232}\text{U}$  y sus descendientes (Figura 3.6) en la cadena radiactiva (Martín Sánchez and Rubio Montero, 1999). El procedimiento que se sigue en el LMRI se basa en la utilización de otro isótopo de uranio, en este caso  $^{233}\text{U}$ , como trazador o patrón interno, y la separación radioquímica del uranio de sus descendientes. Para ello, el patrón de  $^{233}\text{U}$  debe estar calibrado. En el LMRI se utiliza una disolución patrón de  $^{233}\text{U}$  del propio laboratorio, calibrada por el procedimiento general en cámara de ionización con reja de forma similar a como se calibran las disoluciones de  $^{241}\text{Am}$  que se describen en este trabajo. Por tanto, la concentración de actividad de la disolución trazadora,  $CA(^{233}\text{U})$ , y su incertidumbre son conocidas. El procedimiento para la calibración de disoluciones de  $^{232}\text{U}$  consiste en lo siguiente:

- 1) En vasos de precipitados pequeños (mínimo dos vasos), se dispensan gravimétricamente mediante picnómetro, alícuotas de ambas disoluciones, la trazadora y la que se calibra,  $P_i(^{233}\text{U})$  y  $P_i(^{232}\text{U})$ .
- 2) Se hace la separación radioquímica del uranio de cada mezcla mediante cromatografía de intercambio aniónico y se preparan fuentes alfa por la técnica de electrodeposición que se menciona al final de este apartado.
- 3) Cada fuente se mide varias veces en un espectrómetro alfa con detector de semiconductor. La obtención por simple integración del área correspondiente a las emisiones de cada uno de los dos nucleidos (Figura 6.4) permite disponer de un conjunto de valores de la relación de actividades entre ambos isótopos del uranio,  $^{232}\text{U}/^{233}\text{U}$ . El valor medio, con su incertidumbre asociada, se toma como la relación de actividades de esa fuente ( $RA_i$ ).

- 4) Se calcula la concentración de actividad del  $^{232}\text{U}$ ,  $\text{CA}_i(^{232}\text{U})$ , para cada fuente con la expresión:

$$\text{CA}_i(^{232}\text{U}) = \text{CA}(^{233}\text{U}) \times \text{RA}_i \times \frac{P_i(^{233}\text{U})}{P_i(^{232}\text{U})} \quad (6.4.a)$$

- 5) La incertidumbre de  $\text{CA}_i(^{232}\text{U})$  se obtiene aplicando la ley de propagación de incertidumbres, teniendo en cuenta los valores certificados de  $\text{CA}(^{233}\text{U})$  y su incertidumbre.
- 6) Se toma como valor de  $\text{CA}(^{232}\text{U})$  el valor medio ponderado de todos los obtenidos con su incertidumbre.



**Figura 6.4.** Espectro de  $^{232}\text{U}$  y del patrón interno  $^{233}\text{U}$ .

Las fuentes de  $^{232}\text{U} + ^{233}\text{U}$  se han preparado por electrodeposición. Una revisión sobre el mecanismo del proceso de electrodeposición y los distintos métodos de llevarla a cabo se puede encontrar en [Crespo \(2012\)](#). Muchos de los métodos que se describen en esta revisión se siguen utilizando actualmente por los elevados rendimientos y la buena calidad de las fuentes que se obtienen. En este trabajo se utiliza el método descrito por [Hallstadius \(1984\)](#) con las modificaciones introducidas al mismo ([Calabuig et al., 1996](#); [Tome and Sanchez, 1991](#); [Tome et al., 1994](#)).

### **6.5. Procedimiento general para la calibración de muestras radiactivas líquidas de referencia de emisores $\beta$ - $\gamma$ , mediante el método CIEMAT/NIST de medida por centelleo líquido en fase homogénea**

Este procedimiento es el utilizado en el LMRI para la calibración de muestras radiactivas líquidas de un radionucleido que decaiga mediante desintegración  $\beta^+$ ,  $\beta^-$  o captura electrónica, puras o acompañadas de desexcitaciones gamma coincidentes, transiciones isoméricas o conversión interna. Permite establecer la actividad total y la concentración de actividad del radionucleido presente en una muestra líquida, homogénea y estable, independientemente del grado de extinción química.

En la descripción de la técnica de medida por centelleo líquido, se mencionaban los dos procesos que hay que tener en cuenta en una medida por centelleo líquido, el fondo y la extinción, disminuyendo esta última la eficiencia de recuento. También se han descrito los dos métodos para obtener la eficiencia, basados en el modelo del parámetro libre. El método CIEMAT/NIST es el utilizado en este procedimiento, está basado en la comparación con un nucleido patrón,  $^3\text{H}$ , y se ha descrito en el apartado 2.2.1.

Para aplicar el método CIEMAT/NIST hay que obtener la curva experimental de extinción de  $^3\text{H}$  para caracterizar la respuesta espectral del espectrómetro en cada momento, es decir, midiendo siempre la curva experimental de  $^3\text{H}$  con cada grupo de muestras problema. Esta curva se obtiene utilizando el mismo tipo de viales y el mismo centelleador y volumen con los que se miden las muestras problema. Los pasos a seguir son los siguientes:

1. Se prepara un conjunto de viales conteniendo el volumen deseado de cóctel centelleador escogido.
2. Mediante dispensación gravimétrica por la técnica del picnómetro, se incorporan alícuotas del patrón  $^3\text{H}$  a una parte de estos viales, típicamente no menos de 4 o 5 viales. Para cubrir el rango adecuado de valores del parámetro de extinción, se agrega a los viales cantidades crecientes de un agente extintor como nitrometano. Este conjunto de viales de  $^3\text{H}$  se conserva en nevera para otras series de medidas siempre que no se detecte una degradación de los mismos como, por ejemplo, diferencias

significativas entre las pendientes, en cuyo caso se procederá a preparar otro conjunto de viales (P-LMRI-T-48, 2013).

3. Se añade a otro conjunto de viales (normalmente tres o más) la disolución del nucleido problema, también mediante dispensación gravimétrica con picnómetro.
4. Un vial que contenga solo centelleador se utilizará para la medida del fondo.
5. Se introducen todos los viales (fondo, curva de  $^3\text{H}$ , y nucleido problema) en el espectrómetro de centelleo y se mantienen en reposo al menos una hora para que se estabilicen térmicamente. A continuación, se mide cada muestra durante un tiempo suficiente para que la incertidumbre estadística de la tasa de recuento sea la elegida.
6. A partir de los resultados experimentales de las medidas de los viales y de los cálculos teóricos explicados en el método CIEMAT/NIST (apartado 2.2.1) y realizado con los programas desarrollados en el LMRI, se obtiene la eficiencia para el nucleido problema en cada vial,  $\epsilon_i$ .
  - La actividad  $A_i$  y concentración de actividad de la disolución  $CA_i$  obtenida de cada vial vienen dadas por:

$$A_i = \frac{R_i - B}{\epsilon_i} \quad (6.5.a)$$

$$CA_i = \frac{A_i}{m_i} \quad (6.5.b)$$

En donde,

$R_i$  es la tasa de recuento de ese vial.

$B$  es la tasa del fondo.

$m_i$  es la masa de disolución problema dispensada en ese vial.

- Una vez obtenida la concentración de actividad de la disolución en cada vial, se obtiene el valor medio (concentración de actividad de la disolución,  $CA$ ) y la desviación típica del conjunto de valores.

- Para la evaluación de la incertidumbre de la concentración de actividad se han tenido en cuenta dos contribuciones que se incluyen en un formato Excel (Anexo IV) para su cálculo en cada calibración (P-LMRI-C-11.3, 2013):
  1. La que afecta a la eficiencia calculada por el método CIEMAT/NIST mediante la curva de extinción de  $^3\text{H}$ . Para ello se tienen en cuenta los siguientes factores: Calibración del patrón de  $^3\text{H}$ , determinación del parámetro de extinción de  $^3\text{H}$ , recuento de  $^3\text{H}$ , pérdidas de eficiencia de los fototubos, gravimetría del  $^3\text{H}$ , determinación del parámetro de extinción de la muestra problema, los datos nucleares de interés, la asimetría de respuesta de los tubos fotomultiplicadores y la extinción por ionización. Algunas de estas componentes de la incertidumbre no se obtienen en cada calibración sino que tienen un valor fijo estimado conforme a las características del espectrómetro y las condiciones de la medida.
  2. La que afecta a la preparación y medida de la muestra problema (gravimetría y recuento).

Las componentes relativas de incertidumbre se componen cuadráticamente.

Este procedimiento queda validado por numerosas publicaciones en revistas internacionales especializadas (García-Toraño et al., 1991; García-Toraño and Malonda, 1985; García-Toraño et al., 2017; Grau and Los Arcos, 1983; Grau Malonda, 1982; Grau Malonda and García-Toraño, 1982; Grau Malonda et al., 1985; Los Arcos et al., 1991; Método CIEMAT/NIST, 1985) y la participación en, al menos, 15 intercomparaciones BIPM.



## 6.6. Procedimiento para la calibración de muestras radiactivas líquidas de $^{226}\text{Ra}$ mediante el método CIEMAT/NIST de medida de recuento por centelleo líquido

A continuación, se describe el procedimiento desarrollado en este trabajo y utilizado en el LMRI para la calibración de muestras radiactivas líquidas de  $^{226}\text{Ra}$  empleando la técnica de recuento por centelleo líquido en fase homogénea, y el conocido como método CIEMAT/NIST para la obtención de las eficiencias de recuento. Se puede aplicar a la calibración de muestras radiactivas líquidas de  $^{226}\text{Ra}$  con sus descendientes (Figura 3.5) siempre que se conozca el estado de equilibrio entre ellos, y el tiempo muerto del contador de centelleo líquido.

Havelka and Blud'ovský, (2013) pusieron a punto un método de calibración de disoluciones de  $^{226}\text{Ra}$  mediante recuento por centelleo líquido midiendo inmediatamente después de separar los descendientes del  $^{226}\text{Ra}$  por extracción líquido-líquido. La principal desventaja de este método es que no se puede utilizar sin separación de los descendientes y, por tanto, no sirve para la calibración directa de disoluciones de  $^{226}\text{Ra}$  que contengan los descendientes que inmediatamente comienzan a crecer en las mismas. Por este motivo, el procedimiento aquí desarrollado permite calibrar las disoluciones de  $^{226}\text{Ra}$  con sus descendientes y de esta forma comprobar y repetir la calibración de las disoluciones patrón del LMRI cada vez que se considere necesario de una forma más rápida que la aplicación del procedimiento que utiliza la medida en cámara de ionización con rejilla.

En el apartado 3 se han descrito las disoluciones objeto de este trabajo. En una disolución de  $^{226}\text{Ra}$  con sus descendientes, la primera parte de la cadena radiactiva, del  $^{226}\text{Ra}$  al  $^{214}\text{Po}$ , alcanza el equilibrio radiactivo en aproximadamente un mes desde el tiempo  $t_0$  de preparación de la disolución a partir de  $^{226}\text{Ra}$  purificado de sus descendientes. El crecimiento de la segunda parte de la cadena radiactiva es lento, por lo que es necesario conocer el estado de equilibrio de la disolución al tiempo de la medida a partir de la edad de la misma ( $t_0$ ) y las ecuaciones de Bateman. Cuando este dato es desconocido, el estado de equilibrio se puede conocer obteniendo la relación de actividades entre el  $^{226}\text{Ra}$  y otro de sus descendientes de la segunda parte de la cadena radiactiva ( $^{210}\text{Pb}$ ,  $^{210}\text{Bi}$ ,  $^{210}\text{Po}$ ) mediante otra técnica de medida (ver apartado 7.1.5). Esto

último ha sido una de las aportaciones más importantes de este trabajo para poder aplicar el procedimiento aquí desarrollado.

Procedimiento:

En un sistema de recuento por centelleo líquido, la muestra a medir se prepara incorporando una alícuota de la disolución a calibrar a un vial que contiene el cóctel de centelleo apropiado. En este procedimiento, la incorporación se realiza mediante pesada con picnómetro y se emplean viales de vidrio para los que se ha descartado que pueda haber pérdidas de gas  $^{222}\text{Rn}$ , primer descendiente del  $^{226}\text{Ra}$ . Se prepara un mínimo de tres viales por disolución.

La medida de estos viales en el contador de centelleo, sin separación alfa/beta, permite conocer la actividad del  $^{226}\text{Ra}$  de cada vial ( $A_{226\text{Ra}}$ ), y por tanto, la concentración de actividad de la disolución, a partir de la tasa de recuento total alfa y beta restado el fondo ( $R_{\text{total}}$ ); de la eficiencia de recuento de cada nucleido ( $\epsilon_x$ ), obtenida por el método CIEMAT/NIST para los nucleidos no emisores alfa; y de la relación  $F_x$  entre la actividad de cada nucleido y la del  $^{226}\text{Ra}$  obtenida con las ecuaciones de Bateman. Responde a estas ecuaciones:

$$R_{\text{total}}(t) = A_{226\text{Ra}}(t) \cdot \epsilon_{226\text{Ra}} + A_{222\text{Rn}}(t) \cdot \epsilon_{222\text{Rn}} + A_{218\text{Po}}(t) \cdot \epsilon_{218\text{Po}} + A_{214\text{Pb}}(t) \cdot \epsilon_{214\text{Pb}} + A_{214\text{Bi}}(t) \cdot \epsilon_{214\text{Bi}} + A_{214\text{Po}}(t) \cdot \epsilon_{214\text{Po}} + A_{210\text{Pb}}(t) \cdot \epsilon_{210\text{Pb}} + A_{210\text{Bi}}(t) \cdot \epsilon_{210\text{Bi}} + A_{210\text{Po}}(t) \cdot \epsilon_{210\text{Po}} \quad (6.6.a)$$

$$R_{\text{total}}(t) = A_{226\text{Ra}}(t) \cdot \left( 1 + F_{222\text{Rn}} + F_{218\text{Po}} + F_{214\text{Pb}} \cdot \epsilon_{214\text{Pb}} + F_{214\text{Bi}} \cdot \epsilon_{214\text{Bi}} + F_{214\text{Po}} \cdot \epsilon_{214\text{Po}} + F_{210\text{Pb}} \cdot \epsilon_{210\text{Pb}} + F_{210\text{Bi}} \cdot \epsilon_{210\text{Bi}} + F_{210\text{Po}} \right) = A_{226\text{Ra}}(t) \cdot F_{\text{total}} \quad (6.6.b)$$

En estas ecuaciones hay que tener en cuenta lo siguiente:

1. Si se preparan los viales y se espera un mes hasta su medida, los factores  $F_x$  desde el  $^{222}\text{Rn}$  hasta el  $^{214}\text{Po}$  serán la unidad al haberse alcanzado el equilibrio radiactivo.
2. Aun siendo el  $^{214}\text{Po}$  un emisor de radiación alfa, la  $\varepsilon_{214\text{Po}}$  no es la unidad debido a que tiene un periodo de semidesintegración ( $\tau_{1/2}({}^{214}\text{Po}) = 0,162 \text{ ms}$ ) muy corto y, dependiendo del tiempo muerto del contador,  $\tau$ , se obtiene un recuento inferior al debido a su actividad. Dado que la probabilidad de que no se produzca la desintegración de  $^{214}\text{Po}$  durante el tiempo muerto  $\tau$  es  $e^{-\lambda\tau}$ , se deduce que el tiempo muerto y la eficiencia de recuento se encuentran relacionados mediante la expresión (Kossert et al., 2015; Liu et al., 2020):

$$\tau = \frac{-\ln(\varepsilon_{214\text{Po}})}{\ln(2)} \times \tau_{1/2}({}^{214}\text{Po}) \quad (6.6.c)$$

El cálculo de la  $\varepsilon_{214\text{Po}}$  se describe en el apartado 6.6.1.

Conocidos todos los términos de las ecuaciones anteriores, se puede obtener  $A_{226\text{Ra}}$  para cada vial y, por tanto, la concentración de actividad ( $CA_{226\text{Ra}}$ ) como el cociente entre  $A_{226\text{Ra}}$  y la masa de disolución introducida en ese vial.

$$(A_{226\text{Ra}})_{\text{vial}_i} = \frac{R_{\text{total vial}_i}}{F_{\text{total}}} \quad (6.6.d)$$

$$(CA_{226\text{Ra}})_{\text{vial}_i} = \frac{(A_{226\text{Ra}})_{\text{vial}_i}}{m_i} = \frac{R_{\text{total vial}_i}}{F_{\text{total}} \times m_i} \quad (6.6.e)$$

Una vez obtenida la concentración de actividad de la disolución de  $^{226}\text{Ra}$  de la medida de cada vial, el valor final,  $CA_{226\text{Ra}}$  se obtiene como el valor medio de todos los obtenidos, es decir, el valor medio de los distintos  $(CA_{226\text{Ra}})_{\text{vial}_i}$

Para la obtención de la incertidumbre de la concentración de actividad de la disolución se han combinado cuadráticamente los siguientes términos:

1. La desviación típica (en %) del valor medio de los distintos  $(CA_{226Ra})_{vial_i}$  ya que este valor medio se ha tomado como la concentración de actividad de la disolución de  $^{226}Ra$ . Esta desviación típica incluye las incertidumbres asociadas al recuento, tiempo de medida y masa de los viales.
2. La incertidumbre asociada al factor  $F_{total}$  debida a la obtención de las eficiencias de recuento de los emisores beta mediante el método CIEMAT/NIST y que es la misma para todos los viales de la misma disolución. La influencia sobre  $F_{total}$  de las eficiencias de los emisores beta se estima para el caso más desfavorable que consiste en incrementar o disminuir en un 0,5%, siempre en el mismo sentido, los valores de las eficiencias obtenidas para todos los radionucleidos beta. De esta forma, se obtienen dos nuevos valores de  $CA_{226Ra}$ , los que resultan del incremento o de la disminución de las eficiencias. La diferencia (en %) entre estos nuevos valores de la concentración de actividad y el obtenido con  $F_{total}$  es otro de los componentes de la incertidumbre.
3. La incertidumbre asociada al factor  $F_{total}$  debida a la incertidumbre del valor de la eficiencia del  $^{214}Po$ . Como este valor se ha obtenido con una incertidumbre, se incrementa o disminuye el valor de su incertidumbre en el cálculo de  $F_{total}$ . De esta forma, se obtienen dos nuevos valores de  $CA_{226Ra}$  para los que, como en el caso anterior, su diferencia (en %) con el primer valor es otro de los componentes de la incertidumbre.

La validación de este procedimiento se ha hecho mediante su aplicación conjunta con el procedimiento descrito en 6.3 para la calibración de muestras radiactivas líquidas de referencia de  $^{226}Ra$  en cámara de ionización con reja de geometría  $2\pi$  ( $2\pi\alpha$ ). Aplicando ambos procedimientos a las mismas disoluciones se han obtenido resultados que solapan en los respectivos intervalos de confianza de sus incertidumbres ( $k=2$ ).

### 6.6.1. Cálculo de la eficiencia de recuento del $^{214}\text{Po}$

La eficiencia de recuento del  $^{214}\text{Po}$  depende del tiempo muerto del contador y de la tasa de recuento de la medida de los viales de centelleo. El tiempo muerto del contador utilizado en este trabajo es desconocido, ya que es un dato que no facilitan los fabricantes y puede ser distinto para equipos de la misma marca y modelo. Por otro lado, las tasas de recuento de los viales son bajas al tratarse de disoluciones no muy activas por lo que este factor puede no afectar a la eficiencia.

La eficiencia de recuento del  $^{214}\text{Po}$  en el contador de centelleo líquido con el que se trabaja se puede determinar a partir de la medida de una disolución patrón de  $^{226}\text{Ra}$  con concentración de actividad y edad perfectamente conocidas (en este trabajo se han utilizado las tres disoluciones de  $^{226}\text{Ra}$  del LMRI). Al igual que en 6.5, se preparan viales en los que se dispensa gravimétricamente con picnómetro alícuotas de la disolución junto con el centelleador, de forma que la actividad de  $^{226}\text{Ra}$  dispensada,  $A_{226\text{Ra}}$ , es conocida. Obteniendo la tasa de recuento total de cada vial, conociendo las relaciones  $F_x$  entre la actividad de cada nucleido y la del  $^{226}\text{Ra}$  obtenidas con las ecuaciones de Bateman, y sacando de la ecuación [6.6.b] la contribución del  $^{214}\text{Po}$ , resulta:

$$R_{\text{total}}(t) = A_{226\text{Ra}}(t) \cdot (F'_{\text{Total}} + F_{214\text{Po}} \cdot \varepsilon_{214\text{Po}}) \quad (6.6.1.a)$$

Por tanto,

$$\varepsilon_{214\text{Po}} = \frac{(R_{\text{total}}(t) - A_{226\text{Ra}}(t) \cdot F'_{\text{Total}})}{A_{226\text{Ra}}(t) \cdot F_{214\text{Po}}} \quad (6.6.1.b)$$

El valor de  $\varepsilon_{214\text{Po}}$  se debe obtener para condiciones experimentales similares a las que vayan a utilizarse en la calibración de disoluciones de  $^{226}\text{Ra}$ . Sin embargo, se pretende comprobar si pequeñas variaciones en estas condiciones como incrementar el volumen de disolución añadido al vial y por tanto, el contenido en ácido pero evitando la influencia de una elevada tasa de recuento, conducen a un mismo resultado y, de ser así, disponer de un valor fijo para todas las calibraciones.



## **6.7. Procedimientos para la calibración de muestras radiactivas líquidas de $^{210}\text{Pb}$ en estado de no equilibrio con sus descendientes**

Los procedimientos que se describen a continuación han sido específicamente desarrollados para este trabajo. Su validación se ha realizado mediante su publicación en una revista internacional especializada, sujeta a revisión por pares (Sánchez-Cabezudo et al., 2021).

### **6.7.1. Procedimiento basado en la combinación de medidas en cámara de ionización con reja de geometría $2\pi$ ( $2\pi\alpha$ ) y el método CIEMAT/NIST de medidas por centelleo líquido ( $4\pi\alpha\beta$ )**

Este procedimiento se ha utilizado en el LMRI para la calibración de muestras radiactivas líquidas de  $^{210}\text{Pb}$  en estado de no equilibrio con sus descendientes y sin posibilidad de conocerlo mediante las ecuaciones de Bateman. Combina las técnicas de recuento por centelleo líquido y  $2\pi\alpha$  en cámara de ionización con reja. En particular, como se explica más adelante, para una fecha de medida determinada, hay que realizar las siguientes medidas:

- Se aplica la técnica de recuento por centelleo líquido en fase homogénea junto con el método CIEMAT/NIST para obtener la tasa de recuento y eficiencias de los emisores beta de un conjunto de viales en los que se ha dispensado una cantidad conocida de la disolución mediante la técnica del picnómetro. La disolución contiene el  $^{210}\text{Pb}$  y su primer descendiente  $^{210}\text{Bi}$  en equilibrio (las medidas se realizan transcurrido el tiempo necesario para que esto ocurra, aproximadamente 50 días), mientras que se desconoce el estado de equilibrio del tercer descendiente,  $^{210}\text{Po}$ .
- Se aplica la técnica de medida  $2\pi\alpha$  en cámara de ionización con reja a un conjunto de fuentes preparadas por dispensación gravimétrica mediante picnómetro de alícuotas de la disolución sobre planchetas metálicas y evaporación muy lenta bajo lámpara de infrarrojos a una distancia de la muestra elevada para evitar pérdidas de  $^{210}\text{Po}$ . De esta forma, se puede conocer el estado de equilibrio de la disolución a cada tiempo de medida mediante la obtención de la concentración de actividad del  $^{210}\text{Po}$  como único emisor alfa de los descendientes y el único que se puede detectar por esta técnica.

Las disoluciones de  $^{210}\text{Pb}$  pueden estar en estado de no equilibrio sin necesidad de tener que recurrir a otra técnica de medida para conocerlo, siempre que se conozca la fecha de preparación de la disolución a partir exclusivamente del nucleido padre,  $^{210}\text{Pb}$ . En este caso, basta recurrir a las ecuaciones de Bateman. Sin embargo, este procedimiento tuvo que desarrollarse para cuando se presenta alguna de estas dos situaciones: a) se desconoce la fecha de preparación de la disolución pero se sabe que el tiempo transcurrido es insuficiente para haber alcanzado el equilibrio radiactivo; b) en la fecha de preparación de la disolución, tomada como tiempo cero ( $t_0$ ) o tiempo inicial de crecimiento de los descendientes, la disolución ya contenía una cantidad desconocida de descendientes del  $^{210}\text{Pb}$ , es decir, la disolución no se preparó partiendo exclusivamente del nucleido padre por defecto en el método de separación radioquímica.

Procedimiento:

1. Se preparan viales y fuentes sólidas de la disolución a calibrar mediante dispensación gravimétrica con picnómetro.
2. Se obtiene el recuento total de cada vial por centelleo líquido.

En las medidas de recuento por centelleo líquido de una disolución de  $^{210}\text{Pb}$  contenida en un vial, la tasa de recuento total a un tiempo dado,  $R_{\text{total}}(t)$ , incluye la contribución de los tres nucleidos presentes en la disolución:  $^{210}\text{Pb}$  ( $T_{1/2}=22,23$  años),  $^{210}\text{Bi}$  ( $T_{1/2}=5,011$  días) y el emisor alfa  $^{210}\text{Po}$  ( $T_{1/2}=138,376$  días).

$$R_{\text{Total}}(t) = A_{210\text{Pb}}(t) \cdot \epsilon_{210\text{Pb}} + A_{210\text{Bi}}(t) \cdot \epsilon_{210\text{Bi}} + A_{210\text{Po}}(t) \cdot \epsilon_{210\text{Po}} = A_{210\text{Pb}}(t) \cdot (\epsilon_{210\text{Pb}} + F_{210\text{Bi}} \cdot \epsilon_{210\text{Bi}} + F_{210\text{Po}} \cdot \epsilon_{210\text{Po}}) \quad (6.7.1.a)$$

Donde:

$A_{210\text{Pb}}(t)$  es la actividad del  $^{210}\text{Pb}$  al tiempo de medida.

$\epsilon_x$  es la eficiencia de recuento.

$F_x$  es el factor que tiene en cuenta la relación de actividades entre el  $^{210}\text{Pb}$  y cada descendiente al tiempo de medida.

Si la disolución está en equilibrio radiactivo o se conoce el tiempo inicial de preparación de la disolución conteniendo únicamente  $^{210}\text{Pb}$  a  $t_0$ , los factores  $F_x$  ( $F_{210\text{Bi}} = \frac{A_{210\text{Bi}}(t)}{A_{210\text{Pb}}(t)}$  y  $F_{210\text{Po}} = \frac{A_{210\text{Po}}(t)}{A_{210\text{Pb}}(t)}$ ) son conocidos por medio de las ecuaciones de Bateman. Además, la  $\varepsilon_{210\text{Po}}$ , al ser un emisor alfa, es la unidad y las  $\varepsilon_{210\text{Pb}}$  y  $\varepsilon_{210\text{Bi}}$  se obtienen mediante el método CIEMAT/NIST siguiendo el procedimiento general descrito en el apartado 6.5. En estos casos, se puede obtener la  $A_{210\text{Pb}}(t)$  y la concentración de actividad de este nucleido,  $CA_{210\text{Pb}}(t)$ , sabiendo la masa de disolución dispensada en cada vial.

Cuando las disoluciones no cumplen estas condiciones, se sabe que el  $^{210}\text{Bi}$  estará en equilibrio radiactivo con el  $^{210}\text{Pb}$  en unos 50 días, incluso si estaba presente en la disolución en el tiempo  $t_0$ . Bastaría esperar ese tiempo para que  $F_{210\text{Bi}}$  fuera prácticamente la unidad. El problema es conocer cuánto  $^{210}\text{Po}$  hay a cada tiempo de medida  $t$ , es decir, conocer  $F_{210\text{Po}}$  cuando la disolución ya contenía este nucleido en el tiempo  $t_0$ , o se desconoce la edad de la disolución para saber su estado de equilibrio con el  $^{210}\text{Pb}$ .

3. Se obtiene la concentración de actividad del  $^{210}\text{Po}$ ,  $CA_{210\text{Po}}(t)$ , y su incertidumbre en la disolución a calibrar en la misma fecha de medida que los viales de centelleo mediante recuento en cámara de ionización con reja ( $2\pi\alpha$ ) de las fuentes sólidas preparadas.

Para ello, se aplica a la disolución de  $^{210}\text{Pb}/^{210}\text{Po}$  el procedimiento general de calibración absoluta de muestras radiactivas líquidas de referencia, de emisores de radiación alfa, en cámara de ionización con reja de geometría  $2\pi$  ( $2\pi\alpha$ ), descrito en el apartado 6.1. Este procedimiento se puede aplicar porque en la cámara de ionización únicamente se detectarán las partículas alfa debidas al único nucleido emisor de esta radiación de los tres que componen la disolución, el  $^{210}\text{Po}$ .

4. Combinación de los resultados obtenidos por ambas técnicas de medida a cada tiempo.

Conocidos  $CA_{210Po}(t)$ ,  $R_{total}(t)$ , la masa de disolución dispensada en cada vial y las eficiencias de recuento del  $^{210}Pb$  y del  $^{210}Bi$ ,  $\epsilon_{210Pb}$  y  $\epsilon_{210Bi}$ , por el método CIEMAT/NIST, la ecuación a aplicar sería:

$$RM_{total}(t) - CA_{210Po}(t) = CA_{210Pb}(t) \cdot \epsilon_{210Pb} + CA_{210Bi}(t) \cdot \epsilon_{210Bi} = CA_{210Pb}(t_0) \cdot (\epsilon_{210Pb} \times B_{210Pb} + \epsilon_{210Bi} \times B_{210Bi}) \quad (6.7.1.b)$$

Donde:

$RM_{total}(t)$  es la tasa de recuento total por unidad de masa.

$B_{210Pb}$  y  $B_{210Bi}$  son los coeficientes de las ecuaciones de Bateman, en este caso:

$$B_{210Pb} = e^{-\lambda_1 t} \quad (6.7.1.c)$$

$$B_{210Bi} = \frac{\lambda_2}{(\lambda_2 - \lambda_1)} \cdot e^{-\lambda_1 t} \quad (6.7.1.d)$$

Los subíndices 1 y 2 corresponden al  $^{210}Pb$  y  $^{210}Bi$ , respectivamente. Como las medidas se deben hacer a partir de 50 días desde la preparación de la disolución, ambos factores B son prácticamente iguales.

Conocidos todos los términos, esta ecuación (6.7.1.b) permite obtener  $CA_{210Pb}(t_0)$ . Es importante incidir en que ambas medidas deben realizarse en la misma fecha puesto que a cada fecha hay dos contribuciones de  $^{210}Po$ , el generado a partir del  $^{210}Pb$  y el que queda del que contenía la disolución a  $t_0$ , que es desconocido.

## 5. Cálculo de incertidumbres.

Para el cálculo de la incertidumbre de esta calibración se tienen en cuenta los siguientes componentes del procedimiento general de calibración por centelleo líquido descrito en 6.5: Recuento estadístico, tiempo muerto, fondo, apilamiento, tiempo de recuento, modelo estadístico, parámetros de extinción, parámetros del esquema de decaimiento (Anexo IV), y la contribución de la determinación de actividad alfa del  $^{210}\text{Po}$ .

Hay que destacar que en los trabajos de [Collé et al. \(2007\)](#) y [Collé and Laureano-Perez \(2008\)](#) se utiliza como técnica complementaria para comprobar la calibración de disoluciones de  $^{210}\text{Pb}$  por centelleo líquido la medida del  $^{210}\text{Po}$  mediante espectrometría de partículas alfa con detector de semiconductor. Sin embargo, para ello separan el  $^{210}\text{Po}$  del  $^{210}\text{Pb}$  utilizando  $^{209}\text{Po}$  como trazador lo que incrementa la incertidumbre de la determinación.

Este procedimiento, además de su publicación en una revista internacional especializada ([Sánchez-Cabezudo et al., 2021](#)), se ha validado mediante la participación en un ejercicio de comparación entre tres laboratorios nacionales de metrología de radionucleidos (LNE-LNHB, Francia; ENEA-INMRI, Italia y LMRI-CIEMAT, España) dentro del proyecto IND57 MetroNORM "Metrología para el procesamiento de materiales con alta radiactividad natural" del European Metrology Research Programme, EMRP. También se ha validado mediante la aplicación del mismo procedimiento a una disolución de  $^{210}\text{Pb}$  en equilibrio con sus descendientes también calibrada aplicando únicamente la técnica de medida por centelleo líquido. La concordancia de los dos resultados ha sido excelente (ver Tabla 7.2.2.e).

### 6.7.2. Procedimiento para la calibración de $^{210}\text{Pb}$ en estado de no equilibrio con sus descendientes mediante medidas en cámara de ionización con reja de geometría $2\pi$ ( $2\pi\alpha$ )

Conocida la  $CA_{210\text{Po}}(t)$  y su incertidumbre a distintos tiempos mediante su recuento en cámara de ionización con reja ( $2\pi\alpha$ ), según el procedimiento general descrito en el apartado 6.1, se puede obtener la  $CA_{210\text{Po}}(t_0)$  y  $A_{210\text{Pb}}(t_0)$  de una forma relativamente sencilla a partir de la ecuación 6.7.2.a que corresponde a la actividad del  $^{210}\text{Po}$  existente a cada tiempo de medida,  $t$ , procedente del  $^{210}\text{Pb}$  según las expresiones de Bateman, incluyendo también la contribución del  $^{210}\text{Po}$  residual al tiempo  $t_0$  de preparación de una disolución de  $^{210}\text{Pb}$  no completamente purificada de sus descendientes.

$$A_{210\text{Po}}(t) = A_{210\text{Pb}}(t_0) \cdot (C_1 \cdot e^{-\lambda_1 t} + C_2 \cdot e^{-\lambda_2 t} + C_3 \cdot e^{-\lambda_3 t}) + A_{210\text{Po}}(t_0) \cdot e^{-\lambda_3 t} = A_{210\text{Pb}}(t_0) \times f_1(t) + A_{210\text{Po}}(t_0) \times f_2(t) \quad (6.7.2.a)$$

En esta ecuación,  $C_1$ ,  $C_2$ , y  $C_3$  son los coeficientes de la ecuación de Bateman para tres nucleidos;  $\lambda_1$ ,  $\lambda_2$  y  $\lambda_3$  son las constantes de desintegración del  $^{210}\text{Pb}$ ,  $^{210}\text{Bi}$  y  $^{210}\text{Po}$ , respectivamente y  $f_1(t)$  y  $f_2(t)$  son los términos para expresar de forma simplificada la ecuación.

Si se obtiene la actividad del  $^{210}\text{Po}$  a distintos tiempos mediante recuento con cámara de ionización con reja ( $2\pi\alpha$ ), y se transforma la ecuación [6.7.2.a], el resultado es la ecuación de una recta (ecuación [6.7.2.b]) donde la pendiente y la ordenada en el origen ( $A_{210\text{Pb}}(t_0)$  y  $A_{210\text{Po}}(t_0)$ ) se pueden obtener a partir de la regresión lineal de la recta

$$\frac{A_{210\text{Po}}(t)}{f_2(t)} \text{ frente a } \frac{f_1(t)}{f_2(t)}$$

$$\frac{A_{210\text{Po}}(t)}{f_2(t)} = A_{210\text{Pb}}(t_0) \times \frac{f_1(t)}{f_2(t)} + A_{210\text{Po}}(t_0) \quad (6.7.2.b)$$

La pendiente y la ordenada en el origen de esta recta con sus respectivas incertidumbres, obtenidas mediante las medidas de la concentración de actividad de  $^{210}\text{Po}$  a distintos tiempos y las ecuaciones de Bateman, permiten obtener la concentración de actividad de  $^{210}\text{Pb}$  y  $^{210}\text{Po}$  a  $t_0$ .



## 7. RESULTADOS

### 7.1. Adaptación de la técnica de recuento por centelleo líquido a la calibración de disoluciones normalmente calibradas por medida absoluta en cámara de ionización con reja de geometría $2\pi$ ( $2\pi\alpha$ ). Casos estudiados por orden de complejidad

Las técnicas y procedimientos descritos se han aplicado a la obtención de la concentración de actividad de las disoluciones patrón de <sup>241</sup>Am, <sup>243</sup>Am, <sup>242</sup>Pu, <sup>229</sup>Th y <sup>226</sup>Ra. Las incertidumbres de medida que se presentan en los resultados obtenidos por medida  $2\pi\alpha$  son las obtenidas experimentalmente si son superiores a las admitidas en las CMC. En caso contrario, se incrementan a los valores internacionalmente admitidos. Las incertidumbres experimentales se obtienen como se describen en cada procedimiento de calibración. Para las medidas por centelleo líquido la incertidumbre se calcula igualmente como se describe en los procedimientos correspondientes.

#### 7.1.1. Calibración de muestras radiactivas líquidas de <sup>241</sup>Am

Se han calibrado las cuatro disoluciones patrón descritas en el apartado 3.1 con referencias CR1306, CR1901, CR1902 y CR2001, todas ellas en medio de ácido nítrico 1 M. Dos de ellas tienen similar concentración de actividad y las otras dos son unas cinco o seis veces más concentradas. Las cuatro disoluciones tienen la misma procedencia, son diluciones de una misma disolución madre, y no contienen impurezas de otros emisores alfa que se hubieran detectado en las medidas en cámara de ionización o por espectrometría alfa con detectores de semiconductor. Una posible impureza que podría solapar con el <sup>241</sup>Am sería el emisor alfa <sup>238</sup>Pu cuyas emisiones principales (5499 y 5456 keV; [Nucleide, 2017](#)) solapan con las del <sup>241</sup>Am (5485,6 y 5442,86 keV; [Nucleide, 2017](#)). Sin embargo, las pequeñas emisiones a la derecha del pico principal del <sup>241</sup>Am son fácilmente identificables en los espectros de mejor resolución espectral, descartando la improbable presencia de <sup>238</sup>Pu.

Estas disoluciones se calibraban habitualmente siguiendo el procedimiento descrito en 6.1 de calibración absoluta de muestras radiactivas líquidas de referencia en cámara de ionización con reja de geometría  $2\pi$  ( $2\pi\alpha$ ). Para la calibración en cámara de ionización se han preparado cuatro o cinco fuentes de cada disolución dispensando de forma gravimétrica, con picnómetro, alícuotas de la misma sobre planchetas de acero inoxidable pulidas a espejo de 2,5 cm de diámetro, previamente limpias y desengrasadas con acetona y etanol. La masa de las disoluciones que se ha dispensado en las planchetas está comprendida entre 20 y 50 mg. Aplicando el procedimiento, se obtiene un conjunto de valores de la tasa de emisión por unidad de masa (uno por cada fuente), el valor medio ponderado y la concentración de actividad de la disolución. Cada fuente se ha medido entre 5 y 10 veces. Para obtener el recuento en cada espectro, se extrapola la zona lineal del espectro hasta energía cero. El número de canal que corresponde a la energía cero se obtiene de la calibración en energías. Las cuentas que se asignan a cada canal en la zona de extrapolación se obtiene calculando las cuentas promedio por canal en un intervalo de la zona lineal. Lo más común es tomar 50 canales de esta zona, obtener el recuento que les corresponde y las correspondientes cuentas por canal.

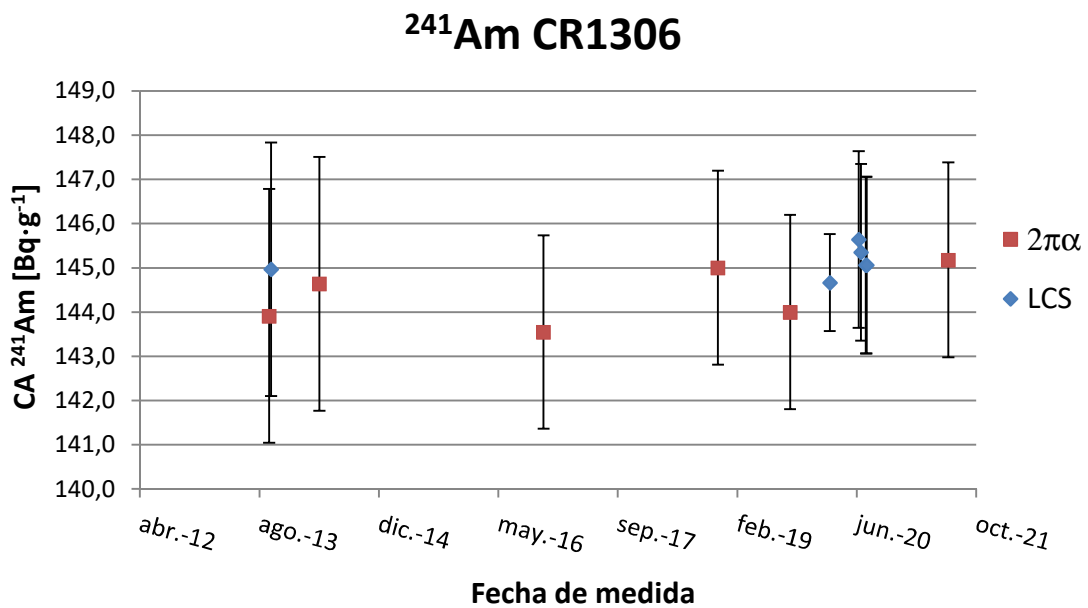
Para la calibración mediante medidas del recuento por centelleo líquido en el espectrómetro Wallac Quantulus™ 1220, se han preparado, en octubre de 2013, cuatro viales de la disolución CR1306, y en febrero de 2020, cuatro viales de cada una de las disoluciones (CR1306, CR1901, CR1902 y CR2001) más uno conteniendo el centelleador, Optiphase HiSafe (III), para la medida de fondo. No se ha utilizado un conjunto de viales de <sup>3</sup>H para la aplicación del método CIEMAT/NIST ya que no hace falta obtener la curva de extinción del <sup>3</sup>H ni calcular las eficiencias en función de la figura de mérito al no existir radionucleidos emisores beta, beta-gamma o de captura electrónica, sino únicamente el emisor alfa <sup>241</sup>Am. La masa de las disoluciones que se ha dispensado en los viales está comprendida entre 30 y 85 mg. No se ha observado para ninguna de las disoluciones la aparición de color o turbidez en los viales. Una vez obtenida la tasa de recuento de cada vial y la tasa de recuento de fondo, éstas se restan. Conocida la masa de disolución dispensada en cada vial, se obtiene un valor de la concentración de actividad de la disolución por vial. En este caso, el promedio de estos valores y su desviación típica se han tomado como la concentración de actividad de la disolución y su incertidumbre.

La Tabla 7.1.1 y las Figuras 7.1.1.a, 7.1.1.b, 7.1.1.c y 7.1.1.d muestran los valores de la concentración de actividad de las disoluciones obtenidos por ambas técnicas de medida y en distintas fechas. Todos los valores solapan en sus intervalos de incertidumbre, tanto los obtenidos por una misma técnica como los obtenidos por las dos técnicas. Estos valores sirven para confirmar que las disoluciones se pueden calibrar por cualquiera de las dos técnicas y también la estabilidad de las disoluciones y su buena conservación al no observarse pérdidas por adsorción en las paredes de los contenedores o concentración por evaporación.

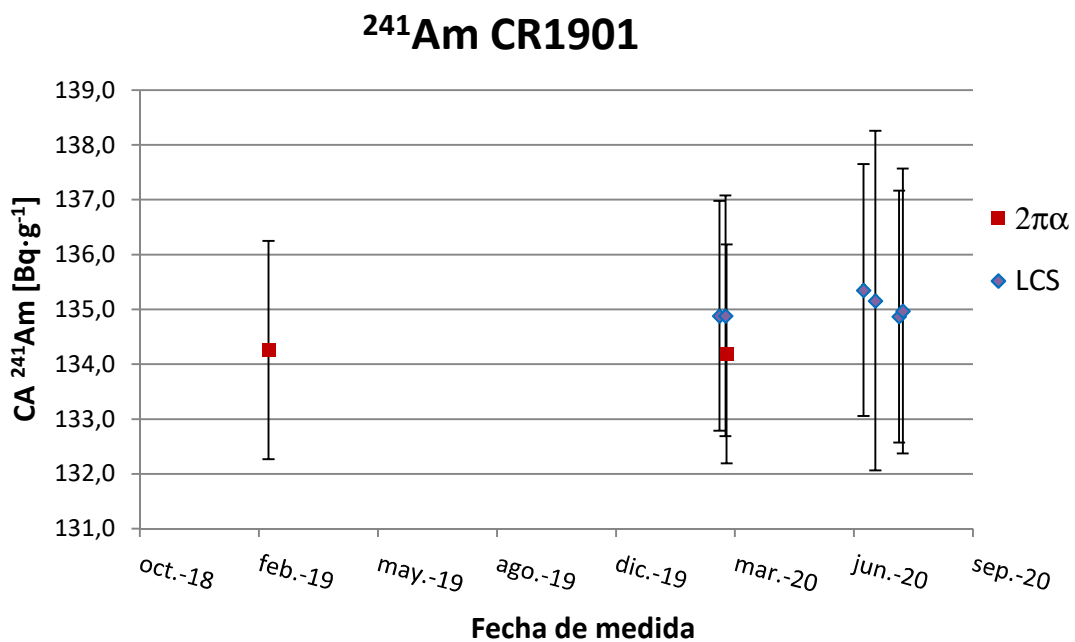
**Tabla 7.1.1.** Concentración de actividad de las disoluciones de <sup>241</sup>Am.

Radionucleido/Técnica	Disolución	Fecha medida	CA <sup>241</sup> Am <sup>(1)</sup> [Bq·g <sup>-1</sup> ]	U (k=2) [Bq·g <sup>-1</sup> ]	
<sup>241</sup> Am/2πα	CR1306	sep.-13	143,9	2,9	
		abr.-14	144,6	2,9	
		nov.-16	143,5	2,2	
		nov.-18	145,0	2,2	
		sep.-19	144,0	2,2	
		jul.-21	145,2	2,2	
	CR1901	feb.-19	134,3	2,0	
		mar.-20	134,2	2,0	
	CR1902	feb.-19	716,7	11	
		sep.-19	717,3	11	
	CR2001	ago.-20	847	13	
	<sup>241</sup> Am/LSC	CR1306	oct.-13 <sup>(2)</sup>	145,0	2,9
			feb.-20	144,7	1,1
jun.-20			145,6	2,0	
jul.-20			145,3	2,0	
jul.-20			145,1	2,0	
jul.-20			145,1	2,0	
CR1901		feb.-20	134,9	2,1	
		mar.-20	134,9	2,2	
		jun.-20	135,4	2,3	
		jul.-20	135,2	3,1	
		jul.-20	134,9	2,3	
		jul.-20	135,0	2,6	
CR1902		feb.-20	723,7	9,7	
		jun.-20	726,0	3,9	
		jul.-20	725,5	4,7	
		jul.-20	725,5	5,0	
		jul.-20	724,5	3,9	
CR2001	sep.-20	848,5	2,9		

<sup>(1)</sup> Fecha de referencia: 01/03/2021.<sup>(2)</sup> Viales preparados y medidos en octubre de 2013.



**Figura 7.1.1.a.** Concentración de actividad de la disolución de <sup>241</sup>Am CR1306. Resultados a la fecha de referencia: 01/03/2021.



**Figura 7.1.1.b.** Concentración de actividad de la disolución de <sup>241</sup>Am CR1901. Resultados a la fecha de referencia: 01/03/2021.

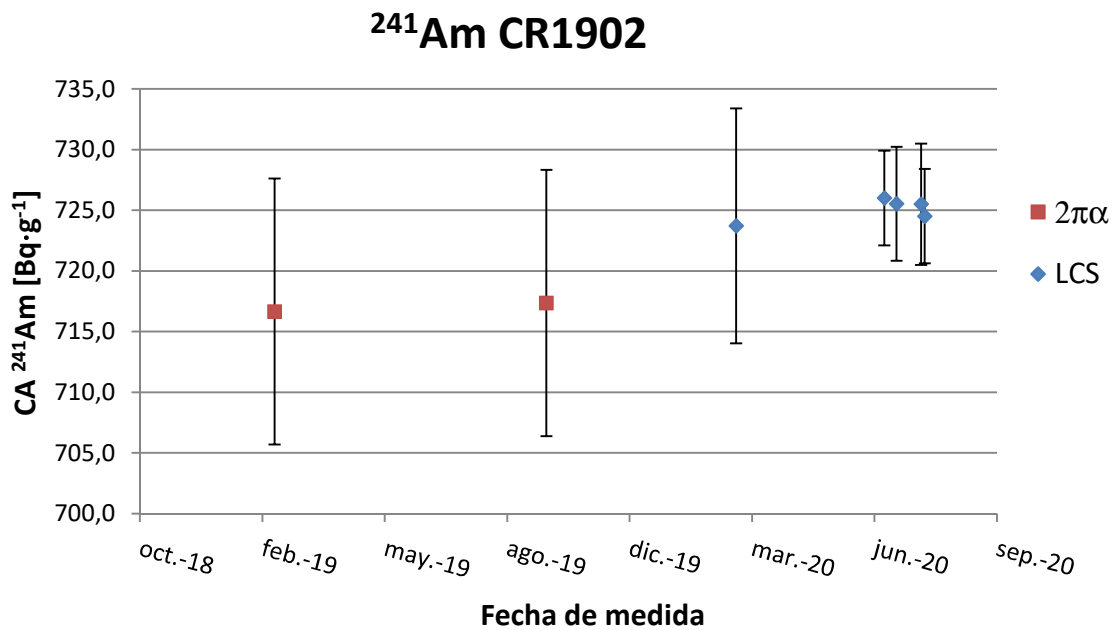


Figura 7.1.1.c. Concentración de actividad de la disolución de <sup>241</sup>Am CR1902. Resultados a la fecha de referencia: 01/03/2021.

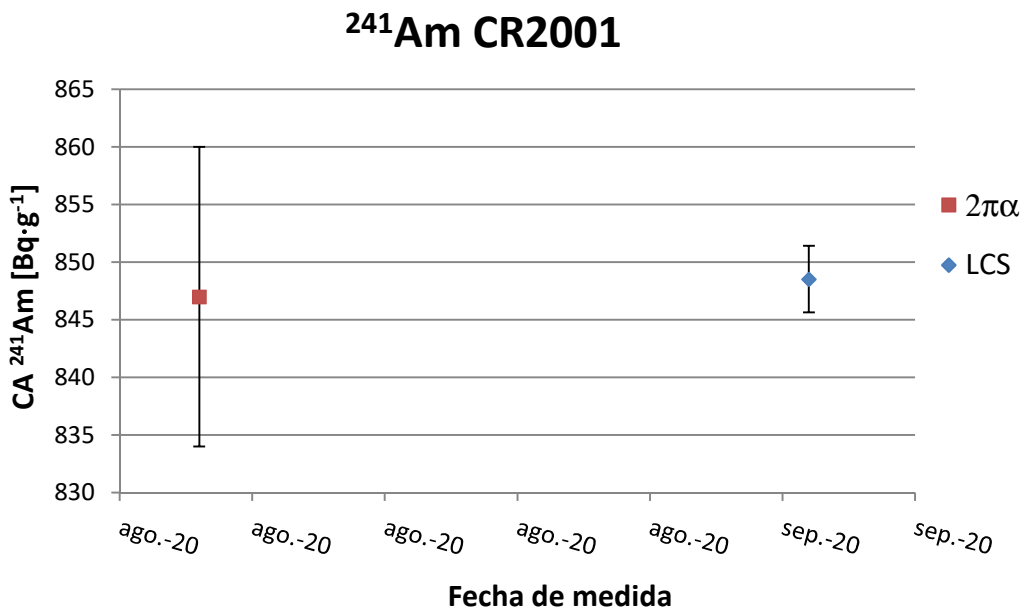


Figura 7.1.1.d. Concentración de actividad de la disolución de <sup>241</sup>Am CR2001. Resultados a la fecha de referencia: 01/03/2021.

### 7.1.2. Calibración de muestras radiactivas líquidas de <sup>243</sup>Am

Se han calibrado las disoluciones patrón CR9702 y CR1305 de <sup>243</sup>Am procedentes de la misma disolución madre y preparadas por dilución de la misma en medio de ácido nítrico 8 M. No contienen impurezas de otros radionucleidos que se hayan descrito en el certificado del laboratorio productor de la disolución madre ni de otros emisores alfa que se hubieran detectado en las medidas en cámara de ionización o por espectrometría alfa con detectores de semiconductor.

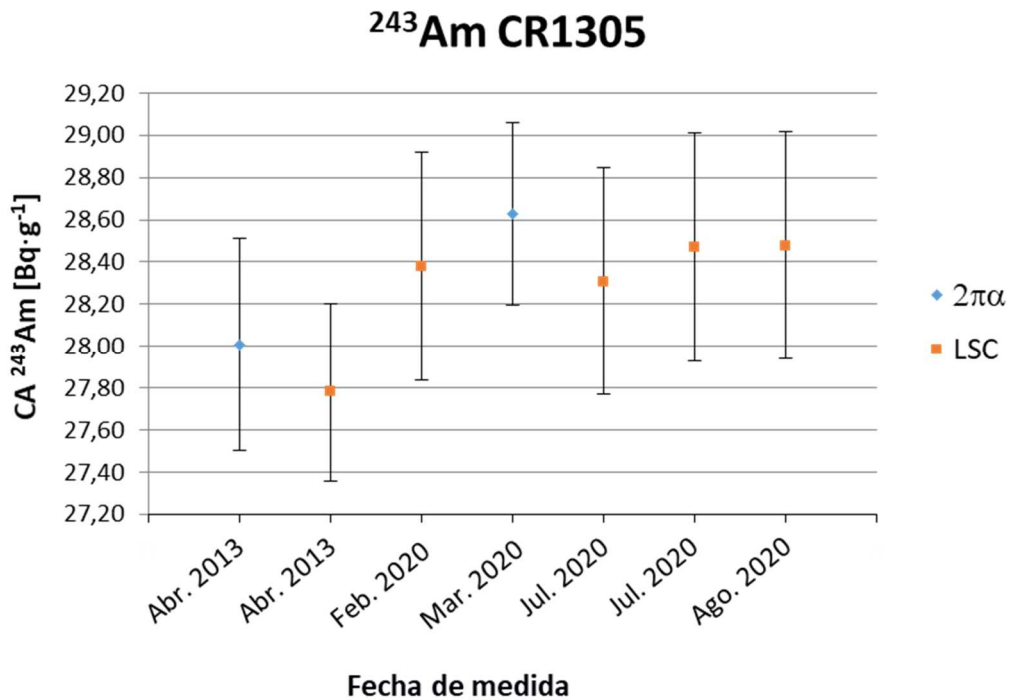
Como en el caso del <sup>241</sup>Am, estas disoluciones se calibran habitualmente siguiendo el procedimiento de calibración absoluta de muestras radiactivas líquidas de referencia en cámara de ionización con reja de geometría  $2\pi$  ( $2\pi\alpha$ ), descrito en 6.1. Para ello, se prepararon fuentes mediante dispensación gravimétrica de masas comprendidas entre 20 y 45 mg sobre planchetas de acero inoxidable pulidas a espejo de 2,5 cm de diámetro. Una de las disoluciones es muy diluida por lo que la calibración  $2\pi\alpha$  es bastante laboriosa, requiriendo tiempos de medida de las fuentes y fondo bastante largos. La segunda tiene una concentración de actividad unas 10 veces mayor permitiendo medidas más cortas para obtener una buena estadística de recuento. La calibración por centelleo líquido se hizo conforme al procedimiento descrito en 6.5 con masas dispensadas en los viales de entre 35 y 60 mg. En este caso, como se ha indicado en la descripción de las disoluciones, las dos disoluciones a calibrar contienen la misma actividad de <sup>243</sup>Am y <sup>239</sup>Np al encontrarse en equilibrio radiactivo. Mientras que la calibración  $2\pi\alpha$  permite determinar exclusivamente el radionucleido emisor alfa <sup>243</sup>Am (a menos que hubiera impurezas emisoras de esta radiación, lo que se ha descartado), en la calibración por centelleo líquido sin separación alfa/beta se obtendrá el recuento debido a los dos radionucleidos presentes en las disoluciones. Al ser el <sup>239</sup>Np un emisor beta, su eficiencia de detección se ha obtenido mediante el método CIEMAT/NIST, conforme al procedimiento indicado, utilizando los programas informáticos EFFY y CIENIS elaborados para tal fin. Una vez obtenida esta eficiencia, el recuento total se reparte entre los dos radionucleidos teniendo en cuenta que la eficiencia de detección del <sup>243</sup>Am es del 100%.

Los valores de la concentración de actividad de las disoluciones obtenidos por ambas técnicas de medida y en distintas fechas se muestran en la Tabla 7.1.2 y en las Figuras 7.1.2.a y 7.1.2.b. Los resultados para la disolución CR1305 (de menor concentración), sugieren una pequeña concentración de la misma entre los años 2013 y 2020 que no se aprecia para la disolución CR9702. Además, los resultados obtenidos por ambas técnicas en el año 2020 para la disolución CR1305 y desde 2013 para la CR9702 solapan en sus intervalos de incertidumbre, siendo las diferencias máximas entre técnicas del 1,4 y del 0,5% para CR1305 y CR9702, respectivamente. Estos valores sirven para confirmar la validez de la técnica de recuento por centelleo líquido para la calibración de estas disoluciones y para confirmar la estabilidad de la disolución CR9702 a lo largo de los años. También se demuestra la necesidad de comprobar periódicamente esta estabilidad, lo que se facilita enormemente con el empleo de la técnica del centelleo líquido.

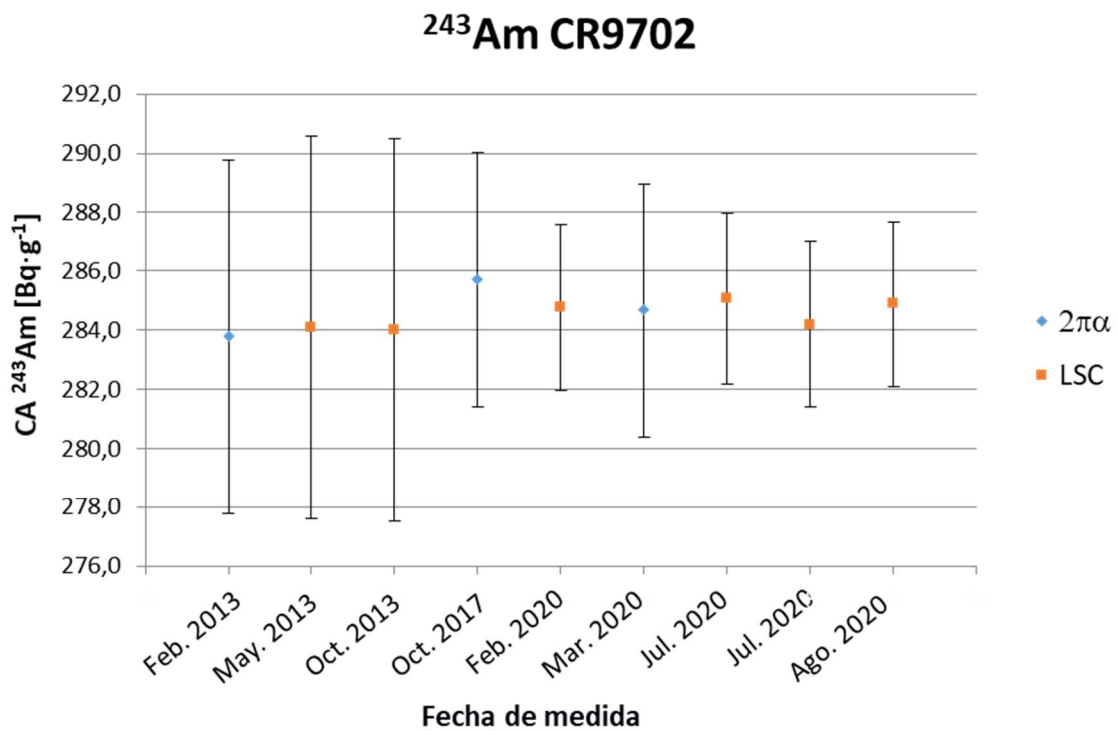
**Tabla 7.1.2.** Concentración de actividad de las disoluciones de <sup>243</sup>Am.

Radionucleido/Técnica	Disolución	Fecha medida	CA <sup>243</sup> Am* [Bq·g <sup>-1</sup> ]	U (k=2) [Bq·g <sup>-1</sup> ]
<sup>243</sup> Am/2π $\alpha$	CR1305	abr.-13	28,01	0,50
		mar.-20	28,63	0,43
	CR9702	feb.-13	283,8	6,0
		oct.-17	285,7	4,3
		mar.-20	284,7	4,3
<sup>243</sup> Am/LSC	CR1305	abr.-13	27,78	0,42
		feb.-20	28,38	0,54
		jul.-20	28,31	0,54
		jul.-20	28,47	0,54
		ago.-20	28,48	0,54
	CR9702	may.-13	284,1	6,5
		oct.-13	284,0	6,5
		feb.-20	284,8	2,8
		jul.-20	285,1	2,9
		jul.-20	284,2	2,8
		ago.-20	284,9	2,8

\*Fecha de referencia: 01/03/2021.



**Figura 7.1.2.a.** Representación gráfica de los resultados obtenidos por ambas técnicas de la disolución de <sup>243</sup>Am CR1305 a la fecha de referencia: 01/03/2021.



**Figura 7.1.2.b.** Representación gráfica de los resultados obtenidos por ambas técnicas de la disolución de <sup>243</sup>Am CR9702 a la fecha de referencia: 01/03/2021.



### 7.1.3. Calibración de una muestra radiactiva líquida de <sup>242</sup>Pu

Se ha calibrado la disolución CR1001 de <sup>242</sup>Pu mediante las técnicas de medida  $2\pi\alpha$  en cámara de ionización con reja (procedimiento descrito en 6.1) y recuento por centelleo líquido  $4\pi\alpha\beta$  (procedimiento descrito en 6.5). La técnica  $2\pi\alpha$  permitiría detectar las impurezas de otros emisores alfa en las disoluciones cuando esta información no es proporcionada por el suministrador de la disolución o no se tiene confianza en esa información y así corregir el recuento obtenido por centelleo líquido ya que la resolución en energías característica de esta técnica no permite hacerlo. Sin embargo, en el caso de esta disolución, se tiene la ventaja de que la determinación de impurezas por espectrometría de masas en el laboratorio suministrador ha sido muy precisa y los datos suministrados, actualizados a las fechas de medida, concuerdan con los obtenidos por espectrometría alfa en la cámara de ionización, menos precisos por ser muy baja la actividad de las impurezas.

Para la calibración de esta disolución, preparada en medio ácido nítrico 5 M, siguiendo el procedimiento de calibración absoluta de muestras radiactivas líquidas de referencia en cámara de ionización con reja de geometría ( $2\pi\alpha$ ) se han preparado fuentes por depósito gravimétrico sobre soportes de acero inoxidable de la misma forma que en los casos anteriores. Como ya se ha indicado en la descripción de la disolución, las impurezas de otros isótopos de plutonio y de <sup>241</sup>Am no interfieren en la calibración del <sup>242</sup>Pu por esta técnica de medida.

La calibración mediante recuento por centelleo líquido se ha hecho conforme al procedimiento descrito en 6.5. Para ello, en febrero de 2020, se prepararon cuatro viales de centelleo con 15 mL de cóctel Optiphase HiSafe (III) (HS3) y se añadieron por dispensación gravimétrica mediante la técnica del picnómetro, entre 80-105 mg de disolución en cada vial. En este caso, como ya se ha indicado en la descripción de la disolución, en la calibración por centelleo líquido sin separación alfa/beta se obtendrá el recuento debido a los siete radionucleidos presentes en la disolución, de los cuales seis son emisores de radiación alfa, con eficiencias de recuento del 100%, y uno de ellos, el <sup>241</sup>Pu, es un emisor beta para el que hay que obtener su eficiencia de recuento mediante el método CIEMAT/NIST, conforme al procedimiento indicado y utilizando los programas

informáticos EFFY6, versión actualizada del original EFFY (García-Toraño and Malonda, 1985) y CIENIS elaborados para tal fin. Una vez obtenida esta eficiencia, el recuento total se reparte entre los siete radionucleidos ya que se puede conocer la composición isotópica a la fecha de cada calibración. La concentración de actividad del <sup>242</sup>Pu se calcula aplicando la siguiente fórmula:

$$CA_{242Pu} = \frac{(R_{muestra} - R_{fondo})}{m} \times \frac{P_{242Pu}}{100} \quad (7.1.3)$$

Donde,

$R_{muestra}$  es el recuento de la muestra, expresado en cuentas por segundo.

$R_{fondo}$  es el recuento del fondo, expresado en cuentas por segundo.

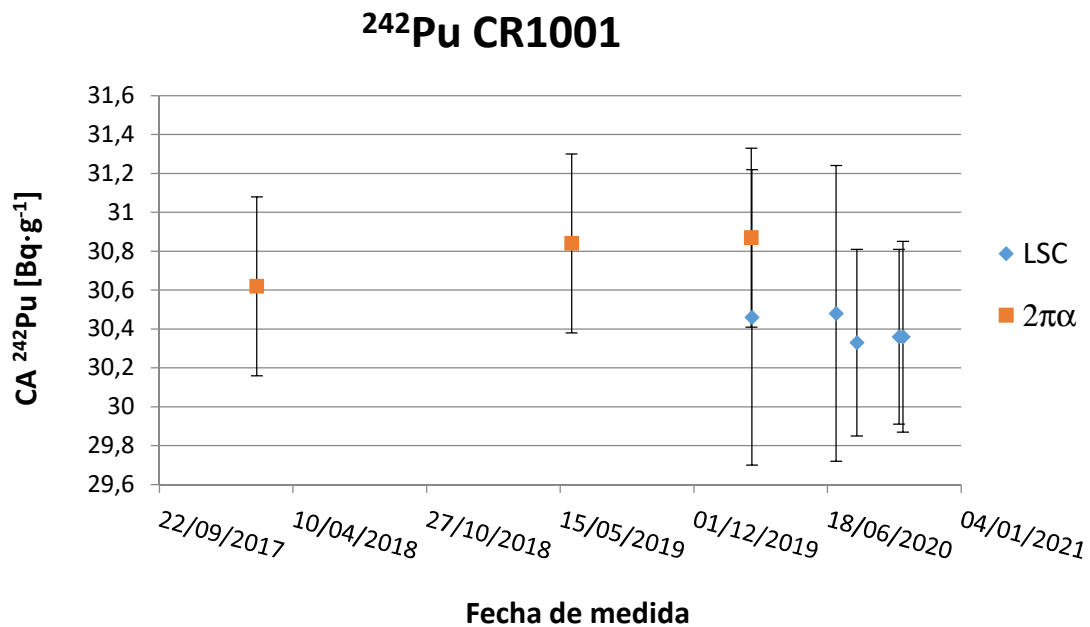
$m$  es la masa de disolución dispensada en cada vial.

$P_{242Pu}$  es el porcentaje de <sup>242</sup>Pu en la disolución.

Los valores de la concentración de actividad de la disolución, obtenidos por ambas técnicas de medida y en distintas fechas, se muestran en la Tabla 7.1.3 y en la Figura 7.1.3. Todos los valores solapan en sus intervalos de incertidumbre, confirmando la posibilidad de calibrar esta disolución mediante recuento por centelleo líquido. Los resultados obtenidos mediante esta técnica se muestran en la Tabla 7.1.3 en la que se aprecia que un aumento del recuento o tiempo de medida conduce a los mismos valores pero disminuye la incertidumbre de los mismos. Es de destacar que estos resultados difieren aproximadamente un 7% de los obtenidos sin tener en cuenta las impurezas que acompañan al <sup>242</sup>Pu, confirmando el porcentaje de impurezas declarado por el suministrador.

**Tabla 7.1.3.** Resultados obtenidos de concentración de actividad de la disolución de <sup>242</sup>Pu (CR1001) por ambas técnicas y considerando, en el caso del LSC, la presencia de impurezas o no.

Radionucleido/Técnica	Fecha medida	CA <sup>242</sup> Pu [Bq·g <sup>-1</sup> ]	U (k=2) [Bq·g <sup>-1</sup> ]	Condiciones de medida
<sup>242</sup> Pu/2πα	feb.-18	30,62	0,46	
	jun.-19	30,84	0,46	-----
	feb.-20	30,87	0,46	
<sup>242</sup> Pu/LSC (teniendo en cuenta las impurezas o composición isotópica)	feb.-20	30,46	0,76	1 ciclo de medida. 60 minutos/vial
	jul.-20	30,48	0,76	3 ciclos de medida. 60 minutos/vial
	ago.-20	30,33	0,48	3 ciclos de medida. 120 minutos/vial
	oct.-20	30,36	0,45	3 ciclos de medida. 180 minutos/vial
	oct.-20	30,36	0,49	3 ciclos de medida. 120 minutos/vial
<sup>242</sup> Pu/LSC (suponiendo que la disolución no contiene impurezas)	feb.-20	32,68	0,82	1 ciclo de medida. 60 minutos/vial
	jul.-20	32,68	0,82	3 ciclos de medida. 60 minutos/vial
	ago.-20	32,77	0,52	3 ciclos de medida. 120 minutos/vial
	oct.-20	32,59	0,49	3 ciclos de medida. 180 minutos/vial
	oct.-20	32,56	0,52	3 ciclos de medida. 120 minutos/vial



**Figura 7.1.3.** Representación gráfica de los resultados obtenidos para la disolución de <sup>242</sup>Pu CR1001 por ambas técnicas en distintas fechas de medida considerando la presencia de impurezas.



#### 7.1.4. Calibración de muestras radiactivas líquidas de <sup>229</sup>Th

La calibración de la disolución patrón CR9501 de <sup>229</sup>Th se ha llevado a cabo habitualmente por medida  $2\pi\alpha$  en cámara de ionización con reja, según el procedimiento descrito en 6.2. Este procedimiento se ha utilizado conjuntamente con el procedimiento que utiliza <sup>230</sup>Th como trazador (Crespo, 2007) que se encuentra también descrito de forma simplificada en 6.2 y que es similar al utilizado para la calibración de disoluciones de <sup>232</sup>U que se describe en 6.4. Para simplificar el proceso de calibración, y teniendo en cuenta la ventaja que supone la ausencia de isótopos de radón en la cadena de desintegración del <sup>229</sup>Th que puedan romper el estado de equilibrio por su naturaleza gaseosa, se ha puesto a punto el método de calibración mediante la técnica de recuento por centelleo líquido empleando el método CIEMAT/NIST para el cálculo de la eficiencia de detección de los nucleidos emisores beta (apartado 6.5). Las eficiencias de cada emisor beta se calcularon como una función de la figura de mérito empleando el código informático EFFY6, versión actualizada del original EFFY (García-Toraño and Malonda, 1985), y se combinaron para obtener la eficiencia total asumiendo una eficiencia de detección del 100% para las partículas alfa. En la combinación hay que tener también en cuenta las probabilidades de emisión y las distintas ramificaciones de la cadena de desintegración (Figura 3.4). Dos nucleidos de la cadena merecen especial atención por su corto periodo de semidesintegración, <sup>217</sup>At (32,3 ms) y <sup>213</sup>Po (3,70  $\mu$ s), ya que su eficiencia de detección dependerá del tiempo muerto del contador. Como ya se ha mencionado, este dato es desconocido en los equipos de centelleo líquido comerciales, pudiendo variar incluso para la misma marca y modelo.

En el caso del <sup>217</sup>At, su periodo de semidesintegración es bastante mayor que el tiempo muerto típico de los contadores, que suele ser de unas decenas de  $\mu$ s. Sin embargo, se pueden producir pequeñas pérdidas de recuento de este nucleido si su decaimiento se produce durante el tiempo muerto iniciado por la detección de la emisión de su padre, <sup>221</sup>Fr. Por eso, su eficiencia de detección, que debería ser del 100% al tratarse de un emisor alfa, se tiene que corregir usando la expresión [6.6.c] que la relaciona con el tiempo muerto del contador, tomando por ejemplo valores de 99,9785 y 99,8070% para tiempos muertos de 10 y 90  $\mu$ s, respectivamente.

Cuando el tiempo muerto del contador es elevado (unas 20 veces superior al periodo de semidesintegración del <sup>213</sup>Po), es muy improbable que el <sup>213</sup>Po decaiga después del tiempo muerto iniciado tras la detección del decaimiento de su padre <sup>213</sup>Bi. En estos casos, [Kossert et al., \(2014b\)](#) consideran que se puede hacer la simplificación de que la eficiencia de detección combinada (<sup>213</sup>Bi + <sup>213</sup>Po) sea del 100%, no siendo necesario calcular la eficiencia de detección beta del <sup>213</sup>Bi. Sin embargo, para tiempos muertos cortos, como es el caso de muchos contadores, la contribución del decaimiento alfa del <sup>213</sup>Po no es despreciable siendo, por ejemplo, del 15 y del 2,3% para tiempos de 10 y 20  $\mu$ s, respectivamente.

La concentración de actividad de la disolución CR9501 se había determinado previamente mediante recuento  $2\pi\alpha$  y por espectrometría alfa con <sup>230</sup>Th como trazador. Para ello, se prepararon fuentes por dispensación gravimétrica de la disolución sobre planchetas de acero inoxidable, así como fuentes conjuntas de <sup>229</sup>Th y el patrón certificado <sup>230</sup>Th por electrodeposición a partir de cantidades dispensadas gravimétricamente de las disoluciones de ambos nucleidos. Los valores que se han obtenido se presentan en la Tabla 7.1.4.a. Se comprueba no solo la validez de ambos métodos que conducen a resultados similares siendo la incertidumbre de medida menor en el caso de las determinaciones por  $2\pi\alpha$ , sino también la estabilidad de la disolución desde el momento de su preparación en 1995.

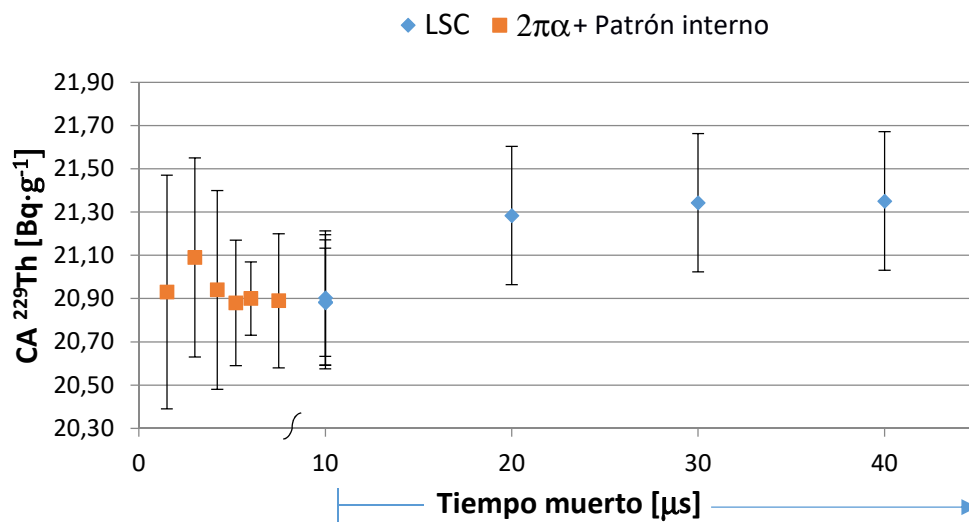
**Tabla 7.1.4.a.** Concentración de actividad de <sup>229</sup>Th (CR9501) obtenida mediante medidas  $2\pi\alpha$  y espectrometría alfa con <sup>230</sup>Th como trazador (patrón interno) a fecha de referencia 01/03/2021.

Método	Fecha de medida	CA <sup>229</sup> Th [Bq·g <sup>-1</sup> ]	Incertidumbre (k=2) [Bq·g <sup>-1</sup> ]
Patrón interno	abr.-95	20,93	0,54
	oct.-96	21,09	0,46
	sep.-04	20,94	0,46
$2\pi\alpha$	mar.-06	20,88	0,29
	mar.-09	20,90	0,17
	nov.-19	20,89	0,31
	feb.-21	20,85	0,31

Para la calibración por centelleo líquido se preparó un conjunto de cuatro viales conteniendo 15 mL de Optiphase HiSafe (III) y entre 130 y 300 mg de disolución. La calibración por centelleo líquido requiere, como ya se ha mencionado, obtener las eficiencias de recuento de los radionucleidos emisores beta y tener en cuenta el tiempo muerto del contador Quantulus™ 1220. Al ser este dato desconocido, en la hoja de cálculo que contiene toda esta información (ver Anexo V), se evalúa la influencia que distintos valores del tiempo muerto tienen en las eficiencias de recuento del <sup>217</sup>At y <sup>213</sup>Po y por tanto, en el cálculo de la concentración de actividad. Los resultados obtenidos se presentan en la Tabla 7.1.4.b y la Figura 7.1.4 junto con los datos anteriores de la Tabla 7.1.4.a. Se observa, que si bien las medidas más largas permiten disminuir la incertidumbre debida al recuento, se obtienen los mismos valores que en las medidas de menor duración. Es importante destacar que por comparación con las medidas 2π $\alpha$  y espectrometría alfa con trazador, el valor más probable del tiempo muerto del contador estaría comprendido entre 10 y 15  $\mu$ s, pero que por encima de 20  $\mu$ s la contribución del <sup>213</sup>Po a la tasa de recuento es despreciable, conduciendo a valores compatibles con los anteriores en sus respectivos intervalos de incertidumbre. Este aspecto debe tenerse en cuenta en apartados posteriores (7.1.5.2., 7.1.5.3. y 7.1.5.4) en los que se discute la influencia del tiempo muerto del detector en las calibraciones de disoluciones de <sup>226</sup>Ra.

**Tabla 7.1.4.b.** Concentración de actividad de <sup>229</sup>Th (CR9501) mediante recuento por centelleo líquido (método CIEMAT/NIST).

Fecha medida	CA [Bq·g <sup>-1</sup> ]	U (k=2) [Bq·g <sup>-1</sup> ]	Condiciones de medida
28/10/2020	20,89	0,31	60 min/vial; 3 ciclos. 10 $\mu$ s de tiempo muerto.
24/11/2020	20,88	0,29	120 min/vial; 3 ciclos. 10 $\mu$ s de tiempo muerto.
19/12/2020	20,88	0,25	180 min/vial, 3 ciclos. 10 $\mu$ s de tiempo muerto.
11/11/2020	20,90	0,31	10 $\mu$ s de tiempo muerto.
	21,28	0,32	20 $\mu$ s de tiempo muerto.
	21,34	0,32	30 $\mu$ s de tiempo muerto.
	21,35	0,32	40 $\mu$ s de tiempo muerto.



**Figura. 7.1.4.** Concentración de actividad de <sup>229</sup>Th (CR9501) mediante recuento por centelleo líquido (LSC) a distintas fechas y tiempos muertos, y mediante recuento 2πα y patrón interno.

### 7.1.5. Calibración de muestras radiactivas líquidas de <sup>226</sup>Ra

La calibración de las tres disoluciones patrón de <sup>226</sup>Ra del LMRI, descritas en 3.5, se realizó mediante los procedimientos: 1) Procedimiento de calibración absoluta de muestras radiactivas líquidas de referencia de <sup>226</sup>Ra en cámara de ionización con reja de geometría  $2\pi$  ( $2\pi\alpha$ ), descrito en 6.3, y 2) Procedimiento para la calibración de muestras radiactivas líquidas de <sup>226</sup>Ra mediante el método CIEMAT/NIST de medida de recuento por centelleo líquido, descrito en 6.6 (Ver Anexo VI).

El procedimiento 1 es el que habitualmente se ha utilizado en el LMRI para la calibración de las disoluciones patrón. Sin embargo, presenta las desventajas ya mencionadas de la duración de las medidas y la complejidad del análisis espectral del <sup>226</sup>Ra con sus descendientes. Por ello, se pensó poner a punto el método de calibración de disoluciones de <sup>226</sup>Ra por la técnica de recuento por centelleo líquido (procedimiento 2) que se está utilizando actualmente. Las ventajas del recuento por centelleo líquido son la rapidez en la preparación de las muestras, la automatización que permite programar la medida de varios viales, la posibilidad de medir muestras con mayores tasas de recuento y comprobar y repetir la calibración de las disoluciones patrón del LMRI cada vez que se considere necesario de una forma más rápida que la aplicación del procedimiento 1. Sin embargo, es necesario conocer: a) el estado de equilibrio o edad de la disolución y b) la eficiencia de recuento del <sup>214</sup>Po,  $\epsilon_{214\text{Po}}$ , que, como ya se ha indicado, a pesar de ser un emisor de radiación alfa no es del 100% debido a que tiene un periodo de semidesintegración ( $\tau_{1/2}({}^{214}\text{Po}) = 0,162 \text{ ms}$ ) muy corto y, dependiendo del tiempo muerto del contador, se obtiene un recuento inferior al debido a su actividad. A continuación se describe cómo se han obtenido estos dos últimos datos.

**7.1.5.1. Obtención del estado de equilibrio de la cadena de desintegración de <sup>226</sup>Ra.****Cálculo de la edad de las disoluciones**

La calibración por recuento de centelleo líquido de una disolución de <sup>226</sup>Ra exige conocer el estado de equilibrio de la disolución o edad de la misma si fue preparada únicamente a partir de este nucleido puro. Teniendo en cuenta que la primera parte de la cadena radiactiva (Fig. 3.5) alcanza el equilibrio en unos 40 días, es necesario obtener el estado de equilibrio entre el <sup>226</sup>Ra y la segunda parte de la cadena (<sup>210</sup>Pb, <sup>210</sup>Bi, <sup>210</sup>Po). De esta forma, se conocería la edad de la disolución o tiempo transcurrido desde su preparación. Para ello, hay que recurrir a otra técnica de medida.

En este trabajo, la relación entre las dos partes de la cadena de desintegración para cada disolución se ha obtenido midiendo la relación de actividades entre el <sup>226</sup>Ra y el <sup>210</sup>Po (radionucleido de la segunda parte de la cadena de desintegración) mediante espectrometría alfa con detector de semiconductor. Esta relación experimental <sup>226</sup>Ra/<sup>210</sup>Po se compara con los valores teóricos obtenidos mediante las ecuaciones de Bateman a distintos tiempos desde la preparación de la disolución (ver Tabla 7.1.5.1.a a modo de ejemplo) lo que permite obtener la edad de la misma.

**Tabla 7.1.5.1.a.** Relación de actividades teórica <sup>226</sup>Ra/<sup>210</sup>Po en función del tiempo según las ecuaciones de Bateman.

Edad disolución [años]	1	5	15	25	35	45	55
( <sup>226</sup> Ra / <sup>210</sup> Po) Teórico	63,418	7,776	2,756	1,869	1,511	1,324	1,214

La forma de operar para la determinación experimental de la relación <sup>226</sup>Ra/<sup>210</sup>Po ha sido la siguiente:

- Se han preparado fuentes radiactivas sólidas de cada disolución dispensando gravimétricamente, mediante picnómetro, alícuotas de las mismas sobre soportes de acero inoxidable pulido a espejo ( $\emptyset$  de 25 mm) y se han evaporado muy lentamente colocando las fuentes bajo lámpara, a gran distancia de la misma para evitar posibles pérdidas de polonio.
- Las fuentes se han medido en cámaras alfa con detector de semiconductor. Ajustando las condiciones de medida (un detector de dimensiones adecuadas y seleccionando la distancia muestra a detector) se puede obtener una buena separación entre los picos del espectro que permita medir la relación <sup>226</sup>Ra/<sup>210</sup>Po.
- Se ha obtenido la edad de cada disolución por comparación con los valores teóricos.

Por otra parte, el valor experimental de la relación <sup>226</sup>Ra/<sup>210</sup>Po permitiría confirmar si, como se ha explicado en la descripción de las disoluciones en el apartado 3.5, las disoluciones CR9304 y CR0204 correspondían a los Standard Reference Materials 4955 o 4958 del NIST, en cuyos certificados (ver Anexo I y II) refieren la masa de <sup>226</sup>Ra a septiembre de 1967 aunque no indican nada sobre sus descendientes.

Los resultados se presentan en la tabla 7.1.5.1.b. Se aprecia la proximidad entre los valores experimentales de la edad de las disoluciones y la edad supuesta, lo que hace pensar que hay una gran probabilidad de que las disoluciones correspondan a uno de estos dos materiales de referencia y que estuvieran preparadas sin contribución de nucleidos de la segunda parte de la cadena radiactiva. Por tanto, septiembre de 1967 se ha tomado como fecha de preparación ( $t_0$ ) de las disoluciones CR9304 y CR0204. Para la disolución CR1401, se ha tomado 1989 como año de preparación.

**Tabla 7.1.5.1.b.** Estimación de la edad de las disoluciones de <sup>226</sup>Ra en función de la relación <sup>226</sup>Ra/<sup>210</sup>Po experimental y teórica.

Disolución	Fecha preparación fuentes	Fecha de medida	Edad supuesta de la disolución [años] <sup>(1)</sup>	(Ra/Po) <sub>TEÓRICO</sub> <sup>(2)</sup>	(Ra/Po) <sub>EXPERIMENTAL</sub> <sup>(2)</sup>	Edad según valor experimental <sup>(2)</sup>
CR9304	Febrero 2015 (4 fuentes)	Febrero 2015	47	1,298	1,339 ± 0,011 <sup>(3)</sup> 1,338 ± 0,010 <sup>(4)</sup>	44
		Agosto 2015	48	1,285	1,310 ± 0,011 <sup>(3)</sup> 1,310 ± 0,012 <sup>(4)</sup>	46
	Septiembre 2015 (2 fuentes)	Septiembre 2015	48	1,285	1,325 ± 0,020 <sup>(3)</sup> 1,325 ± 0,005 <sup>(4)</sup>	45
					Febrero 2015 (4 fuentes)	
	CR0204	Mayo 2015 (4 fuentes)	Junio 2015	48	1,285	1,316 ± 0,012 <sup>(3)</sup> 1,312 ± 0,040 <sup>(4)</sup>
Julio 2016			49	1,274	1,245 ± 0,019 <sup>(5)</sup>	51-52
CR1401	Octubre 2015 (4 fuentes)	Octubre 2015	Desconocida	-----	1,833 ± 0,009 <sup>(5)</sup>	25-26
		Agosto 2016	Desconocida	-----	1,703 ± 0,048 <sup>(5)</sup>	28-29

<sup>(1)</sup> De 09/1967 a la fecha de medida.

<sup>(2)</sup> A la fecha de medida.

<sup>(3)</sup> Media ponderada de los valores obtenidos de varias fuentes.

<sup>(4)</sup> Media y desviación típica de los valores obtenidos de varias fuentes.

<sup>(5)</sup> Valores obtenidos de la suma de todos los recuentos de <sup>226</sup>Ra y <sup>210</sup>Po de todas las medidas de todas las fuentes.

### 7.1.5.2. Obtención de la eficiencia, $\epsilon^{214}\text{Po}$

Una vez conocidas las edades de las disoluciones y su concentración de actividad por el procedimiento  $2\pi\alpha$  descrito en 6.3, el único dato que queda por determinar para la calibración de las disoluciones que nos ocupan por el procedimiento de medida de recuento por centelleo líquido mediante el método CIEMAT/NIST descrito en 6.6 es la eficiencia de detección del nucleido  $^{214}\text{Po}$ ,  $\epsilon^{214}\text{Po}$ . Si se supone que esta eficiencia es de la unidad (100% de partículas alfa detectadas) como corresponde a un emisor de radiación alfa, la concentración de actividad obtenida mediante centelleo líquido es claramente inferior a la obtenida por  $2\pi\alpha$  (desviaciones del 3,6, 2,9 y 2,2% para las disoluciones CR0204, CR9304 y CR1401, respectivamente). Esto confirma que, si bien es únicamente un nucleido entre los nueve que contribuyen al recuento, su contribución exige una eficiencia de recuento inferior a la unidad, como se deduce de su periodo de semidesintegración y como se comprueba experimentalmente.

Con el fin de determinar esta eficiencia de detección del  $^{214}\text{Po}$ , en el año 2014 se prepararon cuatro viales de centelleo de cada una de las tres disoluciones (CR9304, CR0204 y CR1401) por el procedimiento combinado de dispensación con micropipeta y pesada de las disoluciones sobre 15 mL de cóctel de centelleo (Optiphase HiSafe III). Se añadieron distintas masas (volúmenes) (ver Tabla 7.1.5.2.a) y por tanto actividades de las disoluciones indicadas para comprobar si el valor obtenido de la  $\epsilon^{214}\text{Po}$  era similar en todos los casos o presentaba una dependencia con la tasa de recuento. También se evaluó si el incremento de cantidad de disolución ácida producía efectos importantes de extinción química.

**Tabla 7.1.5.2.a.** Masas dispensadas en viales de centelleo preparados en el año 2014 para el cálculo de la eficiencia del  $^{214}\text{Po}$ .

Disolución	Peso V1 [g]	Peso V2 [g]	Peso V3 [g]	Peso V4 [g]
CR9304	0,20363	0,30667	0,40951	0,51938
CR0204	0,61596	0,71868	0,82115	0,92267
CR1401	0,40934	0,51268	0,61355	0,71823

Pruebas anteriores con 20 mL de cóctel de centelleo indicaron que no había influencia del volumen del cóctel empleado en la preparación de los viales. Además, los resultados de las medidas confirmaron que los viales con las muestras se mantenían estables a lo largo del tiempo (varios años), que no se producían desplazamientos de los picos en los espectros tomados a distintos tiempos desde la preparación de los viales y que no se habían producido pérdidas de radón en ellos.

Se realizaron tres series de medidas del recuento total por centelleo líquido de los viales, en distintas fechas, con el contador Quantulus™ (septiembre 2014, enero 2015 y julio de 2016). Como concentración de actividad de “referencia” de cada una de las tres disoluciones se ha tomado el valor medio y desviación típica de los resultados obtenidos en las calibraciones a distintas fechas por el método del recuento  $2\pi\alpha$ . Como la incertidumbre de cada valor es baja y se suele incrementar al valor dado en las CMC, se ha tomado la desviación típica como incertidumbre, excepto cuando es inferior al valor aceptado en las CMC en cuyo caso se incrementa a este último para trabajar en las condiciones más desfavorables. Estos valores se presentan en la Tabla 7.1.5.2.b.

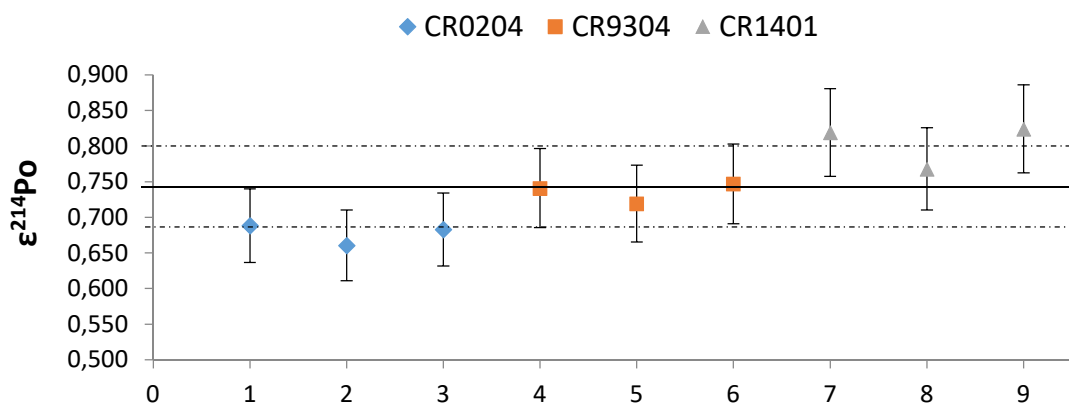
**Tabla 7.1.5.2.b.** Concentración de actividad de las disoluciones de <sup>226</sup>Ra obtenidas mediante recuento  $2\pi\alpha$  en cámara de ionización con rejilla.

Disolución	Fecha de calibración	CA a fecha de calibración [Bq·g <sup>-1</sup> ]	CA [Bq·g <sup>-1</sup> ] a fecha de referencia (01/03/2021)	Valor medio ± incertidumbre* (k=1) [Bq·g <sup>-1</sup> ]
CR0204	jun-2012	35,21 ± 0,26	35,08	34,84 ± 0,34
	oct-2015	34,68 ± 0,26	34,60	
CR9304	may-2012	174,3 ± 1,3	173,6	173,0 ± 1,3
	oct-2015	172,7 ± 1,3	172,3	
CR1401	mar-2014	60,01 ± 0,45	59,83	59,92 ± 0,45
	sep-2016	60,13 ± 0,45	60,01	

\* Ver texto.

Aplicando la ecuación [6.6.1.b], se obtuvieron los valores de  $\epsilon^{214}\text{Po}$  mostrados en la Figura 7.1.5.2.a. Para obtener la incertidumbre de cada valor se ha aplicado la ley de propagación de incertidumbres a la ecuación [6.6.1.b]. La mayor contribución a la incertidumbre corresponde no al recuento, sino a la actividad añadida a cada vial, asociada

principalmente a la concentración de actividad de cada disolución y su correspondiente incertidumbre, ya que la contribución de la incertidumbre de la masa dispensada es muy pequeña. Como se aprecia en la Figura 7.1.5.2.a, los valores de la eficiencia obtenidos son compatibles entre ellos teniendo en cuenta sus incertidumbres ( $k=1$ ) y aparecen agrupados por disoluciones, confirmando que pequeñas variaciones en las concentraciones de actividad tomadas como referencia pueden variar esta eficiencia que para las tres disoluciones está comprendida entre 0,66 y 0,82. El valor medio obtenido es de  $(0,741 \pm 0,056)$  y es el que se va a utilizar en las calibraciones. El valor encontrado por Salonen (Salonen, 1993, 2006, 2010) es de 0,86 utilizando también un contador Quantulus™ 1220, aunque este valor puede variar entre los distintos equipos aunque sean del mismo fabricante y modelo. El valor de la eficiencia corresponde a un tiempo muerto del contador utilizado de  $(70 \pm 19) \mu\text{s}$ . Es evidente que la medida de fuentes de actividades tan bajas, la expresión 6.6.c para estimar el valor del tiempo muerto del sistema proporciona valores de elevada incertidumbre, no pudiendo conocerse adecuadamente. Las únicas maneras de resolverlo serían mediante medidas con fuentes mucho más intensas o recurriendo a la información del fabricante, lo cual no se ha conseguido. Con los datos de la Figura 7.1.5.2.a, teniendo en cuenta las incertidumbres, el tiempo muerto estaría comprendido entre 30 y 116  $\mu\text{s}$ . De todo ello se deduce que no es posible obtener el tiempo muerto en estas condiciones. Pequeñas variaciones en las concentraciones de actividad de las disoluciones obtenidas por la medida  $2\pi\alpha$  conduce a grandes variaciones en la eficiencia de recuento del <sup>214</sup>Po. Tampoco se ha podido encontrar relación entre la eficiencia y la tasa de recuento a estos niveles tan bajos de actividad (20-90 Bq por vial) ni se observó un incremento importante de la extinción química.



**Figura 7.1.5.2.a.** Valores de  $\epsilon^{214\text{Po}}$  obtenidos aplicando la ecuación [6.6.1.b] a las tres disoluciones en distintas fechas de medida.

### 7.1.5.3. Concentración de actividad de las disoluciones de <sup>226</sup>Ra

Las tres disoluciones de <sup>226</sup>Ra que se han calibrado, CR9304, CR0204 y CR1401, tienen concentraciones de actividad comprendidas entre 35 y 175 Bq·g<sup>-1</sup>, aproximadamente. Las tres disoluciones se calibraron mediante el procedimiento 1 ( $2\pi\alpha$ ) entre los años 2012 y 2016, y por el procedimiento 2 (LSC) entre 2014 y 2020. Para aplicar el método LSC se prepararon dos conjuntos de cuatro viales de centelleo por disolución, uno en 2014 que es el utilizado para determinar la eficiencia del <sup>214</sup>Po y otro en 2018. Para la disolución CR0204 se preparó un tercer conjunto de viales en 2019. Las masas de disolución dispensadas en los viales están comprendidas entre 138 y 922 mg.

Los viales, incluidos los más antiguos, se han medido a lo largo de varios años. Los cálculos se han realizado utilizando el código informático CIENIS para aplicar el método CIEMAT/NIST y con la eficiencia del <sup>214</sup>Po obtenida como se explica en el apartado anterior. Los resultados se muestran en las Tablas 7.1.5.3.a y 7.1.5.3.b y en las Figuras 7.1.5.3.a, 7.1.5.3.b y 7.1.5.3.c. Todos los resultados solapan dentro de sus intervalos de incertidumbre tanto en las medidas de recuento por centelleo líquido como en las obtenidas por la técnica  $2\pi\alpha$ . Se ha encontrado que las diferencias máximas entre los valores obtenidos por una misma técnica están entre el 0,3 y 1,4% y entre el 0,6 y 2,9% para los valores obtenidos por las dos técnicas, siendo este último valor, el más alto, para la disolución con menor concentración de actividad y más difícil de calibrar por la técnica  $2\pi\alpha$ . Esto demuestra la viabilidad del método de recuento por centelleo líquido para la calibración de estas disoluciones. Además, se confirma no solo la estabilidad de los viales de centelleo tras su preparación, sino también la estabilidad de las disoluciones, aspecto que no solo se refiere a la ausencia de alteraciones visibles como la aparición de precipitados o turbidez, sino como confirmación de la ausencia de pérdidas por adsorción en las paredes de los recipientes que las contienen o de concentración por evaporación.

**Tabla 7.1.5.3.a.** Concentración de actividad de <sup>226</sup>Ra obtenida mediante recuento 2π $\alpha$  con cámara de ionización con reja a la fecha de referencia (01/03/2020).

Disolución	Fecha medida	t [días]	CA Fecha Ref.* [Bq.g <sup>-1</sup> ]	±U [Bq.g <sup>-1</sup> ] (k=2)
CR9304	may-12	2861	173,7	3,5
	oct-15	1613	172,4	3,5
CR0204	jun-12	2816	35,1	0,7
	oct-15	1608	34,6	0,7
CR1401	mar-14	2192	59,8	1,2
	sep-16	1270	60,0	0,9

\* Fecha de referencia 01/03/2020.

**Tabla 7.1.5.3.b.** Concentración de actividad de <sup>226</sup>Ra obtenida mediante recuento por centelleo líquido a la fecha de referencia (01/03/2020).

Disolución	Fecha preparación viales	Fecha medida	t [días]	CA Fecha Ref.* [Bq.g <sup>-1</sup> ]	±U [Bq.g <sup>-1</sup> ] (k=2)
CR9304	jul-14	sep-14	1996	171,9	1,3
	jul-14	ene-15	1878	172,2	1,2
	jul-14	ene-16	1493	172,5	1,2
	jul-14	jul-16	1337	171,7	1,2
	jul-18	oct-18	495	170,9	1,2
	jul-14	feb-20	23	172,0	1,2
CR0204	jul-14	sep-14	1996	34,4	0,26
	jul-14	ene-15	1878	34,4	0,26
	jul-14	jul-16	1337	34,4	0,26
	mar-18	jun-18	629	34,2	0,32
	sep-19	nov-19	115	34,4	0,28
	jul-14	feb-20	23	34,3	0,25
CR1401	sep-19	feb-20	23	34,1	0,40
	jul-14	sep-14	1996	59,8	0,42
	jul-14	ene-15	1878	60,0	0,54
	jul-14	ene-15	1493	60,2	0,44
	jul-14	jul-16	1337	59,8	0,48
	jul-18	oct-18	495	59,8	0,44
	jul-18	feb-20	23	59,8	0,44
jul-14	feb-20	23	60,2	1,1	

\* Fecha de referencia 01/03/2020.

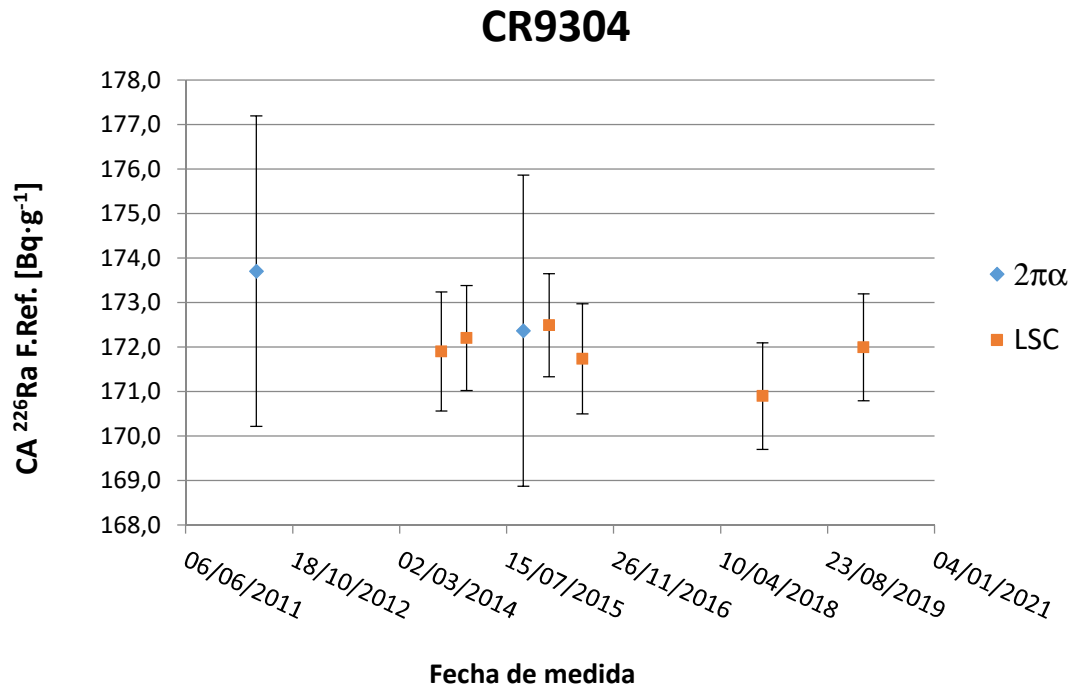


Figura 7.1.5.3.a. Representación gráfica de los resultados obtenidos para la disolución de <sup>226</sup>Ra CR9304 por ambas técnicas a fecha de referencia 01/03/2020.

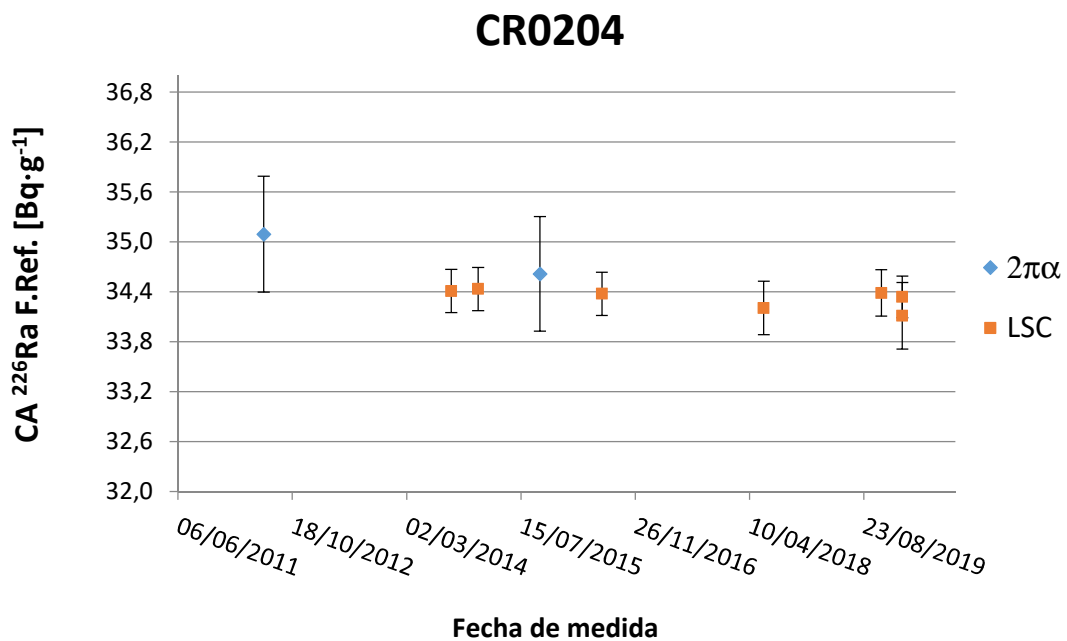
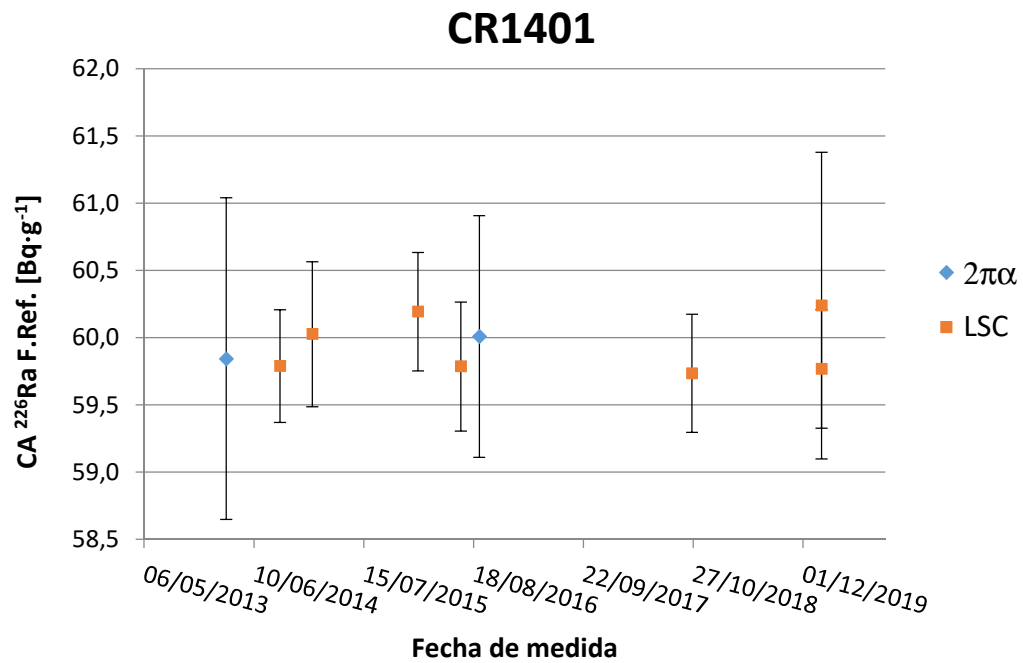


Figura 7.1.5.3.b. Representación gráfica de los resultados obtenidos para la disolución de <sup>226</sup>Ra CR0204 por ambas técnicas a fecha de referencia 01/03/2020.

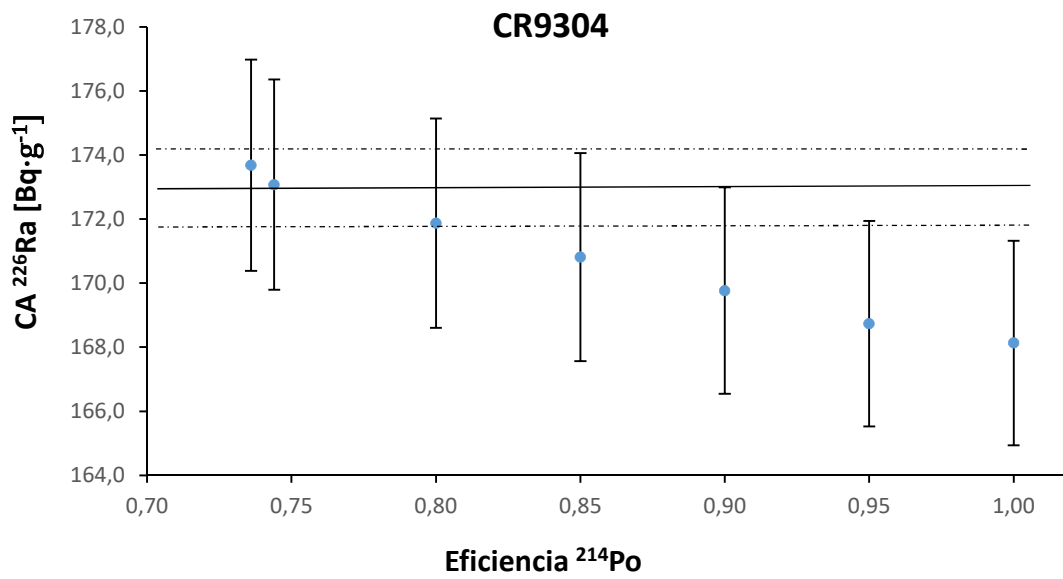


**Figura 7.1.5.3.c.** Representación gráfica de los resultados obtenidos para la disolución de  $^{226}\text{Ra}$  CR1401 por ambas técnicas a fecha de referencia 01/03/2020.

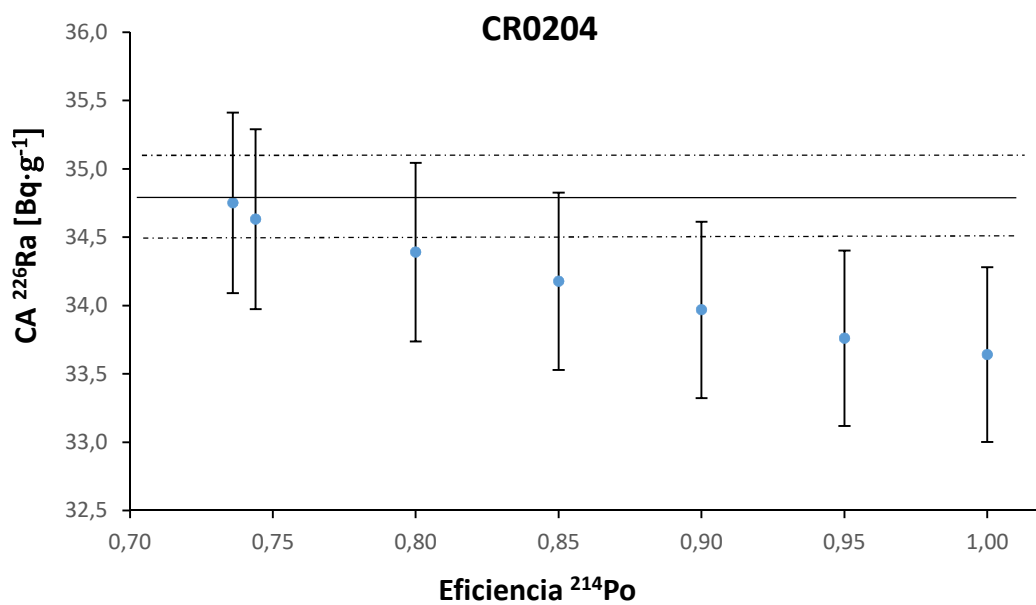
#### 7.1.5.4. Discusión sobre el tiempo muerto del espectrómetro Quantulus™ 1220

En el apartado 7.1.4 se han presentado los resultados de la calibración de la disolución CR9501 de <sup>229</sup>Th. A la vista de los resultados obtenidos, se había concluido que el valor más probable del tiempo muerto del contador Quantulus™ 1220 podría estar comprendido entre 10 y 15  $\mu$ s, pero que por encima de 20  $\mu$ s apenas influye en la determinación de la concentración de actividad de esta disolución. Tiempos superiores a 30  $\mu$ s conducen a concentraciones de actividad de la disolución que difieren en un 1,9% de los valores de referencia obtenidos de las medidas alfa ( $2\pi\alpha$  y patrón interno <sup>230</sup>Th).

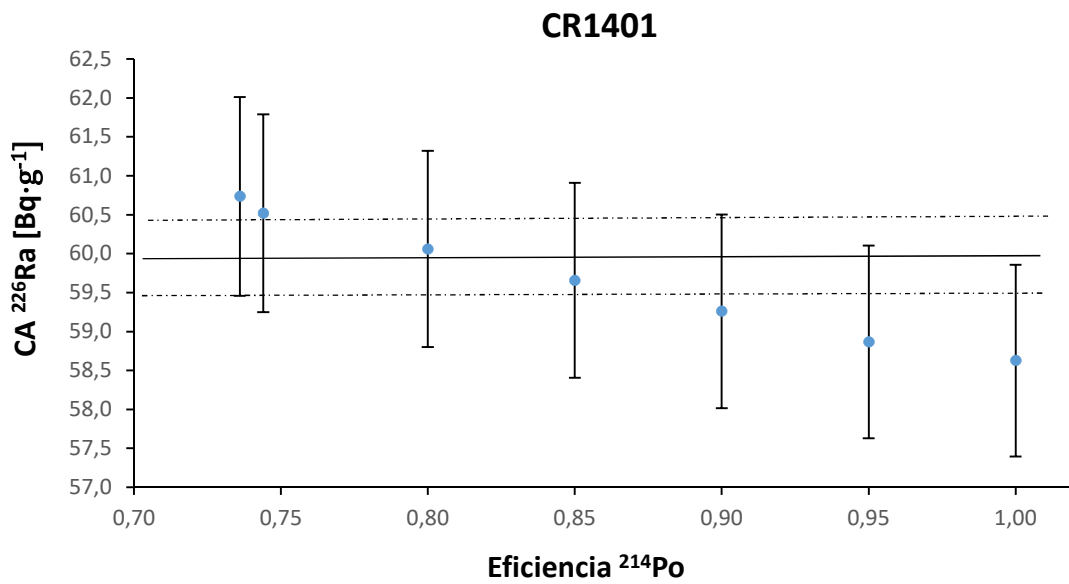
En el caso de la calibración de las disoluciones de <sup>226</sup>Ra, lo que se ha obtenido es la eficiencia de recuento del nucleido <sup>214</sup>Po a partir de los datos de las tres disoluciones y que correspondería a un tiempo muerto de  $(70 \pm 19)$   $\mu$ s. También se apuntó que pequeñas variaciones en las concentraciones de actividad tomadas como referencia, es decir, las obtenidas de las calibraciones por el método  $2\pi\alpha$ , podían producir grandes variaciones en la eficiencia de recuento obtenida para el <sup>214</sup>Po. En las Figuras 7.1.5.4.a, 7.1.5.4.b y 7.1.5.4.c se han representado cómo varían las concentraciones obtenidas por centelleo líquido en función de distintas eficiencias del <sup>214</sup>Po (distintos tiempos muertos). Las máximas diferencias en las concentraciones de actividad para eficiencias comprendidas entre 0,95 (valor correspondiente a un tiempo muerto de 12  $\mu$ s, obtenido como uno de los más probables en el caso del <sup>229</sup>Th) y 0,74 (valor medio obtenido experimentalmente para las disoluciones de <sup>226</sup>Ra) son de un 2,5% siendo las incertidumbres de las concentraciones del orden del 2% ( $k=2$ ).



**Figura 7.1.5.4.a.** Concentración de actividad de  $^{226}\text{Ra}$  (CR9304) obtenida mediante recuento por centelleo líquido en función de distintas eficiencias del  $^{214}\text{Po}$ .



**Figura 7.1.5.4.b.** Concentración de actividad de  $^{226}\text{Ra}$  (CR0204) obtenida mediante recuento por centelleo líquido en función de distintas eficiencias del  $^{214}\text{Po}$ .



**Figura 7.1.5.4.c.** Concentración de actividad de <sup>226</sup>Ra (CR1401) obtenida mediante recuento por centelleo líquido en función de distintas eficiencias del <sup>214</sup>Po.

Por tanto, se puede concluir que es imposible con estos datos definir un tiempo muerto para el contador Quantulus™ 1220, pero que tiempos muertos comprendidos entre 15 y 70  $\mu$ s permiten obtener concentraciones de actividad e incertidumbres de la disolución de <sup>229</sup>Th y de las tres disoluciones de <sup>226</sup>Ra compatibles con las obtenidas por la medida  $2\pi\alpha$ . Es importante tener en cuenta en el cálculo de incertidumbres de los correspondientes procedimientos esta indefinición en el valor del tiempo muerto del contador y su influencia en las eficiencias de recuento de los nucleidos a los que afecta.

## 7.2. Comparación de la técnica de recuento por centelleo líquido con otras técnicas de calibración de radionucleidos

Se han obtenido las concentraciones de actividad de disoluciones patrón de <sup>232</sup>U, <sup>210</sup>Pb en estado de desequilibrio radiactivo, <sup>44</sup>Sc y <sup>166m</sup>Ho.

### 7.2.1. Calibración de muestras radiactivas líquidas de <sup>232</sup>U

Se han calibrado las disoluciones, CR9303 y CR2002, descritas en el apartado 3.6, mediante: 1) El procedimiento que utiliza patrón interno y medida por espectrometría alfa con detector de semiconductor (6.4) y 2) la técnica de recuento por centelleo líquido empleando el método CIEMAT/NIST para el cálculo de la eficiencia de detección (6.5).

Para aplicar el método del patrón interno, en distintas fechas para la disolución CR9303, y en octubre de 2020 para la CR2002, se prepararon fuentes sólidas de <sup>232</sup>U y el patrón interno <sup>233</sup>U (en unos casos dos fuentes y en otros tres) para la medida por espectrometría alfa con detector de semiconductor. Para ello, se dispensaron gravimétricamente mediante picnómetro en vasos de precipitados pequeños, de 10 mL de capacidad, distintas masas de las disoluciones de <sup>232</sup>U y de la disolución trazadora o patrón interno de <sup>233</sup>U (CR0701). Tras la separación radioquímica del uranio de cada mezcla de los descendientes del <sup>232</sup>U mediante cromatografía de intercambio iónico, se prepararon las fuentes alfa por la técnica de electrodeposición.

Para las medidas de recuento por centelleo líquido, se prepararon cuatro viales de centelleo por disolución con 15 mL de cóctel de centelleo Optiphase HiSafe III (HS3) y distintas masas de las disoluciones de <sup>232</sup>U mediante dispensación gravimétrica con picnómetro. Los equipos utilizados para la preparación de fuentes y las medidas fueron las balanzas, las cámaras alfa con detector de semiconductor (espectrómetro alfa) y el espectrómetro de centelleo en fase líquida Quantulus™ 1220, todos ellos descritos en el apartado 4.

Las medidas por espectrometría alfa permitieron obtener los conjuntos de relaciones de actividad entre el <sup>232</sup>U y el <sup>233</sup>U. En aquellos casos en los que fue necesario (medidas realizadas varios días después de la preparación de las fuentes), se realizó una pequeña

corrección debida al crecimiento del <sup>228</sup>Th en las fuentes. Este radionucleido, descendiente del <sup>232</sup>U, presenta una línea de emisión alfa (5340,35 (22) keV; 26,0 (5)%, [Nucleide, 2017](#)) con energía muy próxima a la línea principal del <sup>232</sup>U, y por tanto, constituye una interferencia espectral.

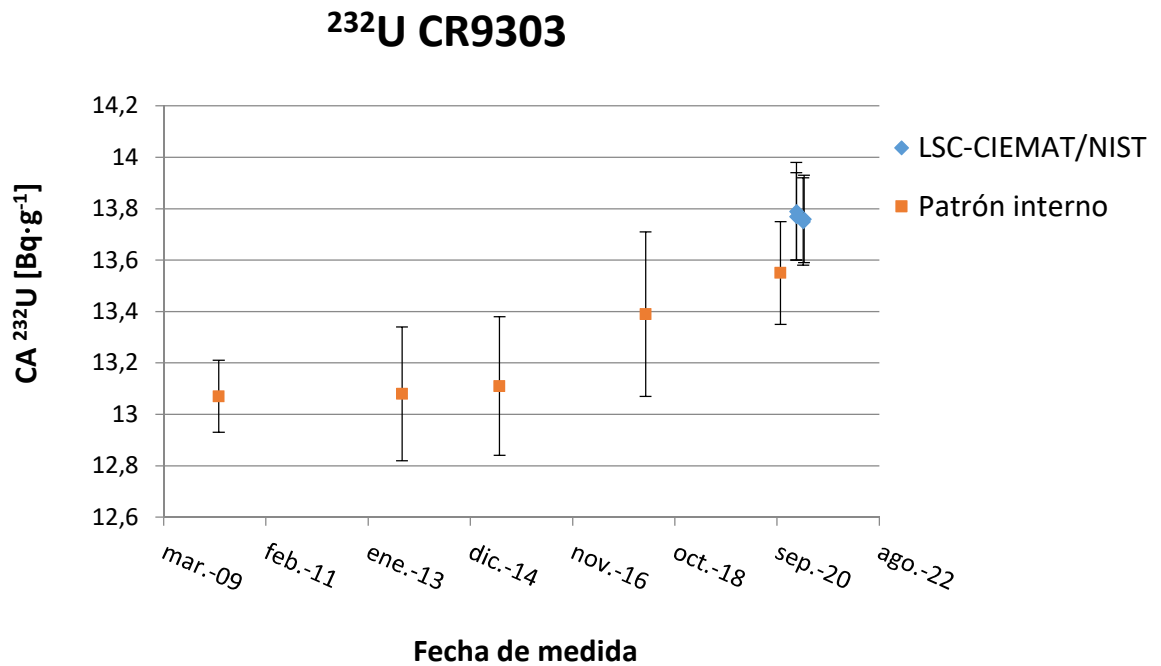
El esquema de desintegración complejo del <sup>232</sup>U (Figura 3.6) incluye emisores alfa y beta, en equilibrio para estas disoluciones debido a la edad de las mismas, de manera que su medida por centelleo líquido requiere el cálculo de las eficiencias de detección de los emisores beta mediante el método CIEMAT/NIST con el programa NUR, así como tener en cuenta las distintas ramificaciones de dicho esquema. Además, uno de los nucleidos de la cadena, <sup>212</sup>Po, tiene un periodo de semidesintegración tan corto ( $300 \cdot 10^{-9}$  s) que no se detecta por esta técnica de medida.

Los resultados obtenidos se presentan en la Tabla 7.2.1.a y 7.2.1.b, y en las Figuras 7.2.1.a y 7.2.1.b.

**Tabla 7.2.1.a.** Concentración de actividad de la disolución CR9303 de <sup>232</sup>U mediante espectrometría alfa con detector de semiconductor y recuento por centelleo líquido (método CIEMAT/NIST).

Disolución	Método	Fecha medida	CA F. Ref.* [Bq·g <sup>-1</sup> ]	U (k=2) [Bq·g <sup>-1</sup> ]
CR9303	CIEMAT/NIST	feb.-21	13,79	0,19
		feb.-21	13,77	0,17
		mar.-21	13,75	0,17
		mar.-21	13,76	0,17
	Patrón interno - Esp. alfa	abr.-10	13,07	0,14
		sep.-13	13,08	0,26
		jul.-15	13,11	0,27
		abr.-18	13,39	0,32
		oct.-20	13,55	0,20

\* Fecha de referencia: 01/03/2021.

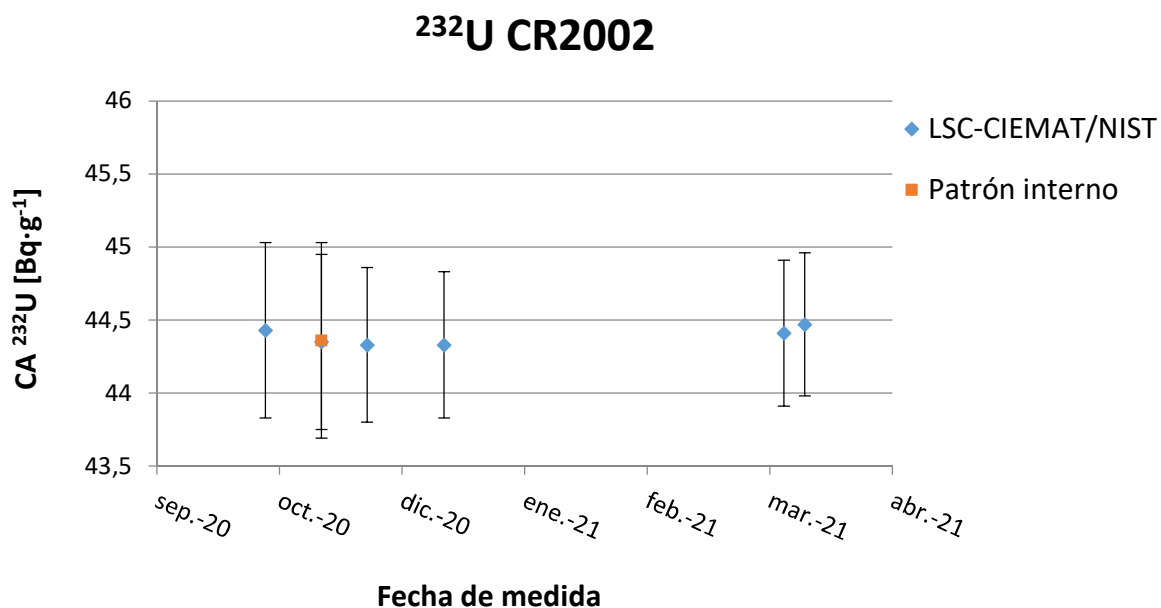


**Figura 7.2.1.a.** Representación gráfica de la concentración de actividad de la disolución CR9303 de <sup>232</sup>U mediante espectrometría alfa con detector de semiconductor y recuento por centelleo líquido (método CIEMAT/NIST).

**Tabla 7.2.1.b.** Concentración de actividad de la disolución CR2002 de <sup>232</sup>U mediante espectrometría alfa con detector de semiconductor y recuento por centelleo líquido (método CIEMAT/NIST).

Disolución	Método	Fecha medida	CA F. Ref.* [Bq·g <sup>-1</sup> ]	U (k=2) [Bq·g <sup>-1</sup> ]
CR2002	CIEMAT/NIST	oct.-20	44,43	0,60
		nov.-20	44,35	0,60
		nov.-20	44,33	0,53
		dic.-20	44,33	0,50
		mar.-21	44,41	0,50
		mar.-21	44,47	0,49
	Patrón interno - Esp. alfa	nov.-20	44,36	0,67

\* Fecha de referencia: 01/03/2021.



**Figura 7.2.1.b.** Representación gráfica de la concentración de actividad de la disolución CR2002 de <sup>232</sup>U mediante espectrometría alfa con detector de semiconductor y recuento por centelleo líquido (método CIEMAT/NIST).

De los resultados se observa que si bien entre 2010 y 2015 la disolución CR9303 se mantuvo estable y las diferentes calibraciones por el método del patrón interno produjeron idénticos resultados, las calibraciones de 2018 y 2020 reflejan una progresiva concentración de la disolución, confirmada por la calibración en 2021 mediante centelleo líquido. Por la experiencia que se tiene con otras disoluciones del LMRI, este proceso no se debe a una mala conservación de la disolución en condiciones inadecuadas o a la pequeña evaporación que pueda producirse en su apertura sino a la gran disminución del volumen de disolución dentro del recipiente por su distribución como trazador radioquímico y el correspondiente efecto del aumento de la presión de vapor del disolvente en el volumen libre. La concentración de disoluciones conforme disminuye su volumen en el recipiente contenedor se ha observado también en los patrones de calibración o medición empleados en química analítica e instrumental. Sin embargo, en el caso de la disolución CR2002, de reciente preparación, las diferentes medidas por centelleo líquido y la medida por espectrometría alfa con patrón interno conducen al mismo resultado, confirmando la bondad del método de centelleo líquido para la calibración de disoluciones de <sup>232</sup>U a pesar de su compleja cadena de desintegración.

### 7.2.2. Calibración de muestras radiactivas líquidas de <sup>210</sup>Pb

Se han calibrado las dos disoluciones de <sup>210</sup>Pb descritas en el apartado 3.7 con referencias CL-216 (disolución "A") y CL-218 (disolución "B"), ambas en medio ácido nítrico 2 M, mediante los procedimientos descritos en 6.7 puestos a punto específicamente para este trabajo (Sánchez-Cabezudo et al., 2021, ver Anexo VI). Se utilizaron las técnicas de medida  $2\pi\alpha$  en cámara de ionización con reja del <sup>210</sup>Po de las disoluciones y el método CIEMAT/NIST de medidas de recuento  $4\pi\alpha\beta$  por centelleo líquido aplicando el programa EFFY para la obtención de las eficiencias de recuento de los emisores beta. La primera disolución, como ya se describió, carecía de portadores y no se encontraba en equilibrio radioactivo, mientras que la segunda cumplía estas dos condiciones.

Para la calibración de la disolución "A", en diciembre de 2015, se prepararon cuatro viales de centelleo conteniendo 15 mL de Optiphase HiSafe III (HS3) y 20-40 mg de la disolución. También se prepararon cuatro fuentes para la medida  $2\pi\alpha$  en cámara de ionización, depositando 10-25 mg de la disolución sobre discos de acero inoxidable pulidos a espejo de 2,5 cm de diámetro, que se evaporaron muy lentamente bajo lámpara colocada a gran distancia para evitar posibles pérdidas de polonio. Todas las cantidades se dispensaron gravimétricamente con picnómetro. Para la calibración de la disolución "B" se prepararon cinco viales de centelleo con el mismo centelleador que en la disolución "A", conteniendo 10-30 mg de la disolución. De forma similar, se prepararon cuatro fuentes para las medidas  $2\pi\alpha$  con 13-20 mg de la disolución. Pasados tres años (2018), se preparó otro conjunto de cuatro fuentes conteniendo 9-19 mg de la disolución para comprobar la estabilidad de la misma bajo las condiciones de almacenamiento, lo que no pudo hacerse con la disolución "A" al haberse agotado. Los equipos utilizados para la preparación de fuentes y viales y las medidas de las dos disoluciones fueron las balanzas, la cámara de ionización con reja y el espectrómetro de centelleo en fase líquida Quantulus™ 1220, descritos en el apartado 4.

**DISOLUCIÓN “A”**

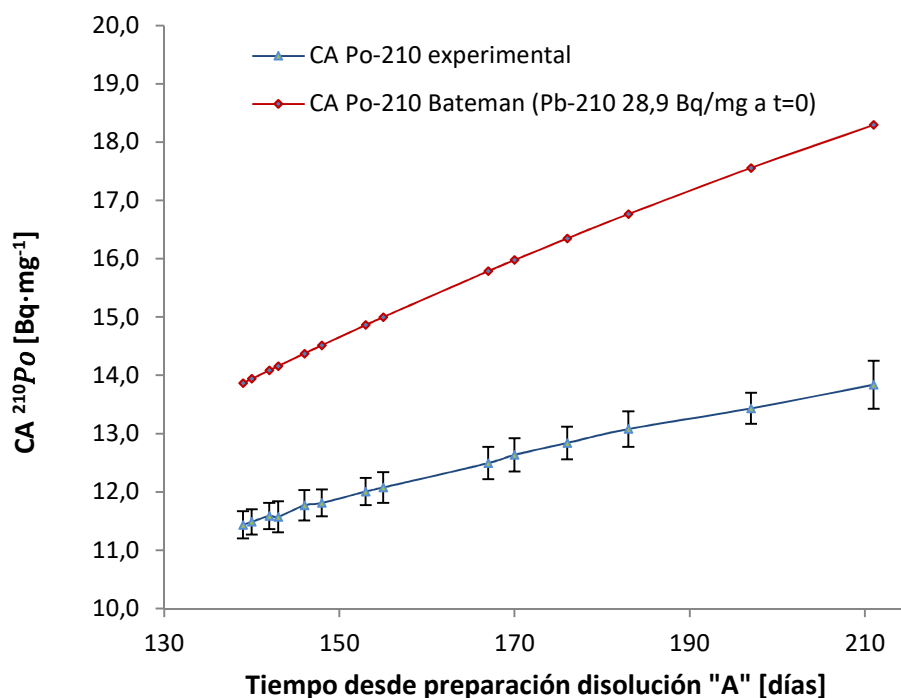
Las medidas de la disolución “A” (<sup>210</sup>Pb en desequilibrio con sus descendientes) se iniciaron en diciembre de 2015 para que el <sup>210</sup>Bi hubiera alcanzado el equilibrio con su padre y se prolongaron hasta febrero 2016. Las medidas por centelleo líquido de la tasa de recuento total de cada vial, asumiendo que la disolución era una disolución pura de <sup>210</sup>Pb al tiempo  $t_0$  dado por el productor de la disolución (28 de julio de 2015), condujeron a los resultados de la Tabla 7.2.2.a. Se aprecia que los resultados obtenidos para la concentración de actividad del <sup>210</sup>Pb, referidos a la fecha de referencia, son muy distintos del valor aproximado dado por el productor (28,9 Bq·mg<sup>-1</sup>) y, lo que es más significativo, las medidas realizadas a diferentes fechas conducen a resultados distintos de la concentración de la disolución a la fecha de referencia.

**Tabla 7.2.2.a.** Concentración de actividad obtenida mediante recuento por centelleo líquido, asumiendo que la disolución “A” de <sup>210</sup>Pb era pura en la fecha de referencia dada por el productor (\*28/07/2015).

Fecha de medida	Tiempo transcurrido desde preparación disolución a fecha de medida [días]	CA <sup>210</sup> Pb F. Ref.* [Bq·mg <sup>-1</sup> ]	U (k=2) [Bq·mg <sup>-1</sup> ]
10/12/2015	135	21,77	0,21
17/12/2015	142	21,71	0,21
14/01/2016	170	21,58	0,21
20/01/2016	176	21,56	0,22
10/02/2016	197	21,50	0,22
24/02/2016	210	21,47	0,22

Al mismo tiempo, el conjunto de las cuatro fuentes preparadas de la disolución “A” se midió por la técnica de recuento  $2\pi\alpha$  en cámara de ionización a distintas fechas. La concentración de actividad del <sup>210</sup>Po y su incertidumbre a cada fecha se obtuvieron como el valor medio y la desviación típica de los cuatro resultados obtenidos de las cuatro fuentes, en vez de usar la media ponderada como indica el procedimiento ya que las

cuatro incertidumbres eran muy similares. La evolución de la concentración de actividad con el tiempo se muestra en la Figura 7.2.2.a. Se encuentra una tendencia muy distinta a la calculada teóricamente con las ecuaciones de Bateman conforme a la información del suministrador de la disolución. Si únicamente no fuera correcta la concentración de actividad aproximada al tiempo de referencia, las curvas no solaparían pero serían paralelas, cosa que no ocurre. Las conclusiones que se extrajeron de estas medidas son que ni la concentración de actividad aproximada es correcta, debería ser menor, ni se preparó una disolución pura de <sup>210</sup>Pb, posiblemente debido a un fallo en la purificación.



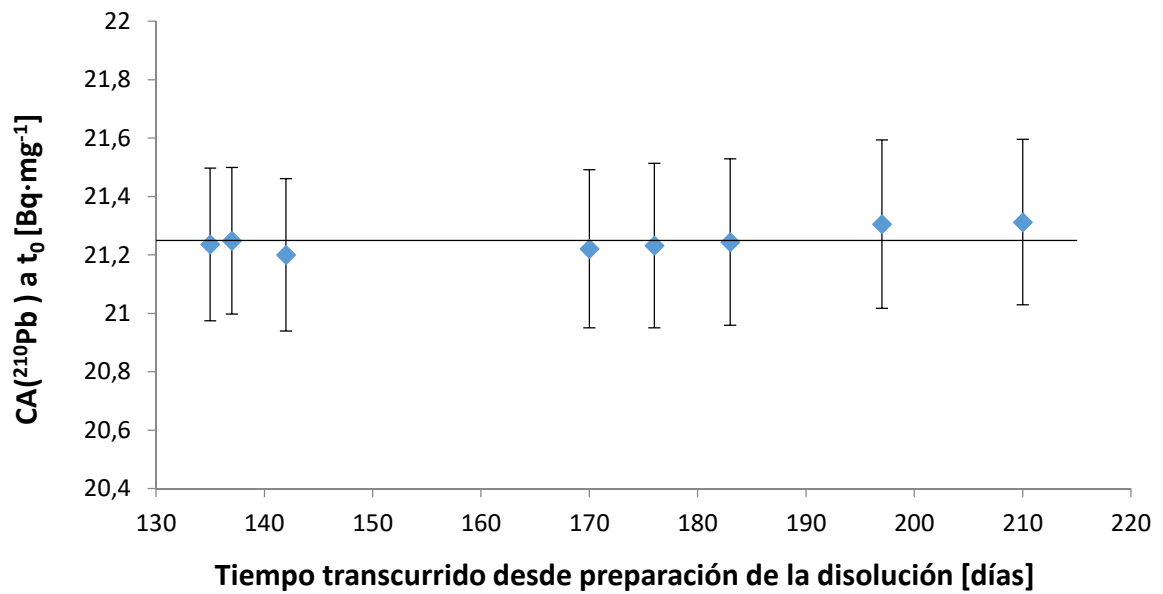
**Figura. 7.2.2.a.** Evolución (teórica y experimental) de la concentración de actividad de <sup>210</sup>Po de la disolución "A" (CL-216) con el tiempo.

Estas conclusiones se confirman cuando la ecuación [6.7.2.b] del procedimiento descrito en 6.7.2, se ha aplicado a los valores experimentales de la Figura anterior (7.2.2.a). Los valores de  $A_{210Pb}(t_0)$  y de  $A_{210Po}(t_0)$  que se han obtenido son  $(19,72 \pm 0,08)$  y  $(4,00 \pm 0,09)$  Bq·mg<sup>-1</sup>, respectivamente, habiéndose incluido las incertidumbres experimentales de los valores de  $A_{210Po}(t)$  en los pesos para obtener las incertidumbres. El valor de  $A_{210Pb}(t_0)$  es claramente inferior al indicado por el suministrador de la disolución, y además la

$A_{210\text{Po}}(t_0)$  no es despreciable, es decir, la disolución no era pura en el momento de su producción.

Sin embargo, a pesar del índice de correlación encontrado ( $r^2=1$ ) y de los pequeños valores de la incertidumbre obtenidos, lo que indica la calidad del ajuste, se encontró una diferencia de aproximadamente el 6% con el valor final de la concentración de actividad obtenida en el ejercicio de comparación para el que se usó esta disolución. Una posible explicación de esta diferencia se encontraría en las características de la disolución y en la dificultad de preparación de las fuentes sólidas de polonio. Al carecer de portadores, y a pesar de los cuidados tomados en la preparación de las fuentes, no se pueden descartar pérdidas de polonio durante la evaporación de la disolución en las planchetas de acero inoxidable para formar las fuentes de polonio. La volatilidad de este elemento es bien conocida (Health Physics Society, 2010-2020; IAEA, 2006-2014). Además, una confirmación sería el comportamiento diferente de la disolución "B" que contiene portadores, como se describe más adelante.

Si a cada fecha de medida se combinan las medidas  $2\pi\alpha$  de  $CA_{210\text{Po}}(t)$  con el recuento total  $4\pi\alpha\beta$  de los viales de centelleo líquido, se puede aplicar la ecuación [6.7.1.b] descrita en el procedimiento (6.7.1) para obtener  $CA_{210\text{Po}}(t_0)$ . Los valores obtenidos se muestran en la Figura 7.2.2.b, así como el valor medio de  $(21,25 \pm 0,21)$  Bq·mg<sup>-1</sup> que es el que se ha usado en el ejercicio de comparación del proyecto MetroNORM en el que participaron otros dos laboratorios. Los resultados del ejercicio y el balance de incertidumbres de las mediciones del LMRI se muestran en las Tablas 7.2.2.b y 7.2.2.c. Los otros dos laboratorios también coincidieron con el LMRI en que la actividad inicial de <sup>210</sup>Po en la disolución no era despreciable. Los dos laboratorios han utilizado para sus medidas contadores de centelleo TDCR de desarrollo propio y contadores de centelleo comerciales con separación alfa/beta para la determinación del <sup>210</sup>Po. El valor dado por el LMRI coincide con el obtenido por el Laboratorio 3 y ambos únicamente difieren un 1% del valor dado por el Laboratorio 2.



**Figura 7.2.2.b.** Concentración de actividad de <sup>210</sup>Pb a t<sub>0</sub> en la disolución “A” (CL-216) en diferentes fechas de medida (días transcurridos desde la preparación el 28/07/2015).

**Tabla 7.2.2.b.** Resultados de la comparación del proyecto MetroNORM. Fecha de referencia 01/12/2015.

Laboratorio	CA <sup>210</sup> Pb [Bq·mg <sup>-1</sup> ]	u (k=1) [Bq·mg <sup>-1</sup> ]	u (k=1) [%]
CIEMAT	21,02 <sup>(1)</sup>	0,21	1,0
LAB 2	20,79	0,22	1,1
LAB 3	21,02	0,19	0,9

<sup>(1)</sup>(21,25 ± 0,21) Bq·mg<sup>-1</sup> a 01/08/2015.

**Tabla 7.2.2.c.** Componentes de la incertidumbre en porcentaje [%].

Componente de incertidumbre	Método CIEMAT/NIST
Estadística de recuento	0,2
Tiempo muerto	<0,1
Fondo	<0,1
Apilamiento de impulsos	<0,1
Tiempo de recuento	<0,1
Parámetros de entrada y modelo estadístico	0,7
Extinción	0,1
Parámetros del esquema de decaimiento	Incluido en parámetros de entrada
Otros efectos	0,64 (actividad alfa del <sup>210</sup> Po)
Incertidumbre combinada (k=1)	1,0

Sin embargo, se ha señalado que podían haberse producido pequeñas pérdidas de <sup>210</sup>Po durante la preparación de las fuentes para su medida por  $2\pi\alpha$  en cámara de ionización. En este caso, una subestimación del <sup>210</sup>Po en las ecuaciones [6.7.2.b] y [6.7.1.b] resultaría en una concentración de actividad del <sup>210</sup>Pb menor que el valor real en el primer caso y mayor en el segundo. Por ejemplo, si se considerara una pérdida del 5% de <sup>210</sup>Po, incrementando en este valor las medidas por  $2\pi\alpha$ , con el ajuste lineal de la ecuación [6.7.2.b] se obtendría una concentración de actividad del <sup>210</sup>Pb al tiempo de referencia  $t_0$  de  $20,64 \text{ Bq}\cdot\text{mg}^{-1}$  ( $A_{210\text{Po}}(t_0)=4,27 \text{ Bq}\cdot\text{mg}^{-1}$ ) y con la ecuación [6.7.1.b] la concentración del <sup>210</sup>Pb sería de  $20,71 \text{ Bq}\cdot\text{mg}^{-1}$ . Ambos valores no solo son muy similares, sino que también solaparían con los obtenidos por el Laboratorio 2 (ver Tabla 7.2.2.b) en el ejercicio de comparación.

## DISOLUCIÓN “B”

La disolución “B” (disolución <sup>210</sup>Pb en equilibrio con sus descendientes y conteniendo portadores) se calibró conforme al procedimiento descrito en 6.7.1, obteniéndose la tasa de recuento total por centelleo líquido a un tiempo dado y aplicando la ecuación [6.7.1.a]. En esta ecuación, los factores F que tienen en cuenta la relación entre las actividades del <sup>210</sup>Pb y cada descendiente al tiempo de medida, corresponden a las condiciones de equilibrio radiactivo por lo que  $F_{210\text{Bi}}$  y  $F_{210\text{Po}}$  tienen los valores de 1,0 y 1,0179, respectivamente. Los resultados obtenidos empleando el método CIEMAT/NIST para la obtención de las eficiencias se presentan en la Tabla 7.2.2.d. Al mismo tiempo, las fuentes preparadas para su medida por  $2\pi\alpha$  en cámara de ionización han permitido conocer la concentración de actividad del <sup>210</sup>Po y, consecuentemente, la del <sup>210</sup>Pb a través del factor  $F_{210\text{Po}}$  de 1,0179. Los resultados se presentan en la Tabla 7.2.2.d, y muestran que ambos métodos conducen al mismo resultado incluso cuando la concentración de actividad del <sup>210</sup>Pb se obtuvo a partir de la concentración de actividad del <sup>210</sup>Po con fuentes preparadas después de más de dos años de almacenamiento de la disolución. Esto confirma no solo la estabilidad de la disolución con el tiempo, sino que, al tratarse de una disolución con portadores, en este caso no ha habido pérdidas de polonio durante la preparación de las fuentes sólidas al obtenerse el mismo resultado por centelleo líquido y recuento  $2\pi\alpha$ .

Es importante destacar que los viales de ambas disoluciones “A” y “B” preparados en 2015 se midieron de nuevo en enero de 2019, tres años más tarde del ejercicio de comparación mencionado anteriormente. A esta nueva fecha, la disolución “A” ha alcanzado el equilibrio radiactivo y el exceso inicial de <sup>210</sup>Po ha decaído mientras que la disolución “B” continúa en equilibrio. En la Tabla 7.2.2.e se presentan los valores obtenidos así como los obtenidos en 2015 corregidos por el decaimiento a 2019. Los resultados presentan una excelente concordancia y además demuestran la estabilidad de los viales a largo plazo.

**Tabla 7.2.2.d.** Concentración de actividad de la disolución "B" a fecha de referencia 01/12/2015.

Técnica de medida	CA <sup>210</sup> Pb <sup>(1)</sup> [Bq·mg <sup>-1</sup> ]	U (k=2) [Bq·mg <sup>-1</sup> ]	U relativa [%]
LSC	37,64	0,38	1,0
2π $\alpha$	37,57	0,15	0,40
2π $\alpha$ <sup>(2)</sup>	37,67	0,20	0,53

<sup>(1)</sup> Fecha de referencia: 01/12/2015.

<sup>(2)</sup> Nuevas fuentes preparadas y medidas en Diciembre de 2018.

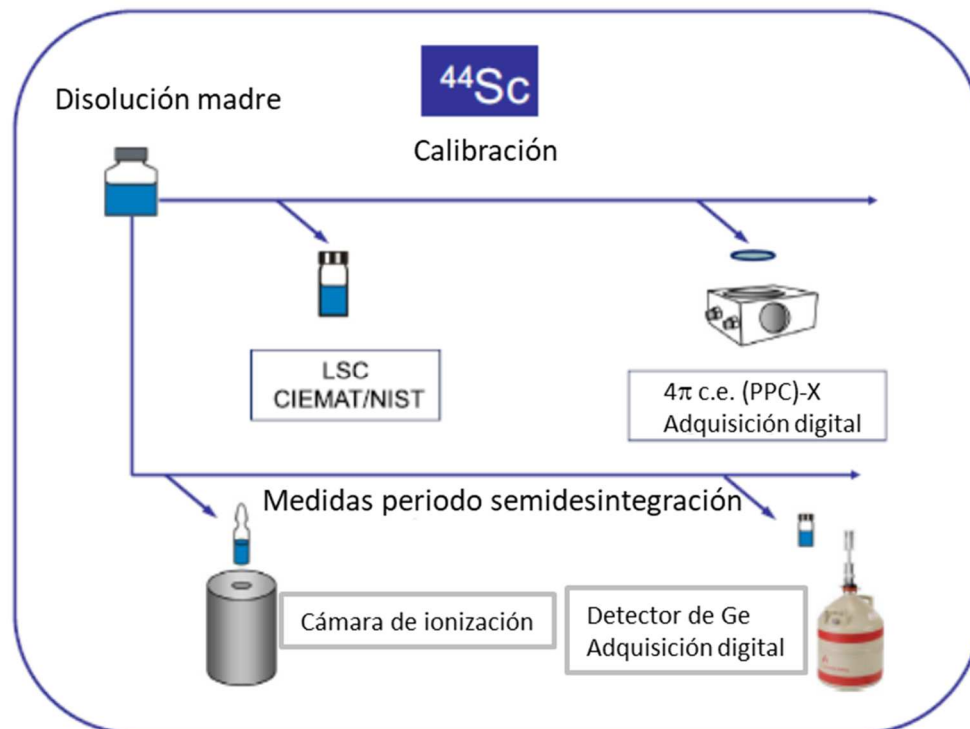
**Tabla 7.2.2.e.** Concentración de actividad de las disoluciones "A" y "B" corregidas por el decaimiento a fecha 25/01/2019 obtenidas mediante recuento por centello líquido.

Laboratorio	Año de medida	CA <sup>210</sup> Pb* [Bq·mg <sup>-1</sup> ]	U (k=2) [Bq·mg <sup>-1</sup> ]	U relativa [%]
CIEMAT disolución "A"	2015	19,05	0,19	1,0
	2019	18,98	0,19	1,0
LAB 2 disolución "A"	2015	18,84	0,21	1,1
LAB 3 disolución "A"	2015	19,05	0,17	0,9
CIEMAT disolución "B"	2015	34,12	0,34	1,0
	2019	34,04	0,34	1,0

(\*) Fecha de referencia: 25/01/2019.

### 7.2.3. Calibración de una muestra radiactiva líquida de <sup>44</sup>Sc

La calibración de la disolución de <sup>44</sup>Sc descrita en 3.8, forma parte de un trabajo más extenso (García-Toraño et al., 2016, ver Anexo VI) en el que, además de la calibración de la disolución que permitió comprobar la pureza de la misma, se obtuvo el periodo de semidesintegración de este nucleido. Esto último ha permitido mejorar el dato disponible hasta ese momento (Browne, 2011), valor obtenido como la media ponderada de los valores dados en tres publicaciones de los años sesenta (Ravn, 1969; Sachdev and Yaffe, 1969; Tatarczuk and Medicus, 1966), y disminuir su incertidumbre. El esquema de trabajo de las medidas realizadas se muestra en la Figura 7.2.3.



**Figura 7.2.3.** Diagrama de la medida del periodo de semidesintegración y calibración de la disolución de <sup>44</sup>Sc (García-Toraño et al., 2016).

La calibración de esta disolución se realizó siguiendo el procedimiento descrito en el apartado 6.5 de calibración de muestras radiactivas líquidas mediante el método CIEMAT/NIST de medida de recuento por centelleo líquido para la obtención de la eficiencia. Ésta se obtuvo con el programa NUR (García-Toraño, 2015). Esta calibración se

comparó con la realizada por el método de coincidencias beta-gamma que utiliza un contador proporcional presurizado y un detector gamma de NaI(Tl) y que se describe en (Roteta et al., 2012) y (García-Toraño et al., 2016).

Uno de los objetivos de la calibración mediante recuento por centelleo líquido era seleccionar el cóctel de centelleo más adecuado evaluando los siguientes parámetros: eficiencia de recuento, contribución intrínseca del fondo, resistencia a la extinción y estabilidad de las muestras en el tiempo. Para ello, se prepararon 16 viales de centelleo por dispensación gravimétrica con picnómetro de la disolución original en cuatro cócteles de centelleo distintos, cuatro viales por cóctel. Las masas dispensadas estaban comprendidas entre 10 y 25 mg de disolución. Se programaron varios ciclos de medidas para asegurar que se alcanzaba la estabilidad de las muestras y, dada la pureza de la disolución y los resultados de los distintos ciclos, se descartó la presencia de contaminantes que pudieran afectar a los resultados. No se encontraron diferencias significativas en el comportamiento de los distintos centelleadores (Optiphase HiSafe III, Ultima Gold, Instagel Plus e Hionic Fluor) para todos los parámetros antes mencionados. Así mismo, los resultados de la actividad por unidad de masa obtenidos para cada cóctel de centelleo como valor medio de los resultados individuales de los cuatro viales correspondientes, solapan dentro de sus incertidumbres, siendo la máxima diferencia encontrada del orden del 1,5% (Tabla 7.2.3.a). Como valor de referencia se ha tomado el obtenido con Instagel Plus (283,1 (14) Bq mg<sup>-1</sup>) por ser el que coincide con el valor medio de los cuatro obtenidos y el más cercano al obtenido mediante la técnica del recuento por coincidencias (282,7 (14) Bq mg<sup>-1</sup>).

**Tabla 7.2.3.a.** Concentración de actividad de <sup>44</sup>Sc obtenida mediante LSC en distintos cócteles de centelleo estudiados.

Centelleador	CA [Bq·mg <sup>-1</sup> ]*	Incertidumbre (k=2) [Bq·mg <sup>-1</sup> ]
Instagel Plus	283,1	1,4
Hionic Fluor	284,1	1,4
Ultima Gold	280,3	1,4
Optiphase HiSafe III	284,6	1,4

\* Fecha de referencia: 25/03/2015 a las 11:00 h.

Para la calibración mediante la técnica del recuento por coincidencias, se prepararon tres fuentes con masas comprendidas entre 7 y 12 mg mediante deposición gravimétrica con picnómetro sobre láminas de VYNS (acetato y cloruro de polivinilo en ciclohexanona) metalizadas y se utilizó el equipo y procedimiento de medida descritos en (García-Toraño et al., 2016). La actividad por unidad de masa obtenida mediante esta técnica al tiempo de referencia fue de 282,7 (14) Bq·mg<sup>-1</sup>. Este valor corresponde a la media de tres resultados de medida.

Las componentes de la incertidumbre de ambos métodos utilizados en la calibración de la disolución de <sup>44</sup>Sc se muestran en la siguiente tabla (Tabla 7.2.3.b):

**Tabla 7.2.3.b.** Componentes de la incertidumbre en la calibración del <sup>44</sup>Sc por coincidencias y recuento por centelleo líquido (LSC).

MÉTODO	4πβ-γ coincidencias	LSC CIEMAT/NIST
<b>Componentes de la incertidumbre</b>		
Recuento estadístico	---	0,1
Extrapolación (incl. recuento)	0,3	---
Gravimetría	0,1	0,1
Tiempo muerto	<0,1	<0,1
Determinación de la eficiencia	---	0,40
Fondo	<0,1	<0,1
Apilamiento	---	---
Tiempo de recuento	<0,1	<0,1
Impurezas	---	---
Datos nucleares	0,16	<0,1
Determinación de la extinción	---	0,1
Valor de k <sub>B</sub>	---	0,2
Periodo de semidesintegración	0,3	<0,1
Tiempo de resolución	0,1	---
Estabilidad de la fuente	---	0,1
<b>Incertidumbre combinada</b>	<b>0,48</b>	<b>0,50</b>

Los valores de actividad por unidad de masa de <sup>44</sup>Sc obtenidos por ambas técnicas están en concordancia, y por ello el resultado final se tomó como el promedio de ambos que al tiempo de referencia fue de 282,9 (14) Bq·mg<sup>-1</sup> (García-Toraño et al., 2016).



#### 7.2.4. Calibración de una muestra radiactiva líquida de <sup>166m</sup>Ho

Como se ha descrito en el apartado 3.9, la calibración de esta disolución forma parte del ejercicio de intercomparación EURAMET.RI(II)-K2.Ho-166m (Kossert et al., 2014a, ver Anexo VI). Los laboratorios participantes utilizaron seis métodos diferentes de medida: método CIEMAT/NIST, recuento de fotones  $4\pi-\gamma$ , recuento  $4\pi$  de fotones y electrones, recuento de anti-coincidencias  $4\pi\beta-\gamma$ , recuento de coincidencias  $4\pi\beta-\gamma$  y TDCR. Los dos primeros métodos de los enumerados fueron utilizados por el LMRI-CIEMAT.

Ninguno de los participantes hizo una dilución de la disolución original dispensada para sus medidas y, tanto el CIEMAT como la mayoría de ellos, utilizaron la técnica gravimétrica del picnómetro para la preparación de las fuentes de medida.

Para la calibración mediante recuento por centelleo líquido (método CIEMAT/NIST) conforme al procedimiento descrito en 6.5, en el LMRI se prepararon seis viales de centelleo por dispensación gravimétrica con picnómetro de masas comprendidas entre 7 y 24 mg de la disolución original en cóctel de centelleo Optiphase HiSafe III (HS3). Todos los participantes que calibraron las disoluciones mediante un método de recuento por centelleo líquido utilizaron, al menos, un cóctel de centelleo con di-isopropilnaftaleno (DIN) como disolvente como son Ultima Gold y Optiphase HiSafe III. Para el cálculo de la eficiencia del <sup>166m</sup>Ho por el método CIEMAT/NIST, el LMRI utilizó el código "NUR/PENNUC" (García-Toraño et al., 2019).

Para la calibración mediante recuento de fotones  $4\pi-\gamma$  con detector de NaI(Tl), se prepararon seis fuentes sobre lámina de plástico de 75  $\mu\text{m}$  de espesor por dispensación gravimétrica con picnómetro de la disolución original de masas comprendidas entre 8 y 13 mg que se dejaron evaporar a temperatura ambiente.

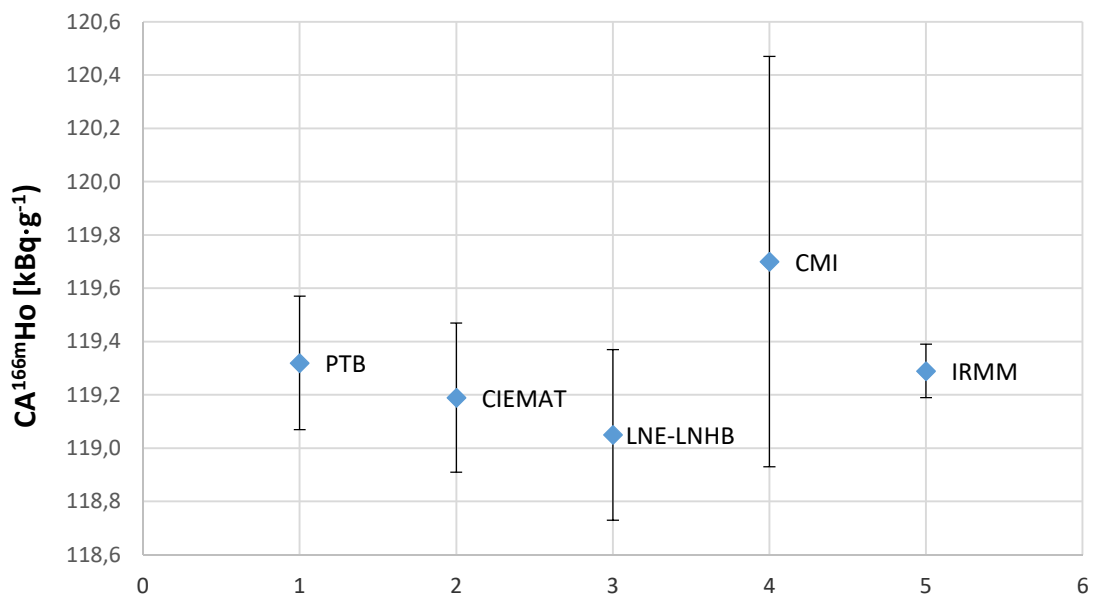
El valor dado por el CIEMAT para la intercomparación de la concentración de actividad es  $(119,19 \pm 0,28) \text{ kBq}\cdot\text{g}^{-1}$  ( $k=1$ ), el promedio de los dos valores obtenidos por ambas técnicas que son  $(119,18 \pm 0,33)$  y  $(119,20 \pm 0,51) \text{ kBq}\cdot\text{g}^{-1}$ , respectivamente. En la Tabla 7.2.4.a se presentan las componentes de la incertidumbre y sus valores para las dos técnicas, mientras que los datos obtenidos por los distintos laboratorios participantes en la intercomparación se presentan en la Tabla 7.2.4.b y la Figura 7.2.4.

**Tabla 7.2.4.a.** Componentes de la incertidumbre en la calibración de <sup>166m</sup>Ho por ambas técnicas (recuento por centelleo líquido y recuento de fotones  $4\pi-\gamma$ ).

<b>MÉTODO</b>	<b>LSC CIEMAT/NIST</b>	<b>Recuento <math>4\pi</math></b>
<b>Componentes de la incertidumbre</b>	<b>u(CA)/CA [%]</b>	<b>u(CA)/CA [%]</b>
Recuento estadístico	0,2	0,2
Gravimetría	0,1	0,1
Fondo	0,1	<0,1
Tiempo muerto	<0,1	<0,1
Tiempo de resolución	0,1	---
Apilamiento	---	<0,1
Fecha de decaimiento	<0,1	<0,1
Extinción	<0,1	---
Trazador	<0,1	---
Periodo de semidesintegración	<0,1	---
Impurezas	<0,1	<0,1
Adsorción	<0,1	<0,1
Asimetría fototubos	0,1	---
Duración de la medida	<0,1	---
Extinción por ionización y $k_B$	<0,1	---
Modelo numérico	0,2	---
Energía cero	0,1	---
Estadística Monte Carlo	0,2	---
Tiempo de recuento	<0,1	---
<b>Incertidumbre combinada</b>	<b>0,28</b>	<b>0,43</b>

**Tabla 7.2.4.b.** Resultados finales de la concentración de actividad (CA) reportada por los participantes.

Participantes	CA [kBq·g <sup>-1</sup> ]	Incertidumbre (k=1) [kBq·g <sup>-1</sup> ]	Métodos de medida
PTB	119,32	0,25	LSC CIEMAT/NIST TDCR
<b>CIEMAT</b>	<b>119,19</b>	<b>0,28</b>	<b>LSC CIEMAT/NIST</b> <b>Recuento 4π-γ NaI(Tl)</b>
LNE-LNHB	119,05	0,32	Recuento 4π-γ NaI(Tl) TDCR Recuento anticoincidencias
CMI	119,70	0,77	Recuento coincidencias
IRMM	119,29	0,10	LSC CIEMAT/NIST TDCR Recuento 4π de fotones y electrones



**Figura 7.2.4.** Representación gráfica de los resultados de la tabla 7.2.4.b.

Como se aprecia de estos valores, todos los resultados concuerdan muy bien dentro de sus intervalos de incertidumbre y no se identifican valores atípicos. Por tanto, todos los métodos que se utilizaron en esta comparación parecen ser apropiados para la calibración de disoluciones de <sup>166m</sup>Ho. Además, es de destacar que para los métodos de recuento por centelleo líquido (método CIEMAT/NIST), así como para las otras técnicas de recuento 4 $\pi$ , se pueden lograr altas eficiencias de recuento y, en consecuencia, incertidumbres de medida muy bajas.

## 8. CONCLUSIONES

1. En este trabajo se ha adaptado la técnica de recuento por centelleo líquido  $4\pi\alpha\beta$ , utilizando el método CIEMAT/NIST para la obtención de la eficiencia, a la calibración de disoluciones de distintos radionucleidos, fundamentalmente emisores de partículas alfa. Esta técnica ofrece la ventaja de la sencillez y rapidez de las medidas en comparación con otras técnicas de medida que se utilizaban habitualmente en el LMRI.
2. Para llevar a cabo esta tarea, se ha utilizado esta técnica en combinación con otras establecidas en el LMRI para: a) Obtener la información necesaria que permita su aplicación; b) Tener valores de referencia de las disoluciones a calibrar y así validar los resultados; c) Cumplir con la condición de utilizar más de una técnica de calibración siempre que sea posible.
3. Los resultados obtenidos en la calibración de disoluciones de radionucleidos emisores alfa por la técnica de recuento por centelleo líquido  $4\pi\alpha\beta$  se han comparado con los obtenidos mediante la técnica de medida  $2\pi\alpha$  en cámara de ionización con rejilla, siendo los casos más sencillos los siguientes:
  - a) Un único nucleido emisor de radiación alfa (4 disoluciones de  $^{241}\text{Am}$ ).
  - b) Un emisor alfa en equilibrio con un emisor beta (2 disoluciones de  $^{243}\text{Am}/^{239}\text{Np}$ ).
  - c) Un nucleido emisor alfa con impurezas de emisores alfa y beta, siendo conocida la composición isotópica (disolución de  $^{242}\text{Pu}$  + impurezas).

En todos los casos, los resultados obtenidos por ambas técnicas solapan en sus intervalos de incertidumbre, sirviendo para validar la medida por centelleo líquido para la calibración de estas disoluciones. Se ha comprobado que, en general, las disoluciones se mantienen estables durante largos periodos de tiempo pero que es necesario comprobar periódicamente esta estabilidad. Esto último se facilita mucho utilizando la técnica de recuento por centelleo líquido.

4. Los casos más complicados para la utilización de la técnica de recuento por centelleo líquido  $4\pi\alpha\beta$  para la calibración de radionucleidos emisores alfa se producen por la presencia de los descendientes (emisores alfa y beta) del radionucleido de interés en

su cadena radiactiva. Para poner a punto los procedimientos de calibración por esta técnica, se han empleado otras técnicas de calibración ya establecidas en el LMRI para validar los resultados obtenidos o para obtener información complementaria que permita su implantación. Este es el caso de la calibración de disoluciones de tres radionucleidos emisores alfa:

- a) Disoluciones de  $^{229}\text{Th}$  en estado de equilibrio con sus descendientes, teniendo alguno de ellos un periodo de semidesintegración muy corto ( $^{217}\text{At}$  y sobre todo  $^{213}\text{Po}$ ) por lo que el tiempo muerto del contador afecta a su eficiencia de recuento por centelleo líquido. Los resultados se han comparado con los obtenidos con las medidas  $2\pi\alpha$  y espectrometría alfa con trazador permitiendo concluir que un tiempo muerto superior a 20  $\mu\text{s}$  apenas influye en la determinación. Se han obtenido valores de la concentración de actividad que solapan con los obtenidos por las otras dos técnicas en los respectivos intervalos de incertidumbres.
- b) Disoluciones de  $^{226}\text{Ra}$  para las cuales no se conoce el estado de equilibrio con sus descendientes ni se pueden utilizar las ecuaciones de Bateman para conocerlo puesto que se desconoce su edad o momento de preparación a partir únicamente de  $^{226}\text{Ra}$ . A esto se une la presencia de un descendiente ( $^{214}\text{Po}$ ) con periodo de semidesintegración muy corto por lo que su eficiencia de recuento es inferior a la que le correspondería a pesar de ser un emisor alfa.

Se ha utilizado la técnica de medida de espectrometría alfa con detector de semiconductor para conocer la edad de las disoluciones a partir de la relación  $^{226}\text{Ra}/^{210}\text{Po}$ , mientras que la eficiencia de detección del  $^{214}\text{Po}$  se ha obtenido a partir de las concentraciones de actividad de las disoluciones obtenidas por la medida  $2\pi\alpha$  en cámara de ionización y el recuento total obtenido por centelleo líquido. Con esta información (edad y eficiencia del  $^{214}\text{Po}$ ), se ha comprobado la viabilidad del método de recuento por centelleo líquido para la calibración de estas disoluciones.

- c) Disoluciones de  $^{232}\text{U}$  con un esquema de desintegración complejo para su calibración por centelleo líquido, unido a la presencia de  $^{212}\text{Po}$  que, al tener un periodo de semidesintegración tan corto, no se detecta por esta técnica de medida. Estas disoluciones se han calibrado también por la técnica del patrón interno y

- medida por espectrometría alfa con detector de semiconductor lo que ha permitido validar los resultados obtenidos mediante recuento por centelleo líquido.
5. La técnica de recuento por centelleo líquido  $4\pi\beta$  es el procedimiento habitual de calibración de disoluciones del emisor beta  $^{210}\text{Pb}$  en equilibrio con sus descendientes. Sin embargo, para disoluciones en desequilibrio y sin posibilidad de conocer las relaciones de actividad entre el  $^{210}\text{Pb}$  y sus descendientes, se ha utilizado esta técnica en combinación con la medida  $2\pi\alpha$  en cámara de ionización con rejilla. La medida  $2\pi\alpha$  permite conocer la concentración de actividad del  $^{210}\text{Po}$  a cada tiempo de medida y, por tanto, su contribución al recuento obtenido por centelleo líquido, siendo una alternativa al centelleo líquido con discriminación alfa/beta. Esta última técnica no es apropiada para la calibración de radionucleidos ya que el proceso de medición para obtener los parámetros de la discriminación es complicado, requiere más tiempo y las incertidumbres que se obtienen suelen ser altas. Además, con la medida  $2\pi\alpha$  de la concentración de  $^{210}\text{Po}$  a cada tiempo de medida y las ecuaciones de Bateman se puede obtener de forma muy sencilla la concentración inicial de  $^{210}\text{Pb}$  (concentración al tiempo de preparación de la disolución de  $^{210}\text{Pb}$  supuestamente separado de sus descendientes) y de  $^{210}\text{Po}$  residual en el caso de un fallo en la preparación de la disolución.
  6. Para cumplir con la condición de utilizar más de una técnica de calibración siempre que sea posible, la técnica de recuento por centelleo líquido aplicando el método CIEMAT/NIST para la obtención de la eficiencia se ha utilizado conjuntamente con las técnicas de medida por coincidencias beta-gamma y recuento de fotones  $4\pi\text{-}\gamma$  para la calibración de disoluciones de  $^{44}\text{Sc}$  y  $^{166\text{m}}\text{Ho}$ , respectivamente. En el primer caso, la calibración de la disolución de  $^{44}\text{Sc}$  formaba parte de un trabajo en el que se ha obtenido un valor del periodo de semidesintegración de este nucleido. La calibración de la disolución de  $^{166\text{m}}\text{Ho}$  por las dos técnicas formaba parte de un ejercicio de comparación entre laboratorios dentro de un proyecto europeo.



## 9. ANEXOS

Anexo I: Certificado patrones de  $^{226}\text{Ra}$  del NBS (Standard Reference Material 4955).

U. S. Department of Commerce  
Alexander E. Trowbridge,  
Secretary  
National Bureau of Standards  
A. V. Astin, Director

### Certificate Standard Reference Material 4955 Gamma-Ray Standard Radium-226

This standard consists of radium-226 in approximately 5 milliliters of solution in a flame-sealed glass ampoule. The solution is 5 percent by weight  $\text{HNO}_3$ .

The weight, in micrograms, of radium-226 contained in the ampoule as of September 1, 1967, was

$$* 0.10_0 \pm 3.6\%*$$

Twenty-six samples out of a total of seventy-nine were calibrated by comparing their gamma-ray-emission rates with those of a 1957 series of standards prepared from material that had been compared in the National Bureau of Standards radiation balance, with the national radium standards. The gamma-ray-emission rates were compared in a  $4\pi\gamma$  ionization chamber containing argon at a pressure of 10 atmospheres.

The uncertainty, 3.6 percent, is the sum of 2.1 percent, which is the limit of error due to random fluctuations in the counting and in the volumes, and covering 95 percent of the population at the 99-percent confidence level based on 26 groups of measurements, and 1.5 percent, which is the maximum uncertainty due to assessable systematic errors in the 1957 series of standards and in the ionization-chamber comparisons.

These measurements were made in the Center for Radiation Research by members of the Radioactivity Section, W. B. Mann, Chief.

Washington, D. C. 20234  
March 1, 1968

W. Wayne Meinke, Chief  
Office of Standard Reference Materials

Anexo II: Certificado patrón de  $^{226}\text{Ra}$  del NBS (Standard Reference Material 4958).

U. S. Department of Commerce  
Alexander B. Trowbridge,

Secretary

National Bureau of Standards  
A. V. Astia, Director

**Certificate**  
**Standard Reference Material 4958**  
**Gamma-Ray Standard**  
**Radium-226**

This standard consists of radium-226 in approximately 5 milliliters of solution in a flame-sealed glass ampoule. The solution is 5 percent by weight  $\text{HNO}_3$ .

The weight, in micrograms, of radium-226 contained in the ampoule as of September 1, 1967, was

$$* \quad \pm 1.8_3\%*$$

This standard was calibrated by comparing its gamma-ray-emission rate with those of a 1957 series of standards prepared from material that had been compared in the National Bureau of Standards radiation balance, with the national radium standards. The gamma-ray-emission rates were compared in a  $4\pi\gamma$  ionization chamber containing argon at a pressure of 10 atmospheres.

The uncertainty,  $1.8_3$  percent, is the sum of  $1.0_3$  percent, which is the statistical error at the 99-percent confidence level ( $2.58 s_m$ , where  $s_m$  is the standard error), and  $0.8_0$  percent, which is the maximum uncertainty due to assessable systematic errors in the 1957 series of standards and in the ionization-chamber comparisons.

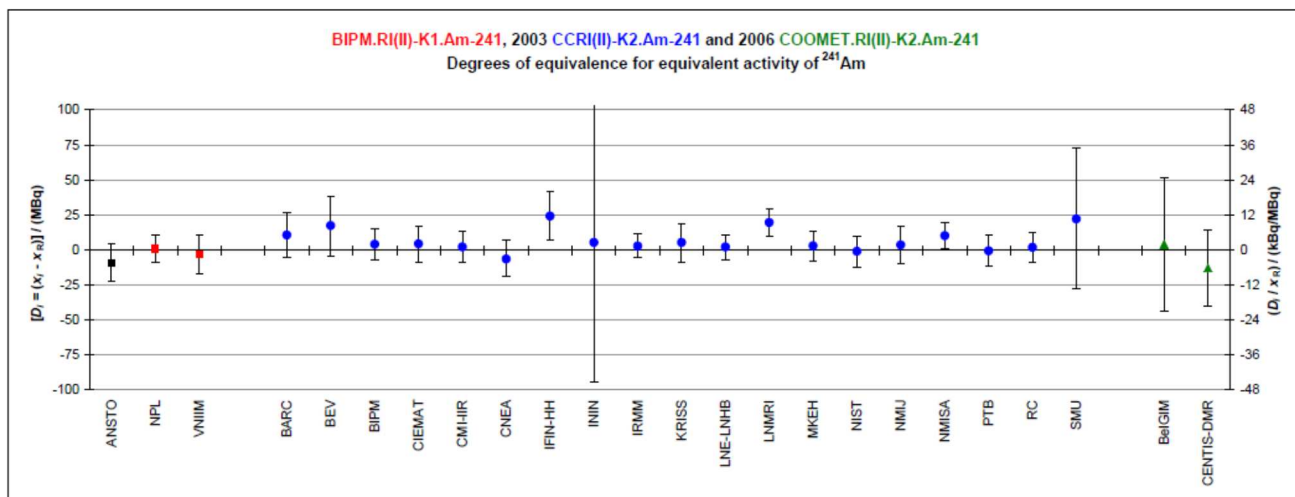
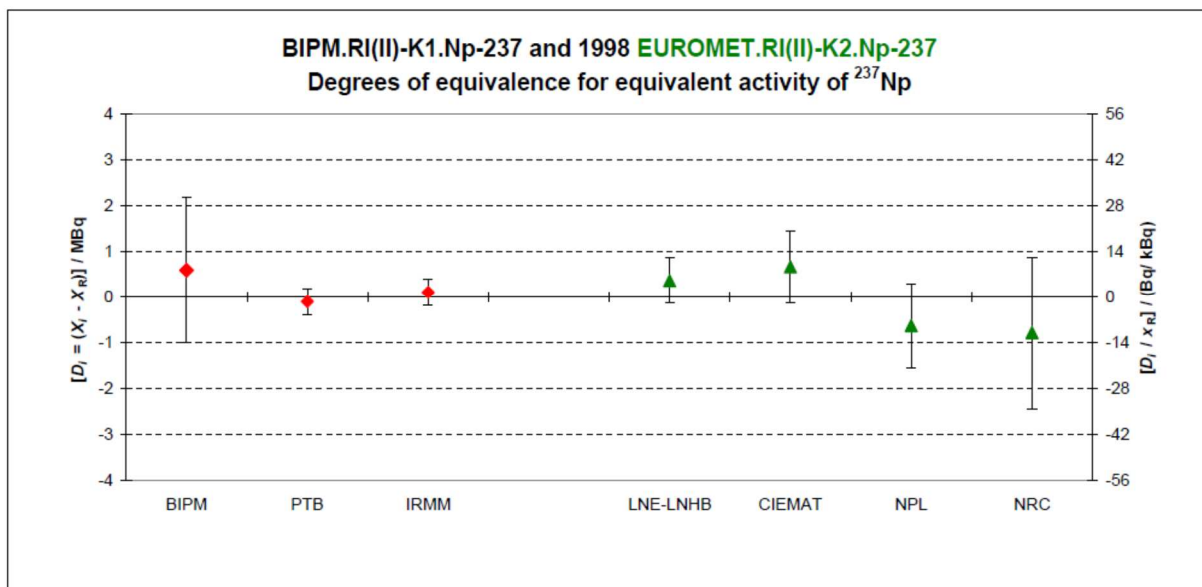
This standard was calibrated in the Center for Radiation Research by members of the Radioactivity Section, W. B. Mann, Chief.

Washington, D. C. 20234  
March 1, 1968

W. Wayne Meinke, Chief  
Office of Standard Reference Materials

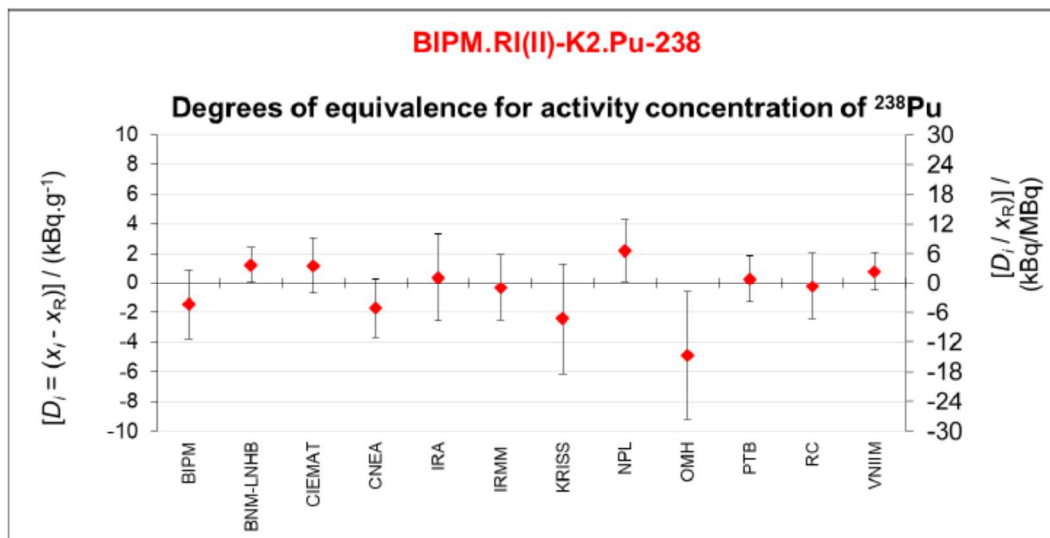
4958 -

**Anexo III:** Resultados obtenidos en las intercomparaciones EUROMET-RI(II).K2.Np-237, BIPM CCRI(II)K2.Am-241 y BIPM CCRI(II)-K2.Pu-238.



N.B. The right hand scale is indicative only.

**Anexo III** (continuación). Resultados obtenidos en las intercomparaciones EUROMET-RI(II).K2.Np-237, BIPM CCRI(II)K2.Am-241 y BIPM CCRI(II)-K2.Pu-238.



## Notes:

- 1) The measurand is the activity concentration of  $^{238}\text{Pu}$
- 2) The Key Comparison Reference Value is the power moderated weighted mean of the results ( $x_R = 360.51 \text{ kBq.g}^{-1}$  with a standard uncertainty  $u_R = 0.48 \text{ kBq.g}^{-1}$ )
- 3) The value  $x_i$  is the activity concentration for laboratory  $i$ .
- 4) The degree of equivalence of each laboratory with respect to the reference value is given by a pair of terms:  $D_i = (x_i - x_R)$  and  $U_i$ , its expanded uncertainty ( $k = 2$ ), both expressed in  $\text{kBq.g}^{-1}$ , and  $U_i = 2((1 - 2w_i)u_i^2 + u_R^2)^{1/2}$ , where  $w_i$  is the weight of laboratory  $i$  contributing to the calculation of  $x_R$ .
- 5) The right-hand axis shows approximate values only.
- 6) Since the comparison was carried out, the names and acronyms of some participating organizations have changed. These are: BNM-LNHB (now LNE-LNHB), IRMM (now JRC), OMH(now MKEH) and RC (now POLATOM).



Anexo V: Hoja de cálculo de eficiencia total del <sup>229</sup>Th en función del tiempo muerto.

Centelleador	HS3
Programa de Cálculo	NUR
Fecha	22/10/2020
NUCLEIDO	Th-229 + hijos

$$F_{\beta i-213} \cdot P_{\beta i-213} \left[ Ef_{\beta i-213} + (1 - Ef_{\beta i-213}) Ef_{\alpha Po-213} \right] \text{ Contribución combinada de la rama beta del Bi-213 y Po-213.}$$

$$F_{\beta i-213} \cdot P_{\alpha Bi-213} \cdot Ef_{\alpha Bi-213} \text{ Contribución de la rama alfa del Bi-213.}$$

Tiempo muerto [μs]: 10

EFICIENCIA TOTAL		
fdm	Efic. TOTAL [%]	Efic. TOTAL
0,10	716,5149	7,1651
0,15	716,2887	7,1629
0,20	716,0812	7,1608
0,25	715,8844	7,1588
0,30	715,6947	7,1569
0,35	715,5104	7,1551
0,40	715,3305	7,1533
0,45	715,1544	7,1515
0,50	714,9814	7,1498
0,55	714,8113	7,1481
0,60	714,6438	7,1464
0,65	714,4785	7,1448
0,70	714,3153	7,1432
0,75	714,1540	7,1415
0,80	713,9945	7,1399
0,85	713,8365	7,1384
0,90	713,6801	7,1368
0,95	713,5250	7,1353
1,00	713,3712	7,1337
1,05	713,2186	7,1322
1,10	713,0671	7,1307
1,15	712,9167	7,1292
1,20	712,7673	7,1277
1,30	712,4712	7,1247
1,35	712,3245	7,1232
1,40	712,1785	7,1218
1,45	712,0333	7,1203
1,50	711,8888	7,1189
1,55	711,7449	7,1174
1,60	711,6017	7,1160
1,61	711,5732	7,1157
1,62	711,5446	7,1154
1,63	711,5161	7,1152
1,64	711,4876	7,1149
1,65	711,4591	7,1146
1,66	711,4307	7,1143
1,67	711,4022	7,1140
1,68	711,3738	7,1137
1,69	711,3455	7,1135
1,70	711,3171	7,1132
1,71	711,2887	7,1129
1,72	711,2604	7,1126
1,73	711,2321	7,1123
1,74	711,2038	7,1120
1,75	711,1756	7,1118
1,76	711,1473	7,1115
1,77	711,1191	7,1112
1,78	711,0909	7,1109
1,79	711,0627	7,1106
1,80	711,0346	7,1103
1,85	710,8940	7,1089
1,90	710,7539	7,1075
1,95	710,6142	7,1061
2,00	710,4749	7,1047
2,05	710,3360	7,1034
2,20	709,9210	7,0992
2,30	709,6457	7,0965
2,40	709,3713	7,0937
2,50	709,0975	7,0910
2,60	708,8244	7,0882
2,70	708,5517	7,0855
2,80	708,2793	7,0828
2,90	708,0071	7,0801
3,00	707,7350	7,0773

Probabilidad									
Th-229	Ac-225	Fr-221	At-217	Bi-213	Ra-225	Bi-213	Po-213	Tl-209	Pb-209
1	1	1	1	0,0209	1	0,9791	0,9791	0,0209	1
Eficiencia × Probabilidad [%]									
100	100	100	99,9785	2,09	99,6685	97,91	15,0395	2,0894	99,7390
100	100	100	99,9785	2,09	99,5400	97,91	15,0395	2,0891	99,6416
100	100	100	99,9785	2,09	99,4219	97,91	15,0395	2,0889	99,5524
100	100	100	99,9785	2,09	99,3099	97,91	15,0395	2,0887	99,4678
100	100	100	99,9785	2,09	99,2020	97,91	15,0395	2,0885	99,3862
100	100	100	99,9785	2,09	99,0970	97,91	15,0395	2,0883	99,3071
100	100	100	99,9785	2,09	98,9944	97,91	15,0395	2,0882	99,2300
100	100	100	99,9785	2,09	98,8936	97,91	15,0395	2,0880	99,1548
100	100	100	99,9785	2,09	98,7943	97,91	15,0395	2,0878	99,0813
100	100	100	99,9785	2,09	98,6964	97,91	15,0395	2,0877	99,0092
100	100	100	99,9785	2,09	98,5997	97,91	15,0395	2,0875	98,9385
100	100	100	99,9785	2,09	98,5042	97,91	15,0395	2,0873	98,8690
100	100	100	99,9785	2,09	98,4096	97,91	15,0395	2,0872	98,8005
100	100	100	99,9785	2,09	98,3160	97,91	15,0395	2,0870	98,7330
100	100	100	99,9785	2,09	98,2232	97,91	15,0395	2,0869	98,6664
100	100	100	99,9785	2,09	98,1313	97,91	15,0395	2,0867	98,6005
100	100	100	99,9785	2,09	98,0402	97,91	15,0395	2,0866	98,5353
100	100	100	99,9785	2,09	97,9499	97,91	15,0395	2,0864	98,4707
100	100	100	99,9785	2,09	97,8603	97,91	15,0395	2,0863	98,4066
100	100	100	99,9785	2,09	97,7713	97,91	15,0395	2,0861	98,3432
100	100	100	99,9785	2,09	97,6830	97,91	15,0395	2,0860	98,2801
100	100	100	99,9785	2,09	97,5953	97,91	15,0395	2,0858	98,2175
100	100	100	99,9785	2,09	97,5082	97,91	15,0395	2,0857	98,1554
100	100	100	99,9785	2,09	97,3356	97,91	15,0395	2,0854	98,0322
100	100	100	99,9785	2,09	97,2501	97,91	15,0395	2,0853	97,9711
100	100	100	99,9785	2,09	97,1651	97,91	15,0395	2,0851	97,9103
100	100	100	99,9785	2,09	97,0805	97,91	15,0395	2,0850	97,8498
100	100	100	99,9785	2,09	96,9963	97,91	15,0395	2,0848	97,7896
100	100	100	99,9785	2,09	96,9125	97,91	15,0395	2,0847	97,7297
100	100	100	99,9785	2,09	96,8291	97,91	15,0395	2,0846	97,6700
100	100	100	99,9785	2,09	96,8125	97,91	15,0395	2,0845	97,6581
100	100	100	99,9785	2,09	96,7959	97,91	15,0395	2,0845	97,6462
100	100	100	99,9785	2,09	96,7793	97,91	15,0395	2,0845	97,6344
100	100	100	99,9785	2,09	96,7627	97,91	15,0395	2,0845	97,6225
100	100	100	99,9785	2,09	96,7461	97,91	15,0395	2,0844	97,6106
100	100	100	99,9785	2,09	96,7295	97,91	15,0395	2,0844	97,5988
100	100	100	99,9785	2,09	96,7130	97,91	15,0395	2,0844	97,5869
100	100	100	99,9785	2,09	96,6964	97,91	15,0395	2,0843	97,5751
100	100	100	99,9785	2,09	96,6799	97,91	15,0395	2,0843	97,5633
100	100	100	99,9785	2,09	96,6634	97,91	15,0395	2,0843	97,5514
100	100	100	99,9785	2,09	96,6469	97,91	15,0395	2,0843	97,5396
100	100	100	99,9785	2,09	96,6304	97,91	15,0395	2,0842	97,5278
100	100	100	99,9785	2,09	96,6139	97,91	15,0395	2,0842	97,5160
100	100	100	99,9785	2,09	96,5974	97,91	15,0395	2,0842	97,5043
100	100	100	99,9785	2,09	96,5809	97,91	15,0395	2,0841	97,4925
100	100	100	99,9785	2,09	96,5645	97,91	15,0395	2,0841	97,4807
100	100	100	99,9785	2,09	96,5481	97,91	15,0395	2,0841	97,4690
100	100	100	99,9785	2,09	96,5316	97,91	15,0395	2,0841	97,4572
100	100	100	99,9785	2,09	96,5152	97,91	15,0395	2,0840	97,4455
100	100	100	99,9785	2,09	96,4988	97,91	15,0395	2,0840	97,4338
100	100	100	99,9785	2,09	96,4169	97,91	15,0395	2,0839	97,3752
100	100	100	99,9785	2,09	96,3353	97,91	15,0395	2,0837	97,3169
100	100	100	99,9785	2,09	96,2539	97,91	15,0395	2,0836	97,2588
100	100	100	99,9785	2,09	96,1726	97,91	15,0395	2,0834	97,2008
100	100	100	99,9785	2,09	96,0916	97,91	15,0395	2,0833	97,1431
100	100	100	99,9785	2,09	95,8493	97,91	15,0395	2,0829	96,9708
100	100	100	99,9785	2,09	95,6884	97,91	15,0395	2,0826	96,8567
100	100	100	99,9785	2,09	95,5277	97,91	15,0395	2,0823	96,7432
100	100	100	99,9785	2,09	95,3672	97,91	15,0395	2,0820	96,6303
100	100	100	99,9785	2,09	95,2067	97,91	15,0395	2,0818	96,5180
100	100	100	99,9785	2,09	95,0461	97,91	15,0395	2,0815	96,4061
100	100	100	99,9785	2,09	94,8854	97,91	15,0395	2,0812	96,2946
100	100	100	99,9785	2,09	94,7245	97,91	15,0395	2,0809	96,1837
100	100	100	99,9785	2,09	94,5632	97,91	15,0395	2,0806	96,0731

**Anexo VI:** Listado de publicaciones a las que ha dado lugar este trabajo.

**García-Toraño, E., Peyres, V., Roteta, M., Sánchez-Cabezudo, A.I., Romero, E., Martínez Ortega, A.,** 2016. "Standardization and precise determination of the half-life of Sc-44". Applied Radiation and Isotopes 109, 314-318.

**Kossert, K., Altitzoglou, T., Auerbach, P., Martine Bé, m., Bobin, C., Cassette, P., García-Toraño, E., Grigaut-Desbrosses, H., Isnard, H., Lourenço, V., Nähle, O., Paepen, J., Peyres, V., Pommé, S., Rozkov, A., Sánchez-Cabezudo, A.I., Sochorová, J., Thiam, C., Van Ammel, R.,** 2014a. "Results of the EURAMET.RI(II)-K2.Ho-166m activity comparison". Metrologia 51, Tech. Suppl. 06022.

**Sánchez-Cabezudo, A.I., Crespo, M.T., Roteta, M., N. Navarro, N.,** 2021. "Standardization of non-equilibrium  $^{210}\text{Pb}$  solutions by LSC and  $2\pi\alpha$  counting". Applied Radiation and Isotopes 170. <https://doi.org/10.1016/j.apradiso.2021.109587>.

**Sánchez-Cabezudo, A.I., Crespo, M.T., Roteta, M., N. Navarro, N.,** 2021. "Standardization of  $^{226}\text{Ra}$  solutions with descendants by  $4\pi\alpha\beta$  LSC counting". Applied Radiation and Isotopes (En prensa).



Contents lists available at ScienceDirect

Applied Radiation and Isotopes

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/apradiso](http://www.elsevier.com/locate/apradiso)Standardisation and precise determination of the half-life of  $^{44}\text{Sc}$ E. García-Toraño<sup>a,\*</sup>, V. Peyrés<sup>a</sup>, M. Roteta<sup>a</sup>, A.I. Sánchez-Cabezudo<sup>a</sup>, E. Romero<sup>b</sup>,  
A. Martínez Ortega<sup>b</sup><sup>a</sup> Laboratorio de Metrología de Radiaciones Ionizantes, CIEMAT, Avda. Complutense 40, Madrid 28040, Spain<sup>b</sup> Unidad de Aplicaciones Biomédicas y Farmacocinética, CIEMAT, Avda. Complutense 40, Madrid 28040, Spain

## HIGHLIGHTS

- The half-life of the positron-emitter radionuclide  $^{44}\text{Sc}$  has been measured.
- Two measurements setups (ionization chamber and Ge detector) have been used.
- The radionuclide has been standardised by two techniques.

## ARTICLE INFO

## Article history:

Received 7 April 2015

Accepted 4 December 2015

Available online 5 December 2015

## Keywords:

Sc-44

Half-life

Standardisation

Positron emitters

## ABSTRACT

The half-life of the positron-emitter  $^{44}\text{Sc}$  has been determined by following the decay rate with two measurement systems; an Ionisation Chamber and a HPGe detector. The combination of seven results gives a value of  $T_{1/2}=4.042$  (25) h, about 2% higher than the recommended value of  $T_{1/2}=3.97$  (4) h (Browne, 2011) and with a lower uncertainty. This radionuclide has also been standardised by coincidence counting, and liquid scintillation counting techniques. A  $^{44}\text{Ti}/^{44}\text{Sc}$  generator developed at CIEMAT was used to obtain the  $^{44}\text{Sc}$  solutions used in all measurements.

© 2015 Elsevier Ltd. All rights reserved.

## 1. Introduction

The radionuclide  $^{44}\text{Sc}$  disintegrates by  $\beta^+$  emission (94.27%) and by electron capture (5.73%) to  $^{44}\text{Ca}$ . Most decays (99%) feed the 1157 keV excited level of  $^{44}\text{Ca}$ , which de-excites to the ground level by the emission of a  $\gamma$  ray. Its decay scheme is presented in Fig. 1. This  $\gamma$  ray emission was exploited by Grignon et al. (2007) who reported its use in nuclear medicine, taking advantage of the coincidences between the annihilation photons and the 1157 keV  $\gamma$  emission. The half-life of  $^{44}\text{Sc}$  may offer several advantages such as facilitating the synthesis and pre-clinical PET studies of a wider variety of radiotracers with relatively low clearance like affibodies, nanobodies and fragments or monoclonal antibodies of interest in molecular imaging (Chakravarty et al., 2014). It is one of the few positron emitters that may be obtained by means of a radionuclide generator system, thus avoiding the need of using a cyclotron.

The existence of  $^{47}\text{Sc}$ , an isotope with significant potential for radionuclide therapy, creates the opportunity for seamless employment of the  $^{44}\text{Sc}/^{47}\text{Sc}$  isotopic pair in disease diagnosis, dosimetry estimation, therapy, and assessment of therapeutic

responses (Kolsky et al., 1998; Koumariou et al., 2012), thus representing a real *theranostic* alternative (Roesch and Baum, 2011).

The recommended half-life value of  $^{44}\text{Sc}$  of 3.97 (4) h (Browne, 2011), was obtained as the weighted average of the reported half-lives of three previous publications (Tatarczuk and Medicus, 1966; Ravn, 1969; Sachdev and Yaffe, 1969).

This paper presents the result of new measurements with low uncertainty. The new value was determined from a combination of seven measurements made with an Ionisation Chamber (IC) or high purity germanium detector (HPGe). The radionuclide has also been standardised in activity using two independent absolute techniques. The flowchart of both determinations is presented in Fig. 2.

## 2. Source preparation

Solutions for all measurements were obtained from a  $^{44}\text{Ti}/^{44}\text{Sc}$  generator system developed at CIEMAT, with a design based on the radionuclide generators systems described by Walter (1958) and Filosofov et al. (2010).  $^{44}\text{Ti}$  is adsorbed in a chromatographic column of an organic matrix based on commercial cartridges containing an anion-exchange resin and  $^{44}\text{Sc}$  was obtained by eluting

\* Corresponding author.

E-mail address: [egarciatorano@ciemat.es](mailto:egarciatorano@ciemat.es) (E. García-Toraño).

## Results of the EURAMET.RI(II)-K2.Ho-166m activity comparison

Karsten Kossert<sup>1</sup>, Timotheos Altzitzoglou<sup>2</sup>, Pavel Auerbach<sup>3</sup>, Marie-Martine Bé<sup>4</sup>, Christophe Bobin<sup>4</sup>, Philippe Cassette<sup>4</sup>, Eduardo García-Toraño<sup>5</sup>, Hans Grigaut-Desbrosses<sup>4</sup>, Hélène Isnard<sup>6</sup>, Valérie Lourenço<sup>4</sup>, Ole Nähle<sup>1</sup>, Jan Paepen<sup>2</sup>, Virginia Peyrés<sup>5</sup>, Stefaan Pommé<sup>2</sup>, Andrej Rozkov<sup>2</sup>, Ana Isabel Sanchez-Cabezudo<sup>5</sup>, Jana Sochorová<sup>3</sup>, Cheick Thiam<sup>4</sup>, Raf Van Ammel<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Physikalisch-Technische Bundesanstalt (PTB), Bundesallee 100, 38116 Braunschweig, Germany

<sup>2</sup>European Commission, Joint Research Centre, Institute for Reference Materials and Measurements (IRMM), Retieseweg 111, B-2440 Geel, Belgium

<sup>3</sup>Czech Metrological Institute (CMI), Radiova 1, CZ 10200 Prague 10, Czech Republic

<sup>4</sup>Laboratoire National Henri Becquerel, LNE-LNHB, CE-Saclay, 91191 Gif sur Yvette Cedex, France

<sup>5</sup>Centro de Investigaciones Energéticas, Medioambientales y Tecnológicas (CIEMAT), Avda.

Complutense 40, 28040 Madrid, Spain

<sup>6</sup>CEA-LANIE, Bât 391, CE-Saclay, 91191 Gif sur Yvette Cedex, France

### Abstract

In 2013, five laboratories took part in the EURAMET.RI(II)-K2.Ho-166m comparison of activity concentration measurements of  $^{166m}\text{Ho}$ . The activity measurements of this comparison are part of the joint research project “Metrology for Radioactive Waste Management” of the European Metrology Research Programme (EMRP). One aim of this project is a new determination of the  $^{166m}\text{Ho}$  half-life. The results were found to be in good agreement and no outlier could be identified. A comparison reference value (CRV) has been calculated as the power-moderated mean (PMM) of all final laboratory results and was found to be  $119.27(10) \text{ kBq g}^{-1}$ . Preliminary degrees of equivalence based on the Comparison Reference Value were also calculated for each reporting laboratory. The Key Comparison Reference Value and final degrees of equivalence will be calculated by the BIPM from the data contained herein and data from measurements made in the International Reference System (SIR).

### 1. Introduction

The metastable radionuclide  $^{166m}\text{Ho}$  decays via several beta-gamma branches. It has been considered for use in reference sources for ionization chambers, since it provides high detection efficiency due to several photon emissions and its half-life of about 1200 years allows usage over a long period of time. Thus,  $^{166m}\text{Ho}$  sources could replace  $^{226}\text{Ra}$  sources, which are often used as long-term reference sources. The application of  $^{226}\text{Ra}$  sources has drawbacks since it takes more than 100 years to reach radioactive equilibrium with all  $^{226}\text{Ra}$  progenies and the source may be affected by potential losses of  $^{222}\text{Rn}$ . However, application of  $^{166m}\text{Ho}$  as a reference source requires very good knowledge of its half-life, in particular if usage over many decades is considered. Since  $^{166m}\text{Ho}$  can be found in nuclear waste, its half-life is also of great interest when considering decommissioning of nuclear sites and final disposal of nuclear waste.

One aim of work package 5 of the joint research project “Metrology for Radioactive Waste Management” (MetroRWM) of the European Metrology Research Programme (EMRP) is to measure the half-life of  $^{166m}\text{Ho}$  with high accuracy. The project partners CEA, PTB, CIEMAT,



Contents lists available at ScienceDirect

Applied Radiation and Isotopes

journal homepage: <http://www.elsevier.com/locate/apradiso>

## Standardization of non-equilibrium $^{210}\text{Pb}$ solutions by LSC and $2\pi\alpha$ counting

A.I. Sánchez-Cabezudo\*, M.T. Crespo, M. Roteta, N. Navarro

Laboratorio de Metrología de Radiaciones Ionizantes. CIEMAT. Avda. Complutense 40, Madrid, 28040, Spain

### ARTICLE INFO

#### Keywords:

Pb-210  
Po-210  
Standardization  
Liquid scintillation counting  
Grid ionization chamber

### ABSTRACT

A procedure for the standardization of  $^{210}\text{Pb}$  solutions in radioactive disequilibrium, or incompletely purified from its descendants, has been set up and successfully validated. The method, based on joint measurements of  $^{210}\text{Po}$  by alpha-particle spectrometry ( $2\pi\alpha$  counting) with grid ionization chamber and liquid scintillation counting for overall activity estimation, is presented as an alternative to  $^{210}\text{Pb}$  measurement by LSC with  $\alpha/\beta$  discrimination.

### 1. Introduction

The nuclide  $^{210}\text{Pb}$  (Fig. 1) is a beta-emitting radionuclide belonging to the uranium decay series that has a half-life of 22.23 years (Nucléide, 2017). Its first immediate descendant,  $^{210}\text{Bi}$ , is also a beta emitter decaying to the alpha emitting nuclei  $^{210}\text{Po}$ . In a pure  $^{210}\text{Pb}$  solution,  $^{210}\text{Bi}$  quickly grows to radioactive equilibrium with its parent due to its short half-life (only 5 days). However, the 138 days half-life of  $^{210}\text{Po}$  makes the transient radioactive equilibrium with  $^{210}\text{Pb}$  will only be reached in about two years. No secular equilibrium is really performed because the daughter activity reaches a maximum value slightly exceeding the parent activity.

Because its relatively long half-life,  $^{210}\text{Pb}$  is the most abundant lead radioactive isotope and it is widely distributed in the environment.  $^{210}\text{Pb}$  determination is often applied to sediment dating (Baskaran et al., 2014), radiation protection (Persson and Holm, 2011) and environmental monitoring (Johansson, 2008; Szarlowicz, 2013). Standards of this nuclide are therefore required for the assessment of radiochemical procedures and measurement techniques.

Different procedures can be used for the standardization of  $^{210}\text{Pb}$  solutions. Many of them require the separation of  $^{210}\text{Pb}$  from its progeny:  $4\pi(\text{LS})-\gamma$  coincidence method (Woods et al., 2000; Arinc et al., 2011), combining Čerenkov counting with the established CIEMAT/NIST efficiency tracing method (Grau Malonda and García-Toraño, 1982); or the indirect determination of  $^{210}\text{Pb}$  via/based on  $^{210}\text{Po}$  measurement by alpha spectrometry, using  $^{209}\text{Po}$  as tracer (Laureano-Pérez et al.,

2007; Collé, 2009). To standardize  $^{210}\text{Pb}$  solutions in radioactive equilibrium with its progeny,  $4\pi\beta$  liquid scintillation counting (LSC) with CIEMAT/NIST  $^3\text{H}$ -standard efficiency tracing can be successfully used (Rodríguez et al., 1996; Laureano-Pérez et al., 2007). This last method can also be used to standardize  $^{210}\text{Pb}$  solutions in non-equilibrium state with its daughters provided the age of the solution is well known (i.e. the date of preparation of a pure  $^{210}\text{Pb}$  solution without descendants is reliable).

The problem arises when the  $^{210}\text{Pb}$  solutions are not in radioactive equilibrium and the date of preparation of the pure  $^{210}\text{Pb}$  solution is unknown or the solution has not been properly purified. Less than two months are needed for equilibrium between  $^{210}\text{Bi}$  and  $^{210}\text{Pb}$ , but the content of  $^{210}\text{Po}$  cannot be estimated via the Bateman equations (Bateman, 1910) because initial conditions are unknown. LSC with  $\alpha/\beta$  pulse shape discrimination can be an alternative to standardize these  $^{210}\text{Pb}$  solutions, since this technique allows discriminating beta counts from  $^{210}\text{Pb}$  and  $^{210}\text{Bi}$  from alpha pulses generated via  $^{210}\text{Po}$  decay. However,  $\alpha/\beta$  discrimination presents some disadvantages since values of the discrimination parameters must be optimized whenever the measurements are made. Those values depend on several factors as quenching, chemical composition of the sample, liquid scintillation cocktail and the energy transfer mechanism, i.e., the radionuclide decay scheme (DeVol et al., 2007; Salonen, 2005). The measurement process is more consuming time and difficult, compared with LSC without  $\alpha/\beta$  pulse shape discrimination, and the associated uncertainties are higher. This technique is therefore non-appropriate for the standardization of

\* Corresponding author.

E-mail addresses: [anaisabel.sanchez@ciemat.es](mailto:anaisabel.sanchez@ciemat.es) (A.I. Sánchez-Cabezudo), [teresa.crespo@ciemat.es](mailto:teresa.crespo@ciemat.es) (M.T. Crespo), [miguel.roteta@ciemat.es](mailto:miguel.roteta@ciemat.es) (M. Roteta), [nuria.navarro@ciemat.es](mailto:nuria.navarro@ciemat.es) (N. Navarro).

<https://doi.org/10.1016/j.apradiso.2021.109587>

Received 16 September 2020; Received in revised form 10 December 2020; Accepted 4 January 2021

Available online 11 January 2021

0969-8043/© 2021 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1  
2  
3  
4  
5  
6  
7  
8  
9  
10  
11  
12  
13  
14  
15  
16  
17  
18  
19  
20  
21  
22  
23  
24  
25  
26  
27  
28  
29  
30  
31  
32  
33  
34  
35

## Standardization of $^{226}\text{Ra}$ solutions with descendants by $4\pi\alpha\beta$ LSC counting

A.I. Sánchez-Cabezudo <sup>a\*</sup>, M.T. Crespo <sup>b</sup>, M. Roteta <sup>b</sup>, N. Navarro <sup>b</sup>.

<sup>a</sup> Unidad de Residuos de Baja y Media Actividad. Departamento de Energía. CIEMAT. Avda. Complutense 40, Madrid 28040, Spain.

<sup>b</sup> Laboratorio de Metrología de Radiaciones Ionizantes. CIEMAT. Avda. Complutense 40, Madrid 28040, Spain.

\*Corresponding author.

E-mail addresses: [anaisabel.sanchez@ciemat.es](mailto:anaisabel.sanchez@ciemat.es) (A.I. Sánchez-Cabezudo); [teresa.crespo@ciemat.es](mailto:teresa.crespo@ciemat.es) (M.T. Crespo); [miguel.roteta@ciemat.es](mailto:miguel.roteta@ciemat.es) (M. Roteta); [nuria.navarro@ciemat.es](mailto:nuria.navarro@ciemat.es) (N. Navarro).

### HIGHLIGHTS

- A method to standardize  $^{226}\text{Ra}$  with its progeny in aqueous solutions by  $4\pi\alpha\beta$  liquid scintillation counting (LSC) has been applied.
- Methods to obtain the age of the solution and the counting efficiency of short-lived  $^{214}\text{Po}$  have been set up.
- The methodology followed for the standardization of  $^{226}\text{Ra}$  solutions has been validated.

### ABSTRACT

In this work, a method to standardize  $^{226}\text{Ra}$  solutions with descendants by  $4\pi\alpha\beta$  liquid scintillation counting (LSC) has been used. The standardization can be carried out provided that the equilibrium state of  $^{226}\text{Ra}$  solutions, the counting efficiency of short-lived  $^{214}\text{Po}$  and/or the counter dead time are known. Procedures to obtain these requirements have been set up.

Keywords: Ra-226; standardization; liquid scintillation counting;  $2\pi\alpha$  counting with grid ionization chamber; alpha spectrometry with semiconductor detectors.

## 10. BIBLIOGRAFÍA

**A**altonen, J., Gromova, E., Heselius, S.-J., Jakovlev, V., 2014. "Production of Plutonium-236 Tracer with Irradiation of Natural Uranium by 18 MeV Protons". Journal of Nuclear Science and Technology 39, 363-366.

**Altitzoglou, T., Rožkov, A., 2016.** "Standardisation of the  $^{129}\text{I}$ ,  $^{151}\text{Sm}$  and  $^{166\text{m}}\text{Ho}$  activity concentration using the CIEMAT/NIST efficiency tracing method". Applied Radiation and Isotopes 109, 281-285.

**B**irks, J.B., 1951. "Scintillations from Organics Crystals: Especific Fluorescence and Relative Response of Different Radiations". Proceedings of the Physical Society. London Sect. A64, 874.

**Blanco Rodríguez, P., Martín Sánchez, A., Vera Tomé, F., 1997.** "Experimental Studies of Self-absorption and Backscattering in Alpha-particle Sources". Applied Radiation and Isotopes, Vol. 48, No. 9, pp. 1215-1220.

**Broda, R., Cassette, P., Kossert, K., 2007.** "Radionuclide metrology using liquid scintillation counting". Metrologia 44 (2007) S36–S52.

**Browne, E., 2011.** Table of Radionuclides (Vol.1 – A41–242), . Monographie BIPM-5, Bureau International des Poids et Mesures, , pp. 45–50.

**C**alabuig, J.L.F., Sánchez, A.M., García, C.R., Ferrando, J.R., da Silva, M.F., Soares, J.C., Tomé, F.V., 1996. "Characterization of alpha sources by Rutherford backscattering spectrometry". Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section A-Accelerators Spectrometers Detectors and Associated Equipment, 369, 603-607.

**Campion, P.J., 1975.** "Procedures for accurately diluting and dispensing radioactive solutions". Monographie BIPM-1, Bureau International des Poids et Mesures.

**Cassette, P., Tartes, I., 2014.** "Experimental study of the influence of the counter and scintillator on the universal curves in the cross-efficiency method in LSC". Applied Radiation and Isotopes 87, 32-37.

**CEM Glosario de términos,** [https://www.cem.es/cem/metrologia/glosario\\_de\\_terminos](https://www.cem.es/cem/metrologia/glosario_de_terminos).

- Collé, R., Laureano-Perez, L.**, 2008. "On the standardization of  $^{209}\text{Po}$  and  $^{210}\text{Pb}$ ". LSC 2008, Advances in Liquid Scintillation Spectrometry, pg. 77-85.
- Collé, R., Laureano-Perez, L., Outola I.**, 2007. "A note on the half-life of  $^{209}\text{Po}$ ". Applied Radiation and Isotopes 65, 728–30.
- Crawford, J.A.**, 1949. "Theoretical calculations concerning back-scattering of alpha particles". The transuranium elements, Vol. 14, Part II, 1307.
- Crespo, M.T.**, 2007. "Standardisation of a Th-229 solution". Applied Radiation and Isotopes 65, 897-900.
- Crespo, M.T.**, 2012. "A review of electrodeposition methods for the preparation of alpha-radiation sources". Applied Radiation and Isotopes 70, 210-215.
- D**ean, J.C.J., Woods, S.A., Bowles, N.E., 1996. "A second intercomparison of  $^{222}\text{Rn}$  measurement systems in European laboratories". Applied Radiation and Isotopes, 47, pg. 835-840.
- Domnanich, K.A., Müller, C., Farkas, R., Schmid, R., Ponsard, B., Schibli, R., Türlér, A., P. van der Meulen, N.**, 2016. " $^{44}\text{Sc}$  for labeling of DOTA- and NODAGA functionalized peptides: preclinical in vitro and in vivo investigations". EJNMMI Radiopharmacy and Chemistry, 1:8.
- F**errero, J.L., Roldan, C., Acena, M.L., Garciatorano, E., 1990. "Backscattering and self-absorption corrections in the measurement of alpha-emitters in  $2\pi$  geometry". Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section a-Accelerators Spectrometers Detectors and Associated Equipment, 286, 384-387.
- Filosofov, D.V., Laktionova, N.S., Roesch, F.**, 2010. "A  $^{44}\text{Ti}/^{44}\text{Sc}$  radionuclide generator for potential application of  $^{44}\text{Sc}$ -based PET-radiopharmaceuticals". Radiochimica Acta 98, 149–156.
- Fitzgerald, R., Colle, R., Laureano-Perez, L., Pibida, L., Hammond, M.M., Nour, S., Zimmerman, B.E.**, 2010. "A new primary standardization of Th-229". Applied Radiation and Isotopes 68, 1303-1308.
- Frisch, O.**, 1944. British Atomic Energy Report No. BR-49.

- G**arcía-Toraño, E., 2015. "NUR: Calculation of the detection efficiency of a complex decay-scheme". Nuclide in Liquid Scintillators (in these proceedings).
- García-Toraño, E., Casatlo, M., Rodríguez, L., Malonda, A., Los Arcos, J.M.,** 1991. "On the Standardization of Beta-Gamma-Emitting Nuclides by Liquid Scintillation Counting". Liquid Scintillation Counting and Organic Scintillators, chapter 26, Lewis Publishers.
- García-Toraño, E., Grau Malonda, A., Los Arcos, J.M.,** 1988. "EBEGA – the counting efficiency of a beta-gamma emitter in liquid scintillators" Computer Physics Communications, vol. 50, pp. 313-319.
- García-Toraño, E., Malonda, A.G.,** 1985. "EFFY, a new program to compute the counting efficiency of beta particles in liquid scintillators". Computer Physics Communications 36, 307-312.
- García-Toraño, E., Peyres, V., Bé, M.M., Dulieu, C., Lépy, M.C., Salvat, F.,** 2017. "Simulation of decay processes and radiation transport times in radioactivity measurements". Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms 396, 43-49.
- García-Toraño, E., Peyres, V., Roteta, M., Sánchez-Cabezudo, A.I., Romero, E., Martínez Ortega, A.,** 2016. "Standardization and precise determination of the half-life of Sc-44". Applied Radiation and Isotopes 109, 314-318.
- García-Toraño, E., Peyres, V., Salvat, F.,** 2019. "PenNuc: Monte Carlo simulation of the decay of radionuclides". Computer Physics Communications 245, 106849.
- García-Toraño, E., Ramiro, T.D., Burgos, C., Ahedo, M.B.,** 2008. "Defined solid-angle counter with variable geometry". Applied Radiation and Isotopes 66, 881-885.
- Grau, A., Los Arcos, J.M.,** 1983. "Un nuevo procedimiento para la calibración del  $^{90}\text{Sr}$  y del  $^{90}\text{Y}$  mediante centelleo líquido". Anales de Física, B79, 5.
- Grau Malonda, A.,** 1982. "Counting efficiency for electron-capturing nuclides in liquid scintillator solutions". The International Journal of Applied Radiation and Isotopes 33, 371-375.

- Grau Malonda, A., García-Toraño, E.,** 1982. "Evaluation of counting efficiency in liquid scintillation counting of pure  $\beta$ -ray emitters". *The International Journal of Applied Radiation and Isotopes* 33, 249-253.
- Grau Malonda, A., García-Toraño, E., Los Arcos, J.M.,** 1985. "Liquid-scintillation counting efficiency as a function of the figure of merit for pure beta-particle emitters". *The International Journal of Applied Radiation and Isotopes* 36, 157-158.
- Gueguen, F., Isnard, H., Kossert, K., Bresson, C., Caussignac, C., Stadelmann, G., Nonell, A., Mialle, S., Chartier, F.,** 2014. "Purification of a Ho-166m solution by successive high-performance liquid chromatography and gravitational chromatography for half-life determination". *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 302, 289-295.
- H** **allstadius, L.,** 1984. "A method for the electrodeposition of actinides". *Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section a-Accelerators Spectrometers Detectors and Associated Equipment*, 223, 266-267.
- Havelka, M., Blud'ovský, R.,** 2013. "Activity standardisation of  $^{226}\text{Ra}$  by  $4\pi\alpha$  liquid scintillation counting method". *Applied Radiation and Isotopes* 81, 216-220.
- Health Physics Society,** 2010-2020. Polonium-210, Fact Sheet.
- Huclier-Markai, S., Alliot, C., Kerdjoudj, R., Mougín-Degraef, M., Chouin, N., Haddad, F.,** 2018. "Promising Scandium Radionuclides for Nuclear Medicine: A Review on the Production and Chemistry up to In Vivo Proofs of Concept". *Cancer Biotherapy and Radiopharmaceuticals*, 33, 316-329.
- Hutchinson, J.M.R., Lucas, L., Mullen, P.A.,** 1976. "Study of the scattering correction for thick Uranium-Oxide and other  $\alpha$ -Particle Sources II: Experimental". *International Journal of Applied Radiation and Isotopes* Vol. 27, pp. 43-45.
- Hutchinson, J.M.R., Nass, C.R., Walker, D.H., Mann, W.B.,** 1968. "Backscattering of alpha particles from thick metal backings as a function of atomic weight". *International Journal of Applied Radiations and Isotopes*, 19, 517-522.
- I** **AEA,** 2006-2014. International Atomic Energy Agency, Factsheets and FAQs, Polonium-210.

- K**aihola, L., 2000. "Radionuclide identification in liquid scintillation alpha-spectroscopy". *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* Vol. 243, No. 2, 313–317.
- Komosa, A., Slepecka, K.,** 2010. "Effect of liquid scintillating cocktail volume on H-3 and C-14 measurement parameters using a Quantulus spectrometer". *Nukleonika* 55, 155-161.
- Kossert, K., Altitzoglou, T., Auerbach, P., Martine Bé, m., Bobin, C., Cassette, P., García-Toraño, E., Grigaut-Desbrosses, H., Isnard, H., Lourenço, V., Nähle, O., Paepen, J., Peyres, V., Pommé, S., Rozkov, A., Sánchez-Cabezudo, A.I., Sochorová, J., Thiam, C., Van Ammel, R.,** 2014a. "Results of the EURAMET.RI(II)-K2.Ho-166m activity comparison". *Metrologia* 51, Tech. Suppl. 06022.
- Kossert, K., Bokeloh, K., Dersch, R., Nähle, O.,** 2015. "Activity determination of  $^{227}\text{Ac}$  and  $^{223}\text{Ra}$  by means of liquid scintillation counting and determination of nuclear decay data". *Applied Radiation and Isotopes* 95, 143-152.
- Kossert, K., Nahle, O.J., Janssen, H.,** 2014b. "Activity determination of Th-229 by means of liquid scintillation counting". *Applied Radiation and Isotopes* 87, 274-281.
- L**iu, H., Zhou, Q., Fan, F., Liang, J., Zhang, M., 2020. "Activity determination of Pa-231 by means of liquid scintillation counting". *Applied Radiation and Isotopes* 155.
- Los Arcos, J.M., Grau, A., García-Toraño, E.,** 1991. "Liquid Scintillation Counting Standardization of Multigamma Electron-Capture Radionuclides by the Efficiency Tracing Method". *Liquid Scintillation Counting and Organic Scintillators*, chapter 56, Lewis Publishers.
- Lucas, L.L., Hutchinson, J.M.R.,** 1976. "Study of the scattering correction for thick Uranium-Oxide and other  $\alpha$ -particle sources I: Theoretical". *International Journal of Applied Radiation and Isotopes* Vol. 27, pp. 35-42.
- M**artín Sánchez, A., Rubio Montero, P., 1999. "Simplifying data fitting using branching ratios as constraints in alpha spectrometry". *Nuclear Instruments Methods in Physics Research A* 420, 481-488.

**Martín Sánchez, A., Vera Tomé, F.**, 1990. "Using  $^{232}\text{U}$  as a yield monitor in assaying natural uranium by alpha-spectrometry". Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry Vol. 141, nº 1, 69-74.

**Método CIEMAT/NIST**, 1985. "A Handbook of Radioactivity Measurements Procedures". NCRP-58, chapter 4.3, National Council on Radiation Protection and Measurements.

**Muller, C., Bunka, M., Haller, S., Koster, U., Groehn, V., Bernhardt, P., van der Meulen, N., Turler, A., Schibli, R.**, 2014. "Promising prospects for Sc-44-/Sc-47-based theragnostics: Application of Sc-47 for radionuclide tumor therapy in mice". Journal of Nuclear Medicine, 55, 1658-1664.

**N**edjadi, Y., Bailat, C., Caffari, Y., Froidevaux, P., Wastiel, C., Kivel, N., Guenther-Leopold, I., Triscone, G., Jaquenod, F., Bochud, F., 2012. "A new measurement of the half-life of Ho-166m". Applied Radiation and Isotopes 70, 1990-1996.

**Nucleide**, 2017. [http://www.nucleide.org/DDEP\\_WG/DDEPdata.htm](http://www.nucleide.org/DDEP_WG/DDEPdata.htm) (accessed 2017).

**P**-LMRI-C-11.3, 2013. E. García-Toraño, "Procedimiento para calibración de muestras radiactivas líquidas de referencia de emisores  $\beta$ - $\gamma$ , mediante el método CIEMAT/NIST de medida por centelleo líquido en fase homogénea".

**P-LMRI-T-48**, 2013. A. I. Sánchez-Cabezudo, "Procedimiento para el control y registro de las curvas de extinción de tritio y disoluciones preparadas en IR-13".

**Perkin-Elmer**, 2005. "Manual de instrucciones del espectrómetro Wallac Quantulus, modelo 1220".

**Pruszyński, M., Laktionova, N.S., Filosofov, D.V., Rösch, F.**, 2010. "Post-elution processing of  $^{44}\text{Ti}/^{44}\text{Sc}$  generator-derived  $^{44}\text{Sc}$  for clinical application". Applied Radiation and Isotopes 68, 1636-1641.

**R**oteta, M., Peyres, V., Rodríguez Barquero, L., García-Toraño, E., Arenillas, P., Balardo, C., Rodríguez, D., Llovera, R., 2012. "Standardization of Ga-68 by coincidence measurements, liquid scintillation counting and  $4\pi\gamma$  counting". Applied Radiation and Isotopes 70, 2006-2011.

- S**alonen, L., 1993. "Measurement of low levels of  $^{222}\text{Rn}$  in water with different commercial liquid scintillation counters and pulse shape analysis". *Liquid Scintillation Spectrometry*. Tucson: Radiocarbon. p 361–72.
- Salonen, L.**, 2006. "Alpha spillover depends on alpha energy: A new finding in alpha/beta liquid scintillation spectrometry". *Radiation and Nuclear Safety Authority (STUK) Advances in Liquid Scintillation Spectrometry* Edited by Stanislaw Chalupnik, Pages 135–148.
- Salonen, L.**, 2010. "Calibration of the direct LSC method for radon in drinking water: Interference from  $^{210}\text{Pb}$  and its progenies accumulated in  $^{226}\text{Ra}$  standard solution". *Applied Radiation and Isotopes* 68, 131–138.
- Sánchez-Cabezudo, A.I., Crespo, M.T., Roteta, M., N. Navarro, N.**, 2021. "Standardization of non-equilibrium  $^{210}\text{Pb}$  solutions by LSC and  $2\pi\alpha$  counting". *Applied Radiation and Isotopes* 170.
- Sibbens, G., Altitzoglou, T.**, 2007. "Preparation of radioactive sources for radionuclide metrology". *Metrologia* 44, S71.
- Siwowska, K.**, 2016. "Therapeutic potential of  $^{47}\text{Sc}$  in comparison to  $^{177}\text{Lu}$  and  $^{90}\text{Y}$ : Preclinical investigations". *European Journal of Nuclear Medicine and Molecular Imaging*, 43, S163-S163.
- T**aylor, P., Kipphardt, H., De Bièvre, P., 2001. "The definition of primary method of measurement (PMM) of the highest metrological quality: a challenge in understanding and communication". *Accreditation and Quality Assurance* 6, 103-106.
- Timon, A.F., Vargas, M.J.**, 2007. "Dependence of alpha-particle backscattering on energy and source backing". *Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section a-Accelerators Spectrometers Detectors and Associated Equipment*, 580, 350-353.
- Timon, A.F., Vargas, M.J., Álvarez, P., Sánchez-Oro, J., Peralta, L.**, 2018. "ALPHACAL: A new user-friendly tool for the calibration of alpha-particle sources". *Applied Radiation and Isotopes* 135, 78-82.

- Tome, F.V., Sanchez, A.M.**, 1991. "Optimizing the parameters affecting the yield and energy resolution in the electrodeposition of uranium". *Applied Radiation and Isotopes* 42, 135-140.
- Tome, F.V., Vargas, M.J., Sanchez, A.M.**, 1994. "Simplex-method for optimization of experiments application to electrodeposition in alpha-spectrometry". *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. A-Accel. Spectrom. Dect. Assoc. Equip.* 348, 183-187.
- V**arga, Z., Nicholl, A., Mayer, K., 2014. "Determination of the  $^{229}\text{Th}$  half-life". *Physical review C* 89, 064310.
- W**alczak, R., Gawęda, W., Dudek, J., Choiński, J., Bilewicz, A., 2019. "Influence of metal ions on the  $^{44}\text{Sc}$ -labeling of DOTATATE". *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 322, 249-254.
- Walker, D.H.**, 1965. "An experimental study of the backscattering of 5,3 MeV alpha particles from platinum and monel metal". *Applied Radiation and Isotopes* 16, 183-189.
- Walter, R.I.**, 1958. "Anion exchange studies of Sc(III) and V(IV). Separation of scandium, titanium and vanadium". *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry* 6, 58-62.