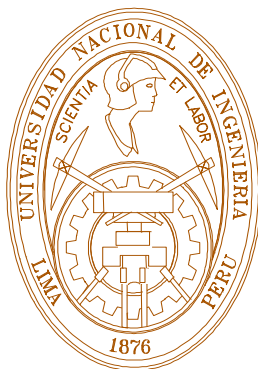


UNIVERSIDAD NACIONAL DE INGENIERÍA

FACULTAD DE CIENCIAS

ESCUELA PROFESIONAL DE QUÍMICA



INFORME DE SUFICIENCIA

PARA OPTAR EL TÍTULO PROFESIONAL DE:

LICENCIADO EN QUÍMICA

TITULADO:

“MEDIDA BETA POR CENTELLEO LÍQUIDO Y SU APLICACIÓN
A LA DETERMINACIÓN DE TRITIO (^3H) Y CARBONO-14 (^{14}C)”

PRESENTADO POR:

BACH. DOMNINA RODRÍGUEZ CARRIÓN

ASESOR:

DR. JORGE ANGULO CORNEJO

2003

LIMA-PERÚ

Allá lejos, donde brilla el sol, están mis supremas esperanzas, tal vez no las alcance...pero puedo ver su belleza, creer en ellas, y tratar de seguir el camino que me enseñan...”

Mahatma Gandhi

Dedico este trabajo a mis padres por su ejemplo de vida y a mis hermanos quienes siempre estuvieron presente cuando hice falta como hermana y como hija.

Agradezco a Ciro por su paciencia y comprensión y a mi hijo Christian Andre, razón de mi lucha.

Agradezco a mis maestros, a la Facultad de Ciencias de la Universidad Nacional de Ingeniería donde realice mis estudios universitarios.

Agradezco al Dr. Jorge Angulo Cornejo asesor del presente trabajo.

RESUMEN

El objetivo del presente trabajo de suficiencia es mostrar las bondades de la técnica de medida beta por centelleo líquido y su aplicación en la determinación de los radioisótopos de tritio (^3H) y carbono-14 (^{14}C).

Para cumplir con este objetivo se ha elegido como ejemplo de aplicación la determinación de tritio en agua por lectura directa y con enriquecimiento electrolítico, aquí se hace un énfasis especial en la preparación de la muestra. Así mismo se hace una descripción detallada para su aplicación en la detección del ^{14}C en la datación radiocarbónica de muestras arqueológicas.

La medida por centelleo líquido también conocidas como LSC (Liquid Scintillation Counting) se basa en la transformación de la energía radiactiva de las partículas beta en fotones de luz. Se elige esta técnica de medida dado que al disolver la muestra en un cóctel apropiado este se constituye en el detector, resolviendo problemas de absorción, autoabsorción y mejorando la geometría de medida.

Al emplear el enriquecimiento electrolítico en la preparación de las muestras de aguas, previa a la medida con el equipo de centelleo líquido, se consigue mejorar el límite de detección de 38 (UT) a 0,5 (UT) y la eficiencia de detección de 21% a 22%. Así mismo, con el sistema de enriquecimiento

utilizado se logra un factor de enriquecimiento de 35 y un factor de conservación de 81%.

La medida beta por centelleo líquido en datación radiocarbónica representa una alternativa económica para los laboratorios, frente al AMS (Espectrometría de Aceleración de Masas). Montar un laboratorio de esta naturaleza en nuestro país requiere de una inversión mínima de \$ 100 000, donde los mayores costos lo representan la construcción de la línea de conversión a benceno líquido elaborado en vidrio con un costo aproximado de \$ 20 000 y la adquisición del equipo de medida por centelleo líquido con la característica de leer ultra bajos niveles de un costo aproximado de \$ 80 000.

ABSTRACT

The objective of this work is to show the benefits of using the liquid scintillation counting (LSC) technique to the determination of radioisotopes like tritium (^3H) and carbon-14 (^{14}C).

As an example of the application of the technique we determined the quantity of ^3H in water either directly and after electrolytic enrichment, with emphasis in the sample preparation. We also made a detailed description of the application of the technique for radiocarbon archaeological dating using ^{14}C .

The principle of beta measurement by liquid scintillation are based in the transformation of the radioactive energy into light. As the sample is dissolved into a special mix of liquid ingredients the resulting cocktail will also serve as a scintillation media solving autoabsorption and geometry problems.

Using electrolytic enrichment in the water sample preparation before the measurement, we improve the detection limits from 38 (UT) to 0,5 (UT), as well as an increase in the detection efficiency from 21% to 22%. With the procedure followed we had an enrichment factor of around 35 and a conservation factor of 81%.

In radiocarbon dating liquid scintillation counting is an economic alternative against Accelerator Mass Spectrometry (AMS). To set a liquid scintillation facility in our country, it would be necessary to invest around U\$ 100 000. The major costs would be the construction of the benzene conversion line with an approximate cost of U\$ 20 000 and the detector for around U\$ 80 000.

ABREVIATURAS

1. LSC: Medida por Centelleo Líquido
2. α : Alfa
3. β : Beta
4. γ : Gamma
5. Bq: Bequerel
6. SI: Sistema Internacional de Unidades
7. Ci: Curie
8. keV: kiloelectrón voltio
9. MeV: Megaelectrón voltio
10. PMT: Tubo fotomultiplicador
11. H: Hidrógeno
12. ^1H : Protio
13. ^2H : Deuterio
14. ^3H : Tritio
15. HTO: Agua tritiada
16. PPO: 2,5 difeniloxazol
17. C: Carbono

INDICE DE TABLAS

Tabla 1.1	Características de las radiaciones	15
Tabla 2.1	Solventes más usados en medidas de centelleo líquido	31
Tabla 2.2	Solutos primarios más usados en medidas de centelleo líquido	32
Tabla 2.3	Solutos secundarios más usados en medidas de centelleo líquido	32
Tabla 3.1	Abundancia de los isótopos del hidrógeno	51
Tabla 3.2	Propiedades físicas de los isótopos de hidrógeno	52
Tabla 3.3	Datos de lectura directa de H-3 en agua	66
Tabla 3.4	Resultados de medida directa de tritio en agua	68
Tabla 3.5	Datos de medida de H-3 en agua con enriquecimiento electrolítico	91
Tabla 4.1	Isótopos del C en el CO ₂ de la atmósfera terrestre	98
Tabla 4.2	Resultados de medida por centelleo líquido en muestras Arqueológicas	124

INDICE DE FIGURAS

Fig. 1.1	Espectro beta	13
Fig. 1.2	Penetración de las radiaciones	16
Fig. 2.1	Proceso de centelleo líquido	23
Fig. 2.2	Estructuras químicas de solutos primarios	33
Fig. 2.3	Estructuras químicas de solutos secundarios	34
Fig. 2.4	Geometría 4π (Homogénea)	35
Fig. 2.5	Geometría 2π (Heterogénea)	35
Fig. 2.6	Esquema básico de un equipo de medida por centelleo líquido	37
Fig. 2.7	Efecto del fenómeno de extinción	40
Fig. 2.8	Diferencias entre extinción química y extinción por color	41
Fig. 2.9	Espectro de quimiluminiscencia a diferentes intervalos de tiempo	43
Fig. 2.10	Efecto de la difusión del solvente en el espectro Compton	45
Fig. 2.11	Área de respuesta de un fotocátodo típico (mas sensitiva=100)	46
Fig. 2.12	Espectro del estándar externo de ^{226}Ra como función del volumen	46
Fig. 2.13	Espectro del ^3H y pulsos de ruido	48
Fig. 2.14	Espectro de fondo típico	49
Fig. 2.15	Curva de extinción % Eficiencia vs SIS para el ^{14}C	50
Fig. 3.1	Espectro beta del tritio	53

Fig. 3.2	Vista frontal y de perfil del electrodo para enriquecimiento	80
Fig. 4.1	Tubo de combustión para muestras con bajo contenido de Materia orgánica	114
Fig. 4.2	Cámara de combustión para muestras con alto contenido de Materia orgánica	116
Fig. 4.3	Sistema para la obtención, purificación y almacenamiento de CO ₂	117
Fig. 4.4	Sistema para obtención de CO ₂ a partir de carbonatos y ácido oxálico	118
Fig. 4.5	Reactor de acero inoxidable para la síntesis de acetileno a partir de CO ₂	120

GLOSARIO

Cóctel: Solución líquida constituida por el o los centelladores y el solvente

CPM: Cuentas por minuto

Deuterio: Isótopo estable del hidrógeno de número másico igual a dos (^2H)

DPM: Desintegraciones por minuto

Fraccionamiento Isotópico: Variación en la composición de los isótopos de una sustancia radiactiva

Kiloelectrón voltio (KeV): Unidad de energía que equivale a 1000 electrón voltios

Nucleido: También conocido como núclido es un núcleo capaz de sufrir desintegración.

Partícula α : Núcleo de helio positivamente cargado ($^4_2\text{He}^{2+}$), fácilmente absorbido en pocos centímetros de aire. Produce ionización intensa.

Partícula β : Positrón o negatron, producen baja ionización

Protio: Isótopo estable del hidrógeno de número másico igual a la unidad (^1H)

Radiación gamma γ : Radiación electromagnética de considerable alcance en el aire, pero es atenuada por diferentes centímetros de plomo

Radioisótopo: Isótopo radiactivo

Radionucleido: Núcleo capaz de sufrir desintegración

Tritio: Isótopo estable del hidrógeno de número de masa igual a tres (^3H)

Tubo fotomultiplicador: Dispositivo que detecta los fotones de luz y los transforma en pulsos eléctricos

Unidad Tritiada (UT): Definida como la relación de abundancias del tritio respecto del protio

TABLA DE CONTENIDO

	Página
INTRODUCCIÓN	1
OBJETIVOS	3
CAPITULO I	
NOCIONES GENERALES DE RADIATIVIDAD	5
1.1 Radiactividad	5
1.2 Tipos de Desintegración Radiactiva	6
1.2.1 Desintegración Alfa (α)	6
1.2.2 Desintegración Beta (β)	8
1.2.2.1 Interacción de la Radiación Beta con la Materia	10
1.2.2.2 Espectro de Energía Beta (β)	13
1.2.3 Desintegración Gamma (γ)	14
1.3 Ley de Decaimiento Radiactivo	16
1.4 Periodo de Semidesintegración	18
1.5 Unidad de Actividad	18
CAPITULO II	
MEDIDA POR CENTELLEO LÍQUIDO (LSC)	20
2.1 Descripción General	20
2.2 Interacción Física	22
2.3 Características Químicas del Solvente	28
2.4 Características Químicas del Soluta	31

2.5	Geometrías de Conteo de la Muestra	34
2.6	Equipo de Centelleo Líquido	33
2.7	Eficiencia de Medida del Sistema de Detección LSC	37
2.8	Interferencias de Medida	38
2.8.1	Extinción	39
2.8.2	Quimiluminiscencia	42
2.8.3	Electricidad Estática	44
2.8.4	Efecto de Pared	45
2.8.5	Variación del Volumen	45
2.8.6	Muestra Heterogénea	46
2.8.7	Ruido	47
2.8.8	Fondo	48
2.9	Métodos de Corrección de Extinción	49
CAPITULO III		
DETERMINACIÓN DE ^3H EN MUESTRAS DE AGUA		
3.1	Introducción	51
3.2	Fuentes de Tritio	54
3.2.1	Tritio de Origen Natural	54
3.2.2	Tritio de Origen Artificial	55
3.3	Unidad Tritiada (UT)	57
3.4	Métodos de Muestreo de ^3H	58
3.4.1	Retención de Vapor de Agua Atmosférica en Gel de Sílice	58
3.4.2	Condensación de Vapor de Agua Atmosférica Sobre	

Láminas Metálicas	59
3.5 Métodos de Preparación de la Muestra	60
3.5.1 Medida Directa	61
3.5.2 Enriquecimiento Electrolítico	61
3.5.3 Síntesis de Benceno	62
3.6 Métodos de Medida de Tritio en Muestras de Agua	63
3.7 Procedimiento Experimental Para la Medida Directa del Contenido de Tritio en Muestras de Agua por Centelleo Líquido (LSC)	63
3.7.1 Determinación de la Actividad en UT	64
3.7.2 Cálculo del Error de la Actividad (2σ)	65
3.7.3 Cálculo del Límite Inferior de Detección (LID)	65
3.7.4 Ejemplo de Cálculo	66
3.7.5 Discusión de Resultados	68
3.8 Procedimiento Experimental para el Enriquecimiento Electrolítico de Tritio en Aguas y Medida por Centelleo Líquido	70
3.8.1 Toma de Muestra y Registro en el Laboratorio	76
3.8.2 Primera Destilación de las Muestras de Agua	77
3.8.3 Rendimiento del Sistema de Electrólisis	79
3.8.4 Electrólisis	79
3.8.4.1 Celdas Electroquímicas	79
3.8.4.2 Cuba de Agua Refrigerada	81
3.8.4.3 Fuente de Corriente Continua	82
3.8.4.4 Control por Microprocesador del Proceso	83
3.8.5 Segunda Destilación de las Muestras de Agua	84

3.8.6	Calibración del Sistema de Detección (LSC)	85
3.8.7	Preparación de Muestras para Medida por Centelleo Líquido (LSC)	85
3.8.8	Elección del Cóctel de Centelleo	86
3.8.9	Elección de la Región de Medida	86
3.8.10	Limpieza de Electrodo	87
3.8.11	Lavado de Material	87
3.8.12	Calculo de la Eficiencia de Recuento del Sistema de Detección (LSC)	88
3.8.13	Cálculo de la Actividad Presente en UT	88
3.8.14	Cálculo del Error de la Actividad (2σ)	89
3.8.15	Cálculo del Límite Inferior de Detección (LID)	90
3.8.16	Ejemplo de Cálculo	90
3.8.17	Discusión de Resultados	94

CAPITULO IV

	DETERMINACIÓN DE ^{14}C	95
4.1	Introducción	95
4.2	Producción de ^{14}C	96
4.3	Distribución de ^{14}C en la Tierra	98
4.4	Desintegración radiactiva del ^{14}C	100
4.5	Periodo de Semidesintegración del ^{14}C	105
4.6	Variaciones en la Concentración Inicial del ^{14}C	106
4.6.1	Variación Natural en la Concentración Inicial de ^{14}C	107

4.6.2	Variación por la Acción del Hombre en la Concentración Inicial de ^{14}C	109
4.7	Muestra Patrón de ^{14}C para la Medida de la Actividad Contemporánea	111
4.8	Síntesis del Benceno Marcado con ^{14}C Empleado en la Datación Radiocarbónica	112
4.8.1	Obtención y Almacenamiento de CO_2	113
4.8.1.1	Muestras con Bajo Contenido de Materia Orgánica	114
4.8.1.2	Muestras con Alto Contenido de Materia Orgánica	115
4.8.1.3	Muestras de Carbonatos y Ácido Oxálico Patrón	117
4.8.2	Síntesis de Benceno	119
4.8.2.1	Obtención de Acetileno	119
4.8.2.2	Trimerización de Acetileno	121
4.9	Condiciones Óptimas de Medida	121
4.10	Viales	122
4.11	Ejemplo de Medida por Centelleo Líquido LSC	124
4.12	Discusión de Resultados	125
	CONCLUSIONES	126
	BIBLIOGRAFÍA	129

INTRODUCCION

En el presente trabajo se presentan los aspectos más importantes de la Medida por Centelleo Líquido también conocida como LSC (Liquid Scintillation Counting) y su aplicación en la determinación de isótopos radiactivos tales como el tritio (^3H) y carbono-14 (^{14}C).

Desde los años 1960 esta técnica de análisis está siendo ampliamente utilizada y en la actualidad se constituye como una de las técnicas más sensibles para la detección y cuantificación de la radioactividad.

La medida por centelleo líquido (LSC) puede ser aplicada a emisiones de decaimiento nuclear tales como: Partículas alfa (α), partículas beta (β), captura de electrón, rayos gamma (γ).

Las emisiones radiactivas beta son difíciles de detectar debido a su naturaleza y a la absorción y autoabsorción que sufren con el medio. En la

medida por centelleo líquido este problema es superado al disolver la muestra en un cóctel apropiado que se constituye en el detector de la partícula radiactiva.

La determinación de la actividad de los radionucleidos es posible por la transformación de la energía asociada a la partícula beta en energía luminosa, por medio de una sustancia orgánica fluorescente que forma parte del cóctel. La luz emitida es captada por un fotomultiplicador asociado a una cadena electrónica, donde se produce la transformación de la energía luminosa en impulsos eléctricos proporcionales a las desintegraciones radiactivas.

La medida beta por centelleo líquido en datación radiocarbónica representa una alternativa económica para los laboratorios frente al AMS (Espectrometría de Aceleración de Masa). Con relación a los contadores de gas proporcional tiene por ventaja la utilización de la muestra en estado líquido frente al estado gaseoso.

OBJETIVOS

El objetivo del presente trabajo de suficiencia es mostrar las bondades de la técnica de medida beta por centelleo líquido y su aplicación en la determinación de los radioisótopos tritio (^3H) en aguas y carbono-14 (^{14}C) en muestras arqueológicas.

Para cumplir con este objetivo se ha elegido como ejemplo de aplicación la determinación de tritio en agua por lectura directa y con enriquecimiento electrolítico, aquí se hace un énfasis especial en la preparación de la muestra. Así mismo se hace una descripción detallada de la detección del carbono-14 para la datación radiocarbónica de muestras arqueológicas.

OBJETIVOS GENERALES

Presentar y difundir la técnica de medida beta por centelleo líquido como una técnica de análisis instrumental aplicada a la determinación de emisores radiactivos beta

OBJETIVOS ESPECIFICOS

Aplicación de la técnica de medida beta por centelleo líquido en la determinación de los radioisótopos ^3H en aguas y ^{14}C en la datación de muestras arqueológicas

CAPÍTULO I

NOCIONES GENERALES DE RADIOACTIVIDAD

1.1 Radiactividad

En el año 1896 Becquerel descubrió en forma accidental que una placa fotográfica era afectada por la presencia de cristales de sal de uranio. Al fenómeno de emisión espontánea de radiación del uranio se le denominó radiactividad. En 1898 Pierre y Marie Curie consiguieron separar de la pechblenda 2 elementos radiactivos desconocidos hasta entonces, los que fueron llamados Polonio y Radio. Posteriores experimentos han demostrado que otras sustancias son también radiactivas. [1].

Hoy conocemos que en la naturaleza existen elementos inestables capaces de emitir partículas o radiación, modificando la naturaleza o el estado de sus núcleos. Al proceso de emisión se le denomina desintegración radiactiva y el fenómeno es conocido como radiactividad [2].

La desintegración radiactiva es una propiedad inherente a cada nucleido y es independiente de la presión, temperatura, campo eléctrico o magnético, las reacciones químicas y responde a leyes estadísticas.

1.2 Tipos de Desintegración Radiactiva

Los procesos de desintegración radiactiva pueden ser principalmente de tres tipos:

- Desintegración alfa (α)
- Desintegración beta (β)
- Desintegración gamma (γ)

1.2.1 Desintegración Alfa (α)

La partícula alfa estructuralmente equivale al núcleo de un átomo de helio (${}^4_2\text{He}^{2+}$) y está constituido por dos protones y dos neutrones. Simbólicamente podemos representar este decaimiento como sigue [1]:



Donde:

X : Núcleo padre

Y : Núcleo hijo

A : Número de masa (número de protones más neutrones)

Z : Número atómico (número de protones, carga nuclear)

La emisión de una partícula alfa da lugar a una reducción en la masa de cuatro unidades y a una reducción de la carga nuclear de dos unidades, tal como puede apreciarse en la ecuación (1.1).

La energía de desintegración Q está dada por:

$$Q = (M_x - M_y - M_\alpha)c^2 \quad (1.2)$$

Donde:

M_x : Masa del núcleo padre

M_y : Masa del núcleo hijo

M_α : Masa de la partícula α

c : Velocidad de la luz

Si las masas son expresadas en kilogramos (Kg) y la velocidad de la luz c en m/s, la unidad de la energía de desintegración Q es el Joule (J).

Las masas nucleares suelen expresarse en una unidad más conveniente denominada unidad de masa atómica (uma, u) y la energía en electrón

voltios (eV) o en múltiplos de este tal como el kiloelectrón voltio (keV) y el Megaelectrón voltio (MeV) [1].

Para Q en MeV y las masas en u, la ecuación (1.2) se transforma en:

$$Q = (M_x - M_y - M_\alpha)931.50MeV/u \quad (1.3)$$

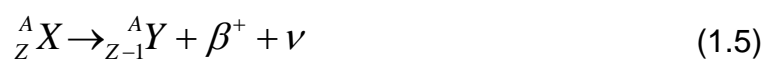
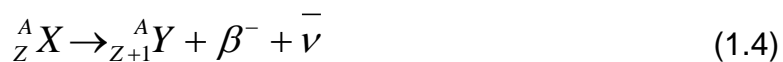
En todo el proceso la energía y la masa se conservan, esto quiere decir que la energía Q se distribuye entre el nucleido hijo y la partícula α en forma de energía cinética, pero la mayor parte de esta energía está asociada a la partícula alfa debido a su menor masa.

Las partículas alfa disipan su energía cinética al interaccionar con la materia. Debido a que poseen una doble carga positiva (dos protones) le permite ionizar algunas sustancias tales como sólidos, líquidos o gases.

1.2.2 Desintegración Beta (β)

La desintegración β engloba todas las formas de desintegración nuclear en la que Z cambia en una unidad, mientras que A permanece constante.

Simbólicamente podemos representar estos decaimientos como sigue:



Las partículas emitidas por desintegración beta pueden ser de dos tipos:

Positrón (β^+).- Partícula beta positiva, similar al electrón en todos sus aspectos solo que tiene una carga de $+e$, es por esto que se dice que es una antipartícula del electrón.

Negatrón (β^-).- Partícula beta negativa, similar al electrón inclusive en la carga. Se utiliza esta denominación para diferenciar su origen en el núcleo del átomo de un electrón normal atómico [1, 3a].

La ecuación (1.4) representa una desintegración β^- , en este proceso el nucleido padre X emite un electrón (negatrón) y un antineutrino ($\bar{\nu}$) y se transforma en un isóbaro que tiene un número atómico una unidad mayor.

La ecuación (1.5) representa una desintegración β^+ , en este proceso el nucleido padre X emite un positrón y un neutrino (ν) y se transforma en un isóbaro que tiene un número atómico una unidad menor.

La ecuación (1.6) representa la captura electrónica (CE) donde el nucleido padre X captura un electrón orbital, emite un neutrino y se transforma en un isóbaro que ha disminuido su número atómico en una unidad.

Los procesos beta positiva y la CE son transiciones en competencia ya que los nucleidos padre e hijo son los mismos en ambos casos.

1.2.2.1 Interacción de la radiación beta con la materia

La detección de la radiación beta es posible midiendo algunos de los efectos que produce en su interacción con la materia.

La partícula beta pierde su energía en las interacciones sucesivas que sufre con los átomos del medio que atraviesa. Los tipos de interacción más importantes son:

- i) Interacción con los electrones de los átomos del medio

- ii) Dispersión elástica del electrón con el núcleo de los átomos del medio
- iii) Radiación de frenado

i) Interacción con los electrones de los átomos del medio.- La partícula beta en su interacción con los átomos del medio puede ceder parte de su energía. Si esta energía es superior a la energía de ionización del átomo o molécula, el electrón saldrá despedido con una determinada energía cinética quedando el átomo o la molécula cargado positivamente; si por el contrario esta energía es menor solo los excitará. En muchos casos los electrones de la ionización provocada por la partícula beta (electrones primarios) poseen energía suficiente como para provocar la ionización de nuevos átomos o moléculas, recibiendo este proceso el nombre de “**ionización secundaria**” representando aproximadamente el 70% de la ionización total.

La **ionización específica** se define como el número de iones producidos por la partícula beta por cada centímetro de su recorrido en el medio. La cantidad de iones formados es proporcional a la energía de la partícula beta y depende de la naturaleza del medio [2]. Esta ionización no se mantiene constante a lo largo del recorrido de la partícula beta sino que va aumentando ligeramente a medida que se aleja de la fuente para alcanzar un valor máximo a distancias próximas

al alcance. El **alcance** es la distancia que recorre la partícula hasta que ha cedido toda su energía al medio.

Los átomos o moléculas excitadas tienden a volver a su estado fundamental emitiendo la diferencia de energía en forma de radiación electromagnética.

ii) Dispersión elástica del electrón con el núcleo de los átomos del medio.- La partícula beta en su interacción con los átomos del medio que atraviesa sufre cambios en su trayectoria.

iii) Radiación de Frenado.- Cuando la partícula beta llega a las proximidades de un núcleo a causa del campo eléctrico sufre una desviación en su trayectoria y pierde velocidad que se traduce en pérdida de energía que emite en forma de radiación electromagnética.

Esta radiación de frenado es también llamada “bremsstrahlung”, se caracteriza por una emisión continua que puede ir desde cero a un valor máximo igual a la energía máxima de la partícula beta incidente.

La probabilidad de este tipo de interacción aumenta con la energía de la partícula beta y con el número atómico del medio que atraviesa.

1.2.2.2 Espectro de energía beta (β)

La medida de la energía de las partículas beta emitidas por los radionucleidos por deposición energética en diferentes tipos de detectores o a través de la desviación por campos eléctricos y magnéticos han demostrado que se distribuye en un espectro continuo entre 0 y una energía máxima (E_{\max}) característica de cada sustancia radiactiva.

La figura 1.1 representa el espectro de la partícula β

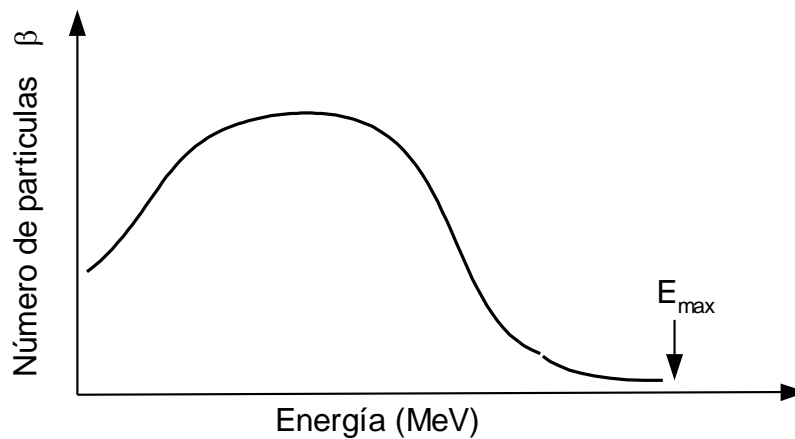


Fig. 1.1 Espectro β

1.2.3 Desintegración Gamma (γ)

Esta radiación se produce cuando un átomo en estado excitado libera su energía para pasar a su estado fundamental. Esta liberación de energía se realiza con emisión de fotones que son las radiaciones γ , las que se caracterizan por ser de naturaleza electromagnética y por lo tanto no tienen carga.

Las radiaciones γ a diferencia de las α y β producen ionización indirecta que liberan los electrones de los átomos con los que interaccionan, ionizándolos. Esta ionización se produce por los siguientes efectos:

- i. **Efecto Fotoeléctrico.**- Un rayo de electrón arranca un electrón de las capas internas del átomo y ese electrón produce otras radiaciones
- ii. **Efecto Compton.**- Un fotón arranca un electrón cortical de las capas más externas y pierde toda su energía teniendo al final otro fotón de menor energía que el inicial o un fotón disperso.
- iii. **Creación de Pares.**- Un fotón de suficiente energía en presencia de un núcleo puede transformarse en un electrón y su correspondiente antipartícula el positrón.

En la tabla 1.1 se presentan las características más importantes de las radiaciones α , β y γ [2].

Tabla 1.1
Características de las radiaciones

RADIACION	NATURALEZA	CARGA	PENETRACIÓN EN AIRE	PENETRACIÓN EN SÓLIDOS
α	Núcleo de helio (2 protones y 2 neutrones)	+2e	≈ centímetros	≈ micrómetros
β	Electrón Positrón	-1e +1e	≈ metros	≈ milímetros
γ	Radiación electromagnética	0	≈ 100 metros	≈ centímetros/ metros

La radiación alfa, beta y gamma presentan distintos poderes de penetración. La radiación α apenas penetra una hoja de papel, la radiación β puede penetrar unos cuantos milímetros de aluminio y los rayos gamma pueden penetrar varios centímetros de plomo [1].

En la Fig. 1.2 se presenta en forma esquemática la penetración de las radiaciones [2].

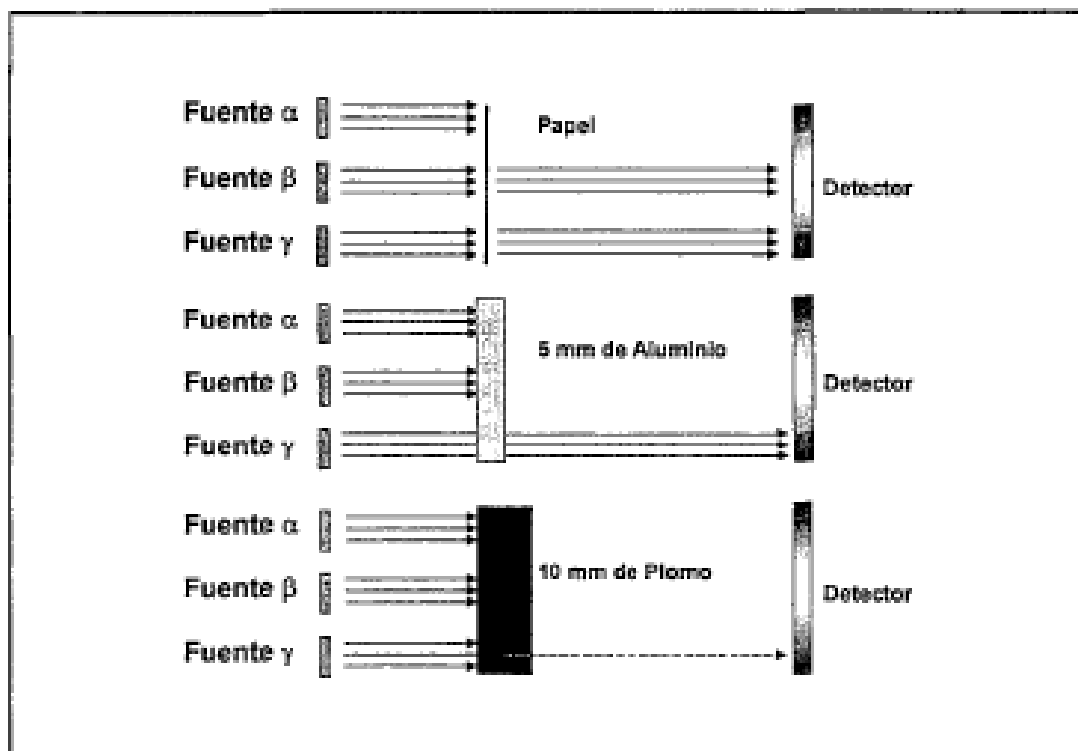


Fig. 1.2 Penetración de las radiaciones

1.3 Ley de Decaimiento Radiactivo

La razón a la cual ocurre un determinado proceso de desintegración radiactiva, es proporcional al número de núcleos radiactivos presentes (núcleos que aun no se han desintegrado). Si N es el número de núcleos radiactivos presentes en cualquier instante, la razón de cambio de N es:

$$\frac{dN}{dt} = -\lambda N \quad (1.1)$$

Donde λ es la constante de desintegración. El signo menos indica que dN/dt es negativa; es decir, que N disminuye con el tiempo [1].

Ordenando la ecuación (1.1) tenemos:

$$\frac{dN}{N} = -\lambda dt \quad (1.2)$$

Integrando la ecuación (1.2) entre los límites N_0 a N y 0 a t , tenemos:

$$\int_{N_0}^N \frac{dN}{N} = -\lambda \int_0^t dt \quad (1.3)$$

$$\text{Ln}N \Big|_{N_0}^N = -\lambda dt \Big|_0^t \quad (1.4)$$

$$\text{Ln} \left(\frac{N}{N_0} \right) = -\lambda t \quad (1.5)$$

$$N = N_0 e^{-\lambda t} \quad (1.6)$$

Donde N_0 representa el número de núcleos radiactivos a $t=0$

1.4 Período de Semidesintegración

También conocido como semiperíodo, es el tiempo que debe transcurrir para que el número de núcleos de una sustancia radiactiva en una muestra se reduzca a la mitad de su valor inicial [1, 2].

Haciendo $N=N_0/2$ y $t=t_{1/2}$ en la ecuación (1.5) tenemos:

$$\ln\left(\frac{N_0/2}{N_0}\right) = -\lambda t_{1/2} \quad (1.7)$$

$$\ln(2) = \lambda t_{1/2} \quad (1.8)$$

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{\lambda} \quad (1.9)$$

1.5 Unidad de Actividad

La unidad de actividad en el sistema internacional de unidades (SI) es el Becquerel (Bq) y esta definida como:

$$1 \text{ Bq} = 1 \frac{\text{desintegración}}{\text{s}}$$

Donde:

s = segundos

El Curie (Ci) es otra unidad de actividad y representa la actividad aproximada de 1 gr de uranio

$$1 Ci = 3.7 \times 10^{10} Bq$$

A continuación se presenta algunas equivalencias útiles:

$$Bq = 2.7 \times 10^{-11} Ci$$

$$Bq = 27. pCi$$

$$1 Ci = 37. GBq$$

CAPÍTULO II

TÉCNICA DE MEDIDA POR CENTELLEO LÍQUIDO (LSC)

2.1 Descripción General

La medida por centelleo líquido también conocida como conteo por centelleo líquido (LSC), es una técnica analítica instrumental que detecta y mide la actividad de radionucleidos a partir de la transformación de la energía asociada a la partícula en energía luminosa por medio de una sustancia orgánica fluorescente [4, 5]. La luz emitida es captada por un fotomultiplicador asociado a una cadena electrónica, donde se produce la transformación de la energía luminosa en impulsos eléctricos proporcionales a las desintegraciones radiactivas [5].

Desde los años 1960 esta técnica de análisis ha sido ampliamente utilizada debido a que permite reducir el problema de la absorción y autoabsorción beta [6].

En la actualidad se constituye como una de las técnicas mas sensibles para la detección y cuantificación de la radioactividad y puede ser aplicada a emisiones de decaimiento nuclear tales como: Partículas alfa (α), partículas beta (β), captura de electrón, rayos gamma (γ) [4].

Por lo general la partícula radiactiva es disuelta en un cóctel constituido por un solvente, y una sustancia centelladora fluorescente a la que se le denomina soluto.

La función del solvente es transformar la energía cinética de la emisión en energía de excitación de sus moléculas.

El soluto es escogido de tal forma que la longitud de onda de la luz que emite pertenezca a la región del espectro electromagnético que pueda ser detectada por el tubo fotomultiplicador. El soluto se clasifica en primario y secundario. La función del soluto primario es transformar la energía de excitación del solvente en luz ultravioleta. El soluto primario mas utilizado es el PPO por poseer buena solubilidad en el solvente, buen rendimiento en concentraciones moderadas, no reacciona con la mayoría de las muestras que son medidas y es de bajo costo. La función del soluto secundario es desplazar la longitud de onda de la luz emitida por el soluto primario a la región del visible, el más utilizado es el dimetil-POPOP [7].

El contador de centelleo líquido es un instrumento usado para detectar el centelleo o flashes de luz de la fluorescencia. La tasa de producción de estos centelleos de luz en un periodo de tiempo finito es proporcional a la tasa de decaimiento radiactivo. Así mismo el número de fotones o intensidad de luz de centelleo es proporcional a la energía del decaimiento de la partícula beta.

2.2 Interacción Física

Las interacciones físicas que tienen lugar en el proceso de centelleo líquido pueden ser agrupadas en 6 etapas [7]:

- | | | |
|------|---|--|
| i) | $\beta + S_1 \longrightarrow S_1^*$ | Interacción Partícula β - Solvente |
| ii) | $S_1^* + S_2 \longrightarrow S_1 + S_2^*$ | Interacción Solvente - Solvente |
| iii) | $S_2^* + F_1 \longrightarrow F_1^* + S_2$ | Interacción Solvente - Soluta |
| iv) | $F_1^* \longrightarrow F_1 + h\nu$ | Emisión de fotón primario |
| v) | $F_1^* + F_2 \longrightarrow F_1 + F_2^*$ | Interacción Soluta - Soluta |
| vi) | $F_2^* \longrightarrow F_2 + h\nu$ | Emisión de fotón secundario |

Donde:

β : Partícula β

S_1, S_2 : Moléculas del solvente

F_1, F_2 : Moléculas de soluto (centellador)

$h\nu$: Fotón emitido

*: Estado excitado

La figura 2.1 presenta gráficamente el proceso descrito

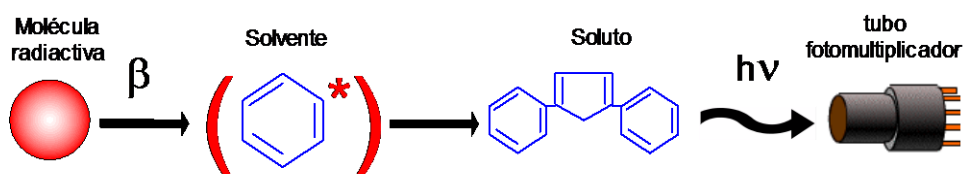


Fig. 2.1 Proceso de centelleo líquido [8].

i) Interacción Partícula β - Solvente

Esta es la primera interacción en el proceso de centelleo líquido. La partícula beta entra en contacto con las moléculas del medio pudiendo convertirlas en iones, moléculas excitadas, radicales libres, partículas secundarias, etc.; en contraparte la partícula beta pierde su energía en el medio. Las moléculas ionizadas se recombinan rápidamente con electrones

lentos dando lugar a moléculas excitadas. Únicamente las moléculas excitadas participan en el proceso de centelleo líquido.

Las moléculas de solvente que pueden ser excitadas, por lo general tienen carácter aromático debido a que los electrones comprendidos en el doble enlace (π) pueden energéticamente ser excitados a altos estados de energía; estas a su vez reemiten la radiación a igual o diferente longitud de onda convirtiéndose en fotoluminiscentes. Las sustancias fotoluminiscentes pueden ser de dos tipos: fluorescentes y fosforescentes.

Las sustancias fluorescentes son aquellas que cesan el proceso de luminiscencia cuando finaliza el contacto con la fuente que las origina, mientras que las sustancias fosforescentes son aquellas en las que la luminiscencia continúa por un largo y detectable periodo de tiempo.

En las medidas por centelleo líquido (LSC) las emisiones fluorescentes son responsables del proceso físico que produce la luz de centelleo.

La fluorescencia es solo una de las diferentes formas que tiene una molécula excitada para retornar a su estado fundamental sin embargo por tendencia general siguen la ruta que minimice el tiempo de vida del estado excitado. El tiempo de vida de una emisión fluorescente es del orden de los nanosegundos [7].

Otro mecanismo de desexcitación es la conversión externa y consiste en el proceso de transferencia de energía entre moléculas de solvente que trataremos a continuación.

ii) **Interacción Solvente-Solvente**

Esta es la segunda interacción involucrada en el proceso de centelleo líquido y consiste en la transferencia de energía entre molécula de solvente y solvente.

En un cóctel de centelleo líquido existe una vasta proporción de moléculas de solvente en relación a otros componentes del cóctel, con la cual una molécula de solvente excitada puede interactuar y rápidamente perder su energía de excitación por medio de colisiones.

Las interacciones solvente-solvente ocurren muy rápidamente en el orden de los nanosegundos. Se cree que el proceso es gobernado por difusión ya que la dilución del medio con moléculas que no participan en el proceso podrían reducir la eficiencia de las interacciones solvente-solvente [7].

iii) Interacción Solvente-Soluto

La molécula de soluto es otro de los componentes del cóctel de centelleo líquido. La transferencia de energía entre moléculas de solvente y soluto es cuantitativa y no radiactiva con producción de un fotón por el solvente y absorción por el soluto.

La interacción de energía solvente-solvente puede ser reversible pero esto no ocurre en una interacción solvente-soluto. Se estima que el mecanismo en éste último caso es por resonancia dipolar, donde la molécula dipolar del solvente interactúa con la molécula del soluto del aceptor, el proceso no es controlado por difusión habiéndose reportado tiempos de transferencia de 10^{-11} segundos. La distancia predicha para que ocurran las transferencias por resonancia para varios sistemas de solutos es de unos 60 Angstroms (Å) [7].

iv) Interacción Soluta-Soluta

La interacción soluto-soluta es de hecho posible en una solución de centelleo. Debido a la concentración relativamente baja de la mayoría de los solutos se hace improbable un mecanismo de transferencia de energía por difusión.

En el caso de cócteles de centelleo con un único tipo de soluto la transferencia de energía es monoenergética y rápidamente reversible. En el caso de cócteles de centelleo que contienen dos tipos de soluto parece haber un estado de relajación en el estado del electrón del soluto aceptor que hace que la energía se entrampe.

El propósito de un soluto en un cóctel de centelleo es aceptar la energía de las moléculas del solvente excitado y emitir un fotón al retornar a su estado fundamental. La mayoría de los cócteles mixtos usados en la actualidad poseen solutos “primarios” y “secundarios”. Los solutos primarios emiten fotones de una longitud de onda característica, los primeros equipos de medida por centelleo líquido no eran sensitivos a la luz emitida por los solutos primarios. Los solutos secundarios actúan desplazando la longitud de onda para maximizar el rendimiento de centelleo por emisión de luz en una región de mayor sensibilidad del instrumento. Desde el año 1963 la mayoría de los equipos de medida por centelleo líquido pueden fácilmente detectar fotones en la región de emisión del soluto primario [7].

Cada molécula excitada tiene el potencial para producir un fotón de energía característica correspondiente a la diferencia de energía entre el estado fundamental y el estado excitado. El número de fotones emitidos está relacionado a la energía de la partícula emitida, luego dos isótopos pueden tener idéntica tasa de decaimiento pero uno podría producir un mayor número de fotones que el otro isótopo porque es más energético y puede excitar más moléculas de solvente que el decaimiento menos

energético. Los equipos de medida por centelleo líquido pueden distinguir ambos isótopos simultáneamente si sus energías son suficientemente diferentes [7].

2.3 Características Químicas del Solvente

Algunas características limitan la elección del solvente a ser usado en la preparación de una solución o cóctel de centelleo líquido. Así por ejemplo la presencia de electrones π en la molécula del solvente favorece la excitación por la radiación ionizante (beta, alfa, etc). El tiempo de vida del estado excitado debería ser relativamente largo comparado al tiempo de migración entre moléculas del solvente. El solvente debería ser químicamente compatible con el soluto en términos de solubilidad y estabilidad y debe tenerse presente la susceptibilidad a la quimiluminiscencia y los costos.

Los compuestos aromáticos empleados comúnmente en el conteo por centelleo líquido por ser eficientes en la transferencia de energía [6, 7]. En el pasado el xileno y el tolueno fueron usados para preparar soluciones o cócteles para muestras que eran químicamente miscibles con ellos, es así que sólo las muestras orgánicas solubles podían ser contadas en estas soluciones o cócteles, las muestras de naturaleza acuosa fueron contadas en dioxano. En la actualidad formulaciones de cócteles para muestras

acuosas pueden usar xileno y tolueno, adicionan un emulsificante tal como el *Triton X-100* [7].

Una técnica útil para evaluar la efectividad de un solvente en el proceso de centelleo líquido es excitar artificialmente el solvente y medir los fotones producidos [3c, 4, 7]. Si una fuente de radiación gamma de conveniente energía es colocada en la proximidad física del solvente, los rayos gamma podrían chocar con los electrones blancos para generar un rayo gamma de menor energía y un electrón libre. El electrón en este caso podría ser considerado un electrón en retroceso y la energía del rayo gamma incidente es compartida por el nuevo rayo gamma y la energía cinética del electrón. Este tipo de interacción gamma con la materia es llamado efecto Compton.

Dependiendo del ángulo de dispersión entre el rayo gamma incidente y el nuevo rayo gamma, el electrón Compton o electrón de retroceso puede tener una variedad de energías desde cero hasta un máximo. Un electrón Compton puede alcanzar su energía máxima cuando el rayo gamma incidente es dispersado a 180° , en este caso los electrones Compton son similares a las partículas beta, ambos tienen un rango de energía continua desde cero hasta un máximo y ambos pueden excitar las moléculas del solvente.

En un medio que contiene solvente y soluto, los electrones Compton podrían producir electrones por la misma excitación física y transferir energía

como una partícula beta. La diferencia es que la fuente generadora de luz no procede de un radioisótopo emisor beta pero puede proceder de una fuente almacenada en el equipo. Si un solvente es ineficiente en la transferencia de excitación al soluto, la luz total resultante producida por electrones Compton podría ser menor que con un solvente eficiente.

Otro importante criterio utilizado para evaluar la conveniencia de un solvente y soluto en el proceso de centelleo líquido es el rendimiento cuántico. El rendimiento cuántico se define como la proporción del número de fotones al número de moléculas excitadas. Considerando que potencialmente cada molécula excitada puede emitir un solo fotón, se espera que el rendimiento cuántico tome el valor de uno, pero esto no es así dado que algunas moléculas podrían desexcitarse por procesos sin emisión de fotón [7].

En la tabla 2.1 se presentan algunos solventes más usados en las medidas por centelleo líquido [3b, 6, 7].

Tabla 2.1
Solventes más usados en medidas de centelleo líquido

Solvente	Longitud de onda de emisión (nm)	Rendimiento cuántico*	Tiempo de decaimiento de la fluorescencia (ns)
Benceno	283	0,6	29
Tolueno	285	0,14	34
Xileno	291	0,34	30
Dioxano	247	0,03	2,1
1,2,4-Trimetilbenceno	293	0,33	27,2

* Se define el rendimiento cuántico de fluorescencia de un compuesto aromático a la relación entre el número de fotones emitidos y el número de moléculas originalmente excitadas

2.4 Características Químicas del Soluta

Los solutos más usados son los compuestos químicos conocidos como oxazoles y oxodiazoles. En la tabla 2.2 y 2.3 se presentan algunos de los solutos primarios y secundarios más utilizados. En las figuras 2.2 y 2.3 se presentan las estructuras químicas de los solutos primarios y secundarios más comunes [3b, 6, 7].

Se puede apreciar en la tabla 2.2 que las moléculas de soluto tienen emisiones fluorescentes a mayor longitud de onda que los solventes más comunes, los tiempos de decaimiento son usualmente más rápidos y el rendimiento cuántico es más alto para los solutos que en los solventes.

Tabla 2.2
Solutos primarios más usados en medidas de centelleo líquido

Compuesto	Pico Fluorescencia (nm)	Tiempo de Decaimiento (nanosegundos)	Rendimiento cuántico	Concentración óptima de soluto
PPO	375	1.4	0,83	3-8 g/L
Butil PBD	385	1.0	0,69	6-12 g/L
PBD	375	1.0	0,69	8-10 g/L
BBOT	446	1.6	0,61	7 g/L

Tabla 2.3
Solutos secundarios más usados en medidas de centelleo líquido

Compuesto	λ de Emisión en Ciclohexano (nm)	Tiempo de Decaimiento (nanosegundos)	Rendimiento cuántico
POPOP	415	1,5	0,93
Dimetil POPOP	427	1,5	0,93
Alfa NPO	404	2,1	0,94
BBOT	440	1,1	0,74

Los solutos secundarios además de su alto rendimiento cuántico y cortos periodos de decaimiento, son usados principalmente por su mayor longitud de onda de emisión fluorescente, que da lugar a una mayor respuesta espectral en algunos tubos fotomultiplicadores (ver tabla 2.3). Estos solutos secundarios desplazan la longitud de onda de emisión de los solutos primarios de aproximadamente 375 nm a longitudes del orden de 410-430 nm. Estos solutos tienen por desventaja la limitada solubilidad y alto costo [7].

En general la eficiencia de transferencia de energía entre una molécula de solvente excitada y la molécula de soluto es estrictamente dependiente de la concentración del soluto en la solución del cóctel.

A altas concentraciones algunos solutos pueden presentar un grado de autoextinción que puede reducir el rendimiento de centelleo. Cuando una molécula de soluto excitada interactúa con una molécula de soluto en su estado fundamental de alta concentración, la energía es compartida por los dos. Subsecuentemente esta interacción puede primar para un retorno al estado fundamental, pero los dos solutos que interactúan son vertidos a estados subexcitados donde la energía de excitación es descargada al ambiente.

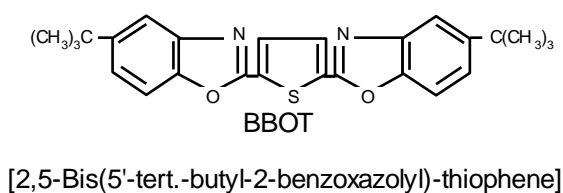
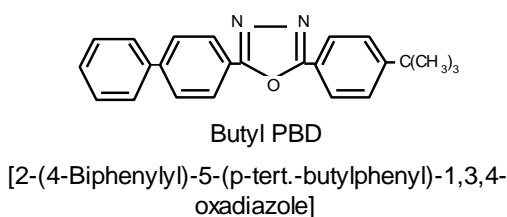
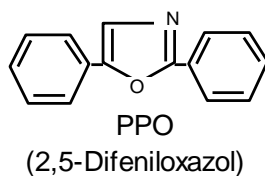


Fig. 2.2 Estructuras químicas de solutos primarios

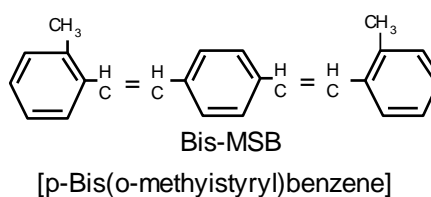
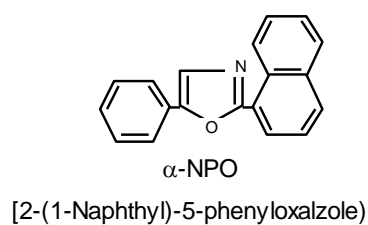
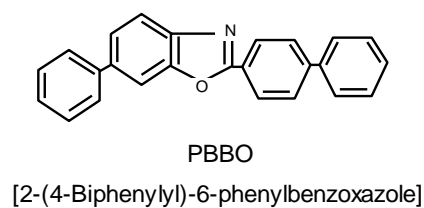
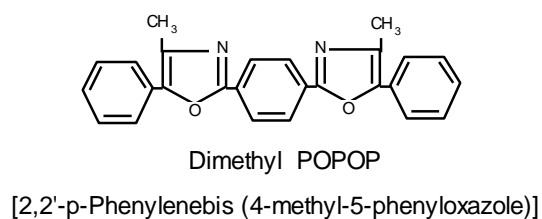


Fig. 2.3 Estructuras químicas de solutos secundarios

2.5 Geometrías de Conteo de la Muestra

El trabajo en solución permite disolver los solutos centelladores y a su vez la propia muestra. La muestra esta totalmente rodeada de disolvente, adquiere una geometría de 4π (mas eficaz) y carece de autoabsorción.

Las figuras 2.4 y 2.5 muestran gráficamente la geometría 4π y 2π respectivamente [8].

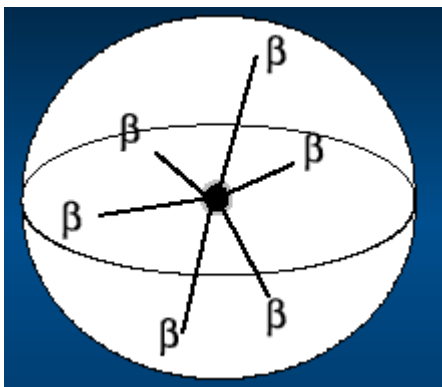


Fig. 2.4 Geometría 4π
(Homogénea)

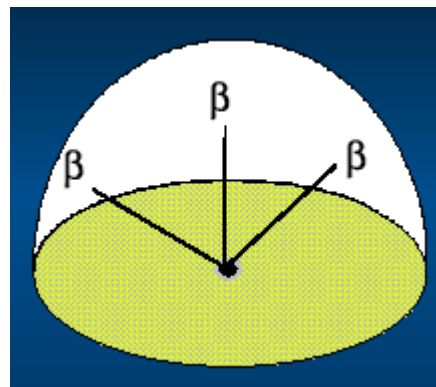


Fig. 2.5 Geometría 2π
(Heterogénea)

2.6 El Equipo de Centelleo Líquido

El contador de centelleo líquido es el instrumento usado para detectar el centelleo o flash de luz producido en el sistema muestra-cóctel.

Específicamente el centelleo es detectado por el tubo fotomultiplicador (TFM). La señal eléctrica del TFM es amplificada y ampliada a través de dos o tres analizadores de canal donde tiene lugar el ordenamiento por rango de energía. Las cuentas en cada canal son desplegadas en una escala.

Los tubos fotomultiplicadores se caracterizan por tener una superficie especial constituida por una aleación de metales que le permite emitir fotoelectrones cuando es impactada por los fotones procedentes del sistema: *muestra radiactiva-cóctel*. Al interior del tubo fotomultiplicador los fotoelectrones son acelerados y enfocados en una serie de dinodos (electrodos que generan electrones secundarios). El ánodo colecta los electrones de los dinodos y produce un pulso de voltaje proporcional a los electrones colectados los que están en proporción a la cantidad de fotoelectrones y con los fotones: Los fotones guardan relación con el número de moléculas de solvente excitadas las que son proporcionales a la energía de la partícula beta. De ésta forma el pulso de voltaje del tubo fotomultiplicador es proporcional a la energía de la partícula beta.

Los fotomultiplicadores deben estar totalmente aislados de la luz ambiental para evitar incluir estas como señales procedentes de la muestra. El fotomultiplicador en ausencia de muestra genera una corriente parásita que contribuye al ruido de fondo, debido a la emisión térmica del fotocátodo y de los dinodos.

El ruido es reducido por el uso de un circuito de coincidencia que emplea dos tubos fotomultiplicadores y discriminadores múltiples. En un sistema de coincidencia ambos fotomultiplicadores deberían ver la luz emitida por la muestra simultáneamente, de no ser así el circuito no lo considerara como una señal válida [6, 7, 8].

Debido a que la señal emitida por el tubo fotomultiplicador es muy débil, se emplea un preamplificador y un amplificador.

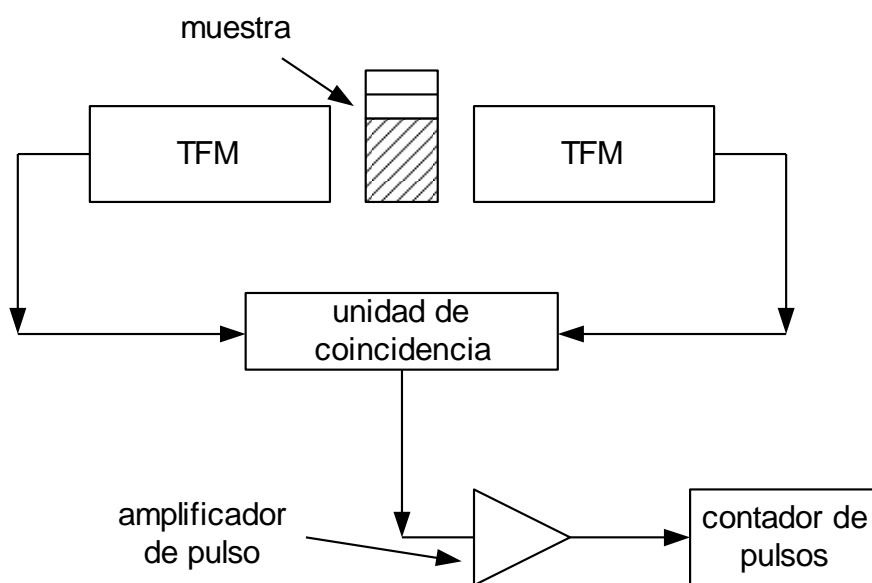


Fig. 2.6 Esquema básico de un equipo de medida por centelleo líquido [6].

2.7 Eficiencia de Medida del Sistema de Detección (LSC)

La eficiencia de detección debe ser determinada con un patrón de actividad certificada y se calcula relacionando el número de cuentas registradas por el equipo sobre el número de desintegraciones de la muestra corregida a la fecha de medición que debe ser conocida. Así tenemos: \Rightarrow

$$\varepsilon = \frac{CPM_p - CPM_f}{DPM} \quad (2.1)$$

Donde:

ε = Eficiencia de recuento del equipo LSC en CPM/DPM

CPM_p = Cuentas por minuto del patrón registradas por el equipo LSC

CPM_f = Cuentas por minuto de una muestra de fondo registradas por el equipo LSC

DPM = Actividad del patrón en desintegraciones por minuto corregidas a la fecha de medición

$$DPM = DPM_{\text{fechadereferencia}} * e^{\frac{-\ln 2 * d}{t_{1/2}}} \quad (2.2)$$

d = Tiempo transcurrido desde la fecha de referencia del patrón a la fecha de medición

$t_{1/2}$ = Período de semidesintegración

2.8 Interferencias de Medida

Los equipos de medida beta por centelleo líquido de la actualidad tienen la capacidad de superar un buen número de interferencias de medida que causaban dificultades a los usuarios de esta técnica. Las siguientes interferencias son inherentes al proceso de centelleo líquido:

- Extinción

- Quimiluminiscencia
- Electricidad estática
- Efecto de pared
- Variación del volumen de centelleo
- Muestras heterogéneas
- Ruido
- Fondo

2.8.1 Extinción

El proceso de transformación de la energía de la partícula beta en luz puede alterarse por la presencia de sustancias o por cambios de la muestra, dando lugar a la reducción de la energía máxima beta y el número de fotones. Este fenómeno es conocido como extinción o quenching, afecta a la eficiencia de detección y puede deberse a las siguientes causas:

- i. **Variación física del sistema muestra-cóctel.-** Presencia de turbidez, precipitados finos, mala homogeneidad, etc.
- ii. **Impurezas químicas.-** Da lugar a impedimentos en la transformación primaria de la energía (solvente-soluto). También es conocido como **“extinción química”**
- iii. **Extinción por color.-** La luz producida como resultado de la interacción con el soluto primario o secundario puede ser absorbida por

componentes de la muestra dando lugar a la reducción del número total de fotones.

En la figura 2.7 se muestra el efecto de la extinción (quenching) en el registro del espectro por el equipo de medida (LSC), se aprecia el corrimiento hacia valores de menor energía de la energía máxima beta (E_{\max}) característica de la partícula [4].

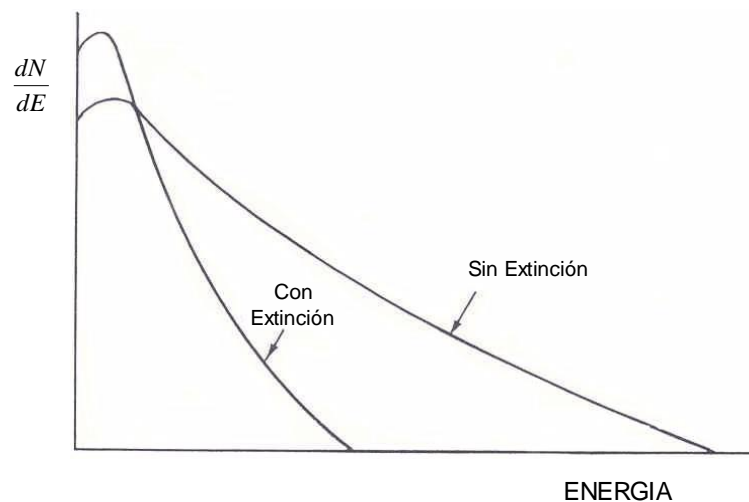


Fig. 2.7 Efecto del fenómeno de extinción

Los dos tipos de extinción influyen en la eficiencia de medida disminuyéndolo, pero existen diferencias importantes entre ellas las que se pueden evidenciar en el espectro que producen (ver Fig. 2.8). En el quenching químico la energía beta se absorbe antes de su conversión a fotones y el quenching por color resulta del paso de los fotones a través del

medio. Si la solución es coloreada la longitud de onda de la luz producida es modificada a valores donde la respuesta del tubo fotomultiplicador (TFM) es reducida.

En una muestra con extinción química, todas las radiaciones de energía son igualmente afectadas, mientras que para una muestra coloreada, los eventos que tienen lugar en el vial pueden dar lugar a una reducción significativa del número de eventos registrados por el equipo.

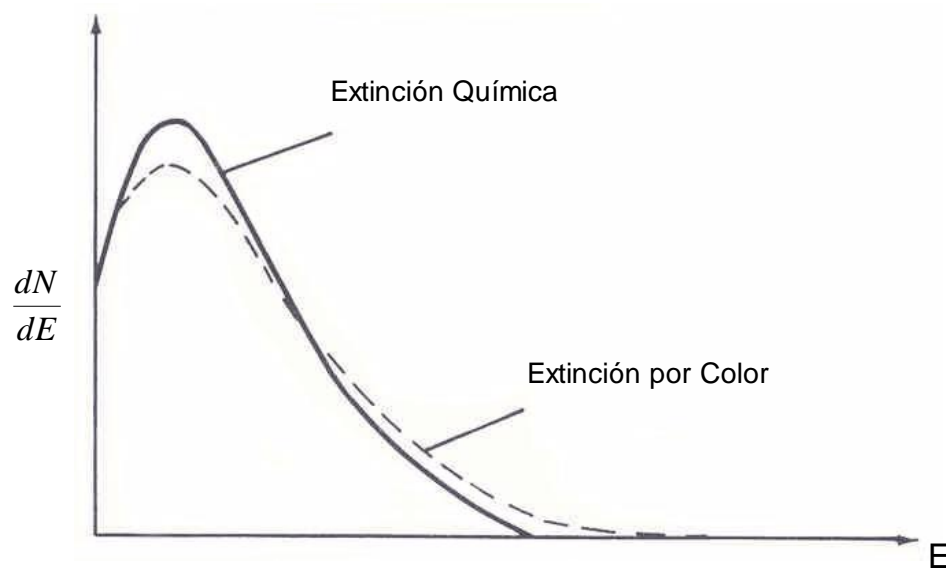


Fig. 2.8 Diferencias entre extinción química y extinción por color

Uno de los parámetros que el equipo registra son los de extinción o quenching, dependiendo de los equipos estos pueden ser el SIS, tSIE u otro. Para igual eficiencia de medida el SIS de una muestra con extinción por color es más grande que el SIS de una muestra con extinción química [4].

2.8.2 Quimiluminiscencia

La quimiluminiscencia es la producción de luz como resultado de una reacción química. Este efecto ocurre por lo general en muestras de pH alcalino o en muestras que contienen agentes oxidantes como el peróxido, al ser mezcladas con el cóctel de centelleo líquido.

La fotoluminiscencia es otro de los efectos que se producen y es el resultado de la activación del cóctel y/o el vial por la luz ultravioleta. Este efecto puede ocurrir por exposición a la luz solar o luz ultravioleta usada en los laboratorios.

La diferencia entre la quimiluminiscencia y la fotoluminiscencia radica en que la quimiluminiscencia tiene un decaimiento lento de 0.5 hr a más de un día dependiendo de la temperatura, mientras que la fotoluminiscencia generalmente decae con unos pocos minutos [4].

Con respecto al espectro no hay una aparente diferencia entre quimiluminiscencia y fotoluminiscencia. La luminiscencia en general es un simple evento de un fotón y es registrada como una cuenta debida a la probabilidad de tener eventos de coincidencia a alta actividad luminiscente. La distribución de altura de pulsos depende solo ligeramente de la intensidad de la reacción. En la figura 2.9 se presenta el análisis del espectro a diferentes intervalos de tiempo [4].

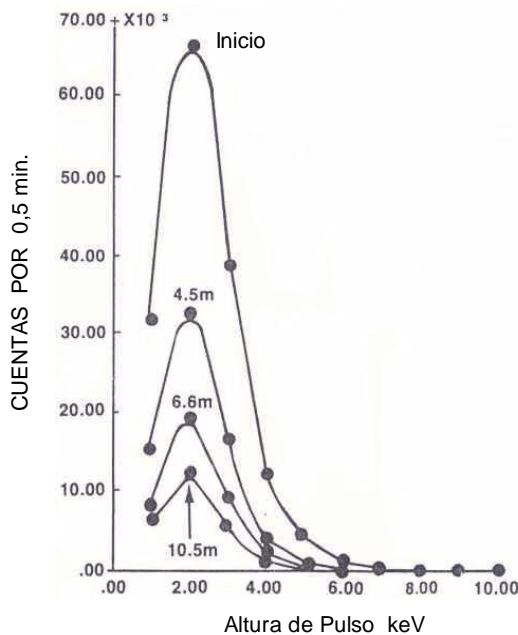


Fig. 2.9 Espectro de Quimiluminiscencia a diferentes intervalos de tiempo

Al observar la figura 2.9 concluimos que el espectro de altura de pulsos de la luminiscencia se solapa al espectro de ^3H , es por esta razón que en el caso de medidas de ^3H se debe tener especial cuidado con este efecto.

La máxima altura de pulso corresponde aproximadamente a 6 keV y el espectro es independiente de la extinción química (el evento no es generado por conversión de la partícula beta en fotones pero si por reacción en su interior).

Estas propiedades características del espectro de luminiscencia hace fácil distinguirlo en un espectro de energía beta. El parámetro SIS del espectro compuesto podría decrecer con el incremento de la actividad de luminiscencia.

2.8.3 Electricidad Estática

La descarga electrostática es una interferencia en la producción de fotones en las medidas por centelleo líquido.

Los tubos fotomultiplicadores (TFM) están diseñados para coleccionar la luz emitida en un área efectiva y convertirlo en una señal electrónica, independientemente de su origen. Los TFM de hoy excluyen el ruido causado por el uso de circuito de coincidencia, sin embargo muchos pulsos de interferencia como la descarga electrostática pueden interpretarse como provenientes de la luz producida de un evento de desintegración radiactiva.

La separación de dos materiales no conductores pueden generar cantidad significativa de electricidad estática, esta puede ser producida por la fricción o la presión entre ambos. Cuando se separan uno de los materiales puede desarrollar una carga positiva y el otro una carga negativa. La electricidad estática consiste de iones cargados positiva o negativamente debido a átomos con un desbalance de cargas por remoción o adición de electrones. Como sabemos los iones cargados con cargas iguales se repelen y los iones cargados con cargas opuestas se atraen. La intensidad de la electricidad estática puede ser medida en términos de voltaje la que puede ser de diez a cientos de voltios los que dan lugar a una pequeña corriente estática. Los equipos de medida por centelleo líquido de hoy incluyen dispositivos para el control de este tipo de descarga [4].

2.8.4 Efecto de Pared

Los solventes orgánicos comúnmente usados en los cócteles de centelleo líquido pueden penetrar las paredes de los viales plásticos y afectar indirectamente la eficiencia de medida de la muestra.

El espectro de energía de la muestra no es distorsionado por este efecto pero, el espectro Compton inducido por el estándar externo y usado para calcular el parámetro de extinción tSIE puede ser distorsionado tal como se aprecia en la figura 2.10. Los equipos de hoy poseen filtros para evitar este efecto [4].

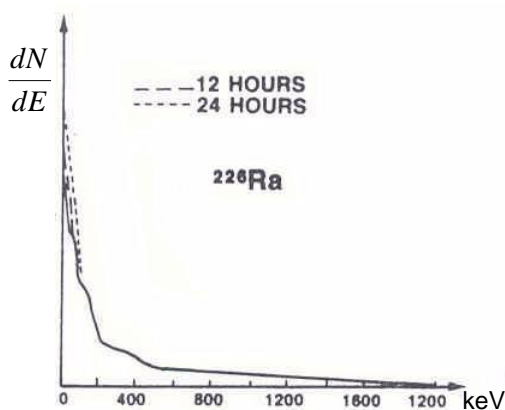


Fig. 2.10 Efecto de la difusión del solvente en el espectro Compton

2.8.5 Variación del Volumen

Los problemas en las medidas por centelleo líquido derivados del volumen son dos:

- i) El menor volumen de muestra afecta la salida del fotón de luz a un área de menor eficiencia del tubo foto multiplicador (TFM). Así los fotones con la misma energía podrían producir menos cuentas en puntos bajos de la superficie del TFM en relación a los que producirían si ellos estuvieran cerca del centro. La figura 2.11 muestra este efecto [4]

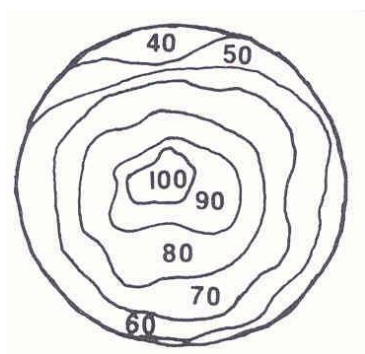


Fig. 2.11 Área de respuesta de un fotocátodo (mas sensitiva=100)

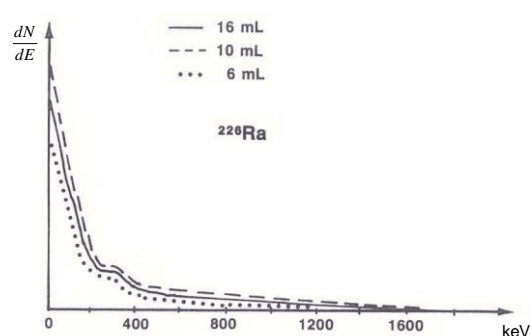


Fig. 2.12 Espectro del estándar externo como función del volumen

- ii) Los rayos gamma del estándar externo utilizado para generar el espectro Compton requiere de cierta masa de solvente. Con la disminución del volumen la masa disminuye y con ello el número de electrones Compton. Así el parámetro de extinción tSIE exhibe una dependencia con el volumen (ver Fig. 2.12)

2.8.6 Muestra Heterogénea

En las medidas por centelleo líquido a menudo se asume que la muestra esta en solución y cuando algún efecto de extinción (quenching) es

observado se le atribuye al color o algún componente químico. Cuando las muestras son homogéneas, un método válido de corrección de extinción es utilizado para determinar la eficiencia correcta de la muestra (SIS, tSIE, SIE). Desafortunadamente hay situaciones que se presentan en el laboratorio en las que debe medirse muestras que son insolubles o parcialmente solubles. También se incluyen las muestras soportadas en sólidos como las resultantes de los cromatogramas, papel de filtro o geles de poliacrilamida, etc. Por lo general los soportes sólidos son colocados en el cóctel de centelleo líquido y se espera que parte del material radiactivo pueda disolverse y parte quedara remanente en el soporte. El material radiactivo que se solubiliza puede contarse con cierta eficiencia mientras que el remanente con menor eficiencia dado que parte de la energía beta puede perderse por autoabsorción con el soporte. La tasa de cuentas observadas en una muestra heterogénea dependerá de la distribución de la muestra radiactiva entre el soporte sólido y la solución de medida [4].

2.8.7 Ruido

El ruido introducido en el circuito electrónico por interferencia de la línea y ruido de radiofrecuencia, contribuyen a pulsos esporádicos de fondo (background).

Esta interferencia es importante a bajos niveles de medida y pueden ser evidenciados por la forma del espectro tal como se aprecia en la figura 2.13

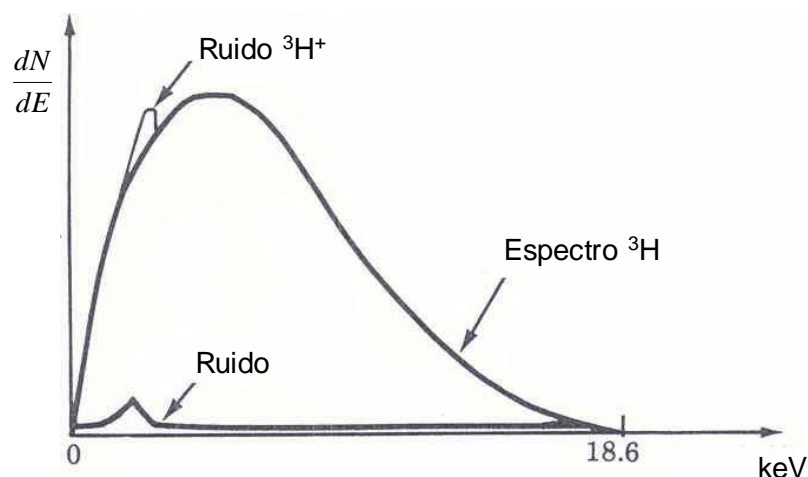


Fig. 2.13 Espectro del ^3H y pulsos de ruido

2.8.8 Fondo

El espectro de fondo (background) en un sistema de medida beta típica, tiene las siguientes contribuciones (ver figura 2.13):

- i) Instrumento (10 %).** Resulta del ruido del TFM
- ii) Cruce (22 %).** Un evento de centelleo que se inicia podría no ser visto por el otro TFM en un circuito de coincidencia, pero como ocurren dentro del tiempo de resolución aparecen a baja energía del pulso de fondo.
- iii) Vial de vidrio y superficie del TFM (37 %).** Aparecen por efecto de la radiación ambiental y cósmica, recordemos que el ^{40}K está presente como residuo tanto en las paredes del vial como en la del TFM.

iv) **Centellador (14 ml) (31 %)**. También son causados por efecto de la radiación ambiental y cósmica.

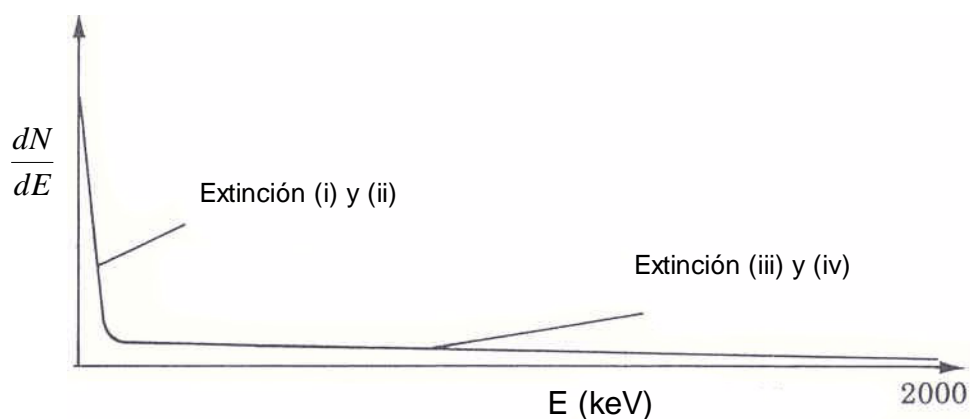


Fig. 2.14 Espectro de fondo típico

2.9 Métodos de Corrección de Extinción

La extinción es la más importante interferencia que ocurre en una medida beta por centelleo líquido y afecta la eficiencia. La corrección de la extinción puede realizarse por:

i) Método del Estándar Externo.- Los equipos actuales tienen incorporados una fuente gamma con la finalidad de utilizar los electrones Compton producidos por la interacción de los fotones gamma con el vial y el cóctel. El espectro de los electrones Compton es continuo y se asemeja al espectro β de la muestra radiactiva de aquí que es posible correlacionar el efecto de extinción sobre la transferencia de energía de los electrones

Compton al centellador y al fotocátodo con el efecto de extinción producido por las partículas β contenidas en la muestra.

ii) Método del Estándar Interno.- Esta basado en la adición de una cantidad de muestra radiactiva de actividad conocida al vial que contiene la muestra de actividad desconocida. Este método no requiere de la construcción de curvas de extinción, pero tiene por inconveniente el costo sobre todo para un número grande de muestras.

iii) Método del Espectro de la Muestra.- Se basa en la construcción de curvas de eficiencia frente al parámetro de extinción medido. Se requiere de un grupo de estándares (patrones) con la misma actividad y matriz de la muestra sólo que se ha adicionado cantidades crecientes de un agente de extinción. Con este conjunto de patrones se realiza una medida convencional y se construyen graficas tal como la presentada en la figura 2.15 la que servirán para hallar por interpolación la eficiencia para una muestra de actividad desconocida conociendo el parámetro de extinción [7].

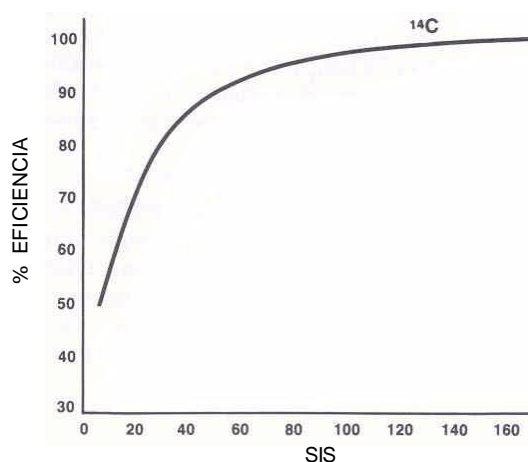


Fig. 2.15 Curva de extinción % Eficiencia vs SIS para el ^{14}C

CAPÍTULO III

DETERMINACIÓN DE ^3H EN MUESTRAS DE AGUA

3.1 Introducción

El protio (^1H), deuterio (^2H) y tritio (^3H) son isótopos del hidrógeno. El protio y el deuterio son estables mientras que el tritio es radiactivo. La abundancia natural de los isótopos de hidrógeno se puede apreciar en la tabla 3.1 [9].

Tabla 3.1
Abundancia natural de los isótopos del hidrógeno

Isótopo	Abundancia
^1H	99,04 %
^2H	0,0115 %
^3H	7×10^{-16} %

Debido a que los tres isótopos poseen la misma configuración electrónica, las propiedades químicas son las mismas.

El hidrógeno es muy ligero, la diferencia relativa de masas atómicas de sus isótopos es la más alta con relación a otros grupos de isótopos. Debido a esta diferencia de masas existen diferencias en las propiedades físicas. Una de estas diferencias se manifiesta en las energías de disociación que influyen en las energías de enlace E-H, E-D y E-T; en las velocidades de reacción y en las constantes de equilibrio. En la tabla 3.2 se presentan algunas propiedades físicas de los isótopos del hidrógeno [9].

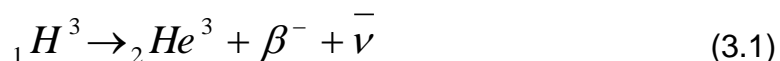
Tabla 3.2
Propiedades físicas de los isótopos de hidrógeno

Constantes físicas	H ₂	D ₂	T ₂
Masa atómica (uma)	1,0078 (H)	2,0141 (D)	3,0160 (T)
Punto de ebullición (°K)	20,6	23,9	25,2
Longitud de enlace (Å)	0,7413	0,7414	0,7414
Longitud de enlace (KJ/mol)*	435,5	443,4	446,9
Calor latente de fusión (KJ/mol)	0,117	0,197	0,250
Presión de vapor (mmHg)	54	5,8	

*medido a -259.1°C

El periodo de semidesintegración del tritio es de 12,43 años, aunque recientes evaluaciones realizadas y según recomendación del OIEA debe cambiarse por 4500 ± 8 días.

Como resultado de su decaimiento radiactivo el tritio emite 2 partículas: un electrón (partícula beta) y un antineutrino. Estas dos partículas son liberadas simultáneamente y llevan consigo la energía de decaimiento del núcleo de 18,6 keV.



La energía de 18,6 keV es repartida al azar entre la partícula beta y el antineutrino, por lo que teóricamente la partícula beta (β) puede poseer una energía entre 0 y 18,6 keV, tal como se aprecia en la figura 3.1

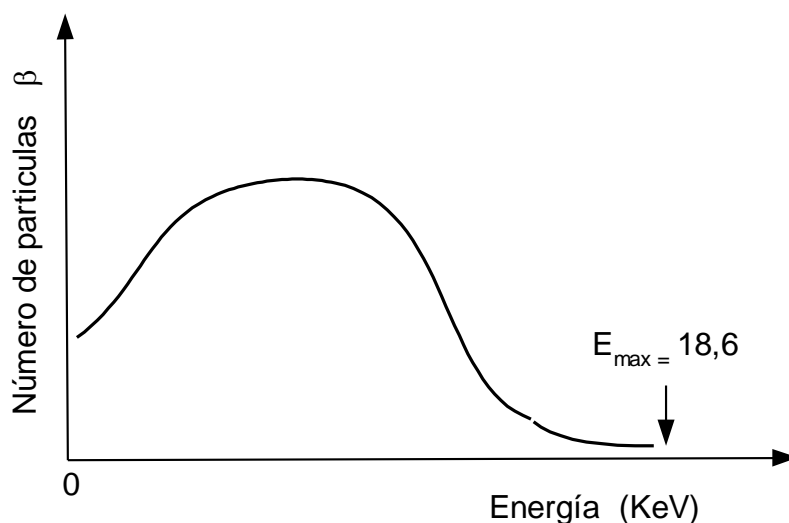


Fig. 3.1 Espectro beta del tritio

3.2 Fuentes de Tritio

El tritio presente en el medio ambiente tiene dos orígenes:

- Natural
- Artificial

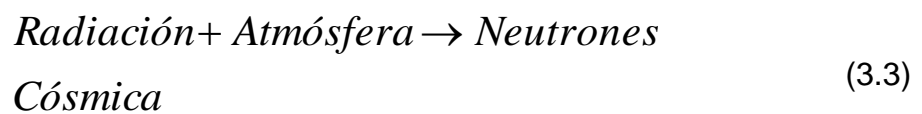
3.2.1 Tritio de Origen Natural

El tritio de origen natural proviene directamente del sol, se produce durante las protuberancias solares intensas de acuerdo con la siguiente reacción:



Esta reacción ocurre en la cromosfera y se estima una emisión de 0.12 átomos/s por cm² de superficie solar [10].

Otra fuente de tritio natural es por la interacción de la radiación cósmica sobre la atmósfera, es decir:



Los neutrones producidos poseen distintas energías que dan lugar a diferentes reacciones con el nitrógeno 14 (^{14}N), particularmente con los neutrones de $\sim 4\text{MeV}$ de energía. La reacción está expresada por la ecuación 3.4:



Se estima que la tasa de producción en la atmósfera es de unos 0.25 átomos/seg.cm² de superficie terrestre [11].

El tritio producido se combina con el hidrógeno y oxígeno del agua dando lugar a la formación de la molécula HTO; solo el 0.1% queda en forma de HT. La molécula de HTO cae a la tierra durante las precipitaciones y se incorpora al ciclo hidrológico. Se estima que la concentración de tritio en las precipitaciones es del orden de 5-20 unidades tritadas (UT) dependiendo de varios factores (localización geográfica, continentalidad, etc) [10].

3.2.2 Tritio de Origen Artificial

El tritio de origen artificial se debe a las emisiones de las centrales nucleares y a las pruebas nucleares.

Las centrales nucleares y las plantas de combustible nuclear contribuyen al incremento de tritio, el aporte de estas depende del tipo de tecnología utilizada. En 1980 la potencia instalada mundial era de 120 Gw(e), estimándose una producción de tritio de 4 800 kg anuales, de los cuales 180 g serían emitidos a la atmósfera por año (1×10^6 Ci) y unos 6 g a las aguas superficiales (6×10^4 Ci).

Las explosiones termonucleares producidas durante 1952 y 1963 liberaron a la atmósfera grandes cantidades de tritio, habiéndose encontrado en las precipitaciones del hemisferio norte del año 1963 valores hasta mil veces mayores a los existentes con anterioridad. Este incremento también fue notado en el hemisferio sur, aunque este fue solo de dos órdenes de magnitud, debido principalmente al hecho de haberse realizado los ensayos nucleares en el hemisferio norte [11].

Desde mediados de los años sesenta los valores de tritio han ido disminuyendo pero aun son mayores al llamado **nivel de pre-bomba** con excepción de algunas localizaciones tropicales y oceánicas [11].

La concentración de tritio y la composición de los isótopos estables en las precipitaciones son monitoreadas desde el año 1961 por un proyecto del OIEA/OMS en más de cien estaciones distribuidas en el mundo y los datos obtenidos son publicados periódicamente.

La concentración de tritio en una masa de agua aislada del subsuelo después de su infiltración disminuye debido al decaimiento físico, es por esta razón que las aguas infiltradas con anterioridad a 1952 son difíciles de detectar y la presencia de tritio indica infiltración o recarga durante el periodo termonuclear.

La concentración de tritio en el ambiente es afectado por las estaciones, ubicación geográfica (latitud, longitud), grado de continentalidad, etc. [10].

3.3 Unidad Tritiada (UT)

La abundancia natural del tritio en relación al protio es muy pequeña tal como puede apreciarse en la tabla N° 3.1 [9].

La Unidad Tritiada (UT) se define como la relación isotópica de un átomo de tritio por cada 10^{18} átomos de protio [5, 10, 11, 12]. Esta definición es aplicable a cualquier material que contenga hidrógeno, como por ejemplo: agua, hidrógeno gaseoso, hidrocarburos, etc.

A continuación presentamos algunas equivalencias de la UT en el caso del agua:

$$UT = 7.19 \text{ DPM/L}$$

$$UT = 0.11813 \pm 0.000047 \text{ Bq/kg}$$

$$UT = 3.2 \text{ pCi/L}$$

$$UT = 3.2 \times 10^{-3} \text{ } \mu\text{Ci/m}^3$$

$$1 \text{ Bq/L} = 27.03 \text{ pCi/L} = 8.264 \text{ UT}$$

3.4 Métodos de Muestreo de ^3H

El tritio producido natural o artificialmente casi en su totalidad se encuentra en la forma de HTO (agua tritiada), es por esto que se describirá el muestreo y preparación de muestras de agua.

3.4.1 Retención de Vapor de Agua Atmosférica en Gel de Sílice

Con la ayuda de una bomba de vacío se hace pasar un caudal de aire húmedo de 100 a 150 cm^3/min a través de dos trampas llenas de gel de sílice unidas en serie, un medidor de gases nos permitirá conocer el volumen total de aire desecado. Con este procedimiento se logra retener el 99% de humedad [10].

Finalizado el muestreo se debe verificar que la segunda trampa no esté saturada, luego se procede a recuperar el agua calentando el gel de sílice a

180 °C aproximadamente, en presencia de vacío o corriente de nitrógeno. El vapor desprendido se condensa en un serpentín o dedo frío.

Este método es utilizado en instalaciones nucleares para medir las emanaciones de tritio.

3.4.2 Condensación de Vapor de Agua Atmosférica Sobre Láminas Metálicas

Un conjunto de láminas metálicas se introducen parcialmente en un vaso Dewar lleno de nitrógeno líquido. El vapor de agua presente en el ambiente se condensa y se congela sobre las láminas metálicas. Transcurrido un cierto tiempo que depende de la humedad del ambiente ya no se adiciona nitrógeno y se deja licuar el agua sobre el mismo vaso Dewar, luego la muestra será filtrada y/o destilada a sequedad para evitar el fraccionamiento isotópico, reduciendo con esto los interferentes [10].

Este método es empleado en los laboratorios que se dedican a la evaluación de muy bajos niveles de actividad de tritio, para controlar el fondo.

3.5 Métodos de Preparación de la Muestra

Generalmente tres métodos son empleados en la preparación de muestras para el análisis de tritio en aguas. Estos son:

- Medida directa
- Enriquecimiento electrolítico
- Síntesis a benceno

La elección de un método u otro está en función del tipo de análisis requerido y del orden de actividad de tritio presente en la muestra.

Algunas muestras requieren de una etapa previa de purificación y/o extracción. La purificación puede consistir desde una simple filtración hasta el empleo de columnas de intercambio iónico, destilación convencional y a presión reducida. La extracción generalmente se realiza empleando vacío y condensación con nitrógeno líquido.

Un ejemplo de empleo de extracción y/o purificación es en el caso de muestras biológicas de tritio en las que este puede existir en dos formas: primero, como parte del agua que la compone y segundo, como parte de la estructura orgánica (enlazado). En el primer caso se requiere de una extracción y en el segundo caso se hace necesario secar la muestra a baja

temperatura (60-80 °C) y luego quemarla para recoger el agua producto de la combustión la que luego será purificada.

Otro ejemplo se da en el caso de muestras de lodo en las que se extrae el agua que contiene empleando vacío y se condensa con nitrógeno líquido.

3.5.1 Medida Directa

Se aplica en el caso de muestras relativamente puras (agua potable, bebidas, etc) que pueden ser cuantificadas directamente disminuyendo el tiempo de preparación. Se recomienda la purificación, en el caso de muestras que se observen poco transparentes, turbias, con presencia de materia orgánica y sobre todo cuando no existen referencias previas de la muestra.

3.5.2 Enriquecimiento Electrolítico

Cuando la cantidad de tritio presente en la muestra es muy pequeña es necesario concentrar la muestra y esto es posible por medio de una electrólisis especial, consiguiendo con ello incrementar la concentración de tritio en unas 30 veces aproximadamente.

Este método se basa en el principio de enriquecimiento isotópico selectivo usando electrólisis. Debido a la energía de enlace relativamente alta de la molécula de HTO en relación con la de HDO y H₂O se evita la ruptura de la molécula en HT y O₂. Mas adelante trataremos detalladamente de este método.

3.5.3 Síntesis de Benceno

La síntesis de benceno de alta pureza se realiza adicionando carburo de calcio a las muestras de agua para formar acetileno (C₂H₂) y por reacción de ciclotrimerización con catalizador de vanadio y cromo se forma el benceno.

Al día se puede trabajar una muestra en el aparato de vacío con la producción de 8-15 mL de benceno de alta pureza.

La ventaja de ésta síntesis es que para realizar la cuantificación por centelleo líquido solo se requiere adicionar directamente en forma sólida la sustancia fluorescente. La desventaja es que solo se consigue un incremento ligero de la sensibilidad, por lo que es poco usado.

3.6 Métodos de Medida de Tritio en Muestras de Agua

En la actualidad el método más empleado es el centelleo líquido, otra alternativa son los contadores de gas proporcional, pero es necesaria la transformación previa a metano lo que dificulta su utilización.

3.7 Procedimiento Experimental para la Medida Directa del Contenido de Tritio en Muestras de Agua por Centelleo Líquido (LSC)

Un volumen de 10 mL de la muestras de agua previamente colectada, extraída y/o purificada, se transfiere a un vial plástico y se le adiciona cóctel de centelleo líquido. Comercialmente el UltimaGold LLT (12 mL), se agita fuertemente y se lleva a refrigeración por 2 horas en lugar oscuro para ser medidas por centelleo líquido frente a un patrón y un fondo [10, 12].

El patrón de tritio es preparado en forma similar a la muestra empleando patrón de tritio de aproximadamente 300 DPM/mL

La muestra de fondo es preparada de igual forma que las muestras, empleando agua de bajo contenido de tritio a la cual se le denomina “Agua Muerta o Fósil”.

La medida por centelleo líquido se realiza bajo la modalidad tSIE durante 5 ciclos de 60 minutos cada uno, haciendo un tiempo total de conteo de 300 minutos.

3.7.1 Determinación de la Actividad

La actividad puede calcularse con la siguiente relación:

$$A(UT) = \frac{CPM_m - CPM_f}{60 * D * \varepsilon * V * 0,11813} \quad (3.5)$$

Donde:

CPM_m = Cuentas por minuto de la muestra

CPM_f = Cuentas por minuto del fondo

D = $e^{\frac{-\ln 2}{12,43 * 365} * d}$

d = Días transcurridos de la fecha de muestreo a la fecha de medición

V = Volumen de la alícuota en L

ε = Eficiencia de recuento del equipo LSC

$1/60$ = Factor de conversión de CPM a Bq

$1/0,11813$ = Factor de conversión a UT

3.7.2 Cálculo del Error de la Actividad

El error de la actividad se calcula con la siguiente relación:

$$2\sigma = \frac{2}{60 * D * \epsilon * V * 0,11813} \sqrt{\frac{CPM_m}{T_m} + \frac{CPM_f}{T_f}} \quad (3.6)$$

Donde:

T_m = Tiempo total de medida de la muestra en minutos

T_f = Tiempo total de medida del fondo en minutos

3.7.3 Cálculo del Límite Inferior de Detección (LID)

El límite inferior de detección se calcula con la siguiente relación:

$$LID = \frac{3,36}{60 * D * \epsilon * V * 0,11813} \sqrt{\frac{CPM_m}{T_m} + \frac{CPM_f}{T_f}} \quad (3.7)$$

3.7.4 Ejemplo de Cálculo

En la tabla 3.3 se presenta datos de lectura directa por LSC de 3 muestras de agua.

Tabla 3.3
Datos de lectura directa de H-3 en agua

Muestra	CPM (Ciclo)					
	1	2	3	4	5	Promedio
1	11,41	12,09	11,68	11,39	11,72	11,67
2	0,98	1,05	1,02	1,23	0,94	1,74
3	2,32	1,96	2,87	1,96	1,68	2,16
Patrón	632,27	623,14	627,23	619,97	625,10	625,54
Fondo	0,1	0,82	1,13	1,05	0,99	0,82

Cálculo de la eficiencia:

$$\varepsilon = \frac{625,54 - 0,82 \text{ CPM}}{3000 \text{ DPM}}$$

$$\varepsilon = 0,2082 \frac{\text{CPM}}{\text{DPM}}$$

Cálculo de la actividad:

$$A_1(UT) = \frac{11,67 - 0,82}{60 * 1 * (0,2082) * (10 \times 10^{-3}) * 0,11813}$$

$$A_1(UT) = 735,25$$

$$A_2(UT) = \frac{1,74 - 0,82}{60 * 1 * (0,2082) * (10 \times 10^{-3}) * 0,11813}$$

$$A_2(UT) = 62,33$$

$$A_3(UT) = \frac{2,16 - 0,82}{60 * 1 * (0,2082) * (10 \times 10^{-3}) * 0,11813}$$

$$A_3(UT) = 90,79$$

Cálculo del error de la actividad:

$$2\sigma_1 = \frac{2}{60 * 1 * (0,2082) * (10 \times 10^{-3}) * 0,11813} \sqrt{\frac{11,67}{60} + \frac{0,82}{60}}$$

$$2\sigma_1 = 61,83$$

$$2\sigma_2 = \frac{2}{60 * 1 * (0,2082) * (10 \times 10^{-3}) * 0,11813} \sqrt{\frac{1,74}{60} + \frac{0,82}{60}}$$

$$2\sigma_2 = 28,00$$

$$2\sigma_3 = \frac{2}{60 * 1 * (0,2082) * (10 \times 10^{-3}) * 0,11813} \sqrt{\frac{2,16}{60} + \frac{0,82}{60}}$$

$$2\sigma_3 = 30,21$$

Cálculo del límite inferior de detección (LID):

$$LID = \frac{3,36}{60 * 1 * (0,2082) * (10 \times 10^{-3}) * 0,11813} \sqrt{\frac{0,82}{60} + \frac{0,82}{60}}$$

$$LID = 37,68$$

En la tabla 3.4 se resume los resultados obtenidos

Tabla 3.4
Resultados de medida directa de tritio en agua

Muestra	Actividad (UT)	LID
1	735,11 ± 61,83	37,68
2	62,33 ± 28,00	37,68
3	90,79 ± 30,21	37,68

3.7.5 Discusión de Resultados

De los resultados obtenidos podemos decir que todas poseen una apreciable concentración de tritio en comparación a la cantidad de tritio presente en las precipitaciones (5-20 UT).

Particularmente la muestra 1 presenta un valor bastante alto lo que nos lleva a pensar que pueda tratarse de una muestra de agua proveniente de

estudios con trazadores en las que el tritio es incorporado intencionalmente. También es posible que provenga de central nuclear o investigación.

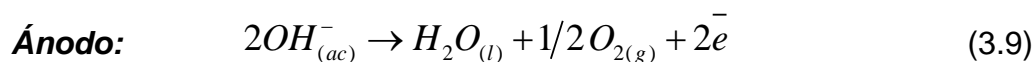
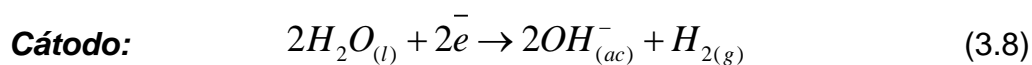
Los valores de ^3H reportados en las muestras 2 y 3 respecto de la muestra 1 no son muy elevados (aproximadamente la décima parte), pero siguen siendo elevados para ser considerados provenientes de las precipitaciones (5-20 UT). Estas muestras pueden proceder de estudios con trazadores, centrales nucleares, investigación, etc.

3.8 Procedimiento Experimental para el Enriquecimiento Electrolytico de Tritio en Aguas y Medida por Centelleo Líquido

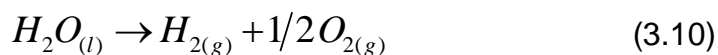
El tritio presente en aguas (superficiales y subterráneas) es difícil de detectar por lectura directa por su baja concentración, es por esta razón que se hace necesario enriquecer la muestra. A continuación describiremos una forma de enriquecer la muestra conocida como “Enriquecimiento Electrolytico del Tritio”

Esta técnica se basa en la descomposición del agua por el paso de la corriente (continua), produciendo hidrógeno en el cátodo y oxígeno en el ánodo [10,12].

La electrólisis se realiza en medio alcalino, las reacciones en el ánodo y cátodo son respectivamente las presentadas en las ecuaciones 3.8 y 3.9



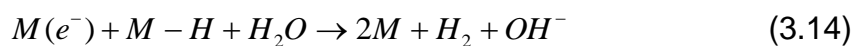
La reacción global de la electrólisis es:



El mecanismo en la superficie del electrodo no es totalmente conocido, pero en términos generales se estima que el hidrógeno es quimiadsorbido según [10]:



La resorción puede darse según la reacción (3.13) o (3.14):



Debido a la diferencia de masas de los isótopos del hidrógeno que influyen en la velocidad de migración y fundamentalmente debido a la diferencia de energías de enlace, como resultado de la electrólisis el contenido de deuterio y tritio en el residuo aumenta, existiendo efecto de fraccionamiento isotópico.

Se denomina fraccionamiento isotópico al cambio en la proporción de los isótopos.

De acuerdo a lo citado en la tabla 3.1, el número de átomos de hidrógeno es mayor que el número de átomos de deuterio y tritio

$$N_H > N_D > N_T \quad (N_H > 10^{15} N_T) \quad (3.15)$$

Esto nos permite establecer que la relación existente entre el número de átomos de hidrógeno (N_H), deuterio (N_D), tritio (N_T) y las cantidades electrolizadas en un diferencial de tiempo dt es:

$$\frac{dN_H}{N_H} = \alpha \frac{dN_D}{N_D} = \beta \frac{dN_T}{N_T} \quad (3.16)$$

Donde α y β son factores de separación isotópica que caracterizan la técnica de enriquecimiento y deben ser mayor a la unidad. Si $\alpha = \beta = 1$ la proporción de hidrógeno-deuterio-tritio no sufre fraccionamiento isotópico [10].

En el caso del tritio cuanto mayor sea β mejor será la electrólisis

Así mismo la diferencial del volumen de agua electrolizada respecto del volumen de residuo es igual a:

$$\frac{dV}{V} = \frac{dN_H}{N_H} = \alpha \frac{dN_D}{N_D} = \beta \frac{dN_T}{N_T} \quad (3.17)$$

Integrando la ecuación (3.17):

$$\int \frac{dV}{V} = \int \beta \frac{dN_T}{N_T} \quad (3.18)$$

$$\text{Ln} V \Big|_{V_0}^V = \beta \text{Ln}(N_T) \Big|_{N_{T_0}}^{N_T} \quad (3.19)$$

$$\text{Ln} \left(\frac{V}{V_0} \right) = \beta \text{Ln} \left(\frac{N_T}{N_{T_0}} \right) \quad (3.20)$$

$$\left(\frac{V}{V_0} \right) = \left(\frac{N_T}{N_{T_0}} \right)^\beta \quad (3.21)$$

$$N_{T_0} = N_T \left(\frac{V_0}{V} \right)^{1/\beta} \quad (3.22)$$

Donde:

N_{T_0} : Número de átomos de tritio al inicio

N_T : Número de átomos de tritio en el residuo electrolítico

V_0 : Volumen inicial

V : Volumen del residuo electrolítico

La ecuación (3.22) permite calcular el contenido de tritio en el agua sin descomponer, conociendo β , el volumen inicial V_0 y el volumen del residuo (V).

En la práctica se manejan otras magnitudes las que se definen a continuación [10]:

Concentración de Tritio [T]:

$$[T] = \frac{N_T}{V} \quad (3.23)$$

Donde:

N_T = Número de átomos de tritio

V = Volumen de agua que los contiene

Factor de Enriquecimiento (Fe):

$$Fe = \frac{[T]}{[T_0]} \quad (3.24)$$

Donde:

$[T]$ = Concentración de tritio en el residuo electrolítico

$[T_0]$ = Concentración de tritio inicial

Este factor multiplicado por la concentración de tritio inicial permite obtener la concentración de tritio en el residuo electrolítico.

Factor de Conservación (F_c):

$$F_c = \frac{N_T}{N_{T_0}} \quad (3.25)$$

Este factor nos indica la cantidad de tritio que se conserva o queda en el residuo electrolítico respecto de la cantidad inicial (sin electrólisis) y está relacionado al factor de separación isotópica (ver ecuación 3.23) según [10]:

$$F_c = \left(\frac{V}{V_0}\right)^{1/\beta} \quad (3.26)$$

Relacionando, tenemos que:

$$F_e = \frac{[T]}{[T_0]} = \frac{\frac{N}{V}}{\frac{N_{T_0}}{V_0}} = \left(\frac{N_T}{N_{T_0}}\right) \left(\frac{V_0}{V}\right) \quad (3.27)$$

$$F_e = F_c \left(\frac{V_0}{V}\right) \quad (3.28)$$

$$[T_0] = [T] \frac{1}{F_c} * \left(\frac{V}{V_0}\right) \quad (3.29)$$

Donde:

$$(V/V_0) = \text{Fracción de reducción de volumen de la muestra}$$

A continuación describiremos el procedimiento a seguir para el enriquecimiento electrolítico de tritio.

3.8.1 Toma de Muestras y Registro en el Laboratorio

Las muestras de agua que pueden ser de ríos, mares, precipitaciones, subterráneas, etc.; son muestreados en frascos de vidrio o envases plásticos de alta densidad [3c]. El volumen mínimo requerido para el análisis es de 1 litro.

En el muestreo es importante el registro de la ubicación geográfica, la misma se puede obtener empleando un sistema de posicionamiento geográfico GPS. También es importante registrar la humedad relativa, salinidad, temperatura del aire y del agua, fecha, caudal, etc. Se debe asignar un código.

Las muestras de ríos se toman en forma continua, con un caudal de extracción proporcional al caudal que lleva el río en cada momento. Muchas veces este muestreo es difícil de realizar, generalmente se realiza muestreos

puntuales con frecuencia diaria, semanal, mensual, etc. dependiendo del tipo de estudio [10].

Las muestras son registradas en el laboratorio en un cuaderno de registro o formato, asignándole un código de laboratorio. El registro también incluye el código con el que llega al laboratorio, el tipo (río, mar, precipitación, subterránea, etc), el aspecto (presencia de sólidos, materia orgánica, etc), coloración (transparente, turbio, etc), volumen, etc.

Debido a que el tritio está sujeto a intercambio isotópico con la humedad atmosférica, se debe evitar exposición prolongada de la muestra al aire. Si se tuviera que almacenar la muestra por varios meses, se debe conservar en un recipiente de metal o vidrio bien sellado y en un ambiente libre de contaminación.

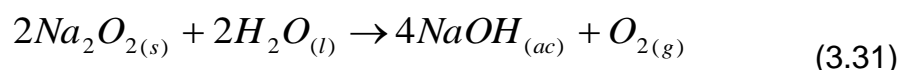
3.8.2 Primera Destilación de las Muestras de Agua

Las muestras son destiladas en sistema de destilación convencional con capacidad para 1 litro, se adiciona perlas de vidrio para evitar ebullición violenta. Es importante disponer de un sistema para refrigerar el agua de enfriamiento asegurando condensación sin pérdidas.

Los primeros mililitros del destilado son eliminados y el resto se recoge en un frasco de vidrio. Algunos autores recomiendan el destilado a sequedad para evitar el fraccionamiento isotópico, aunque pruebas experimentales en los laboratorios indican que este es insignificante.

Finalizada la destilación se mide la conductividad. Si el valor registrado supera los 100 $\mu\text{S}/\text{cm}$ se realiza otra destilación. En el caso de las muestras de agua de mar debido a la presencia de sales el valor de conductividad es superado haciéndose necesario volver a destilar.

500 mL de agua destilada se transfieren a la celda electrolítica para enriquecimiento. Se adiciona 2 g de peróxido de sodio para análisis (Na_2O_2) la reacción exotérmica se produce con desprendimiento de O_2 , de acuerdo con las ecuaciones:



La reacción es favorecida por agitación de la celda electrolítica. Con esta reacción se forma el hidróxido de sodio que actuará como electrolito durante la electrólisis [12].

3.8.3 Rendimiento del Sistema de Electrólisis

Para conocer el rendimiento del sistema de electrólisis se emplea una muestra de control que se le denominada "SPIKE".

El Spike será preparada de la misma forma que la muestra utilizando agua fósil y reemplazando 10 mL de ésta por 10mL de un patrón de tritio de actividad certificada (aprox. 300 DPM/mL). Se recomienda el empleo de patrones NIST (National Institute for Standard and Technology).

3.8.4 Electrólisis

Para realizar la electrólisis de las muestras se requiere:

- Celdas Electrolíticas
- Cuba de agua refrigerada
- Fuente de corriente continua
- Control por microprocesador del proceso

3.8.4.1 Celdas Electrolíticas

Esta constituida por:

- Recipiente de vidrio o acero
- Electrodo para enriquecimiento

- Tapa.

Recipiente.- Se caracteriza por ser cilíndrico y de diámetro decreciente para favorecer la electrólisis.

Electrodos para Enriquecimiento.- Esta constituido por dos ánodos de acero inoxidable con 50% de níquel y un cátodo de hierro de alta pureza localizado en medio de los ánodos con separación mínima, este arreglo está unido a una tapa. En la figura 3.2 se presenta el electrodo para enriquecimiento en vista frontal y de perfil [10].

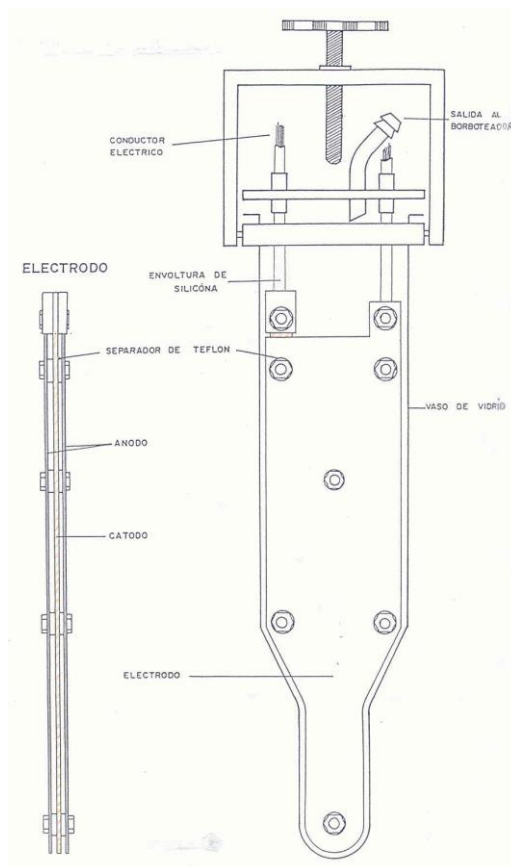


Fig. 3.2 Vista frontal y de perfil del electrodo para enriquecimiento

Los electrodos después de ser fabricados y antes de su utilización deben ser activados de la siguiente forma:

- Limpieza y desengrasado con fosfato de sodio e hidróxido de sodio
- Lavado con agua destilada
- Inmersión en solución de Marshall's Brig. (ácido oxálico, peróxido de hidrógeno y ácido sulfúrico)
- Lavado con agua destilada
- Lavado con alcohol
- Envejecimiento electrolítico

* El envejecimiento electrolítico se consigue trabajando en la celda de enriquecimiento 2 veces únicamente con agua fósil luego 3 veces con solución patrón de tritio y finalmente con agua fósil.

Tapa.- Está elaborado en acero inoxidable, tiene 3 salidas, 2 para los cables (ánodo y cátodo) y una salida para evacuación de gases producto de la electrólisis (ver figura 3.2).

3.8.4.2 Cuba de Agua Refrigerada

Es un sistema provisto de agua que permite mantener el proceso de electrólisis a temperatura de 0 ± 1 °C. Para evitar que el agua solidifique se

suele adicionar anticongelante. También se adiciona un bactericida para evitar descomposición en el tiempo.

Estas cubas son construidas en acero inoxidable con aislamiento térmico y agitador y debe ser capaz de proporcionar una potencia frigorífica 20% mayor a la suma de pérdidas frigoríficas del día más cálido de verano y el calor producido por el total de celdas electrolíticas que alberga en su momento más disipativo.

Este mismo sistema está adaptado para albergar a las celdas electrolíticas y dispone de conexiones para el suministro de corriente y evacuación de gases producto de la electrólisis. Para evitar la explosión del hidrógeno liberado se adapta borboteadores a la salida de la celda lo que permite mantenerla en ligera sobrepresión y además evita el ingreso de vapor de agua atmosférico o el de otra celda [10].

3.8.4.3 Fuente de Corriente Continua

Dispositivo que suministra corriente continua al sistema de electrólisis, con capacidad de regulación en forma externa de la tensión de salida (voltaje) y corriente de 0-60 V y 0-20 A respectivamente. Así mismo se requiere de voltímetro y amperímetro asociado al sistema para conocer si está trabajando a corriente constante o voltaje constante.

3.8.4.4 Control por Microprocesador del Proceso

El proceso de enriquecimiento electrolítico se realiza controlando la cantidad de corriente que pasa por cada cm^2 del electrodo es decir la densidad de corriente. Esto permite obtener un alto factor de conservación y alargar la vida de la celda electrolítica.

La experiencia de los laboratorios indica que los mejores resultados en el enriquecimiento electrolítico del tritio se consigue a razón de $0.1-0.15 \text{ A/cm}^2$

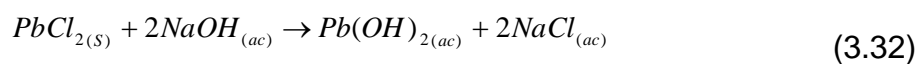
Para realizar la electrólisis los electrodos son colocados dentro de la celda electrolítica, se tapa cuidadosamente y se lleva a la cuba de agua donde serán conectadas en serie a la corriente eléctrica y a la salida de gases general.

Se inicia el suministro de corriente a razón de 3 amperios durante una hora luego se incrementa a 12 amperios durante 60 horas y luego se aplica una densidad de corriente constante de 0.100 A/cm^2 hasta obtener un residuo de aproximadamente 12 mL. El proceso tarda aproximadamente 8 días [10, 12].

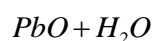
Finalizada la electrólisis, se retira las celdas electrolíticas de la cuba, se deja atemperar y se realiza la medida y registro del volumen de agua remanente.

3.8.5 Segunda Destilación De las Muestras de Agua

El producto de la electrólisis se somete a una segunda destilación con adición de cloruro de plomo ($PbCl_2$). Se recomienda adicionar 4 g de cloruro de plomo por cada gramo de peróxido de sodio utilizado. La reacción de neutralización se verifica según las ecuaciones [12]:



↓ **T= 155 °C**



La destilación es realizada en sistema de destilación provisto de ampolla de vidrio con compensador de presión y vaselina líquida para recoger el destilado. La destilación es lenta y a sequedad para evitar el fraccionamiento isotópico. Se requiere refrigerar el agua de enfriamiento para evitar pérdidas durante la condensación.

El destilado es recogido en ampolla de vidrio con compensador de presión provisto de vaselina líquida.

Finalizada la destilación se vuelve a medir el volumen para valorar las posibles pérdidas [10, 12].

3.8.6 Calibración del Sistema de Detección (LSC)

Para conocer la eficiencia de detección del equipo de medida (contador de centelleo líquido) se prepara un **patrón** para lo cual se coloca en un vial plástico 10 mL de un patrón de actividad conocido (300 DPM/mL) y se adiciona cóctel centelleante (Ultima Gold LLT). También se necesita de una muestra de **fondo** la que se prepara empleando 10 mL de agua fósil (bajo contenido de H-3) y cóctel centelleante [10, 12].

3.8.7 Preparación de Muestras para Medida por Centelleo Líquido (LSC)

10 mL de muestra obtenida después de la segunda destilación se transfiere a un vial de polietileno, se adiciona cóctel centelleante, se agita y se lleva a refrigeración en oscuridad por espacio de 2 horas (reducción efecto quimiluminiscencia).

9 muestras, 1 SPIKE, una muestra de fondo y una muestra patrón son colocados en ese orden en el porta viales y se lleva a Conteo por Centelleo Líquido por espacio de 300 minutos [12].

3.8.8 Elección del Cóctel de Centelleo

La elección del cóctel de centelleo está en función de la obtención de:

- Bajo fondo
- Homogeneidad de la mezcla
- Estabilidad
- Buen rendimiento
- Biodegradabilidad

Comercialmente existen varios cócteles, uno de ellos es el Ultima Gold LLT (Packard).

3.8.9 Elección de la Región de Medida

La región de medida es determinada por el factor o figura de mérito (FM), la que se define como el cociente entre el cuadrado de la eficiencia de la medida y el valor del fondo (E^2/F).

La figura de mérito (FM) se obtiene empleando un patrón y una muestra de fondo o blanco (agua fósil) [10, 12].

3.8.10 Limpieza de Electroodos

Después de cada proceso de enriquecimiento electrolítico los electrodos se lavan inmediatamente mediante inmersión en agua caliente por 30 minutos aproximadamente. Luego se sumergen en un recipiente con agua destilada fría y después en otro con etanol y se deja secar a temperatura ambiente [10].

Se recomienda no tocar la superficie de los electrodos para evitar el deterioro de la capa catalítica.

3.8.11 Lavado de Material

El material empleado durante la concentración de las muestras y SPIKES debe ser limpiado cuidadosamente evitando presencia de grasa.

Las celdas electrolíticas se lavan con agua del grifo y detergente o se introducen en un baño de ultrasonido con detergente a pH neutro por 1 hora, después se enjuagan con agua del grifo y finalmente con agua destilada para ser secadas en estufa a 150 °C durante 3 horas. El resto de material de vidrio puede ser lavado en forma similar [10].

3.8.12 Cálculo de la Eficiencia de Recuento del Sistema de Detección (LSC)

$$\varepsilon = \frac{CPM_p - CPM_f}{DPM} \quad (3.33)$$

Donde:

ε = Eficiencia de recuento del equipo LSC en CPM/DPM

CPM_p = Cuentas por minuto del patrón registradas por el equipo LSC

CPM_f = Cuentas por minuto de una muestra de fondo registradas por el equipo LSC

DPM = Actividad del patrón en desintegraciones por minuto corregidas a la fecha de medición

$$DPM = DPM_{\text{fechadereferencia}} * e^{\frac{-\ln 2}{t_{1/2}} * d} \quad (3.34)$$

d = Tiempo transcurrido desde la fecha de referencia del patrón a la fecha de medición

$t_{1/2}$ = Período de semidesintegración

3.8.13 Cálculo de la Actividad Presente en UT

$$A(UT) = \frac{CPM_m - CPM_f}{60 * D * \varepsilon * V * Z * 0,11813} \quad (3.35)$$

Donde:

CPM_m = Cuentas por minuto de la muestra

CPM_f = Cuentas por minuto del fondo

ε = Eficiencia de recuento del equipo LSC

V = Volumen de la alícuota en L

$D = e^{\frac{-\ln 2}{12,43 \cdot 365} \cdot d}$

d = Días transcurridos de la fecha de muestreo a la fecha de medición

$1/60$ = Factor de conversión de DPM a Bq

Z = Factor de enriquecimiento electrolítico

$$\frac{[T]}{[T_0]} = \frac{(CPM_{Spike} - CPM_f) \cdot 50}{(CPM_p - CPM_f)} \quad (3.36)$$

CPM_{Spike} = Cuentas por minuto de la muestra de control electrolítico Spike

CPM_p = Cuentas por minuto del patrón registradas por el equipo LSC

3.8.14 Cálculo del Error de la Actividad (2σ)

$$2\sigma = \frac{2}{60 \cdot D \cdot \varepsilon \cdot V \cdot Z \cdot 0,11813} \sqrt{\frac{CPM_m}{T_m} + \frac{CPM_f}{T_f}} \quad (3.37)$$

Donde:

T_m = Tiempo total de medida de la muestra en minutos

T_f = Tiempo total de medida del fondo en minutos

3.8.15 Cálculo del Límite Inferior de Detección (LID)

$$LID = \frac{3,36}{60 * D * \epsilon * V * Z * 0.11813} \sqrt{\frac{CPM_f}{T_m} + \frac{CPM_f}{T_f}} \quad (3.38)$$

3.8.16 Ejemplo de Cálculo

En la tabla 3.5 se presentan los resultados de medida de tritio en agua con enriquecimiento electrolítico [12].

Tabla 3.5
 Datos de medida de H-3 en agua con enriquecimiento electrolítico

Muestra	V (mL) antes electrólisis	V (mL) después electrólisis	D	CPM (promedio)	A(UT)	LID
1	500	12,2	0,9809	2,35	2,57 ± 0,36	0,42
2	500	11,1	0,9809	2,61	3,07 ± 0,37	0,42
3	500	12,2	0,9809	2,63	3,10 ± 0,37	0,42
4	500	11,3	0,9809	2,51	2,88 ± 0,37	0,42
5	500	11,7	0,9809	2,73	3,29 ± 0,38	0,42
6	408	11,5	0,9809	2,46	3,41 ± 0,44	0,51
7	500	11,8	0,9809	2,60	3,05 ± 0,37	0,42
8	500	11,3	0,9772	3,39	4,56 ± 0,42	0,42
9	500	12,2	0,9826	3,33	4,42 ± 0,41	0,41
Spike	500	11,6		443,75		
Fondo				0,94		
Patrón				636,77		

Cálculo de la eficiencia:

$$\varepsilon(CPM / DPM) = \frac{636,77 - 0,988}{303,11 * 10 * e^{\frac{-\ln 2}{12,43 * 365} * 266}} = \frac{635,782}{2910,3885} = 0,2185$$

Observación: El valor de CPM obtenido para la muestra de fondo de 0,94 se promedia con valores obtenidos con anterioridad constituyéndose en un valor de fondo histórico, resultando en este caso igual a 0,989

Cálculo de D:

$$D_{1-7} = e^{\frac{-\ln 2}{12,43 \cdot 365} \cdot 126} = 0,9809$$

$$D_8 = e^{\frac{-\ln 2}{12,43 \cdot 365} \cdot 151} = 0,9772$$

$$D_9 = e^{\frac{-\ln 2}{12,43 \cdot 365} \cdot 115} = 0,9826$$

Cálculo del factor de enriquecimiento electrolítico Z:

$$Z = \frac{(443,75 - 0,988) \cdot 50}{(636,77 - 0,988)} = 34,8203$$

Cálculo de la actividad:

$$A_1(UT) = \frac{2,35 - 0,988}{60 \cdot 0,9809 \cdot 0,2185 \cdot 0,01 \cdot 34,8203 \cdot 0,11813} = 2,57$$

$$A_6(UT) = \frac{2,46 - 0,988}{60 \cdot 0,9809 \cdot 0,2185 \cdot 0,01 \cdot 34,8203 \cdot 0,11813} \cdot \frac{500}{408} = 3,41$$

Cálculo del error de la actividad:

$$2\sigma_1 = \frac{2}{60 \cdot 0,9809 \cdot 0,2185 \cdot 0,01 \cdot 34,8203 \cdot 0,11813} \sqrt{\frac{2,35}{300} + \frac{0,988}{1000}} = 0,36$$

$$2\sigma_6 = \frac{2}{60 * 0,9809 * 0,2185 * 0,01 * 34,8203 * 0,11813} * \frac{500}{408} \sqrt{\frac{2,46}{300} + \frac{0,988}{1000}} = 0,44$$

$$2\sigma_8 = \frac{2}{60 * 0,9772 * 0,2185 * 0,01 * 34,8203 * 0,11813} \sqrt{\frac{3,39}{300} + \frac{0,988}{1000}} = 0,42$$

$$2\sigma_9 = \frac{2}{60 * 0,9772 * 0,2185 * 0,01 * 34,8203 * 0,11813} \sqrt{\frac{3,33}{300} + \frac{0,988}{1000}} = 0,41$$

Cálculo del límite inferior de detección (LID):

$$LID_{1-5,7} = \frac{3,36}{60 * 0,9809 * 0,2185 * 0,01 * 34,8203 * 0,11813} \sqrt{\frac{0,988}{300} + \frac{0,988}{1000}} = 0,42$$

$$LID_6 = \frac{3,36}{60 * 0,9809 * 0,2185 * 0,01 * 34,8203 * 0,11813} * \frac{500}{408} \sqrt{\frac{0,988}{300} + \frac{0,988}{1000}} = 0,51$$

$$LID_8 = \frac{3,36}{60 * 0,9772 * 0,2185 * 0,01 * 34,8203 * 0,11813} \sqrt{\frac{0,988}{300} + \frac{0,988}{1000}} = 0,42$$

$$LID_9 = \frac{3,36}{60 * 0,9826 * 0,2185 * 0,01 * 34,8203 * 0,11813} \sqrt{\frac{0,988}{300} + \frac{0,988}{1000}} = 0,41$$

3.8.17 Discusión de Resultados:

El contenido de ^3H en las muestras 1-9 evidencia que estas corresponden a muestras de agua ambiental.

Las concentraciones actuales de Tritio en aguas de lluvias del Hemisferio Norte (de donde provienen las muestras analizadas), varían entre 2 a 10 UT. Los resultados obtenidos son consistentes con los valores conocidos.

Estos valores indican que todas corresponden a aguas “modernas”, es decir provienen de precipitaciones recientes o de aguas subterráneas con un tiempo de residencia del orden de años, tiempo corto a escala hidrogeológica.

Se estima que las variaciones en las concentraciones de Tritio, corresponden a variaciones estadísticas más que a diferencia de edades de las aguas.

CAPÍTULO IV

DETERMINACIÓN DE ¹⁴C

4.1 Introducción

La técnica de datación con ¹⁴C fue desarrollada en 1947 por el químico Willard Frank Libby y sus colaboradores de la Universidad de Chicago. Debido a su trabajo Libby recibió el Premio Nobel de Química en el año 1960. Esta técnica puede ser aplicada en arqueología, antropología, paleontología, oceanografía, edafología, climatología y geología [15, 16, 17].

Debido al período de semidesintegración del ¹⁴C (5730 años), este método de datación puede ser aplicado a muestras con 50,000 años de antigüedad. El intervalo de aplicación ha podido extenderse hasta los 70,000 años debido a la utilización de aceleradores. En esta técnica la incertidumbre de la medida se incrementa a medida que la muestra es más antigua [13, 15, 17].

La datación radiocarbónica se basa en el hecho que el ^{14}C y el ^{12}C se encuentran presentes en todos los seres vivos y la proporción de $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ se mantiene constante e igual al existente en la atmósfera. Por otra parte el ^{14}C que se pierde por desintegración es repuesto por el intercambio que mantiene con la atmósfera.

La técnica de datación radiocarbónica ha ido en evolución y aunque algunas variantes han sido observadas, ellas no afectan la validez del método, sino que limitan sus aplicaciones.

4.2 Producción de ^{14}C

La radiación cósmica al interactuar con la atmósfera terrestre produce neutrones

$$\begin{array}{l} \textit{Radiación+ Atmósfera} \rightarrow \textit{Neutrones} \\ \textit{Cósmica} \end{array} \quad (4.1)$$

Los neutrones generados de acuerdo a su energía dan lugar a distintas reacciones con el ^{14}N . Así tenemos:

- Reacción con los neutrones de baja energía (<1keV)



Se produce ${}^{14}\text{C}$ e hidrógeno

- Reacción con los neutrones de energía superior a 1MeV



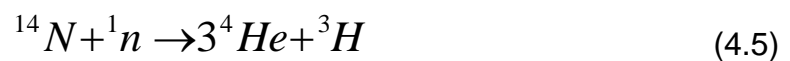
Se produce ${}^{11}\text{B}$ y ${}^4\text{He}$

- Reacción con los neutrones de energía ~ 4MeV



Se produce ${}^{12}\text{C}$ y ${}^3\text{H}$

- Reacción con neutrones de energía superior a 4MeV



Se produce ${}^4\text{He}$ y ${}^3\text{H}$

La reacción (4.2) tiene la mayor probabilidad de ocurrencia

4.3 Distribución de ^{14}C en la Tierra

El carbono 14 formado según la reacción (4.2) se oxida rápidamente (minutos u horas), de acuerdo con la reacción (4.6)



El $^{14}\text{CO}_2$ formado permanece un promedio de dos años en la estratósfera para luego distribuirse en la tropósfera y por acción del viento se mezcla con el dióxido de carbono inactivo de la atmósfera.

En un promedio de 4 años el radiocarbono se distribuye uniformemente en toda la atmósfera, lo que representa aproximadamente el 10^{-10} % del CO_2 total. En la tabla 4.1 se presenta los isótopos del C en el CO_2 de la atmósfera terrestre [13, 17].

Tabla 4.1
Isótopos del C en el CO_2 de la atmósfera terrestre

Isótopos del C en el CO_2	Proporción %
$^{12}\text{CO}_2$	98.9
$^{13}\text{CO}_2$	1.1
$^{14}\text{CO}_2$	10^{-10}

Las propiedades químicas de los isótopos del carbono (^{12}C , ^{13}C y ^{14}C) son semejantes, es por esto que el ^{14}C participa del ciclo del carbono e ingresa a los otros reservorios, de manera que la proporción $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ se mantiene constante. Se entiende por reservorios del carbono los medios en los cuales se puede encontrar ^{14}C y estos son: atmósfera, biosfera, océanos, ríos, etc. [17].

La asimilación de ^{14}C de la atmósfera por los organismos vivos ocurre a través de la fotosíntesis en los vegetales o indirectamente a través de los alimentos orgánicos en el caso de los animales [13, 17].

En las aguas (ríos, océanos) el dióxido de carbono atmosférico se disuelve encontrándose como dióxido de carbono, bicarbonato y carbonatos disueltos.

En los reservorios el tiempo de mezcla del carbono es corto comparado al promedio de vida del radiocarbono (8033 años), esto posibilita que la totalidad de los organismos vivientes contengan la misma concentración de carbono 14 que es similar a la cantidad de dióxido de carbono atmosférico, prescindiendo del efecto de fraccionamiento isotópico que es pequeño [17].

De acuerdo con lo mencionado se establece que todos los seres vivos tienen en su cuerpo, un nivel constante de radiactividad debido al carbono 14. Cuando el organismo muere, cesa la asimilación de carbono 14, de

manera similar los carbonatos al momento de su cristalización o depósito cesan su intercambio con la solución madre o con la atmósfera. En este momento la actividad de carbono 14 corresponde a la concentración en equilibrio a la que se denomina concentración inicial **A₀**. Esta actividad disminuirá en el tiempo por efecto del decaimiento radiactivo. Si en el presente determinamos la actividad **A** de la muestra y la comparamos con la actividad **A₀** es posible determinar el tiempo transcurrido **t** desde la muerte del organismo o la cristalización del carbonato. A éste tiempo se le denomina **años radiocarbónicos o edad radiocarbónica** [17].

4.4 Desintegración Radiactiva del ¹⁴C

El carbono 14 (¹⁴C) es el isótopo radiactivo del carbono y se desintegra con un período de semidesintegración de 5730 años. Como resultado de su decaimiento radiactivo emite 2 partículas: un electrón (partícula beta) y un antineutrino. Estas dos partículas son liberadas simultáneamente y llevan consigo la energía de decaimiento del núcleo que es de 156 KeV.



A partir del período de semidesintegración del ¹⁴C se puede establecer que, el 1% de sus átomos se desintegran en 83 años. La actividad

específica teórica calculada del ^{14}C es de 15 desintegraciones por minuto y por gramo de carbono total [17].

Las determinaciones experimentales de la actividad específica del ^{14}C dan como resultado 14 desintegraciones por minuto, por gramo de carbono total. Valor que es aceptado concordantemente con los valores teóricos y demuestra que no han existido cambios bruscos en la producción de ^{14}C o en la cantidad de carbono total por lo menos durante los últimos 8000 años.

En resumen la desintegración radiactiva es un proceso espontáneo e independiente de los alrededores del sistema, de modo que el número de átomos de ^{14}C que se desintegran por unidad de tiempo es proporcional al número total de átomos presentes en la muestra.

Así tenemos que:

$$\frac{dN}{dt} = -\lambda N \quad (4.8)$$

Donde:

N: Número de átomos totales

λ : Constante de desintegración

Ordenando e integrando la ecuación (4.8) tenemos:

$$\frac{dN}{N} = -\lambda dt \quad (4.9)$$

Integrando la ecuación (4.9) entre los límites N_0 a N y t_0 a t , tenemos:

$$\int_{N_0}^N \frac{dN}{N} = -\lambda \int_{t_0}^t dt \quad (4.10)$$

$$\text{Ln}N \Big|_{N_0}^N = -\lambda dt \Big|_{t_0}^t \quad (4.11)$$

$$\text{Ln}N - \text{Ln}N_0 = -\lambda(t - t_0) \quad (4.12)$$

$$\text{Ln} \left(\frac{N}{N_0} \right) = -\lambda(t - t_0) \quad (4.13)$$

$$\left(\frac{N}{N_0} \right) = e^{-\lambda(t-t_0)} \quad (4.14)$$

$$N = N_0 e^{-\lambda(t-t_0)} \quad (4.15)$$

Donde:

- N_0 : Número de átomos en el inicio (momento de muerte o cristalización)
- N : Número de átomos en el presente (después del tiempo t)
- t_0 : Tiempo de muerte o de cristalización
- t : Tiempo transcurrido hasta el presente

Reemplazando $t_0=0$, en la ecuación (4.15), tenemos:

$$N = N_0 e^{-\lambda t} \quad (4.16)$$

Despejando t , tenemos:

$$t = \frac{1}{\lambda} \text{Ln} \left(\frac{N_0}{N} \right) \quad (4.17)$$

Recordemos que el tiempo que debe transcurrir para que el número de átomos se reduzca a la mitad es el periodo de semidesintegración ($t_{1/2}$).

Entonces reemplazando en la ecuación (4.17) tenemos:

$$t_{1/2} = \frac{1}{\lambda} \text{Ln} \left(\frac{N_0}{\frac{N_0}{2}} \right) \quad (4.18)$$

Ordenando:

$$\boxed{t_{1/2} = \frac{\text{Ln}(2)}{\lambda}} \quad (4.20)$$

Despejando λ de la ecuación (4.20) tenemos:

$$\lambda = \frac{\text{Ln}(2)}{t_{1/2}} \quad (4.21)$$

Reemplazando la ecuación (4.21) en la ecuación (4.17) tenemos:

$$t = \frac{1}{\left(\frac{\ln 2}{t_{1/2}}\right)} \ln\left(\frac{N_0}{N}\right) \quad (4.21)$$

Ordenando:

$$t = \frac{t_{1/2}}{\ln 2} \ln\left(\frac{N_0}{N}\right) \quad (4.22)$$

En forma equivalente la ecuación 4.15 y 4.22 puede ser expresada en términos de la actividad es decir:

$$A = A_0 e^{-\lambda(t-t_0)} \quad (4.23)$$

$$t = \frac{t_{1/2}}{\ln 2} \ln\left(\frac{A_0}{A}\right) \quad (4.24)$$

Donde:

- A_0 : Actividad en el inicio (momento de muerte o cristalización)
- A : Actividad en el presente (después del tiempo t)

4.5 Período de Semidesintegración del ^{14}C

Con la finalidad de establecer una escala de tiempo radiométrica, es necesario establecer el periodo de semidesintegración del ^{14}C y con ello poder expresar la edad de las muestras en años.

En el año 1955 Libby promedió tres mediciones que considero más confiables, obteniendo el valor de $5\,568 \pm 30$ años. Redeterminaciones de otros investigadores (Godwin, 1962), permitieron calcular un nuevo valor medio para esta importante constante física reportando $5\,730 \pm 40$ años, que es ahora el mejor valor disponible [17].

A pesar del nuevo valor para el período de semidesintegración del ^{14}C en la 5^{ta} Conferencia de Datación Radiocarbónica, celebrada en Cambridge Inglaterra (1962), resolvió que los laboratorios de ^{14}C continuaran calculando y publicando los fechados radiocarbónicos con el periodo de semidesintegración calculado por Libby es decir $5\,568 \pm 30$ años. Esto evitara la confusión con los miles de datos publicados con anterioridad a 1962 y la futura información de datos calculados con diferentes periodos de semidesintegración [17].

Este error sistemático debido al período de semidesintegración puede corregirse multiplicando los fechados publicados por el factor $5730/5568 = 1,03$. Independientemente del período de semidesintegración que pueda

utilizarse, los datos radiocarbónicos forman una cronología radiométrica expresada como edad radiocarbónica convencional indicada en años A.P. (Antes del presente), siendo el presente el año 1950, referencia que es aceptada internacionalmente.

4.6 Variaciones en la Concentración inicial de ^{14}C

Como dijéramos en la introducción, este método se fundamenta en el hecho que el ^{14}C se distribuye homogéneamente en la atmósfera, biosfera, océanos; alcanzando el equilibrio. Así mismo el contenido inicial expresado por la actividad inicial A_0 de todos los organismos vivientes y el de los carbonatos en el momento de su cristalización es conocido o puede ser establecido. Esto es verdadero dentro de ciertos límites de precisión.

Las desviaciones son conocidas por los laboratorios de radiocarbono, pero no son informadas conjuntamente con los resultados y por lo general tampoco son consideradas por los investigadores de otras disciplinas que utilizan los fechados [17].

A continuación haremos una breve descripción de las causas de esta variación.

4.6.1 Variación Natural en la Concentración Inicial de ^{14}C

Libby demostró la validez de este método determinando la antigüedad de restos arqueológicos egipcios con sus edades históricas, pero en determinadas muestras encontró discrepancias, como por ejemplo cuando fecho una madera de acacia en excelente estado de preservación, de la tumba del Faraón Zoser en Sakkara, de la tercera dinastía. Encontrando una edad radiocarbónica de $3\,979 \pm 350$ años A.P (Antes del Presente), en lugar de la edad histórica de 4 650 años. De la comparación de los valores tenemos una discrepancia de 671 años, lo que obligo a investigar el supuesto inicial que el contenido de ^{14}C en el pasado es constante y homogéneo y similar al actual.

La dendrocronología, es decir la determinación de la edad utilizando anillos de árboles de edad conocida, contribuyo a evidenciar variaciones en el contenido de ^{14}C atmosférico. Esto es posible debido a que el carbono en los compuestos bio-orgánicos de los vegetales proviene de la fotosíntesis, en equilibrio con el CO_2 del aire. En un anillo de árbol el intercambio con el medio ambiente cesa después que ha sido formado. Los compuestos bio-orgánicos permanecen estables a través del tiempo, por lo que el anillo de árbol almacena información acerca de la composición isotópica del aire circundante en el momento de crecimiento [17].

La determinación del contenido radiocarbónico en anillos de árboles de edad conocida permitió estudiar la variabilidad del ^{14}C atmosférico durante los pasados 8 000 años. De esta forma ha sido posible encontrar la desviación en la concentración de ^{14}C en el pasado. Las edades radiocarbónicas así determinadas, son mas “jóvenes” que las históricas en muestras de edades mayores que aproximadamente 2000 años. Con lo que son fundadas las discrepancias entre los años radiocarbónicos y los años astronómicos o históricos.

Las posibles causas de la variación de la concentración radiocarbónica inicial (A_0) en la atmósfera puede deberse a:

- Variaciones en la velocidad de producción de ^{14}C en la atmósfera, debido a cambios en la intensidad de la radiación cósmica y en el campo magnético terrestre.
- Cambios en los reservorios del ^{14}C debidos a cambios climáticos, cambios en la circulación oceánica, el intercambio de CO_2 entre atmósfera y océano, la superficie oceánica libre, la concentración de CO_2 atmosférico, etc.

En la actualidad se acepta que los fechados radiocarbónicos convencionales necesitan ser “**calibrados**” a causa de las variaciones en el contenido de ^{14}C del CO_2 atmosférico cuando sea necesario relacionarlo con las edades históricas o astronómicas.

En los últimos años se propuesto varias curvas de calibración con sus propios errores, es por esta razón que en el año 1979 los investigadores se reunieron en la Universidad de Arizona para dar origen a una de calibración de ^{14}C seleccionando la información preexistente. Los resultados de esta reunión fueron publicados en el volumen No 24 de la revista Radiocarbon (1982).

4.6.2 Variación por la Acción del Hombre en la Concentración de ^{14}C

El desarrollo industrial alcanzado por el hombre en los últimos años, que permitió el descubrimiento de la máquina a vapor, motor a explosión, instalaciones industriales, calefacción, etc., ha dado lugar a la combustión de grandes cantidades de combustibles fósiles como el petróleo. Estos combustibles fósiles, de origen orgánico formados hace millones de años, carecen prácticamente de ^{14}C y el que poseen ya no es detectable. Por esta razón se han vertido a la atmósfera grandes cantidades de CO_2 “inactivo” que ha dado lugar a una reducción de la proporción de $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$. Este efecto fue descubierto por Suess (1955) y se le conoce como “efecto Suess” o “efecto industrial” [20].

El efecto Suess ha provocado una disminución de la actividad de ^{14}C en la atmósfera de aproximadamente 2% durante el periodo 1850 a 1954, esto es una disminución de aproximadamente 0,02% por año. Este error no es excesivamente importante en su magnitud, pero debe tenerse en cuenta

para efectuar correcciones cuando se realizan dataciones de muestras posteriores a 1850 y en la utilización de patrones contemporáneos.

A partir de 1954 comienza a producirse una alteración opuesta a la anteriormente expuesta, motivada por los ensayos con bombas nucleares en la atmósfera. Las explosiones nucleares liberaron neutrones originando por un mecanismo similar al natural significativas cantidades de ^{14}C . Esta producción artificial incremento enormemente la concentración de ^{14}C en la atmósfera y por consiguiente en los seres vivos. Los niveles en el hemisferio norte prácticamente se duplicaron en los años 1963 y 1964. La interrupción de los ensayos nucleares en la atmósfera ha dado lugar a una disminución paulatina, encontrándose en los últimos años valores de aproximadamente 30% por encima de la concentración natural (pre-bomba) en ambos hemisferios [17].

La alteración de los niveles naturales de ^{14}C fue observada por Vries (1958) y es conocido con el nombre de “efecto de la bomba atómica”. Al igual que en el caso del efecto Suess, este efecto ha provocado que la materia viva actual no pueda ser usada en el método de ^{14}C como patrón de referencia para conocer la radiactividad que presentaría una muestra de edad cero.

4.7 Muestra Patrón de ^{14}C Para la Medida de la Actividad Contemporánea

La concentración de ^{14}C en la biosfera se asume constante a lo largo del tiempo, en consecuencia cualquier muestra contemporánea podría utilizarse para determinar la actividad inicial A_0 . Aunque en los últimos años se han producido fluctuaciones en la concentración de ^{14}C que obliga a utilizar una muestra anterior a 1850 [13].

En el año 1959 en la Conferencia de Datación Radiocarbónica, celebrada en Groningen-Holanda, se planteo la necesidad de usar un estándar o patrón de referencia (muestra de edad cero) común para todos los laboratorios, dado que podía cometerse un error sistemático en las dataciones por el empleo de diferentes estándares. En esta reunión se decidió utilizar como patrón de referencia al ácido oxálico (SRM-4990) distribuido por la National Bureau of Standards (NBS) de los Estados Unidos. La actividad radiocarbónica de esta muestra patrón fue comparada con la actividad del estándar usado por la Lamont Geological Observatory de los Estados Unidos, consistente en un anillo de árbol de roble del año 1890 D.C. Se determino que el 95% de la actividad radiocarbónica del ácido oxálico NBS (referida al año 1950) concuerda con la actividad en ^{14}C del dióxido de carbono atmosférico del año 1890 D.C [17].

El ácido oxálico NBS debe ser transformado en CO₂ para ser utilizado, presentando estas muestras de gas diferencias en la composición isotópica del carbono, es por esta razón que Broecker and Olson (1961) propusieron que todos los laboratorios de datación radiocarbónica normalicen el 95% de la actividad media del ácido oxálico NBS a una misma composición en isótopos estables del carbono dada por $^{13}\text{C} = -19$ o/oo (desviación relativa por mil) con respecto al PDB (estándar para el carbono 13: Belemnita americana de la formación Peedee de Carolina del Sur-Estados Unidos, definido por Craig en 1957). Dicho valor de actividad es $13.56 \pm 0,07$ desintegraciones por minuto y por gramo de carbono, considerado como 100% del carbono moderno [17].

En resumen podemos decir que todos los laboratorios de datación radiocarbónica en la actualidad determinan la actividad inicial de la muestra A_0 en relación al ácido oxálico NBS o a sub-patrones, los cuales están directamente relacionados con el ácido oxálico NBS.

4.8 Síntesis del Benceno Marcado con ^{14}C Empleado en Datación Radiocarbónica

Las etapas para sintetizar el benceno marcado con ^{14}C empleado en datación radiocarbónica son:

- Obtención y almacenamiento de CO₂
- Síntesis de benceno (propriadmente dicho)

Estas etapas serán desarrolladas a continuación

4.8.1 Obtención y Almacenamiento de CO₂

El dióxido de carbono CO₂ puede ser obtenido de dos formas:

- Combustión
- Reacción química

La combustión es utilizada en el caso de muestras orgánicas y dependiendo de su contenido puede realizarse empleando:

- Tubo de combustión
- Cámara de combustión

La reacción química es empleada en el caso de muestras de carbonatos. En cualquiera de los casos el CO₂ obtenido es purificado y almacenado en depósitos para su posterior transformación en acetileno y finalmente en benceno [13].

4.8.1.1 Muestras con Bajo Contenido de Materia Orgánica

Las muestras con bajo contenido de materia orgánica tales como las turbas y las arcillas, requieren del uso de un tubo de combustión que permite quemar entre 50 y 300 gramos aproximadamente de muestra. La combustión se realiza calentando la muestra en corriente de oxígeno y para asegurar la oxidación completa se hacen pasar los gases a través de óxido de cobre a 800 °C (ver Fig. 4.1) [13].

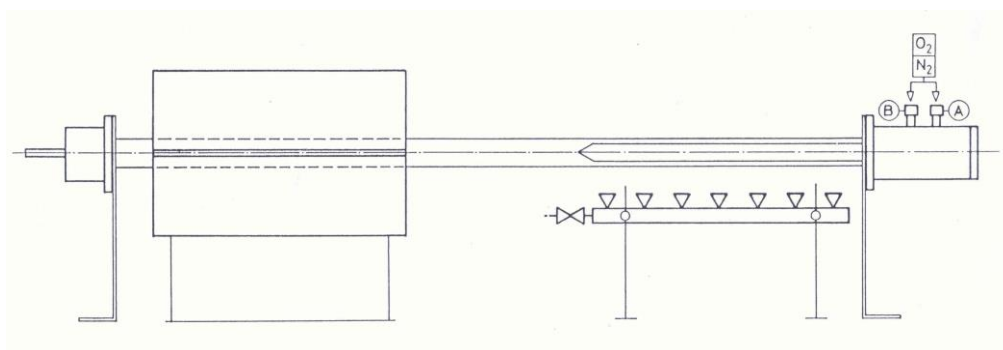


Fig. 4.1 Tubo de combustión para muestras con bajo contenido de materia orgánica

Si se va a utilizar un contador de gas proporcional para la medida de las muestras, se requiere que el CO₂ sea muy puro. Si se va utilizar un centellador líquido donde el producto final es el benceno no se requiere de una elevada pureza, el CO₂ generado pasará a través de 3 borbotadores

que contiene solución saturada de permanganato de potasio donde se retienen los óxidos de azufre. Luego se pasara por una trampa que retiene el agua refrigerada a $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ con una mezcla de nitrógeno líquido y alcohol, para ser recogido como sólido en 3 trampas unidas en serie y refrigeradas con nitrógeno líquido a $-195\text{ }^{\circ}\text{C}$. Luego se traslada criogénicamente a los depósitos de almacenamiento (Ver Fig. 4.3) [13].

4.8.1.2 Muestras con Alto Contenido de Materia Orgánica

Las muestras con alto contenido de materia orgánica en la datación, son los restos de carbones, maderas, y el colágeno procedente de los huesos. En este tipo de muestras se puede utilizar una cámara de combustión para realizar una oxidación drástica trabajando con oxígeno a presión, consiguiendo la oxidación rápida y total de la muestra (ver Fig. 4.2). El CO_2 producido por esta técnica es más puro que el obtenido usando tubo de combustión [13].

Las muestras a ser datadas se colocan en una cápsula de cuarzo situada en la parte inferior de la puerta de la cámara y en un recipiente interior de acero inoxidable se coloca agua libre de CO_2 , la que servirá para disolver los óxidos de nitrógeno y azufre dando lugar a una disolución ácida que evita la disolución del CO_2 producido. A la salida de la cámara el CO_2 producido pasa por una trampa para agua refrigerada a $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ para luego ser recogido

como sólido y almacenado en forma similar a las muestras con bajo contenido de materia orgánica (ver Fig. 4.3).

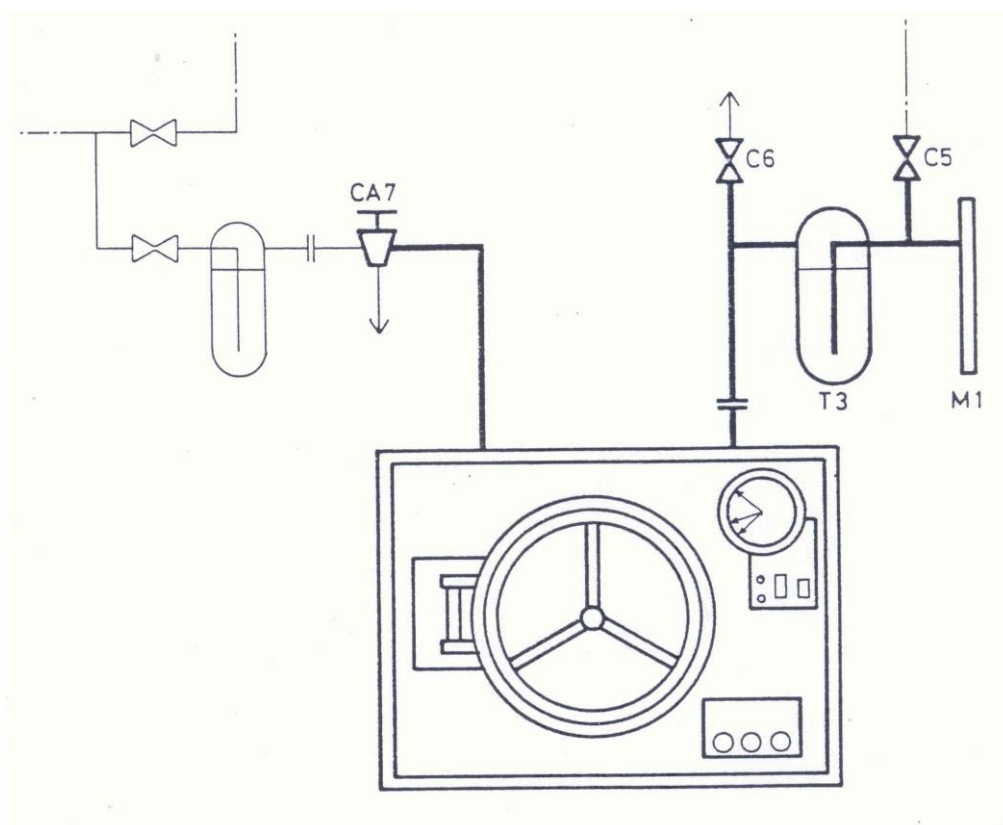
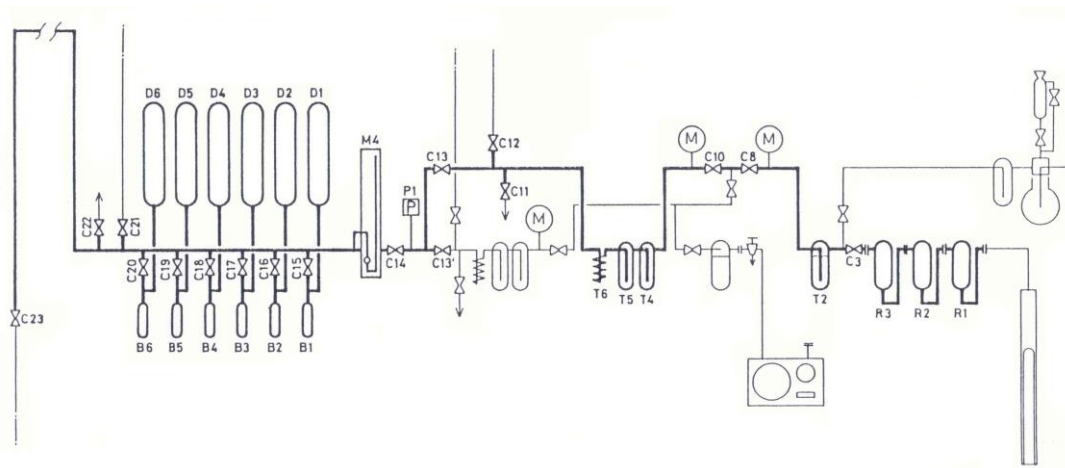


Fig. 4.2 Cámara de combustión para muestras con alto contenido de materia orgánica

Generador de CO₂ para
carbonatos y ácido oxálico



Cámara de combustión

Tubo de combustión

Fig. 4.3 Sistema para la obtención, purificación y almacenamiento de CO₂

4.8.1.3 Muestras de Carbonatos y Ácido Oxálico Patrón

Las muestras estudiadas pueden ser conchas, carbonatos (precipitados previamente en aguas) y morteros de construcción. El CO₂ se produce por reacción de estas muestras con un ácido fuerte tal como el ácido clorhídrico (HCl).

El ácido oxálico patrón es atacado con permanganato para producir el dióxido de carbono. Un esquema general del sistema empleado para muestras de carbonatos y ácido oxálico patrón se presenta en la figura 4.4

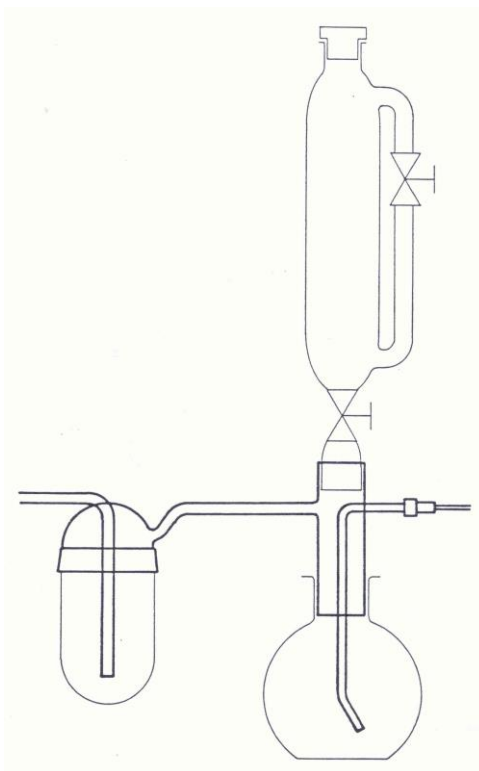


Fig 4.4 Sistema para obtención de CO₂ a partir de carbonatos y ácido oxálico

En el caso de las conchas, se suele utilizar 40 g de muestra que es cubierta con agua libre de CO₂. El ataque se realiza con ácido clorhídrico (HCl) 6N gota a gota. El CO₂ generado pasa a través de una trampa para agua que se encuentra a temperatura ambiente para luego continuar en forma similar al caso de las muestras con bajo contenido de materia orgánica que utiliza tubo de combustión para la generación del CO₂.

En el caso del ácido oxálico patrón se utiliza 40 g, la que se cubre con ácido sulfúrico (H₂SO₄) 2N, el ataque se realiza en presencia de solución de permanganato de potasio (KMnO₄). El CO₂ generado pasa a través de una

trampa para agua que está a temperatura ambiente y la purificación se realiza en forma similar que en el caso de las muestras de conchas [13].

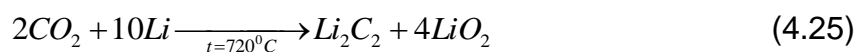
4.8.2 Síntesis de Benceno

Después de generado el CO₂ a partir de la muestra, la síntesis de benceno se realiza en dos etapas:

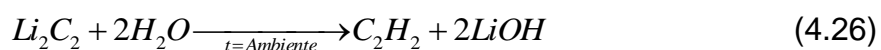
- Obtención de acetileno
- Trimerización del acetileno

4.8.2.1 Obtención de Acetileno

El CO₂ obtenido se reduce con litio para formar carburo de litio, según la siguiente reacción:



El carburo de litio formado es hidrolizado con agua a temperatura ambiente, según la siguiente reacción:



La reacción de formación de carburo de litio es realizada en un reactor de acero inoxidable que dispone de una camisa refrigerante en su mitad superior y puede ser calentado hasta una temperatura máxima de 1200 °C (ver Fig. 4.5). En una cápsula de níquel que se adapta perfectamente al fondo del reactor es colocado el litio en una proporción de 2.5 veces la cantidad estequiométrica de la reacción. El acetileno producido es secado en 3 trampas, 2 de las cuales se encuentran enfriadas a $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ con mezcla de nitrógeno alcohol, la otra trampa contiene ácido fosfórico [16].

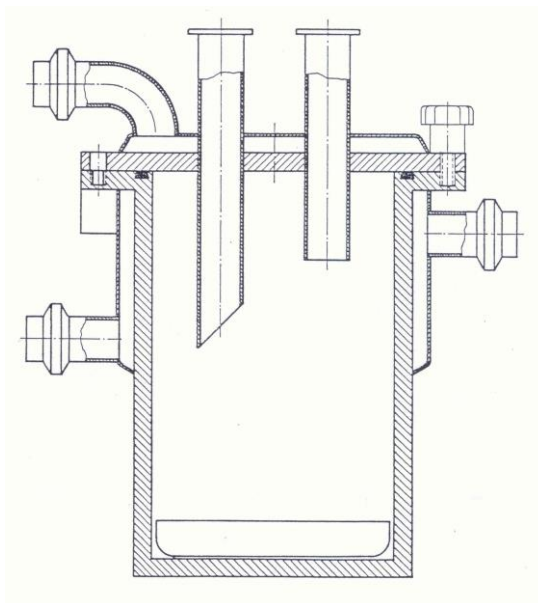


Fig. 4.5 Reactor de acero inoxidable para la síntesis de acetileno a partir de CO_2

4.8.2.2 Trimerización de Acetileno

El acetileno formado es trimerizado utilizando un catalizador, de acuerdo con la siguiente reacción:



El catalizador esta compuesto por:

- SiO₂ 90%
- Al₂O₃ 10%
- Cr₂O₃ 0.15%

La absorción del acetileno sobre el catalizador depende de la presión de éste gas entre otras condiciones [16].

4.9 Condiciones Optimas de Medida

La exactitud obtenida en la medida de la actividad de una muestra puede variar de acuerdo con las condiciones elegidas. Por lo general se elige la que proporcione la mejor relación señal: fondo.

Las condiciones susceptibles de modificación están relacionadas a:

- El tipo de vial, forma y material del que esta construido
- El disolvente
- El centellador, la sustancia y la concentración en el cóctel de centelleo
- La proporción del cóctel de centelleo : muestra
- El volumen total de la muestra
- La ventana de trabajo
- La temperatura de medida

4.10 Viales

Los laboratorios dedicados a la datación por ^{14}C utilizan distintos tipos de viales, que van desde los comerciales de vidrio y teflón a los desarrollados por ellos mismos.

La geometría del vial ha sido estudiada para incrementar el ángulo sólido de detección de los tubos fotomultiplicadores (TFM), ensayando viales cilíndricos, prismáticos cuadrangulares y esféricos; habiéndose encontrado que los viales esféricos no presentan mejoras respecto del resto, los prismáticos no tienen una posición reproducible en los cambios automáticos de las muestras. Por estas razones la mayoría de los laboratorios han adoptado los viales cilíndricos.

Los materiales ensayados en la construcción de viales para muestras de baja actividad de C-14 son: vidrio, cuarzo, polietileno, polipropileno, nylon y teflón, encontrándose que el vidrio y el teflón eran los adecuados para estas muestras. El polietileno y el polipropileno fueron desestimados dado que no se pueden utilizar con los disolventes aromáticos y el nylon es higroscópico. El cuarzo presenta algunas ventajas respecto al vidrio con bajo contenido de potasio 40.

Los viales de vidrio deben ser de bajo contenido de potasio 40 (^{40}K), tienen por ventaja su bajo costo que facilita su renovación.

Los viales de teflón son bastante aceptados pero su costo es elevado, además de representar trabajo especial para su limpieza y reutilización sin riesgo de contaminación y efecto de memoria.

Los viales de teflón-cobre han sido bastante estudiados por Polach y tienen por ventaja el disponer de una base y tapa de cobre que sirve como blindaje, las partes de cobre son negras para evitar la reflexión de la luz ultravioleta, la hermeticidad del vial esta asegurada por una junta de silicona recubierta de un disco de teflón, habiéndose establecido que la pérdida del solvente es menor a 0,2 mg por semana. Otra ventaja que ofrece este vial es que reduce notablemente el ruido de fondo [17].

4.11 Ejemplo de Medida por Centelleo Líquido (LSC)

Las muestras deben ser limpiadas mecánicamente para eliminar los materiales que son ajenos a la muestra que se quiere datar (sedimentos, raíces, etc). Dependiendo del tipo de muestra estas pueden ser trituradas o extraídas como en el caso del colágeno de los huesos.

La síntesis de benceno y la medida de las muestras se realiza según lo descrito en los ítems 4.8 - 4.10 de este capítulo.

En la tabla 4.2 se presenta algunos resultados de medida de muestras arqueológicas por centelleo líquido

Tabla 4.2
Resultados de medida por centelleo líquido de muestras arqueológicas

Muestra	Tipo de muestra	Actividad (dpm)	Edad A.P.
1	Madera	$3,937 \pm 0,048$	$8\ 831 \pm 100$
2	Materia orgánica	$3,641 \pm 0,049$	$9\ 457 \pm 111$
3	Carbonato	$3,566 \pm 0,045$	$9\ 626 \pm 104$

4.12 Discusión de Resultados

Los resultados obtenidos en las dataciones de las muestras consignadas en la tabla 4.2 indican que la materia orgánica tiene una antigüedad intermedia entre la madera y el carbonato.

Para establecer una correlación de eventos a partir de los datos obtenidos, podemos plantear que la muestra de madera corresponde a un árbol que se desarrollo con anterioridad y que el carbonato es posterior. Así la materia orgánica se constituye como el elemento que nos señala la fecha del evento.

Esta interpretación como analista debe ser confrontada con los datos del arqueólogo, antropólogo, geólogo, etc. Para establecer la edad histórica del evento en estudio.

CONCLUSIONES

- Los valores de actividad encontrados en las muestras de agua medidas directamente por centelleo líquido ponen en evidencia niveles apreciables de tritio respecto de los ambientales. Estos valores nos llevan a concluir que se trata de muestras donde se ha incorporado tritio en forma intencional como es el caso de los estudios en hidrología isotópica o quizás provenga de una central nuclear.
- Con el enriquecimiento electrolítico de las muestras de agua se consigue un factor de enriquecimiento de 34.82 y un factor de conservación de 80.78%. Estos valores son bastante buenos y ponen de manifiesto las bondades de la técnica.
- La eficiencia de detección del equipo de medida por centelleo líquido (LSC) empleando muestras de agua medidas directamente es de

20.82% y con muestras de agua enriquecidas de 21.85%, lo que pone de manifiesto otra ventaja al usar enriquecimiento.

- El límite de detección en muestras de agua medidas directamente con el equipo de centelleo líquido es de 37.68 (UT) mientras que para muestras con enriquecimiento es de 0.42 (UT). Estos valores ponen en evidencia la ventaja de utilizar el enriquecimiento electrolítico.
- Los niveles de actividad debida a la presencia de tritio (UT) en las muestras enriquecidas y analizadas, permiten concluir que pertenecen a aguas modernas o contemporáneas.
- Para concluir sobre la edad histórica de un evento se debe tener en cuenta que los valores reportados por el laboratorio (años radiocarbónicos) deben ser calibrados. Así mismo el establecimiento de la edad histórica se sustenta además de los datos del laboratorio en la información proporcionada por el arqueólogo, geólogo, paleontólogo, antropólogo, etc.
- Montar un laboratorio de datación radiocarbónica en nuestro país por la técnica de conversión a benceno y medida por centelleo líquido (LSC), requiere de:
 - Línea de Conversión a benceno líquido: Costo aproximado de \$ 20 000

- Equipo de centelleo líquido para detectar bajos niveles de radiactividad (Ultra Low Level). Costo aproximado de \$ 60 000

BIBLIOGRAFÍA

- [1]. Raymond A. Serway, Física tomo II, Mc Graw-Hill, 2da edición en español, pag: 1372-1383, México, 1993.
- [2]. Autoridad Regulatoria Nuclear de Argentina, Curso de Post-Grado en Protección Radiológica y Seguridad Nuclear tomo I [versión electrónica pdf], Argentina, 1998.
- [3a]. Michael F. L'Annunziata, Handbook of Radioactivity Analysis, pag: 2-17, Academic Press, 1998.
- [3b]. Michael F. L'Annunziata, Handbook of Radioactivity Analysis, pag: 210-329, Academic Press, 1998.
- [3c]. Michael F. L'Annunziata, Handbook of Radioactivity Analysis, pag: 331-366, Academic Press, 1998.
- [4]. Michael J. Kessler, Liquid Scintillation Analysis Science and Technology
- [5]. Marina Rodríguez Alcalá, J. A. Suárez G. Del Rey, Practica 3: Determinación de tritio en Muestras Ambientales. En: Curso Medida de la radiactividad en Muestras Ambientales, Ciemat.

- [6]. Liquid Scintillation Counting [en línea]
<<http://www.ch.kcl.ac.uk/kclchem/courses/djmlirc/irc5.pdf.pdf>>
[consulta: 11 mayo 2003].
- [7]. E. C. Long, Liquid Scintillation Counting Theory and Techniques;
Beckman, 1976.
- [8]. Jock Thomson, PerkinElmer Life Sciences, Sample Preparation &
Cocktail Selection [en línea] <http://www.npl.co.uk/lsuf/2003/sample_preparation_and_cocktail_selection.pdf> [consulta: 11 mayo 2003]
- [9]. Tema 1.- El Hidrógeno [en línea]
<http://www.uv.es/~borrasj/docencia/apuntes/hidrogeno.pdf> [consulta:
20 ulio 2003]
- [10]. María Fé Díaz Teijeiro, Teoría 15: Concentración electrolítica de tritio en
aguas. En: Curso Medida de la radiactividad en Muestras Ambientales,
Ciemat.
- [11]. International Atomic Energy Agency, Guide Book on Nuclear
Techniques in Hydrology, Technical Reports Series No 91, 1983
edition, IAEA, vienna,1983
- [12]. D. Rodríguez, R. Rojas, J. Valencia, Determinación de Bajos Niveles de
Tritio por Enriquecimiento Electrolítico y Lectura por Centelleo Líquido,
Reporte Científico Tecnológico IPEN 2002, IPEN, 2003.
- [13]. José Fco. García Martínez, Montaje de un Laboratorio de Datación por
Carbono-14 por el Método del Benceno, Tesis de Licenciatura en
Química, Barcelona, España, Universidad de Barcelona, 1985.

- [14]. José Fco. García Martínez, Estudio y Optimización del Procedimiento de Datación por Carbono-14 Mediante el Método de Centelleo Líquido, Tesis de Doctorado, Barcelona, España, Universidad de Barcelona, 1989.
- [15]. Técnicas de Datación Absolutas, Datación por Radio Carbono (carbono 14) [en línea] <<http://www.geocities.com/latrinchera2000/datacion/absolutas/carbono14.html>> [consulta: 6 setiembre 2003]
- [16]. Datación radiocarbónica [en línea] <<http://www.c14dating.com/>> [consulta: 2 agosto 2003].
- [17]. Anibal Figini “et al”, Método de Datación Radiocarbónica y sus Fuentes de Error, Latir, La Plata, 1983.