



UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA

# **Medidas de Plomo 210 y Polonio 210 en agua de consumo humano y agua residual**

**Mateo Londoño Osorio**

Universidad Nacional de Colombia - Sede Medellín

Facultad de Ciencias, Escuela de Física

Medellín, Colombia

2023



# **Medidas de Plomo 210 y Polonio 210 en agua de consumo humano y agua residual**

**Mateo Londoño Osorio**

Tesis presentada como requisito parcial para optar al título de:

**Magister en ciencias - Física**

Director:

MSc Javier Morales Aramburo

Grupo de investigación:

Física Radiológica

Universidad Nacional de Colombia - Sede Medellín

Facultad de Ciencias, Escuela de Física

Medellín, Colombia

2023



Para Helena

## **Agradecimientos**

Quiero agradecer al Profesor Javier Morales por su tutoría y acompañamiento durante todo el proceso de aprendizaje y desarrollo de esta tesis, además al grupo de investigación de Física radiológica y sus otros dos profesores Gloria María Díaz y Jorge Anselmo Puerta por su guía, apoyo y enseñanzas, que me permitieron crecer profesionalmente y como persona. Además, a mis compañeros del grupo de investigación en especial, a mi compañero de laboratorio el Ing. Santiago López por toda la ayuda y gratos momentos.

Extiendo mi agradecimiento a la Universidad Nacional de Colombia – Sede Medellín y a la Facultad de Ciencias por la formación que me permitió culminar con mis estudios de Maestría en Ciencias – Física.

Agradezco a mis padres, hermanas y familia por su motivación constante para alcanzar este logro de mi vida profesional.

Por último, agradezco a mi esposa Laura Martínez y mi hija Helena por ser mi soporte durante todo este proceso, por su compañía, motivación, amor y comprensión que inspiran mi camino día tras día.

## RESUMEN

En Colombia, la falta de investigaciones regulares y de normativas específicas sobre la existencia de materiales radiactivos de origen natural (NORM) ha resultado en un desconocimiento generalizado sobre la extensión de esta problemática en el país. Se realizaron 14 mediciones de agua (12 de agua de consumo humano y 2 de agua residual) en cuatro Departamentos (Antioquia, Chocó, Caldas y Tolima) del país, con el objetivo de determinar la presencia de  $^{210}\text{Pb}$  y  $^{210}\text{Po}$  en cada una de estas muestras luego de aplicar un proceso radioquímico para poder medirlas en un LSC (Contador de Centelleo Líquido); únicamente la muestra M10, tomada en el municipio de Samaná-Caldas, presenta un contenido de  $^{210}\text{Pb}$  que supera el límite internacional fijado por la Organización Mundial de la Salud que es de 0.1 Bq/L. Consumir prolongadamente agua que supere el límite puede traer consigo problemas de salud como el cáncer. Este estudio establece una metodología para las mediciones de materiales NORM ( $^{210}\text{Pb}$  y  $^{210}\text{Po}$ ) en aguas de consumo humano y agua residual.

**Palabras clave:** NORM, Plomo 210, Polonio 210, contador de centelleo líquido.

## ABSTRACT

### Measurements of Lead-210 and Polonium-210 in drinking water and wastewater

In Colombia, the lack of regular research and specific regulations regarding the existence of Naturally Occurring Radioactive Materials (NORM) has resulted in a widespread unawareness of the extent of this issue in the country. 14 water samples (12 for human consumption and 2 for wastewater) were taken in four Departments (Antioquia, Chocó, Caldas, and Tolima) of the country, aiming to determine the presence of  $^{210}\text{Pb}$  and  $^{210}\text{Po}$  in each of these samples after applying a radiochemical process for measurement using a Liquid Scintillation Counter (LSC); only sample M10, taken in the municipality of Samaná-Caldas, presents a  $^{210}\text{Pb}$  content exceeding the international limit set by the World Health Organization, which is 0.1 Bq/L. Prolonged consumption of water exceeding the limit may result in health issues such as cancer. This study establishes a methodology for measuring NORM materials ( $^{210}\text{Pb}$  and  $^{210}\text{Po}$ ) in drinking water and wastewater.

**Keywords:** NORM, Lead 210, Polonium 210, liquid scintillation counter.

# CONTENIDO

<b>Resumen.....</b>	<b>VII</b>
<b>Lista de figuras.....</b>	<b>XI</b>
<b>Lista de tablas.....</b>	<b>XIII</b>
<b>1. Introducción .....</b>	<b>1</b>
<b>2. Fundamentos teóricos.....</b>	<b>4</b>
<b>2.1. Emisores <math>\alpha</math>.....</b>	<b>4</b>
2.2. Emisores $\beta^-$ y $\beta^+$ .....	4
2.3. Emisores $\gamma$ .....	5
<b>3. Contador de centelleo líquido (LSC) .....</b>	<b>7</b>
<b>3.1. Estados singletes y tripletes.....</b>	<b>8</b>
<b>3.2. Líquido centellador .....</b>	<b>10</b>
<b>3.2.1. Solvente.....</b>	<b>10</b>
<b>3.2.2. Solutos.....</b>	<b>11</b>
<b>3.3. El vial.....</b>	<b>12</b>
<b>3.4. Tubos fotomultiplicadores .....</b>	<b>13</b>
<b>3.4.1. Fotocátodo.....</b>	<b>14</b>
<b>3.4.2. Multiplicador de electrones.....</b>	<b>14</b>
<b>3.5. Extinción de la señal luminosa (Quenching) .....</b>	<b>15</b>
<b>3.5.1. Extinción química .....</b>	<b>16</b>
<b>3.5.2. Extinción por concentración .....</b>	<b>16</b>
<b>3.5.3. Extinción por color .....</b>	<b>16</b>
<b>3.5.4. Extinción física .....</b>	<b>16</b>
<b>3.5.5. Extinción por ionización .....</b>	<b>17</b>
<b>3.6. Procesos que generan variación en el fondo.....</b>	<b>19</b>

---

3.7. Discriminación alfa y beta .....	19
3.8. Circuito de coincidencia.....	22
3.9. Blindaje .....	23
3.10. Cámara de Conteo .....	24
<b>4. Materiales y métodos .....</b>	<b>25</b>
4.1. Puesta a punto .....	25
4.1.1. Test de eficiencia.....	26
4.1.2. Definición del coctel centellador.....	27
4.1.3. Viales y definición de la proporción .....	28
4.1.4. Curvas de Quenching .....	29
4.1.5. Cálculo de la eficiencia de conteo .....	31
4.1.6. Definición del nivel óptimo de PSA .....	32
4.2. Medidas de Plomo 210 y Polonio 210.....	35
4.2.1. Precipitación de Pb y Po .....	35
4.2.2. Separación de Pb y Po .....	36
4.2.3. Determinación de Pb y Po.....	36
4.3.Cálculo de actividad.....	38
<b>5. Análisis de resultados.....</b>	<b>40</b>
<b>6. Conclusiones .....</b>	<b>43</b>
<b>A. Anexo A. Certificado de radiactividad.....</b>	<b>44</b>
<b>B. Anexo B. Preparaciones químicas iniciales .....</b>	<b>46</b>
<b>C. Anexo C. Lista de chequeo paso a paso del proceso radioquímico.....</b>	<b>47</b>
<b>D. Anexo D. Registro de muestras.....</b>	<b>48</b>
<b>E. Anexo E. Registro fotográfico del proceso radioquímico.....</b>	<b>49</b>
<b>Bibliografía .....</b>	<b>50</b>

## Lista de figuras

2.1. Espectro de emisión continuo característico de las partículas beta.....	5
2.2. Esquema de decaimiento del Radio-226.....	6
2.3. Esquema de decaimiento del Cs-137 .....	6
3.1. Esquema general de un sistema de detección por centelleo líquido .....	7
3.2. Niveles de energía en una molécula orgánica con estructura $4\pi$ .....	8
3.3. a) solutos primarios y b) Solutos secundarios .....	12
3.4. Elementos básicos de un tubo fotomultiplicador .....	13
3.5. Ejemplos de Quenching .....	15
3.6. Desplazamiento del espectro del $^{99}\text{Tc}$ sometido a diferentes grados de extinción añadiendo diferentes cantidades de $\text{Na}_2\text{CrO}_4$ .....	17
3.7. SQP(E) .....	18
3.8. Obtención del PSA.....	20
3.9. Forma característica de los pulsos alfa y beta .....	20
3.10. Curva de calibración del PSA .....	21
3.11. Representación del circuito de coincidencia del Quantulus .....	22
3.12. Blindaje pasivo del LSC Quantulus 1220 .....	23
3.13. Blindaje activo y pasivo del LSC Quantulus 1220.....	23
3.14. Bandejas y plataforma transportadora del Quantulus 1220 .....	24
3.15. Cámara de conteo del Quantulus 1220 .....	24
4.1. Esquema de desintegración del $^{210}\text{Pb}$ .....	25
4.2. Gráficas obtenidas de EasyView para el test de eficiencia del Quantulus 1220 tanto para el $^3\text{H}$ como para el $^{14}\text{C}$ .....	27
4.3. Eficiencia para cada uno de los radionúclidos medidos en el test de eficiencia del Quantulus 1220 .....	27
4.4. Comparación de los líquidos centelleadores.....	28
4.5. Estudio de las diferentes proporciones entre Muestra-Centellador para las partículas alfa del $^{210}\text{Po}$ .....	29
4.6. Estudio de las diferentes proporciones entre Muestra-Centellador para las partículas beta del $^{210}\text{Pb}$ .....	29
4.7. Graficas de la muestra con 0 y 1 gota de acetona .....	30

---

<b>4.8.</b> Gráficas de la muestra con 3, 4 y 5 gotas de acetona.....	<b>30</b>
<b>4.9.</b> Gráficas de la muestra con 6, 7 y 8 gotas de acetona.....	<b>30</b>
<b>4.10.</b> Gráficas de la muestra con 9, 10 y 11 gotas de acetona.....	<b>31</b>
<b>4.11.</b> Gráfica de la eficiencia vs. el SQP de cada una de las mediciones luego de adicionar entre 0 y 10 gotas de Acetona .....	<b>32</b>
<b>4.12.</b> Curvas de las partículas beta del $^{210}\text{Pb}$ y del $^{210}\text{Bi}$ con PSA entre 10 y 60 .....	<b>33</b>
<b>4.13.</b> Curvas de las partículas beta del $^{210}\text{Pb}$ y del $^{210}\text{Bi}$ con PSA entre 60 y 100 .....	<b>33</b>
<b>4.14.</b> Curvas de las partículas beta del $^{210}\text{Pb}$ y del $^{210}\text{Bi}$ con PSA entre 110 y 140 .....	<b>33</b>
<b>4.15.</b> Curvas de las partículas alfa del $^{210}\text{Po}$ con PSA entre 10 y 60.....	<b>34</b>
<b>4.16.</b> Curvas de las partículas alfa del $^{210}\text{Po}$ con PSA entre 65 y 100.....	<b>34</b>
<b>4.17.</b> Curvas de las partículas alfa del $^{210}\text{Po}$ con PSA entre 110 y 140.....	<b>34</b>
<b>4.18.</b> Mapa con la ubicación de los 14 puntos de muestreo.....	<b>38</b>
<b>5.1.</b> Actividad medida de $^{210}\text{Pb}$ y $^{210}\text{Po}$ para cada muestra .....	<b>41</b>
<b>5.2.</b> Comparativo entre actividad inicial y corregida para el $^{210}\text{Pb}$ .....	<b>42</b>
<b>5.3.</b> Comparación de la actividad medida para cada muestra con el límite internacional ..	<b>42</b>

## Lista de tablas

<b>4.1.</b> Datos obtenidos de cada una de las mediciones al agregar entre 0 y 10 gotas de Acetona ..	<b>31</b>
<b>4.2.</b> Lugares de muestreo con su código asignado y fecha de recolección .....	<b>37</b>
<b>5.1.</b> Actividad medida para el $^{210}\text{Pb}$ y el $^{210}\text{Po}$ .....	<b>40</b>
<b>5.2.</b> Actividad del $^{210}\text{Pb}$ corregida .....	<b>41</b>
<b>B.1.</b> Preparaciones químicas iniciales.....	<b>46</b>
<b>C.1.</b> Preparación de la muestra de agua .....	<b>47</b>
<b>C.2.</b> Separación de Po y Pb utilizando la Sr Resin .....	<b>47</b>
<b>C.3.</b> Determinación de Pb-210.....	<b>47</b>
<b>D.1.</b> Registro de muestras .....	<b>48</b>

# 1. INTRODUCCIÓN

En Colombia se ha presentado tanto una ausencia de estudios constantes sobre la presencia de materiales radiactivos naturales (NORM, por sus siglas en inglés), como de un marco normativo, lo cual ha contribuido al desconocimiento sobre la magnitud de este problema a nivel nacional. Los seres humanos necesitamos de las fuentes hídricas, en concreto del agua para poder vivir, pues de esta, depende gran parte de la integridad del cuerpo humano y de su entorno. La presencia de materiales radiactivos en fuentes hídricas y en aguas de consumo humano en ocasiones se encuentra asociada con explotaciones mineras o con pozos naturales en algunas regiones donde todavía se extraen estas aguas, siendo sus efectos, en algunas ocasiones perjudiciales para los seres humanos y animales. Es por esto que es importante determinar la presencia de materiales NORM en aguas de consumo humano de diferentes lugares del país.

Con el término NORM se agrupan los materiales radiactivos naturales que se encuentran en la Tierra en cantidades variables. Estos materiales son producidos por procesos geológicos y se han encontrado en la corteza terrestre durante millones de años. Este término se originó en la industria del petróleo y el gas, donde estos materiales pueden estar presentes y pueden ser transportados en tuberías junto con los hidrocarburos. Con el tiempo, se ha extendido su uso para incluir otros tipos de industrias y procesos en los que los materiales radiactivos naturales pueden estar presentes, como la producción de fertilizantes y la minería.

La radiación es energía que se desplaza de una forma que se puede describir como ondas o un conjunto de partículas y estamos expuestos a ella en nuestra vida cotidiana. Entre las fuentes de radiación más conocidas se encuentran el sol, los hornos de microondas de nuestras cocinas y las radios que escuchamos en nuestros automóviles [1]. La radiación se clasifica en radiación no ionizante y radiación ionizante, para el caso de este estudio nos interesa la radiación ionizante, que es aquella capaz de arrancar electrones del átomo cambiando su configuración. Las partículas que componen el NORM, partículas ionizantes, han estado en el planeta desde su origen y son liberadas a la corteza terrestre de diferentes maneras.

A medida que la conciencia sobre la radiación ionizante y su impacto en la salud y el medio ambiente ha aumentado, el manejo adecuado de los materiales NORM se ha vuelto cada vez más importante en estas industrias. Sin embargo, con la comprensión de sus efectos nocivos, la respuesta no ha estado en sintonía con el impacto que podrían tener si no se manipulan adecuadamente. En particular, en muchas ocasiones las industrias han estado un poco apartadas de la necesidad de identificar los NORM en agua de consumo humano, sobre todo la cantidad de Plomo 210 y el Uranio, los cuales pertenecen a los NORM, pues entre más estudios se realicen, más inversiones tendrán que hacer para ajustarse a la regulación vigente.

Aunque la exposición a NORM es común y generalmente segura en niveles bajos, es importante entender cómo puede afectar la salud humana y el medio ambiente en niveles más altos. Por ejemplo, la exposición excesiva a la radiación puede provocar efectos perjudiciales en el cuerpo humano como quemaduras de piel, enfermedades cardiovasculares, cáncer, entre otros [3]. Es importante que los trabajadores en ciertas industrias, como la minería y la producción de petróleo y gas, estén informados y capacitados para manejar materiales radiactivos de manera segura. También es crucial que las autoridades reguladoras mantengan los estándares apropiados para la exposición a la radiación en la vida cotidiana.

La radiación ambiental proviene de distintos tipos de fuentes, las naturales y las artificiales. Alrededor del 80% de la exposición es debida a fuentes naturales, mientras que un 20% es producida por fuentes artificiales, principalmente de aplicaciones para la medicina [2], de ahí que sea de suma importancia el estudio de exposición debida a fuentes naturales. Dado que la radiación no se puede ver, y es difícil evidenciar sus daños de manera inmediata a bajas dosis, esto no implica que no haya daños. En particular en Colombia, sobre todo en sus zonas mineras, debe haber preocupación por los límites y los daños causados por los NORM.

Según varios estudios realizados por diferentes organismos, incluidos la EPA (Environmental Protection Agency, por sus siglas en inglés), los niños, bebés y fetos son los más vulnerables al plomo, dado que los efectos físicos y de comportamiento de este, afectan en mayor cantidad a los menores que a los adultos. Entre los problemas que podrían presentar por la

exposición a altos niveles de plomo en las aguas de consumo están la anemia, problemas de audición, crecimiento tardío, entre otros [3].

En Colombia se están realizando varios estudios relacionados con NORM, tal como el realizado en la Universidad Nacional de Colombia - Sede Bogotá, donde se hizo una prueba de presencia de estos materiales en agua. Los resultados revelan que para 7 de 25 muestras el radionuclido  $^{238}\text{U}$  fue detectado [4]. Encontrar Uranio en muestras de agua avala la necesidad de medir diferentes materiales de origen natural para saber su cantidad en diferentes sectores y tomar acciones. No podemos continuar dejando pasar los problemas relacionados con materiales radiactivos de origen natural, pues estos pueden tener perjuicios para la salud humana. Existen casos en los cuales la presencia de NORM en las muestras es más bajo que el límite de detección de los equipos, lo cual hace importante y necesario delimitar zonas de alto contenido de NORM y determinar los procedimientos adecuados para la medición.

Es común encontrar estudios sobre la presencia de NORM (en particular emisores alfa y beta) usando diferentes detectores como el contador proporcional y el espectrómetro alfa, sin embargo, en la búsqueda de aumentar la eficiencia y bajar el límite de detección se ha migrado al estudio de muestras líquidas en Contadores de Centelleo Líquido (LSC por sus siglas en inglés), de aquí que sea importante el estudio usando este detector.

El estudio realizado tiene como objetivo determinar de la presencia de Pb-210 y Po-210 en muestras de agua de consumo humano y agua residual mediante la técnica de centelleo líquido. Durante la determinación de estos dos radionúclidos se busca implementar una metodología o protocolo de preparación de muestras para medidas en contador de centelleo líquido.

## 2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS

Desde el descubrimiento de la radiación ionizante, se ha visto la necesidad de encontrar métodos diversos para la detección de la misma, dado que existen diferentes formas de decaimiento radiactivo tales como la radiación alfa, beta ( $\beta^-$ ,  $\beta^+$ ), gamma, conversión interna y captura electrónica, estos métodos deben tener en cuenta la naturaleza de la radiación, la energía, su aplicación, entre otros factores que afectan directamente la medición.

### 2.1 Emisores $\alpha$

La mayoría de los **emisores  $\alpha$**  tienen como característica poseer un número  $Z$  alto ( $Z \geq 83$ ) [5]. Cuando se da el decaimiento alfa, el elemento decrece tanto en su número másico como en su número atómico.



### 2.2 Emisores $\beta^-$ y $\beta^+$

Los **emisores  $\beta^-$**  experimentan la conversión de un neutrón en un protón, un antineutrino (antipartícula del neutrino) y un electrón al cual se le conoce como partícula  $\beta^-$



En el decaimiento  $\beta^-$  no hay variación de la masa en el núcleo del átomo, pero sí hay variación en la carga del mismo puesto que se da una conversión de un neutrón (partícula neutra) en un protón (partícula cargada) lo cual a su vez afecta el número  $Z$  del elemento



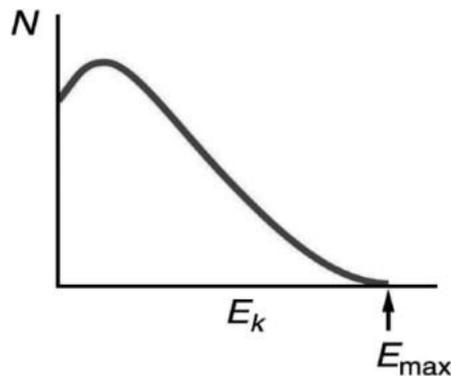
Los **emisores  $\beta^+$**  contrario a los emisores  $\beta^-$  experimentan la conversión de un protón en un neutrón, un neutrino (neutro y de baja masa) y un positrón al cual se le conoce como partícula  $\beta^+$



En el decaimiento  $\beta^+$  hay una afectación en el número  $Z$  del elemento puesto que una partícula cargada se convierte en una partícula sin carga



En cuanto al espectro de emisión de las partículas  $\beta$  a diferencia del espectro de emisión tanto alfa como gamma, es un espectro de emisión continuo como se muestra en la figura 2.1.



**Figura 2.1.** Espectro de emisión continuo característico de las partículas beta. [5]

### 2.3 Emisores $\gamma$

La emisión gamma (radiación  $\gamma$ ) está constituida por fotones y se da en algunos tipos de decaimiento nuclear. La radiación  $\gamma$  se caracteriza por ser fotones de las más altas energías por lo cual su afectación en las células es mucho mayor que la afectación debida a las partículas alfa o beta en caso de exposición externa; sin embargo, estas últimas son más perjudiciales en caso de una exposición interna. Un ejemplo de radiación gamma es en el proceso de decaimiento del Ra-226 (figura 2.2) o el del Cs-137 (figura 2.3) donde con un 5% de rendimiento hay decaimiento  $\beta^-$  al Ba-137 y con un 95% de rendimiento hay decaimiento a un estado excitado del Ba-137 en el cual posteriormente se experimenta la emisión de un fotón gamma con un rendimiento del 85% y un decaimiento por conversión interna con un rendimiento del 10% restante.

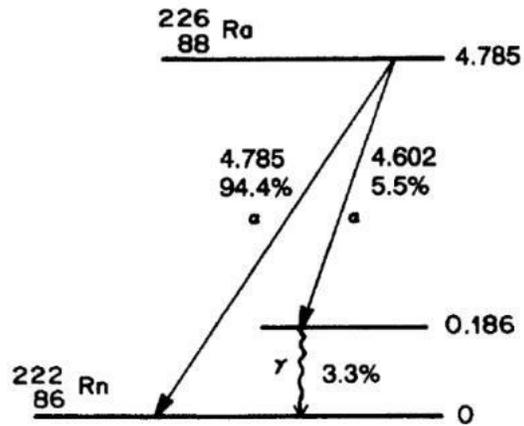


Figura 2.2. Esquema de decaimiento del Radio-226. [6]

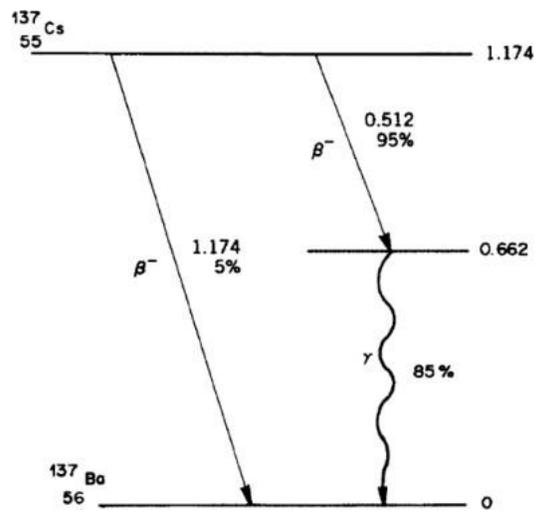
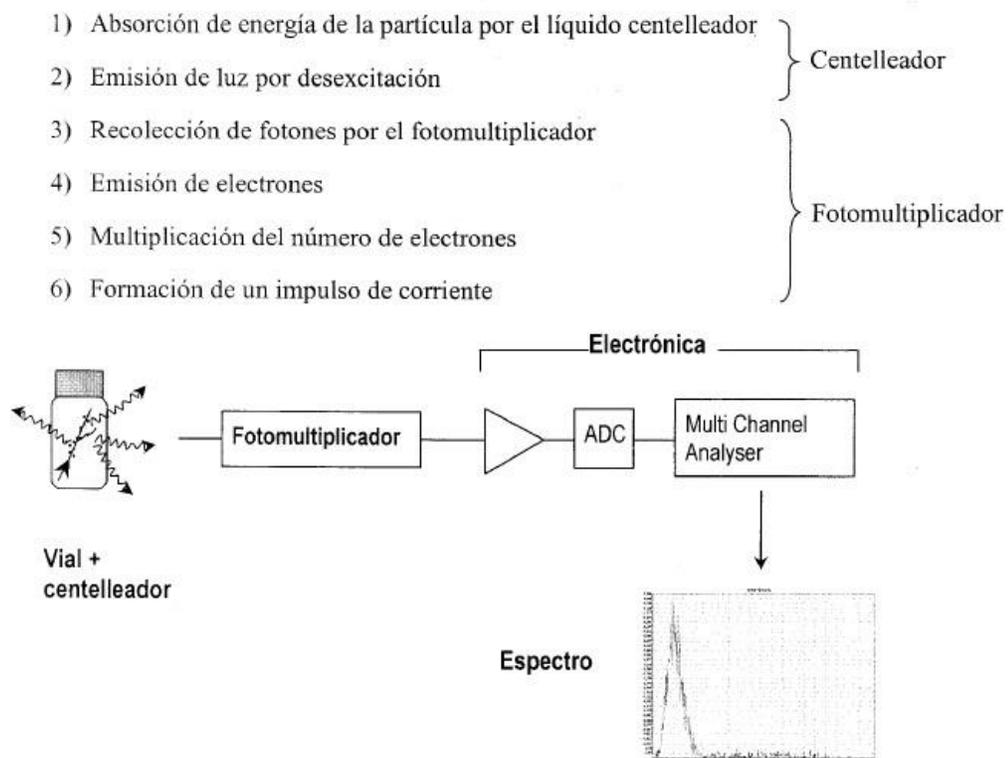


Figura 2.3. Esquema de decaimiento del Cs-137. [6]

### 3. CONTADOR DE CENTELLEO LÍQUIDO (LSC)

El contador de centelleo líquido es de gran aplicación en el estudio realizado, dada la baja actividad que se espera en la medición, pues este detector al poseer la muestra dentro del mismo permite que las partículas sean detectadas sin importar la dirección de su movimiento, además, dada la configuración interna de detector y del vial de la muestra, permite la detección de luz en casi todas las direcciones, lo que se conoce como geometría  $4\pi$ , aumentando así la eficiencia de medición.

En la figura 3.1 se puede observar un esquema detallado del proceso básico del funcionamiento del contador de centelleo líquido, emisión de una partícula radioactiva por parte de la muestra y la absorción de esta por parte del líquido centelleador, hasta la formación en un impulso de corriente.

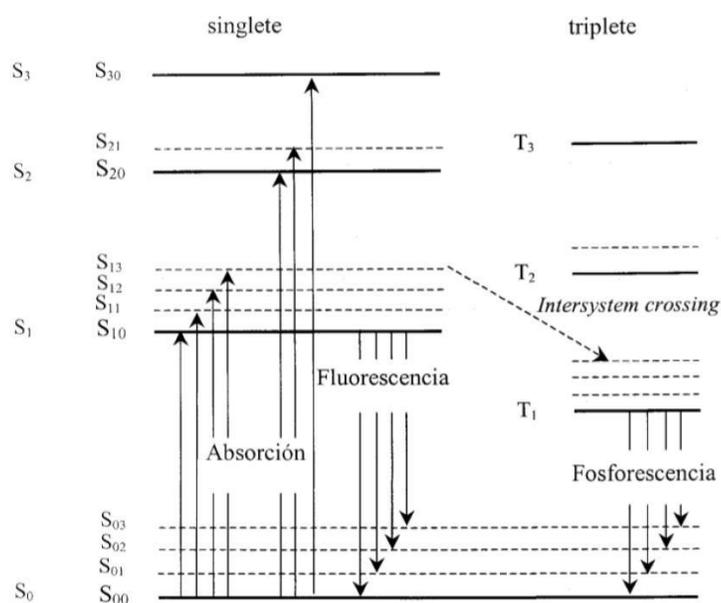


**Figura 3.1.** Esquema general de un sistema de detección por centelleo líquido. [7]

### 3.1 Estados singletes y tripletes.

Cuando se habla de estados  $\pi$  es importante distinguir los estados singletes y tripletes. Dados  $S^1$  y  $S^2$  los espines de los dos electrones de valencia de dos átomos de carbono dentro de un enlace químico. Estos se pueden sumar teniendo en cuenta la dirección  $S = S^1 + S^2$ , así que, si los espines son antiparalelos completamente, el espín total  $S=0$  y  $m=0$ . Puede darse el caso de que los espines no sean antiparalelos y así el espín total sería diferente de 0, dando como resultado valores  $m=1,-1$ . En cuanto a los estados de espín cero,  $S=0$  y  $S=1$  son llamados estados singlete y triplete respectivamente. [8]

Las moléculas orgánicas de interés en el proceso del centellador líquido, en su estructura  $\pi$  posee niveles o estados electrónicos singletes nombrados  $S_0, S_1$  y  $S_2$ , y los niveles o estados electrónicos tripletes nombrados  $T_0, T_1$  y  $T_2$  distribuidos como se ve en la figura 3.2.



**Figura 3.2.** Niveles de energía en una molécula orgánica con estructura  $4\pi$ . [9],

[10].

Estos niveles, tanto para los singletes como para los tripletes, presenta una división en estados vibracionales de la molécula, con un espaciamento de unos 0.15 eV, lo cual está muy encima de la energía térmica que es de unos 0.025 eV, así, las moléculas están en el estado base a temperatura ambiente denotado como  $s_{00}$  [9],  $s_{01}$  sería el primer estado excitado de vibración,  $s_{02}$  el segundo estado y así sucesivamente.

La energía de los fotones que son emitidos dada la transición de las moléculas está determinada por la diferencia de energía entre los estados singletes que están interviniendo.

$$E_{10} - E_{0v} = h\nu \quad (3.1)$$

Los estados singletes más superiores tienen una desexcitación mucho más rápida (picosegundos) al estado  $s_{10}$ , y la transición del estado  $s_{10}$  al estado  $s_{00}$  es donde se da la luz emitida de interés en el proceso de centelleo, conocida como fluorescencia rápida. La transición del estado  $s_{10}$  al  $s_{00}$  es exponencial con un tiempo de decaimiento  $\tau$  que están entre 1 y 80 ns [11] lo cual va a depender del centellador que se esté usando en el estudio con una gran probabilidad de decaer por fluorescencia.

La intensidad de la fluorescencia producida para un tiempo  $t$ , luego de la excitación está dada por:

$$I = I_0 e^{-t/\tau} \quad (3.2)$$

Existe una baja probabilidad de que del estado  $s_{1v}$  haya un cruce de sistemas (inter-system crossing) y se dé una desexcitación a un estado triplete  $T_{1v}$  [11] y luego se produce una relajación al estado  $T_{10}$ , seguido se produce una transición del estado  $T_{10}$  al estado  $s_{00}$  la cual se da en un tiempo bastante grande, cercana a los  $10^{-3}$  s (1 ms), comparado con la transición singlete-singlete, lo cual se considera un proceso de fosforescencia.

En las diferentes etapas que se divide el proceso de medición con LSC se van dando procesos de suma importancia por lo cual es necesario hablar de cada uno de los pasos y procesos que componen la medición.

## 3.2. LÍQUIDO CENTELLADOR

El líquido o solución centelladora está compuesto por un solvente orgánico en el cual se disuelven uno o más solutos centelladores, y en ocasiones se agregan otros componentes que permitan obtener una mezcla homogénea entre el centellador y la muestra líquida preparada, tales como detergente, dioxano, alcohol, entre otros.

El líquido centellador, es mezclado con la muestra preparada en un recipiente conocido como vial, dentro del cual, las partículas radioactivas de la muestra al transferir energía a la solución excitan y desexcitan las moléculas, produciendo fotones en cascada que valiéndose del efecto fotoeléctrico, generan la emisión de electrones en los tubos fotomultiplicadores.

### 3.2.1. Solvente

El solvente es el compuesto donde se genera la excitación o ionización de las moléculas que dan lugar a los fotones que producirán el efecto fotoeléctrico, es por esto que es el elemento más abundante en el líquido centellador y este compuesto es elegido en mayor parte por la eficiencia que puede presentar. La función principal del solvente es entonces actuar como un absorbente de la energía de la radiación ionizante dada por la muestra además de servir como disolvente para cada uno de los solutos presentes que son quienes permiten la emisión de luz o centelleo y de la muestra [7]. Para lograr esto es necesario contar con un compuesto que sea capaz de producir un alto número de estados excitados con bajas energías, es por esto que se suelen usar compuestos aromáticos. Estos compuestos aromáticos presentan una eficiencia por mucho mayor que los compuestos como alcohol, ester o cetonas que es de un 1% [5].

Los solventes más usados a través del tiempo han sido el xileno, tolueno, dioxano y naftaleno, los cuales han sido reemplazados últimamente por compuestos con menos riesgo químico como el di-isopropiliden- naftaleno, conocido comúnmente como DIN [7].

El uso del solvente como único compuesto del líquido centellador no es recomendable dado que presenta una probabilidad bastante baja de emisión de fotones y al ser un compuesto fácilmente excitable, puede presentar una alta probabilidad de reabsorber los pocos fotones producidos por el mismo, sin mencionar que no es fácil hacer coincidir la energía de los fotones emitidos en el solvente con la energía de trabajo de los tubos fotomultiplicadores.

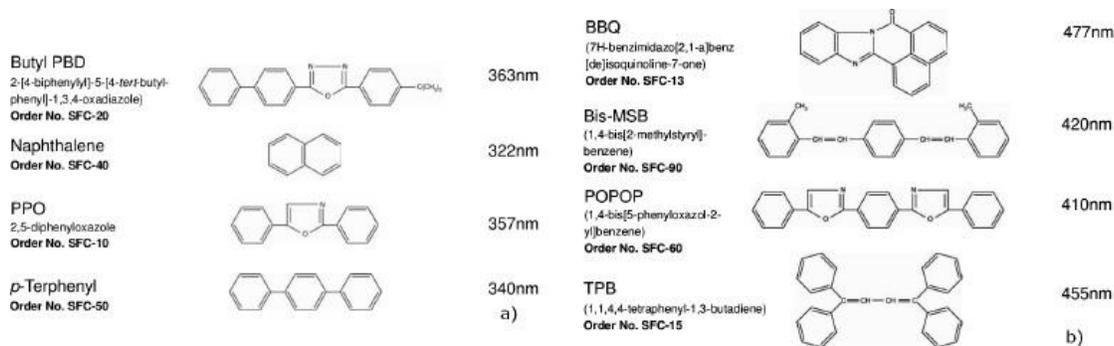
Por lo tanto, en el líquido centellador es importante agregar otro u otros compuestos conocidos como solutos.

### 3.2.2. Solutos

Como se dijo anteriormente, el solvente por sí solo no sería un buen líquido centellador, por lo cual es importante adicionarle el soluto para ayudar a corregir las pocas falencias que presenta el solvente. La función principal del soluto primario es recibir la energía dada por la desexcitación de las moléculas del solvente, que, al excitar las moléculas de este soluto, en el proceso de desexcitación emiten luz mediante fosforescencia o fluorescencia. La energía de excitación del soluto es menor a la energía de excitación del solvente y el proceso de transferencia de energía del solvente al soluto no es reversible, porque la energía puede ser liberada por un proceso no radiactivo (sin emisión de luz). Así el rendimiento de la fluorescencia, de la producción de luz propiamente dicho, se puede ver en el hecho de que una molécula de soluto excitada solo puede producir un fotón [12]. Los solutos primarios más usados son los compuestos fluorados gracias a su solubilidad en solventes orgánicos y soluciones acuosas, entre los cuales se encuentra el más usado conocido como PPO (2,5 difeniloxazol). [13]

Dado que no necesariamente los fotones emitidos por el soluto primario se encuentran en el rango óptimo de los fotomultiplicadores del contador, es necesario adicionar un segundo soluto con el objetivo de corregir o desplazar la longitud de onda de los fotones emitidos. Los compuestos más usados como solutos secundarios son el POPOP (2,2'-parafenil-bis-5feniloxazol) [14] o Bis-MSB (p-bis-benceno). [13]

A pesar de que los equipos más modernos son capaces de detectar la señal emitida por el centellador primario, en la mayoría de los cocteles centelladores se conservan los centelladores secundarios para aumentar la eficiencia [15]. En la figura 3.3 se pueden observar algunos ejemplos de los solutos más usados tanto primarios como secundarios.



**Figura 3.3.** a) Solutos primarios y b) Solutos secundarios. [15]

El proceso de transferencia de energía que se da desde la muestra con la emisión de las partículas radiactivas y la recepción de los fotones en los tubos fotomultiplicadores es de gran interés, este proceso se puede dividir en diferentes etapas, tales como:

1. Las partículas del solvente se excitan gracias a la energía cedida por las partículas ionizantes. Las moléculas del solvente son las primeras en excitarse dado que son mayoría en la composición del líquido centellador. Según Anderson “La radiación ionizante al entrar en interacción con las partículas del solvente, puede generar una gran variedad de alteraciones en las moléculas” [17] tales como ionización, formación de radicales libres, excitación molecular y partículas ionizadas secundarias que al perder su energía excitan otras moléculas. En el proceso del centellador es de suma importancia la excitación molecular, pues es gracias a esta que por medio de fluorescencia de trasfiere energía al soluto [7].
2. Se da una trasferencia de energía desde el solvente hacia el soluto primario.
3. Transferencia de energía desde las moléculas del soluto primario hacia el soluto secundario para modificar la longitud de onda.

### 3.3. EL VIAL

El vial es un frasco, botella o recipiente en el cual se depositan tanto la muestra preparada como el líquido centellador durante todo el proceso de medida. La elección de este recipiente depende exclusivamente del instrumento de medición que se vaya a usar y el tipo de muestra que se quiera analizar, así, dependiendo del sistema de medición va a cambiar la forma y dimensiones del vial y dependiendo de la muestra a analizar va a cambiar la composición

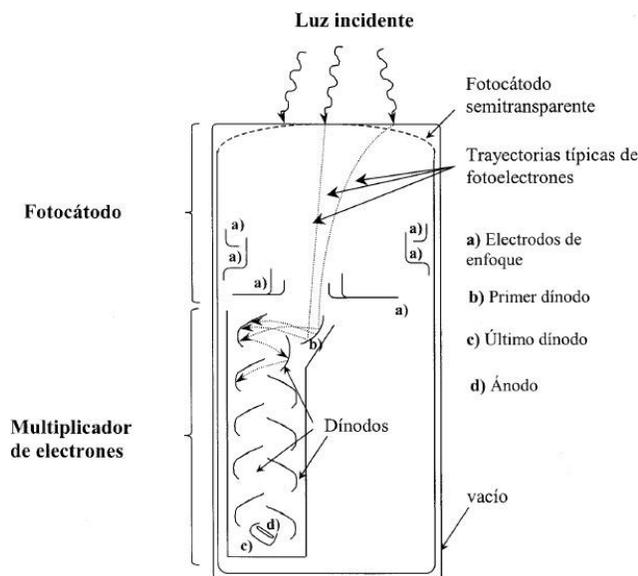
del mismo, que bien puede ser de polietileno, polietileno teflonado, vidrio, teflón, entre otros ya que dependiendo de su composición puede variar el fondo de medición, la eficiencia y la resolución.

### 3.4 TUBOS FOTOMULTIPLICADORES

Los tubos fotomultiplicadores PMT (Photomultiplier tube, por sus siglas en inglés) son dispositivos electrónicos donde se da la conversión de los fotones emitidos desde el vial en electrones, proceso importante en la medición, ya que, si la eficiencia de estos es baja, la medición será poco acertada, así el proceso radioquímico se haya hecho de buena manera.

La eficiencia de recolección de los fotones en el fotocátodo varía entre un 10% y un 100% dependiendo de factores como el recorrido de los fotones que puede variar por la absorción de estos en la propia muestra que se conoce como extinción por color, de los cual se hablará más adelante, forma del vial usado para el estudio, la interfase que exista entre el centellador y el fotocátodo, la reflexión en las superficies y las guías de luz. [14]

Como se puede apreciar en la figura 3.4 el tubo fotomultiplicador se puede dividir en dos partes muy bien diferenciadas, la primera llamada el fotocátodo que se acopla a la segunda parte llamada multiplicador de electrones [9].



**Figura 3.4.** Elementos básicos de un tubo fotomultiplicador. [9]

### 3.4.1 Fotocátodo.

En el **fotocátodo**, se recolectan los fotones provenientes del proceso de desexcitación de las moléculas del soluto que por proceso fotoeléctrico desprenden electrones del material que compone los mismos. Para la elección del material que compone los tubos fotomultiplicadores se tienen en cuenta materiales con función de trabajo baja para que se pierda la menor cantidad de cuentas posible, pero que no genere ruido térmico. Entre los materiales que cumplen estas condiciones se encuentran el antimonio de cesio multialcalino ( $Cs_3S$ ), trialcalino ( $CsNa_2KSb$ ), o bialcalino ( $K_2CsSb$ ). [12]

La eficiencia del fotocátodo no es solo función de la energía de los fotones, sino también del área del fotocátodo, la uniformidad del material del que está constituido y la capacidad del material para responder a través de efecto fotoeléctrico, es decir su eficiencia cuántica [5].

Esta eficiencia cuántica (QE) que posee un rango entre 20% y 30% [9] dependiendo del material usado se halla con la siguiente ecuación

$$QE = \frac{\# \text{ de electrones emitidos por el fotocátodo}}{\# \text{ incidene de fotones}} \quad (3.3)$$

### 3.4.2 Multiplicador de electrones

En el **multiplicador de electrones** se da la segunda parte importante correspondiente a los tubos fotomultiplicadores, pues es en los dinodos donde el electrón desprendido se convierte en un impulso que puede estar formado por entre  $10^7 - 10^9$  electrones ya que de cada uno de los dinodos por electrón pueden desprender entre 3 y 4 electrones. Finalmente es el Ánodo el encargado de recolectar los electrones de los dinodos y convertir la carga total en un pulso que posee una amplitud proporcional al número de electrones salientes del último dinodo con lo cual es posible compararlo con la energía de excitación de las partículas radioactivas presentes en la muestra. Esta señal será almacenada y se clasificará según la amplitud de pulso con ayuda del analizador multicanal (MCA), que asigna un canal a cada amplitud, pudiendo generar así un espectro.

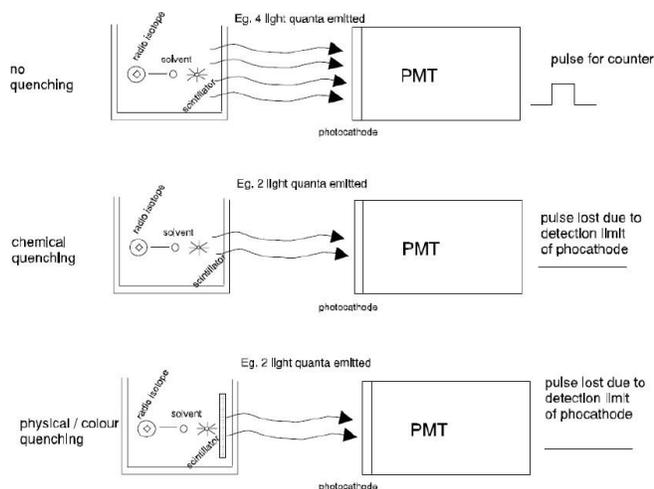
El analizador multicanal posee 1024 canales que ayudarán a obtener un espectro en el que en escala logarítmica la amplitud de las señales es proporcional a la energía depositada por la muestra en el coctel centellador.

El Quantulus 1220, posee cuatro tubos fotomultiplicadores, donde cada uno cuenta con una apertura angular de  $2\pi$ . Dos de estos PMT son tubos de guarda que sirven como blindaje activo del equipo y los dos restantes son usados para el conteo de la muestra.

Cuando se coloca la muestra en el detector para ser medida, pueden existir ciertos fenómenos o factores que interfieren en la detección de los fotones que llegan al fotocátodo, esto es importante tenerlo en cuenta a la hora de realizar el estudio de la actividad, ya que se pueden generar variaciones en el número de cuentas. Estos fenómenos de interferencia se dividen en dos grupos que son los que generan extinción o atenuación de la señal y aquellos que generan variación en el fondo de medición del detector.

### 3.5 EXTINCIÓN DE LA SEÑAL LUMINOSA (QUENCHING)

En este apartado hablaremos de todos los fenómenos que interfieren en la señal luminosa de tal forma que generan una pérdida de cuentas o atenuación de estas, ya sea por procesos físicos o químicos. Entre los factores que generan Quenching están la extinción química, por concentración, por color, física, por ionización, entre otros.



**Figura 3.5.** Ejemplos de Quenching [16].

### **3.5.1 Extinción química.**

Este tipo de extinción se genera cuando la energía producida por la desexcitación de las moléculas del solvente no es transferida a las moléculas del soluto, sino a otras moléculas cercanas al mismo que no generan fotones en el proceso de desexcitación figura 3.5. Este tipo de extinción puede ser debida a la presencia de oxígeno molecular el cual recibe la energía del estado triplete del solvente y al desexcitarse no produce fotones [18]; otra razón es cuando se presentan interacciones ácido-base entre los solutos y, además, existe un exceso de protones (conocido como extinción química generada por acidez) dando como resultado una distorsión en la transferencia de energía del solvente hacia el soluto [7]. Entre otras causas de extinción química también se encuentran protones y tetracloruro de carbono disueltos en el agua [19].

### **3.5.2 Extinción por concentración.**

Este tipo de extinción se da cuando existe una elevada concentración de soluto mayormente primario en el líquido centellador, ya que se pueden generar transiciones energéticas entre las moléculas del soluto que no sean radiactivas. Este tipo de extinción no se genera en el caso de este estudio ya que se usa un coctel centellador comercial, en el cual las cantidades de cada uno de los compuestos está bien estudiada para generar un buen resultado, pero es importante tenerlo en cuenta cuando se quiera producir un líquido centellador propio, pues no es posible adicionar cantidades exorbitantes de soluto.

### **3.5.3 Extinción por color.**

La extinción por color se da cuando dentro del vial preparado con la muestra y el coctel centellador existe la presencia de sustancias coloreadas, ya que las mismas pueden generar la absorción de las longitudes de onda de ciertos fotones emitidos, disminuyendo la cantidad de fotones que llegan a los tubos fotomultiplicadores.

### **3.5.4 Extinción física.**

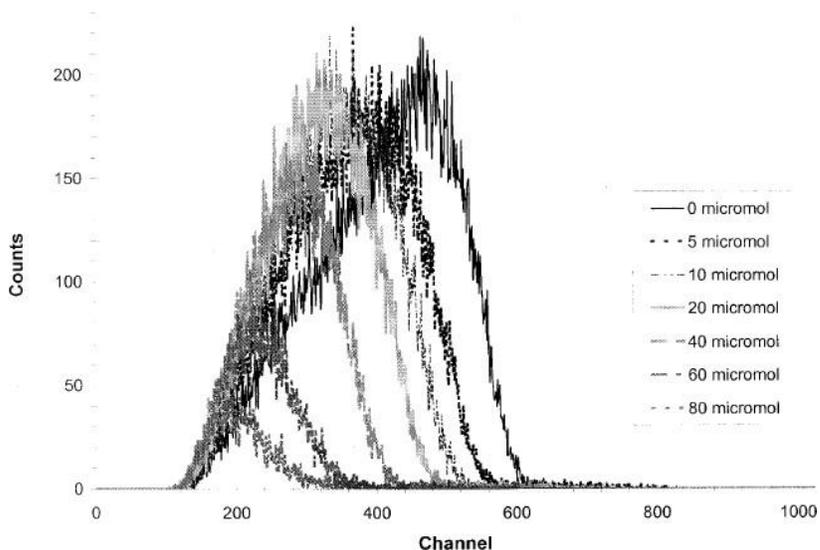
La extinción física se la da por la disminución en la intensidad lumínica que llega a los tubos fotomultiplicadores por la pérdida de energía en la interacción con sólidos que estén dentro

de la muestra, precipitados o por microcristalizaciones que generan una barrera como se observa en la figura 3.5.

### 3.5.5 Extinción por ionización.

La extinción por ionización se da cuando en el solvente hay muchas moléculas excitadas que están muy cercanas entre sí, no permitiendo la transferencia de energía al soluto y esta energía es disipada. La extinción por ionización se presenta sobre todo en partículas alfa que son menos penetrantes que las partículas beta. Con la extinción por ionización se puede entender porque la partícula alfa posee menor rendimiento en la producción de fotones que la partícula beta, aunque tengan la misma energía.

La extinción entonces al generar una disminución en la intensidad lumínica que llega los tubos fotomultiplicadores, provocará una disminución en la eficiencia de conteo sobre todo en los emisores alfa, además de un desplazamiento hacia canales inferiores y una disminución en la altura de los picos de la gráfica ya que el ADC (convertor análogo digital) con el que cuenta el equipo tiene una calibración de energía en función a la altura del impulso, y como se reciben menos impulsos, el equipo lo toma como si procediera de una fuente con menor energía. Esto se puede apreciar en la figura 3.6. [21].



**Figura 3.6.** Desplazamiento del espectro del  $^{99}\text{Tc}$  sometido a diferentes grados de extinción añadiendo diferentes cantidades de  $\text{Na}_2\text{CrO}_4$  [7].

Al tener presencia de un agente productor de Quenching se puede calcular el número de fotones que realmente son transmitidos con la siguiente ecuación

$$I = I_0 e^{-alc} \quad (3.4)$$

Donde  $I$  es la cantidad de fotones transmitidos,  $I_0$  es la cantidad de fotones iniciales,  $a$  es el coeficiente de absorbanza de la fuente,  $l$  es la longitud recorrida por los fotones y  $c$  es la concentración total del absorbante.

Para el análisis de la extinción producida en la medición, se utiliza un patrón externo que posee un emisor gamma y que se coloca cerca al vial durante la medición [22], este proceso se fundamenta en la producción de electrones Compton durante la interacción de las partículas gamma con el líquido centellador, donde al suponer que los electrones Compton tienen un comportamiento similar a las partículas beta se va a obtener un espectro en función de la extinción de la muestra.

En el caso del detector utilizado, el Quantulus 1220 comercializado por Wallac, se emplea una fuente externa de  $^{152}\text{Eu}$  con actividad de  $1\mu\text{Ci}$  (37000 Bq) donde la extinción es cuantificada en un parámetro o sistema SQP(E) (Spectral Quench Parameter of the External Standard method, por sus siglas en inglés). El SQP(E) es un canal que está situado al final del espectro, justo cuando el 99% del espectro posee energías inferiores, en otras palabras, situado a la izquierda como se ve en la figura 3.7. [16]. El SQP(E) posee como ventaja que no depende del volumen de la muestra.

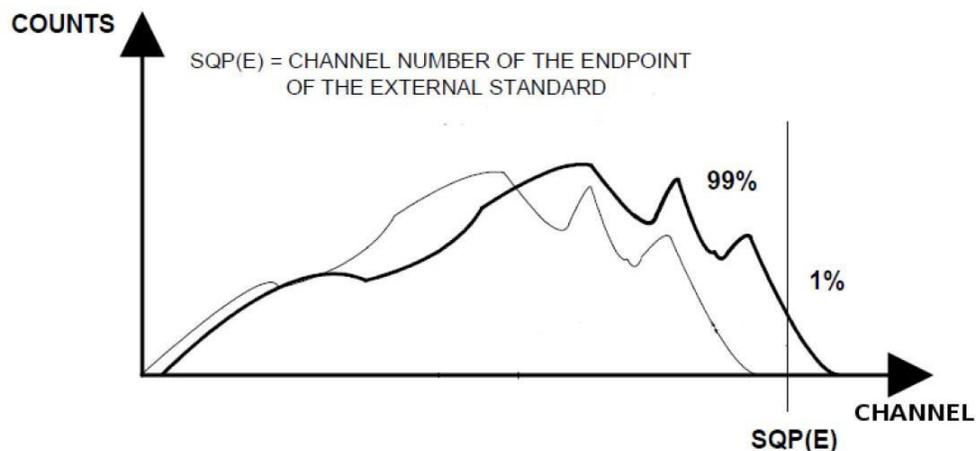


Figura 3.7. SQP(E) [16].

### 3.6 PROCESOS QUE GENERAN VARIACIÓN EN EL FONDO

Existen ciertos factores que, en el proceso de interacción con el vial, centellador u otro, producen cierta cantidad de cuentas en el detector e incrementan el fondo de la medición. Entre estos factores esta la radiación cósmica, los materiales que se usaron en la construcción ya sea de la cámara de recuento, los tubos fotomultiplicadores o de los insumos usados en la medición tales como el vial, el líquido centellador, también los materiales de construcción del lugar donde está ubicado el equipo que tengan en su composición, elementos radioactivos o si el equipo se encuentra en el subsuelo, que se considera como radioactividad ambiental [23] y la fotoluminiscencia y quimioluminiscencia.

### 3.7 DISCRIMINACIÓN ALFA Y BETA

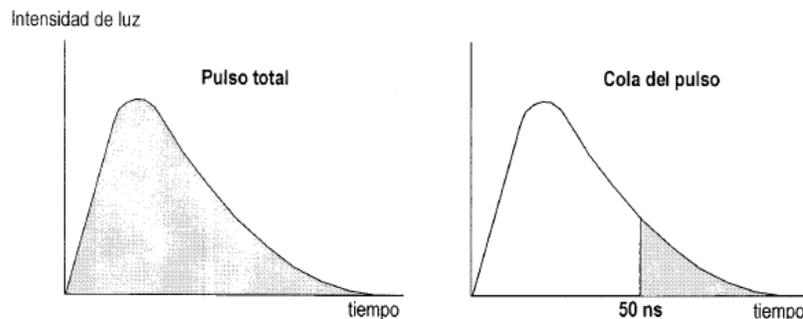
Existe una diferenciación clara entre las partículas alfa y beta, sobre todo en su energía, con lo que se creería que no es necesario contar con un sistema que haga una separación entre dichas partículas, pero sucede que en el proceso de centelleo algunas partículas alfa pueden generar menor cantidad de luz que una partícula beta de la misma energía, debido al poder ionizante, lo cual causa un solapamiento en el espectro. Dado esto es necesario hacer una diferenciación entre cada una de las partículas que generaron la ionización en el líquido centellador y esto será en función de la longitud del impulso medido, ya que las partículas alfa excitarán estados tanto singletes como tripletes, que tendrán una desexcitación más lenta que la excitación predominante de los estados singletes por partículas beta que tendrán una desexcitación mucho más rápida.

No es permitido el decaimiento directo del estado triplete  $T_1$  al estado fundamental  $S_0$  observado en la figura 3.2 debido a las reglas de selección [7]. La forma en que se da este decaimiento es por un proceso definido por Brooks [11] como aniquilación de tripletes (triplet annihilation), donde dos moléculas ubicadas en dicho estado triplete entran en interacción para generar una molécula singlete en estado fundamental  $S_0$  y otra molécula en el primer estado de excitación del singlete  $S_1$  como se observa en la ecuación 3.5 la cual tendrá un decaimiento por fluorescencia conocido como fluorescencia retardada debido a su larga vida media.

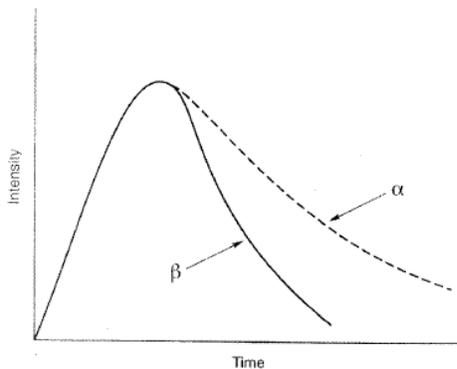


Así, aunque las partículas alfa y beta depositaran la misma energía, sería posible diferenciarlas usando el tiempo que demora cada uno de los decaimientos o la forma del pulso, este es un proceso que se conoce como discriminación por la forma del pulso o PSD (Pulse Shape Discrimination, por sus siglas en ingles).

El LSC Quantulus 1220 posee un analizador de pulso llamado PSA (Pulse Shape Analyser, por sus siglas en ingles) para realizar la discriminación de las partículas alfa y las partículas beta dependiendo de la duración temporal de las componentes rápida, con una duración de aproximadamente entre los 2 ns y los 8 ns, y retardada de cada impulso y el área total. Esta discriminación se hace con el cálculo de la razón entre el área del pulso luego de 50 ns y el área total del pulso ya que como se dijo anteriormente si la componente rápida posee una duración mucho menor que esos 50 ns, al pasar este tiempo ya se han extinguido en su totalidad figura 3.8. Como se observa en la figura 3.9 la duración del pulso debido a un decaimiento beta, será más corto que pulso debido al decaimiento de una partícula alfa.



**Figura 3.8.** Obtención del PSA [7].



**Figura 3.9.** Forma característica de los pulsos alfa y beta. [24]

El PSA puede variar entre 1 y 256 donde para el nivel de 1 todos los pulsos serán tomados como alfa y para el nivel 256 todos los pulsos serán tomados como beta. El PSA ideal será entonces aquel donde se tome la menor cantidad de pulsos provenientes de partículas alfa como beta y la menor cantidad de pulsos provenientes de partículas beta como alfa. Para la elección del PSA ideal se recomienda usar emisores alfa y beta puros que, al medirlos bajo condiciones diferentes, van a ir generando unas interferencias conocidas como interferencia alfa ( $r_\alpha$ ) que se da cuando se clasifican como beta partículas alfa e interferencia beta ( $r_\beta$ ) cuando se clasifican como alfa partículas beta definidas por las siguientes ecuaciones [25]:

$$r_\alpha = \frac{\beta}{\alpha + \beta} \quad (3.6)$$

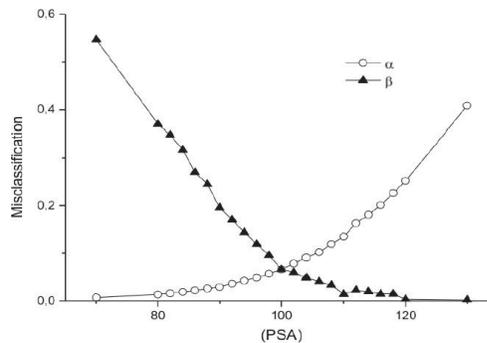
$$r_\beta = \frac{\alpha}{\alpha + \beta} \quad (3.7)$$

Donde  $\alpha$  y  $\beta$  son las cuentas que el detector reporta como alfa y beta respectivamente.

También se puede hallar la interferencia total como:

$$r = r_\alpha + r_\beta \quad (3.8)$$

La curva de calibración del PSA se verá como en la figura 3.10 donde se puede apreciar el punto de mínima interferencia, que sería lo mismo que el punto donde hay menor cantidad de cuentas producidas por un decaimiento alfa tomadas como beta y menor cantidad de cuentas por decaimiento beta tomadas como alfa. El valor ideal de PSA va a depender también del tipo de muestra que se quiera analizar, como del proceso radioquímico utilizado para llevar la muestra a estado líquido y del líquido centellador.

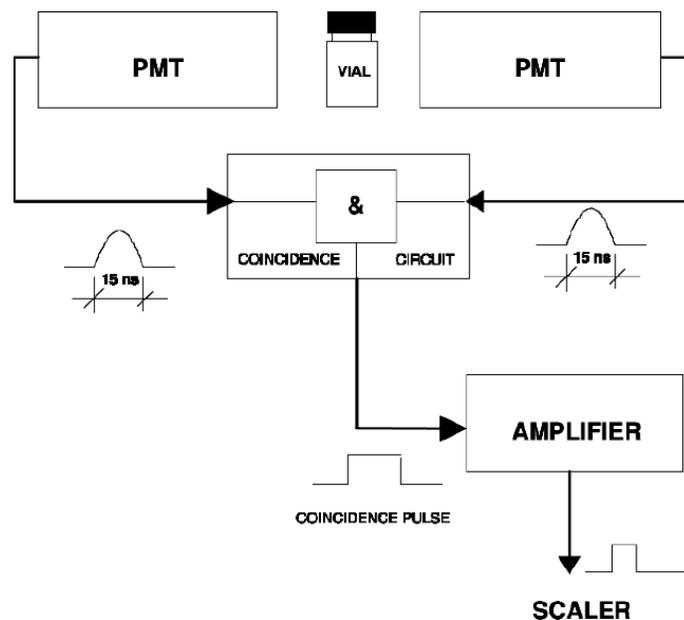


**Figura 3.10.** Curva de calibración del PSA. [26]

### 3.8 CIRCUITO DE COINCIDENCIA

Como se dijo anteriormente el detector Quantulus 1220, posee un arreglo de cuatro TFM de los cuales dos son indispensables para la medición y los otros dos son parte del blindaje activo del mismo conocidos como tubos de guarda. La muestra al estar en medio de los dos TFM de medición, L para el izquierdo y R para el derecho, va a generar pulsos independientes y casi simultáneos (tiempo de simultaneidad previamente fijado) en cada uno de ellos que, luego van a pasar por un circuito conocido como circuito de coincidencia, así, los pulsos que estén dentro del tiempo fijado serán contados en el Scaler (circuito que genera como salida un único pulso luego de haber recibido como entrada una cierta cantidad de pulsos) y los que estén en un tiempo de simultaneidad mayor no serán tenidos en cuenta en la medición y se consideraran como pulsos que incrementan el fondo de medición, aquí entran aquellos provenientes del ruido electrónico, proceso de fotoluminiscencia o quimioluminiscencia, además, no se consideran como cuentas los pulsos generados en los tubos de guarda GL y GR ya que se consideran provenientes de radiación cósmica.

El contador Quantulus 1220 posee entonces dos tubos fotomultiplicadores conectados en forma coincidente, y dos tubos fotomultiplicadores conectados de forma anticoincidente.

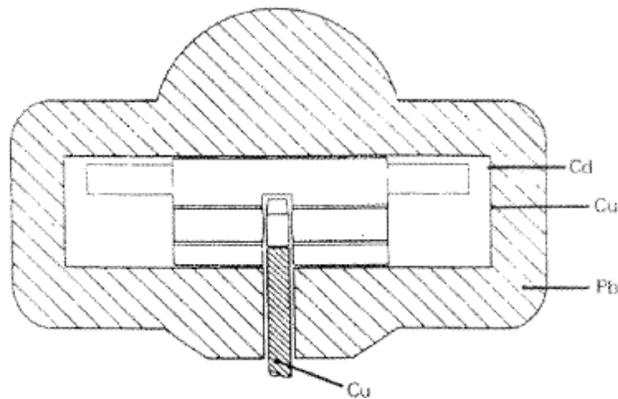


**Figura 3.11.** Representación del circuito de coincidencia del Quantulus 1220 [16].

### 3.9. BLINDAJE

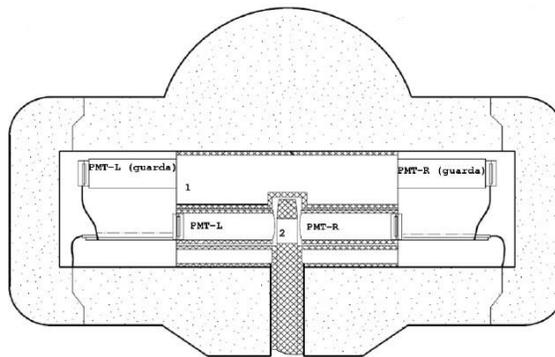
Dado que el LSC Quantulus 1220 es usado para muestras que requieren un bajo fondo, fue dotado por dos tipos de blindaje, un blindaje activo y un blindaje pasivo.

El blindaje pasivo consta de una carcasa asimétrica, para tener una mejor inhibición hacia la radiación cósmica, formada por cobre, cadmio y plomo con un peso total de 630 kg representado en la figura 3.12 dentro de la cual están los tubos fotomultiplicadores y la muestra al momento de la medición.



**Figura 3.12.** Blindaje pasivo del LSC Quantulus 1220. [20]

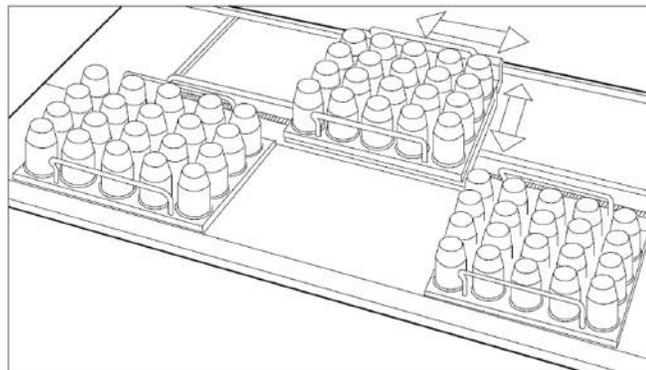
El blindaje activo está compuesto por los tubos fotomultiplicadores de guarda, que están ubicados dentro del blindaje pasivo como se observa en la figura 3.13 y un cilindro que contiene un agente centellador (aceite mineral) el cual ayudara a identificar los pulsos no provenientes de la muestra que generan centelleo.



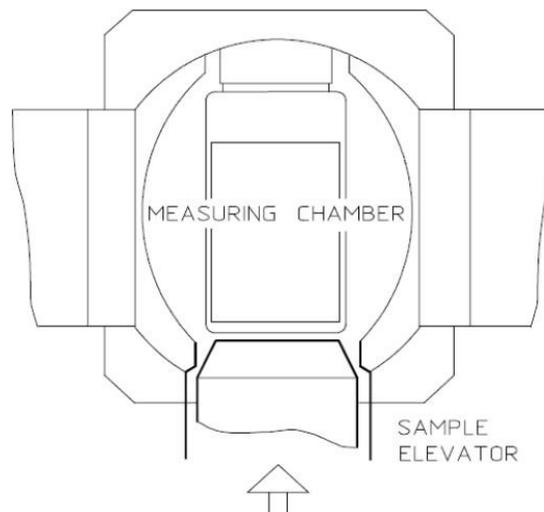
**Figura 3.13.** Blindaje activo y pasivo del LSC Quantulus 1220. [27]

### 3.10 CÁMARA DE CONTEO

El LSC Quantulus 1220, cuenta con tres bandejas cada una con capacidad de 20 muestras las cuales se ubican dentro de la plataforma transportadora como se observa en la figura 3.14. Gracias al sistema de programación del equipo es posible acceder a cualquiera de las 60 muestras ubicadas dentro del mismo. En el momento de la medición, cada una de las muestras es elevada hasta la posición requerida y la cámara de conteo queda sellada por el pistón que ubica la muestra (figura 3.15).



**Figura 3.14.** Bandejas y plataforma transportadora del Quantulus 1220. [27]



**Figura 3.15.** Cámara de conteo del Quantulus 1220. [27]

# 1. MATERIALES Y MÉTODOS

A continuación, se describirá cada uno de los procesos llevados a cabo para la puesta a punto del equipo y todo el proceso radioquímico desarrollado previo a la medición de la muestra.

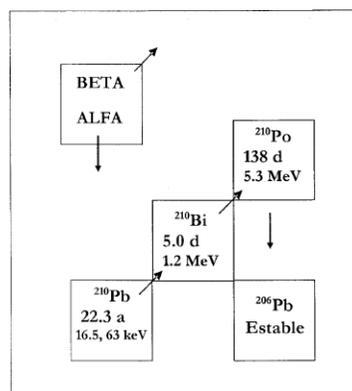
## 1.1 PUESTA A PUNTO

Para el proceso de puesta a punto del equipo (Quantulus 1220) se contó con una muestra de  $^{210}\text{Pb}$  con una actividad inicial de  $162.89 \text{ Bq/ml} \pm 1.6\%$  al 1 de mayo de 2022 la cual fue diluida 1/100 ml en agua llegando a una actividad de  $1.5712 \text{ Bq/ml} \pm 1.6\%$  al 27 de junio de 2023, luego se volvió a diluir 10/100 ml llegando a una actividad de  $0.1555 \text{ Bq/ml} \pm 1.6\%$  el 12 de octubre de 2023. Con esta muestra diluida final se realizaron los procesos de cálculo de PSA óptimo, curva de Quenching, definición del coctel centellador y geometría a usar.

Es importante saber que dado que el  $^{210}\text{Pb}$  decae a  $^{210}\text{Bi}$  el cual posteriormente decae a  $^{210}\text{Po}$  (figura 4.1), con la muestra activa de  $^{210}\text{Pb}$  podemos identificar estos otros dos radionúclidos y hallar las ventanas óptimas de medición a partir de la figura de mérito la cual viene dada por la ecuación 4.1

$$FM = \frac{(\text{cuentas del activo})^2}{\text{cuentas del BackGround}} \quad (4.1)$$

Sin embargo, esta también puede ser hallada con el programa EasyView luego de definir el PSA.



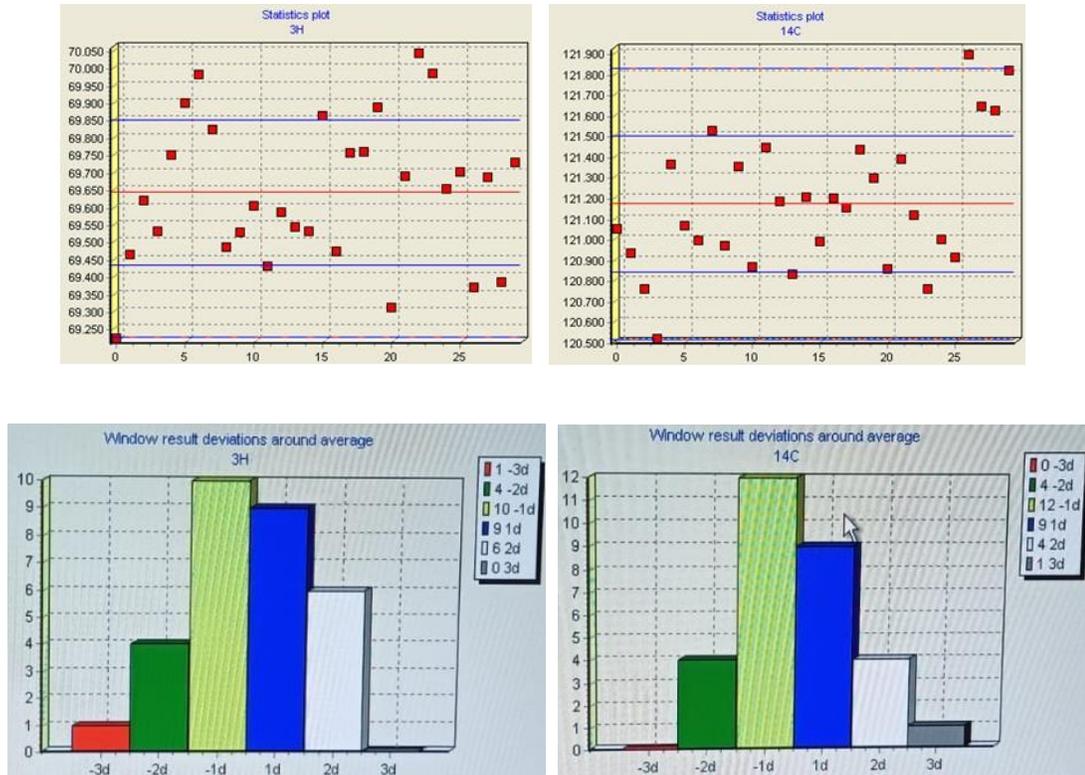
**Figura 4.1.** Esquema de desintegración del  $^{210}\text{Pb}$ . [7]

En cada una de las mediciones, junto a la medición de la muestra se realiza una medición de fondo, para la cual, se debe preparar un vial con las mismas características de la muestra a analizar (centellador usado, proporción seleccionada, tipo de vial) pero con la no contención de emisores radiactivos, por lo cual se recomienda el uso de agua desionizada.

### 1.1.1 Test de eficiencia.

En el proceso de la puesta a punto del LSC es importante realizar periódicamente el control interno del equipo (conocido como performance test) que se realiza con un juego de viales que trae el equipo el cual contiene tres viales de vidrio preparados con  $^{14}\text{C}$  con una actividad de  $128600 \text{ DPM} \pm 1.3\%$ ,  $^3\text{H}$  con una actividad de  $245000 \text{ DPM} \pm 1.6\%$  y el último preparado solo con el centellador usado en los viales anteriores etiquetado como BKG (background) (ver Anexo A). La actividad de las muestras contenidas en los viales posee un certificado del 23 de julio de 2010 por lo cual fue necesario calcular la actividad al día del control (4 de octubre de 2023 a las 09:30 am) dando como resultado unas actividades de  $128396 \text{ DPM}$  para el  $^{14}\text{C}$  y  $117920 \text{ DPM}$  para el  $^3\text{H}$ . El resultado de esta prueba dará información sobre la eficiencia en el conteo de estos dos radionúclidos luego del conteo en 30 ciclos usando el LSC y también desde la gráfica se podrá obtener información sobre el estado del equipo al momento del muestreo. Si la media de las medidas de estos 3 viales se encuentra dentro de la región  $1\sigma$ , las medidas realizadas en ese tiempo hasta el próximo “test de eficiencia” se encuentran dentro de la región aceptable, si las medidas se encuentran en la región  $2\sigma$  se deben investigar las causas y si están en la región  $3\sigma$  se deben repetir las medidas realizadas con las acciones correctivas necesarias.

Como se observa en la figura 4.2 la media de la medida del  $^{14}\text{C}$  y el  $^3\text{H}$  para la semana en la cual se realizaron las mediciones de las muestras se encontraba dentro de la región  $1\sigma$  por lo cual las medidas se toman como aceptables. Además, la eficiencia obtenida para estas medidas es del 59.06% y 94.23% para el  $^3\text{H}$  y el  $^{14}\text{C}$  respectivamente (ver figura 4.3).



**Figura 4.2.** Gráficas obtenidas de EasyView para el test de eficiencia del Quantulus 1220 tanto para el  $^3\text{H}$  como para el  $^{14}\text{C}$ .

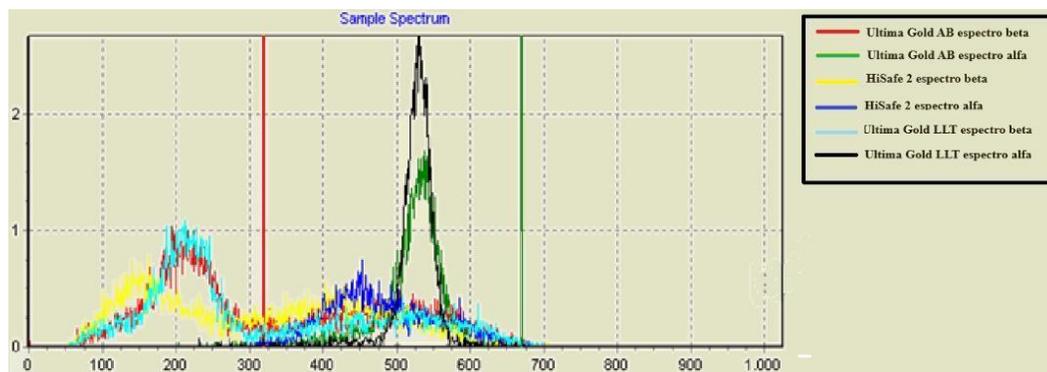
	Wnd	Eff
1	3H	59,06%
2	14C	94,23%

**Figura 4.3.** Eficiencia para cada uno de los radionúclidos medidos en el test de eficiencia del Quantulus 1220

### 1.1.2 Definición del coctel centellador.

En el proceso de definición del coctel centellador se usaron tres líquidos diferentes distribuidos por PerkinElmer, los cuales son el Ultima Gold AB, Ultima Gold LLT y Optiphafe HiSafe 2. Se obtuvo la gráfica de los tres líquidos centelladores como se observa en la figura 4.4 gracias a la cual se identificó una similitud en la respuesta del Ultima Gold AB y el Ultima Gold LLT y de descartó el HiSafe 2 debido a su reducción de cuentas alfa

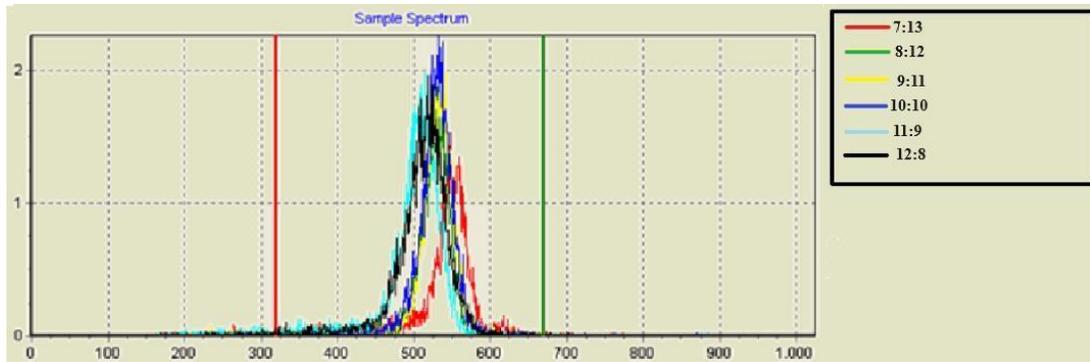
(color azul oscuro) con respecto a las cuentas alfa del Ultima Gold AB (color verde) y Ultima Gold LLT (color negro) y corrimiento de la gráfica para las partículas beta (color amarillo); la decisión entre los dos centelladores de la referencia Ultima Gold se hizo teniendo en cuenta la cantidad disponible de cada uno ya que presentaron una medición muy similar, así, el centellador seleccionado para las mediciones es el Ultima Gold AB.



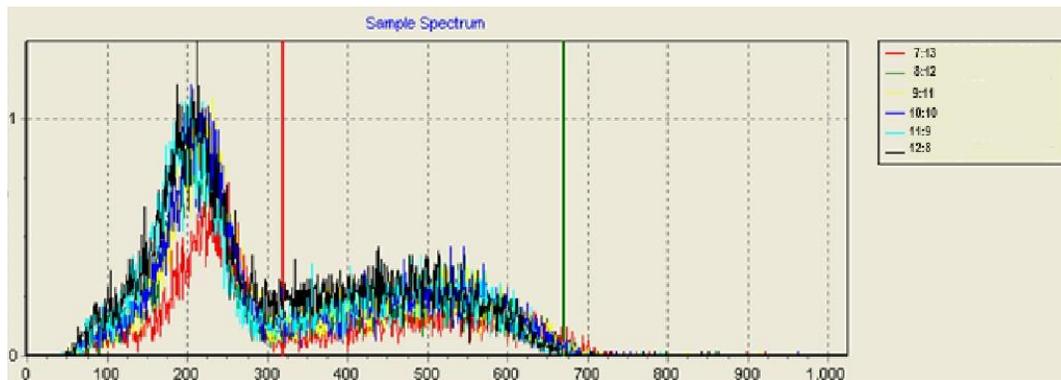
**Figura 4.4.** Comparación de los líquidos centelladores.

### 1.1.3 Viales y definición de la proporción.

Los viales seleccionados para el estudio son los viales de polietileno de baja difusión “Low Diffusion Polyethylene Vial - 20 ml” fabricados y comercializados por PerkinElmer. La ventaja principal que presentan los viales de polietileno comparados con los viales de vidrio es que, al tener una superficie más difusa, reducen la reflexión interna, logrando así una mejor resolución. [14]. Se realizaron además diferentes mediciones variando la proporción entre muestra y líquido centellador siendo estas 7:13, 8:12, 9:11, 10:10, 11:9, 12:8 para elegir la más adecuada para el estudio realizado.



**Figura 4.5.** Estudio de las diferentes proporciones entre Muestra-Centellador para las partículas alfa del  $^{210}\text{Po}$ .



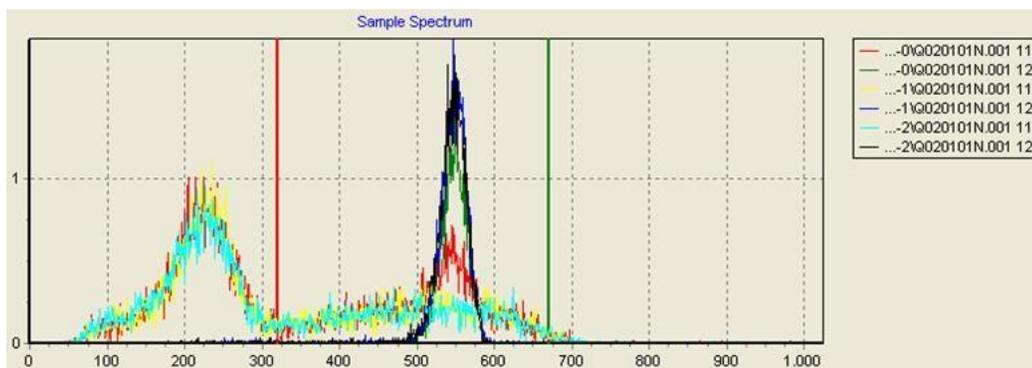
**Figura 4.6.** Estudio de las diferentes proporciones entre Muestra-Centellador para las partículas beta del  $^{210}\text{Pb}$ .

Con base en la figura 4.5 y la figura 4.6 se realizó la elección de la proporción 8:12 entre muestra y centellador para realizar las mediciones, ya que con esta proporción se obtiene una maximización en la eficiencia de la detección para este equipo y se minimiza la interferencia.

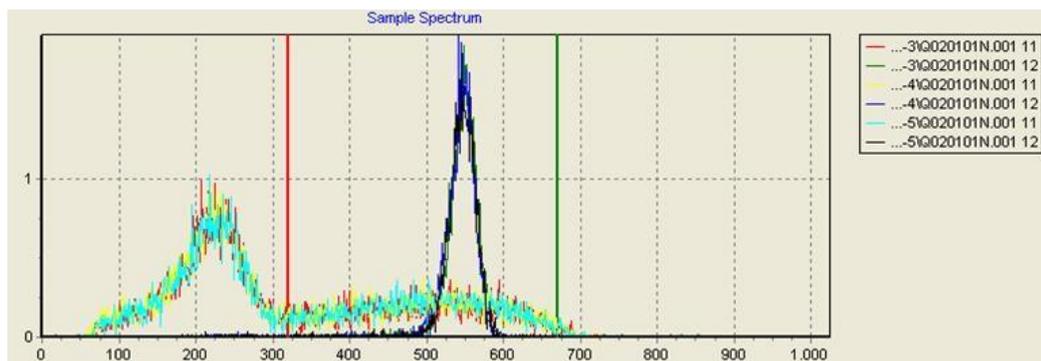
#### 1.1.4 Curvas de Quenching.

Para analizar el Quenching se agregaron distintas cantidades de un agente extintor, en nuestro caso acetona [33], [34], para relacionar la eficiencia del conteo con el parámetro de extinción SQP(E). Luego de obtener la curva de mejor ajuste (figura 4.11), se evalúa la eficiencia correspondiente a cualquier valor del parámetro de extinción que esté entre el

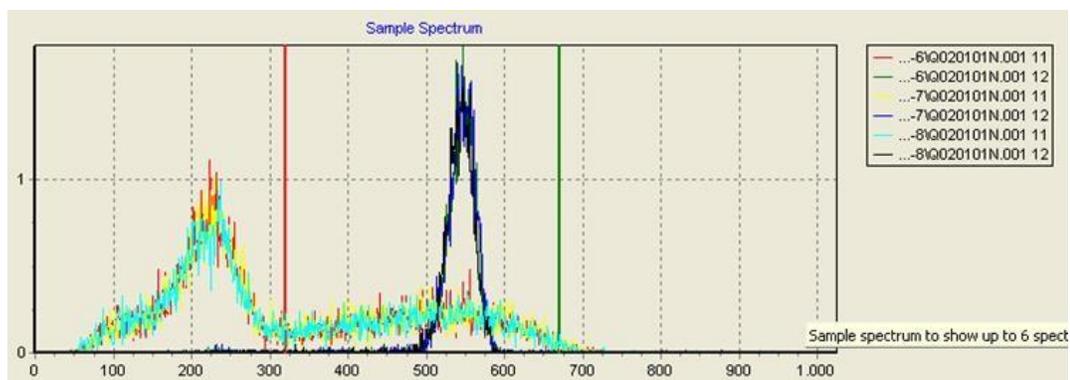
valor máximo y mínimo del ajuste. En las figuras 4.7 – 4.10 se observa la variación en las gráficas de la muestra al adicionarle entre 0-10 gotas de Acetona al vial donde la mayor variación se da al adicionarle las primeras dos gotas de Acetona. También en la tabla 4.1 se presenta los datos obtenidos de las medidas y el cálculo de la eficiencia para cada uno de los conteos.



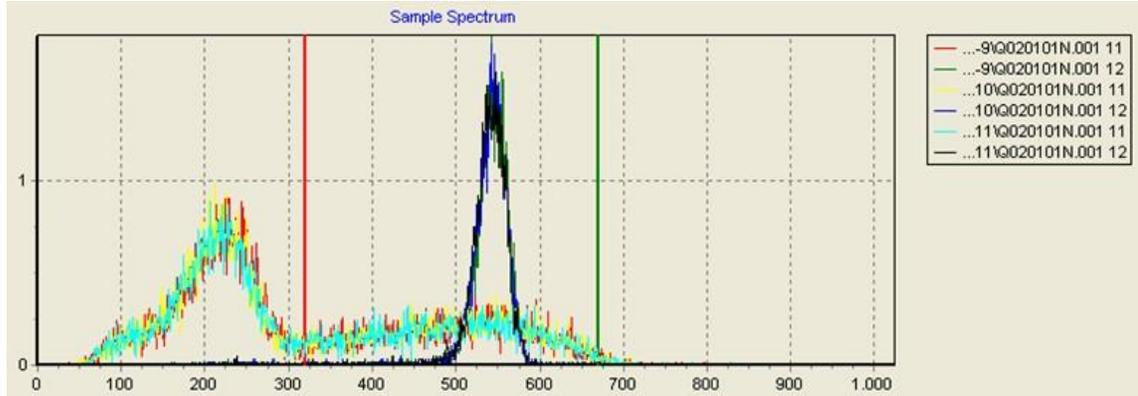
**Figura 4.7.** Gráficas de la muestra con 0 y 1 gota de acetona.



**Figura 4.8.** Gráficas de la muestra con 2, 3 y 4 gotas de acetona.



**Figura 4.9.** Gráficas de la muestra con 5, 6 y 7 gotas de acetona.



**Figura 4.10.** Gráficas de la muestra con 8, 9 y 10 gotas de acetona.

**Tabla 4.1.** Datos obtenidos de cada una de las mediciones al agregar entre 0 y 10 gotas de Acetona.

No. De gotas	BLANCO		MUESTRA		
	Cuentas	SQP	Cuentas	SQP	Eficiencia
0	23	697,59	600	692,98	61,84
1	30	695,98	586	694,75	59,59
2	14	698,8	595	696,65	62,27
3	18	697,16	595	689,68	61,84
4	22	694,26	579	696,56	59,70
5	16	694,18	562	693,17	58,52
6	27	696,51	609	696,19	62,38
7	30	695,76	523	687,72	52,84
8	15	691,38	506	691,78	52,63
9	16	687,96	539	690,98	56,06
10	19	689,8	501	687,63	51,66

### 1.1.5 Cálculo de la eficiencia de conteo.

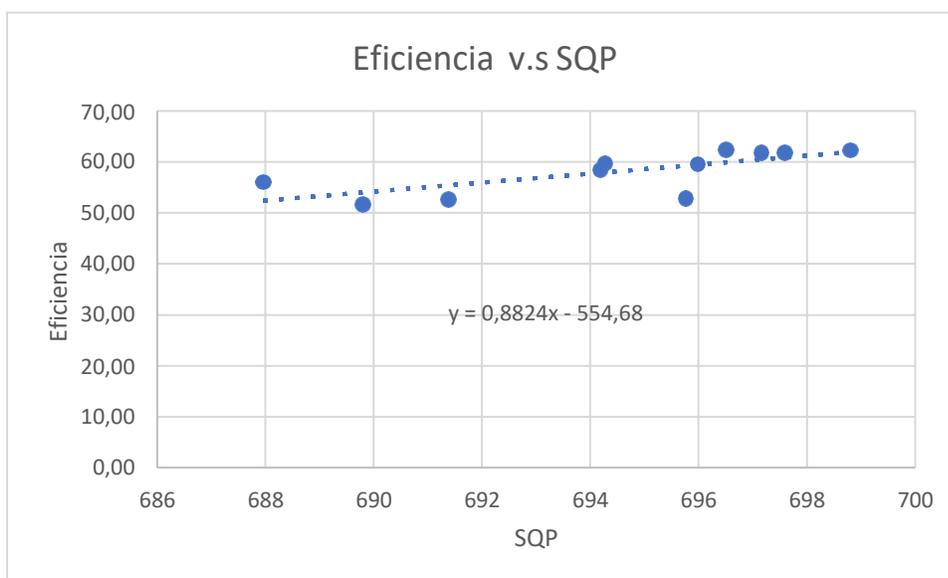
El cálculo de la eficiencia se hace a partir de la ecuación 4.2

$$\varepsilon = \frac{R_p - R_{BG}}{A \cdot 60} e^{\frac{\ln 2}{T_{1/2}} t_e} \quad (4.2)$$

Donde  $R_p$  es la tasa de recuento del vial patrón (CPM),  $R_{BG}$  es la tasa de recuento del vial de fondo (CPM),  $A$  es la actividad añadida al vial patrón (Bq),  $t_e$  es el tiempo transcurrido entre la fecha de preparación de la fuente y la medición en años y  $T_{1/2}$  es el periodo de

semidesintegración del radionúclido en años. Ya que la actividad de la muestra se tiene al día de la medición, desaparece el exponencial de la ecuación quedando

$$\varepsilon = \frac{R_p - R_{BG}}{A \cdot 60} \quad (4.3)$$



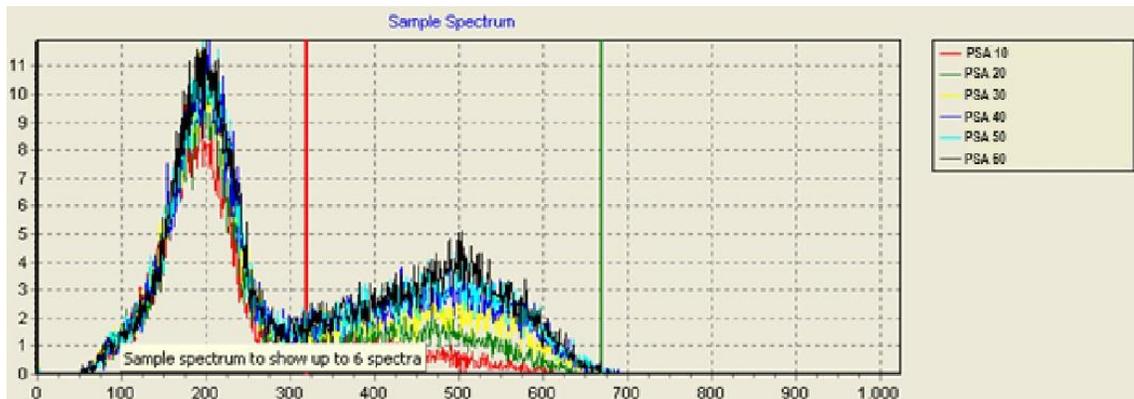
**Figura 4.11.** Gráfica de la eficiencia vs. el SQP de cada una de las mediciones luego de adicionar entre 0 y 10 gotas de Acetona

### 1.1.6 Definición del nivel óptimo de PSA.

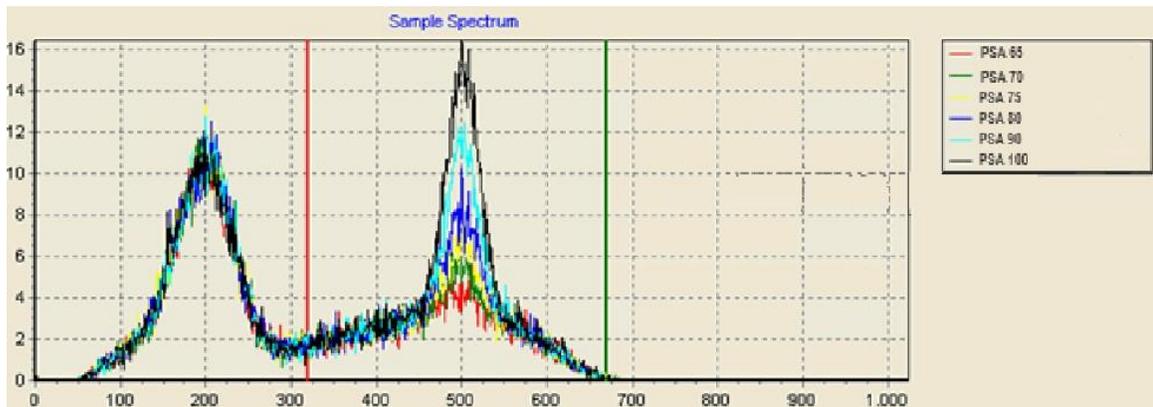
La elección del PSA para las mediciones que se realizarán es de suma importancia ya que las cuentas correspondientes a las partículas beta del  $^{210}Pb$  y del  $^{210}Bi$ , sobre todo las de este último, se van a solapar con las cuentas de las partículas alfas del  $^{210}Po$ , lo que hace que la separación alfa-beta y la discriminación por la forma del pulso del equipo sean de gran importancia.

Para la elección del PSA se usó una muestra de  $^{210}Pb$  diluida como se dijo anteriormente, con la cual se realizaron estudios variando el nivel de PSA en la configuración a la hora de medición, con variaciones entre 10 y 140. El nivel óptimo de PSA para medir  $^{210}Pb$  es aquel donde se minimice al máximo la interferencia total en todo el espectro plomo-bismuto

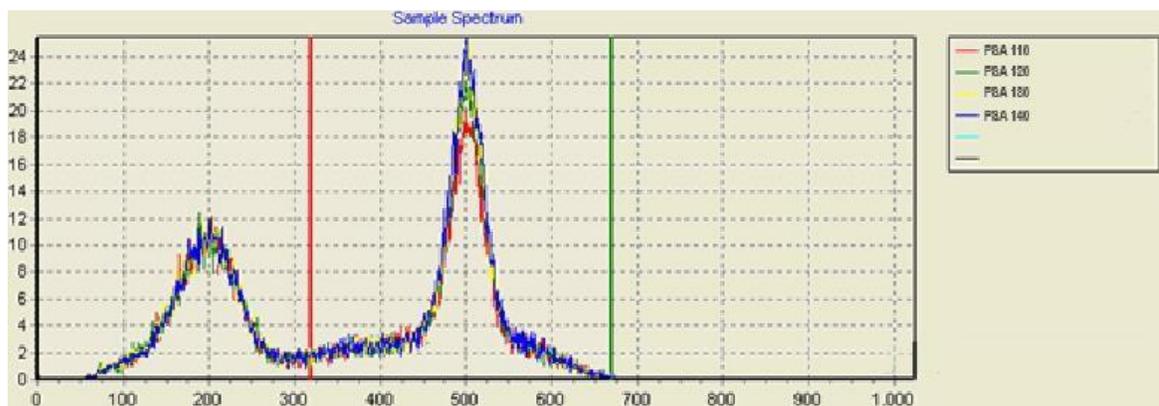
[7]. En las figuras 4.12 – 4.17 se observan las curvas de PSA tanto para alfas como para betas en una variación desde 10 hasta 140.



**Figura 4.12.** Curvas de las partículas beta del  $^{210}\text{Pb}$  y del  $^{210}\text{Bi}$  con PSA entre 10 y 60.

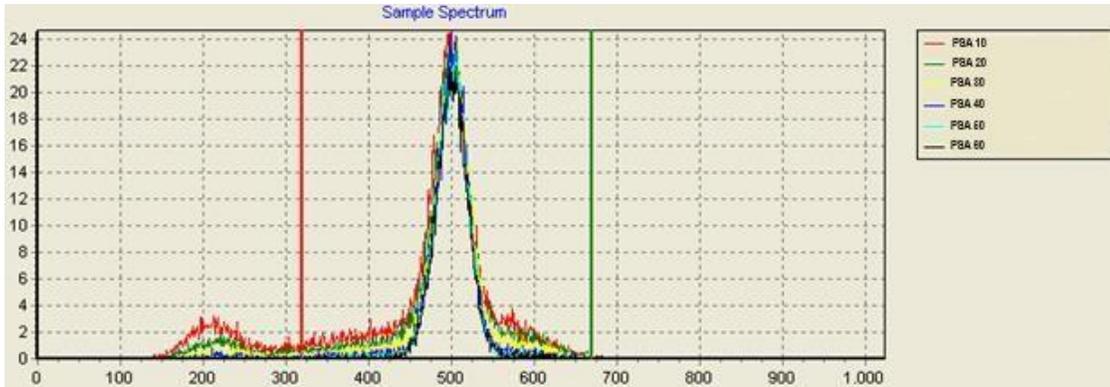


**Figura 4.13.** Curvas de las partículas beta del  $^{210}\text{Pb}$  y del  $^{210}\text{Bi}$  con PSA entre 60 y 100.

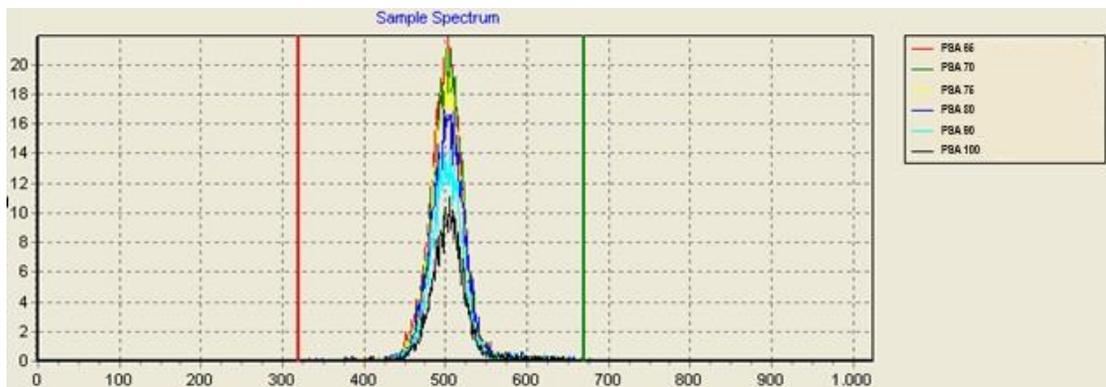


**Figura 4.14.** Curvas de las partículas beta del  $^{210}\text{Pb}$  y del  $^{210}\text{Bi}$  con PSA entre 110 y

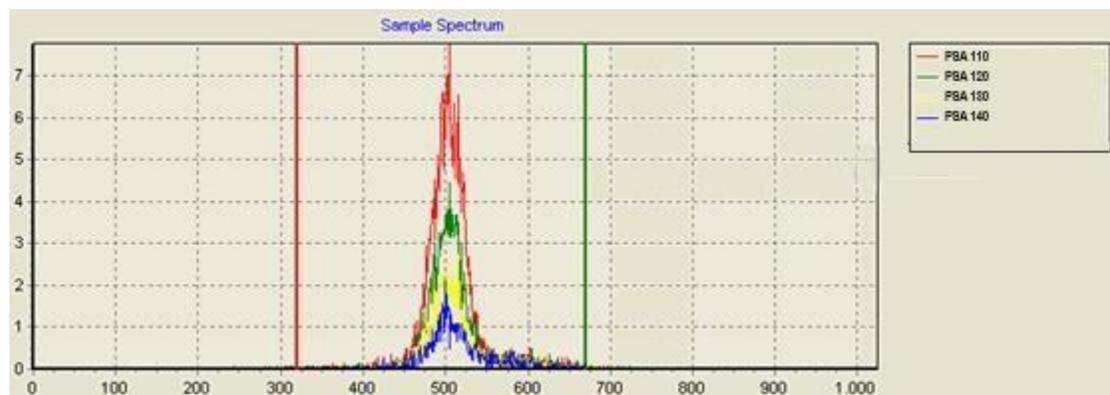
140.



**Figura 4.15.** Curvas de las partículas alfa del  $^{210}\text{Po}$  con PSA entre 10 y 60.



**Figura 4.16.** Curvas de las partículas alfa del  $^{210}\text{Po}$  con PSA entre 65 y 100.



**Figura 4.17.** Curvas de las partículas alfa del  $^{210}\text{Po}$  con PSA entre 110 y 140.

Como se mencionó, el nivel óptimo de PSA es aquel donde se minimice lo más que se pueda la interferencia total, por lo cual, basados en las mediciones realizadas variando los niveles de PSA, se encontró que el nivel óptimo para realizar las mediciones es usando un PSA de 65.

## 1.2 MEDIDA DE PLOMO 210 Y POLONIO 210

Para la determinación de  $^{210}\text{Pb}$  y  $^{210}\text{Po}$  en aguas de consumo humano y residuales existen diferentes maneras de preparación de las muestras antes de introducirlas al vial de medición, tales como coprecipitación con un portador, mediante separación electroquímica o usando columnas con presencia de resinas de intercambio iónico que es el método usado en esta investigación para el proceso radioquímico de las muestras dado que al usar una resina minimiza los pasos del proceso reduciendo la propagación de la incertidumbre. El proceso de separación química se puede dividir en tres pasos, los cuales son:

### 1.2.1 Precipitación de Pb y Po

Se debe disponer de una muestra entre 500 y 1500 ml en un vaso de precipitado (se recomienda tener muestras de 1L para no tener que evaporar hasta este volumen más adelante), lo primero es filtrar la muestra tomada usando para ello un filtro (membrana de nitrato de celulosa) de  $0.45\ \mu\text{m}$ ; luego se acidifica llevando la muestra a un pH 2 usando  $\text{HNO}_3$  (ácido nítrico) concentrado al 69%, seguido se adiciona 1 ml de portador de Pb estable y 1 ml de portador de hierro preparados con anterioridad (todas las preparaciones químicas previas se encuentran en el Anexo B).

Se cubre el vaso de precipitado con un vidrio de reloj y se calienta a punto de ebullición durante una hora, pasado el tiempo se retira el vidrio de reloj y se añade 1 ml de fenolftaleína; mientras se revuelve se agrega  $\text{NH}_4\text{OH}$  concentrado hasta lograr el punto final rosa de la fenolftaleína, lo cual indica que el pH de la muestra está entre 8 y 9 (en este punto se precipitado de hidróxido de hierro), y se deja calentar durante 30 minutos. Luego se puede dejar que el precipitado se asiente durante 1-2 horas o se puede centrifugar en ambos casos descartando el sobrenadante. El precipitado se transfiere a un tubo de centrifuga de 50 ml con agua desionizada, se centrifuga y se desecha el sobrenadante. Por último se agregan 10 ml de HCl 2 M para disolver el precipitado y se agrega 1 ml de ácido ascórbico 1 M agitando para conseguir una mezcla (en este punto debe desaparecer cualquier color amarillo lo cual indica una reducción de  $\text{Fe}^{+3}$  a  $\text{Fe}^{+2}$ , en caso de que siga con coloración amarilla se agrega ácido ascórbico gota a gota hasta que desaparezca el color y se agregan 0.5 ml de exceso de ácido ascórbico para mantener la reducción de Fe).

### 1.2.2 Separación de Pb y Po

En esta segunda parte se utiliza una resina de intercambio iónico Sr Resin la cual permite la separación del  $^{210}\text{Pb}$  y  $^{210}\text{Po}$  que es distribuida por la empresa Eichrom, para esto, se coloca una columna de resina en una gradilla de columnas (ver anexo E fotografías 3 y 4), debajo de la cual se ubica una bandeja de desechos, se retiran los tapones superior e inferior de la columna y se deja que drene el líquido con el cual viene. Para acondicionar la resina se adicionan 10 ml de HCl 2 M permitiendo que la solución drene, seguido se carga la muestra de agua preparada en la parte 1 sobre la columna y se deja drenar, luego se enjuaga el tubo de centrifuga con 5 ml de HCl 2 M y se agrega el enjuague a la columna permitiendo que se drene y se enjuaga la columna con 5 ml de HCl 2 M permitiendo que se drene (se debe reportar la hora y fecha de esta última adición ya que será importante para el cálculo de crecimiento de  $^{210}\text{Bi}$ ). Hasta este punto se habrá eliminado el Bi presente en la muestra.

Para la separación de  $^{210}\text{Po}$  se coloca un tubo de centrifuga limpio y etiquetado debajo de cada columna de resina, para así poder recoger las fracciones de Po. Se agregan 5 ml de  $\text{HNO}_3$  1 M permitiendo que drene, seguido de adicionan 15 ml de  $\text{HNO}_3$  0.1 M a la columna permitiendo que drene y se retiran estos tubos de centrifuga para realizar auto deposición de Po.

Para la separación del  $^{210}\text{Pb}$  se coloca un tubo de centrifuga limpio y etiquetado debajo de cada columna de resina para recolectar las fracciones de Pb. Se agregan 20 ml de citrato de amonio 0.05 M a la columna para permitir que se drene este.

### 1.2.3 Determinación de Pb y Po

Se toma un vial de LSC de 20 ml limpio y etiquetado y se agregan 8 ml de la fracción de plomo obtenida en el paso anterior, luego se adicionan 12 ml de coctel de centelleo agitando para mezclar. Se debe esperar mínimo 3 días para que ya todos los isotopos de Pb diferentes al  $^{210}\text{Pb}$  hayan decaído y que haya un crecimiento de  $^{210}\text{Bi}$ .

Para determinar el rendimiento del proceso radioquímico se debe analizar la fracción de muestra de plomo restante y la alícuota de muestra inicial mediante espectroscopia de masa con plasma acoplado inductivamente o espectroscopia de plasma acoplado inductivamente.

Dado que no se contaba con estos equipos, se tomó el rendimiento hallado por medio de la técnica de espectroscopia de plasma IPC-OES (plasma de acoplamiento inductivo junto con un espectrofotómetro de emisión óptica) por técnicos del LTI (Laboratorio de Técnicas Instrumentales de la Universidad de Valladolid) para el mismo procedimiento de separación radioquímica para los cálculos hechos por Santos [2] el cual tuvo un valor promedio del 85%.

El paso a paso del proceso radioquímico se puede observar en el Anexo C.

En el proceso de identificación de presencia de  $^{210}\text{Pb}$  y  $^{210}\text{Po}$  en agua se tomaron 14 muestras identificadas con la letra M con fecha de recolección como se muestra en la tabla 4.2. y lugar de recolección como se muestra en la figura 4.18. Los lugares de recolección fueron escogidos de manera aleatoria buscando la facilidad en la toma de las muestras y de abarcar algunos sectores del país, y otras en lugares específicos como las seis muestras tomadas en el corregimiento de San Diego - Samaná de las cuales se tenían sospechas (por conversaciones con la dirección de asuntos nucleares del Servicio Geológico Colombiano) de presencia de materiales NORM. De las 14 muestras tomadas, dos de ellas pertenecen a aguas residuales (M8 y M14) dado que poseen presencia de aguas de uso doméstico, las otras 12 muestras fueron tomadas en fuentes hídricas usadas por las poblaciones cercanas para el consumo y no aledañas a plantas de tratamiento.

**Tabla 4.2.** Lugares de muestreo con su código asignado y fecha de recolección.

CÓDIGO	LUGAR DE RECOLECCIÓN DE LA MUESTRA	TIPO DE MUESTRA	FECHA DE RECOLECCIÓN
M1	AMOR NUQUI	CONSUMO	5/08/2023
M2	HEROES NUQUI	CONSUMO	6/08/2023
M3	RIO CLARO	CONSUMO	20/08/2023
M4	POSO N1 ROSA ESCOBAR	CONSUMO	7/08/2023
M5	POSO N2 JOSE MANUEL	CONSUMO	7/08/2023
M6	NACIMIENTO CERCA LAGO SAMANÁ	CONSUMO	20/11/2023
M7	NACIMIENTO ARRIBA DEL LAGO SAMANÁ	CONSUMO	20/11/2023
M8	TERMAL SAMANÁ	RESIDUAL	20/11/2023
M9	LAGO CERCA A CASA SAMANÁ	CONSUMO	22/11/2023
M10	ANOMALIA SAMANÁ	CONSUMO	22/11/2023
M11	QUEBRADA SALIENDO SAMANÁ	CONSUMO	23/11/2023
M12	LLAVE CASA YARUMAL	CONSUMO	12/11/2023
M13	NACIMIENTO YARUMAL	CONSUMO	12/11/2023
M14	QUEBRADA YARUMAL	RESIDUAL	12/11/2023



Se debe hacer además una corrección en la actividad calculada del  $^{210}\text{Pb}$  ya que este ha ido decayendo a  $^{210}\text{Bi}$  por lo cual se debe tener en cuenta la fecha y hora reportada en la tabla del Anexo D de la adición del HCl 2 M. Para el cálculo de la actividad corregida se tiene en cuenta la ecuación 4.5

$$A_C = \frac{C_M - C_{BG}}{60 * s * RQ * (1 - e^{-\lambda_{210\text{Bi}}(t_{L1} - t_{BS})}) * V_m * (e^{-\lambda_{210\text{Pb}}(t_0 - t_{L1})})} \quad (4.5)$$

Donde  $C_M$  son las cuentas por minuto de la muestra,  $C_{BG}$  son las cuentas por minuto del fondo,  $\varepsilon$  es la eficiencia del conteo, RQ es el rendimiento químico,  $V_m$  es el volumen de la muestra,  $\lambda_{210\text{Bi}}$  es la constante de decaimiento del  $^{210}\text{Bi}$ ,  $t_{L1}$  es la hora del punto medio del conteo,  $t_{BS}$  es el tiempo de separación del  $^{210}\text{Bi}$ ,  $\lambda_{210\text{Pb}}$  es la constante de decaimiento del  $^{210}\text{Pb}$  y  $t_0$  es el tiempo de recolección de la muestra.

En cuanto a las muestras en las cuales se obtuvieron menos cuentas que las del blanco, se consideran debajo de la actividad mínima detectable MDA (Minimum Detectable Activity) y se calculan con la ecuación 4.6

$$MDA = \frac{L_D}{s * 60} \quad (4.6)$$

Donde  $\varepsilon$  es la eficiencia del conteo y  $L_D$  es el límite de detección [32]. El valor  $L_D$  se halla con la ecuación 4.7

$$L_D = \frac{2.71 + 4.65 \sqrt{C_{BG} * t}}{t} \quad (4.7)$$

Donde  $C_{BG}$  es la tasa de cuentas por minuto del fondo y  $t$  es el tiempo de conteo del fondo.

## 2. ANÁLISIS DE RESULTADOS

El cálculo de la eficiencia se hace con la ecuación 5.1 obtenida de la figura 4.11 de la relación de eficiencia vs. SQP en el cálculo del Quenching del equipo.

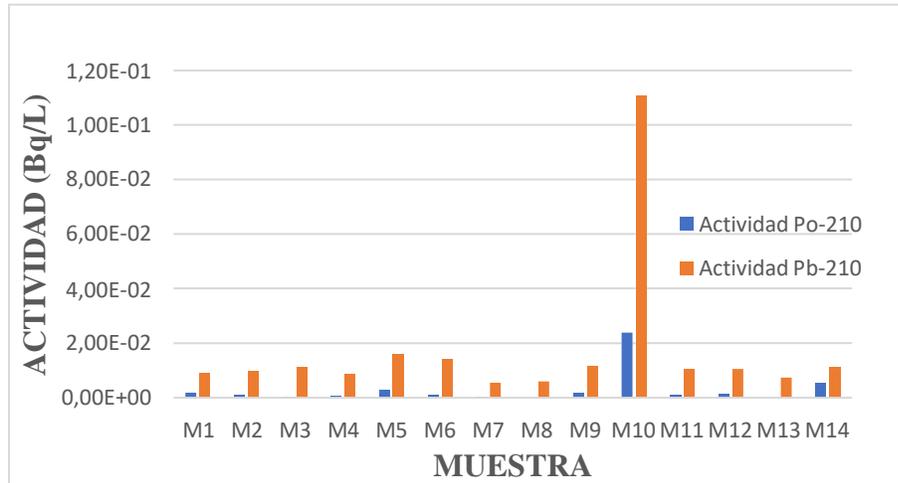
$$\varepsilon = 0.8824 * (SQP) - 554.68 \quad (5.1)$$

La MDA calculada para  $^{210}\text{Pb}$  es de  $3.88 * 10^{-3}$  Bq y para el  $^{210}\text{Po}$  es de  $1.10 * 10^{-3}$  Bq.

En la tabla 5.1 se observan los resultados de las cuentas medidas en el LSC Quantulus 1220, el SQP(E) y la eficiencia de cada medición y de actividad obtenida en los puntos de muestreo para el  $^{210}\text{Pb}$  y el  $^{210}\text{Po}$ . En los casos que la actividad no supera la MDA, el valor aparece como <MDA. Además, en la figura 5.1 se observan las actividades para el  $^{210}\text{Pb}$  y el  $^{210}\text{Po}$  de cada una de las muestras.

**Tabla 5.1.** Actividad medida para el  $^{210}\text{Pb}$  y el  $^{210}\text{Po}$ .

CÓDIGO MUESTRA	MEDICIÓN							
	SQP[E]	$\varepsilon$	CUENTAS Po	CUENTAS Pb	ACTIVIDAD Po (Bq/L)	INCERTIDUMBRE ACTIVIDAD DE Po (Bq/L)	ACTIVIDAD Pb (Bq/L)	INCERTIDUMBRE ACTIVIDAD DE Pb (Bq/L)
M1	689,73	53,94	0,114	1,204	1,8E-03	0,1E-3	8,8E-03	0,4E-3
M2	693,22	57,02	0,100	1,233	<MDA	<MDA	9,5E-03	0,6E-3
M3	685,06	49,82	0,080	1,235	<MDA	<MDA	1,10E-02	0,06E-2
M4	691,59	55,58	0,091	1,207	<MDA	<MDA	8,6E-03	0,5E-3
M5	684,05	48,93	0,129	1,326	2,7E-03	0,2E-3	1,578E-02	0,001E-2
M6	696,79	60,17	0,094	1,357	<MDA	<MDA	1,409E-02	0,001E-2
M7	702,3	65,03	0,079	1,156	<MDA	<MDA	5,5E-03	0,2E-3
M8	702,34	65,06	0,073	1,169	<MDA	<MDA	6,0E-03	0,3E-3
M9	679,49	44,90	0,107	1,221	1,7E-03	0,1E-3	1,15E-02	0,06E-2
M10	667,69	34,49	0,410	2,567	2,38E-02	0,08E-2	1,10576E-01	0,00004E-1
M11	687,12	51,63	0,096	1,229	<MDA	<MDA	1,03E-02	0,06E-2
M12	694,21	57,89	0,102	1,258	1,1E-03	0,2E-3	1,05E-02	0,07E-2
M13	704,68	67,13	0,052	1,213	<MDA	<MDA	7,4E-03	0,5E-3
M14	675,44	41,33	0,166	1,200	5,4E-03	0,3E-3	1,12E-02	0,05E-2
FONDO	698,73		0,075	1,011				

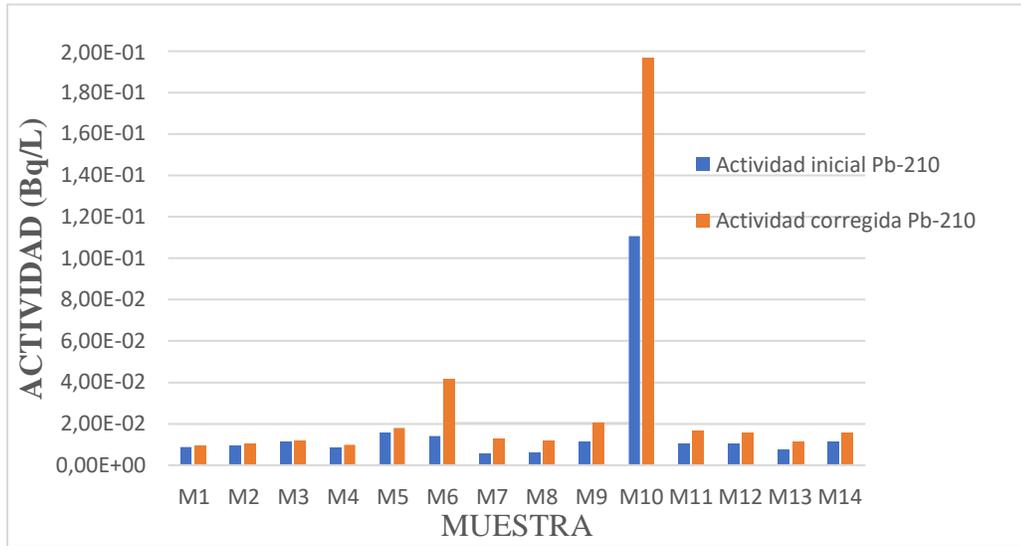


**Figura 5.1.** Actividad medida de  $^{210}\text{Pb}$  y  $^{210}\text{Po}$  para cada muestra.

Dado que se debe realizar una corrección en la actividad del  $^{210}\text{Pb}$  ya que este al momento de la medición a decaído a su hijo el  $^{210}\text{Bi}$ , en la tabla 5.2 se presentan las actividades corregidas para el  $^{210}\text{Pb}$ . Además, en la figura 5.2, se grafica el comparativo entre la actividad inicial y la actividad corregida para el  $^{210}\text{Pb}$ .

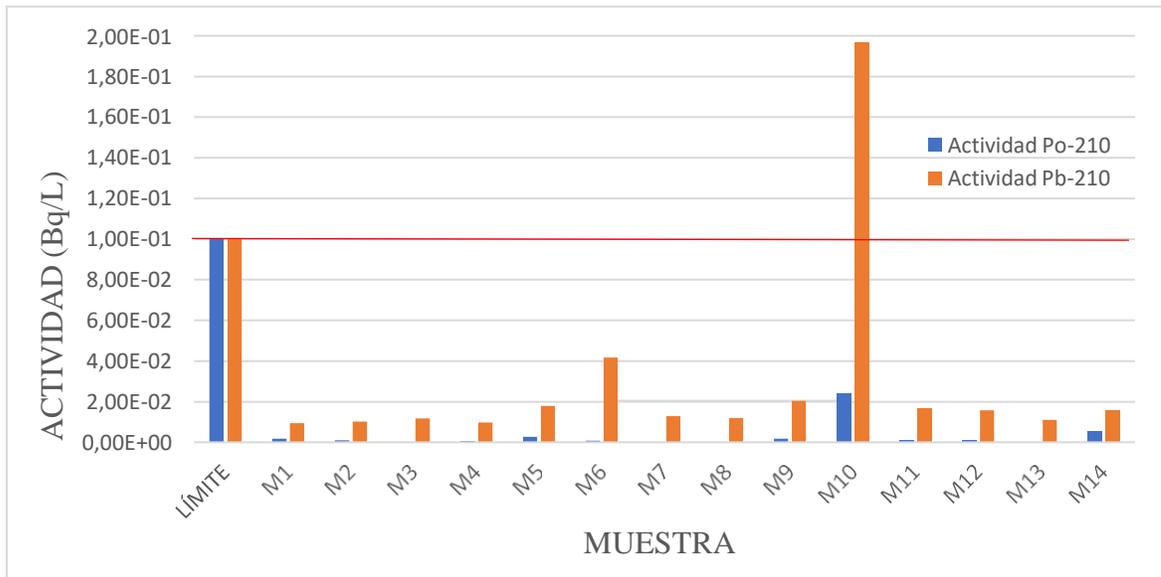
**Tabla 5.2.** Actividad del  $^{210}\text{Pb}$  corregida.

CÓDIGO MUESTRA	MEDICIÓN	
	ACTIVIDAD Pb CORREGIDA	INCERTIDUMBRE ACTIVIDAD DE Pb CORREGIDA
M1	9,4E-03	0,5E-3
M2	1,03E-02	0,06E-2
M3	1,18E-02	0,07E-2
M4	9,8E-03	0,5E-3
M5	1,790E-02	0,001E-2
M6	4,167E-02	0,001E-2
M7	1,29E-02	0,02E-2
M8	1,20E-02	0,03E-2
M9	2,04E-02	0,06E-2
M10	1,96848E-01	0,00004E-1
M11	1,67E-02	0,06E-2
M12	1,57E-02	0,07E-2
M13	1,11E-02	0,05E-2
M14	1,58E-02	0,05E-2
FONDO		



**Figura 5.2.** Comparativo entre actividad inicial y corregida para el  $^{210}\text{Pb}$ .

En la figura 5.3, se encuentra una comparación entre las actividades medidas para cada una de las muestras con el límite de referencia para radionúclidos en agua de consumo dado por la OMS. Se establece como límite de referencia 0.1 Bq/L para el  $^{210}\text{Pb}$  y 0.1 Bq/L para el  $^{210}\text{Po}$  [28] para las concentraciones derivadas para la radiactividad en el agua destinada al consumo humano.



**Figura 5.3.** Comparación de la actividad medida para cada muestra con el límite internacional.

### 3. CONCLUSIONES

- En Colombia existe normativa acerca del límite de contenido de Plomo en agua potable tal como la resolución 12186 de 1991 [29] y el decreto 1076 2015 [30], los cuales establecen como 0.01mg/L de presencia, sin embargo, no se encuentra una normativa acerca de la actividad permitida para isotopos radiactivos del plomo como lo es el  $^{210}\text{Pb}$ . Es importante hacer estos estudios como base futura para una ley que estipule los umbrales de investigación para la presencia de estos radionúclidos en aguas de consumo humano.
- Se necesita tener en Colombia laboratorios especializados que cuenten con las herramientas y equipos necesarios para poder realizar estudios de NORM en diferentes tipos de muestra, sobre todo en agua, dado el incremento cercano de la explotación minera en el país.
- Solo una de las catorce muestras estudiadas, la muestra M10, supera el límite internacional de actividad dado por la OMS para la presencia de  $^{210}\text{Pb}$  en agua de consumo humano y ninguna de las muestras supera el límite de presencia de  $^{210}\text{Po}$ . La muestra M10 fue tomada en una zona considerada una anomalía radiológica, pues en esta zona se presenta mayor presencia de material NORM según lo investigado en el proyecto COL9010 que desarrolla actualmente la Universidad Nacional de Colombia con el Servicio Geológico Colombiano y el OIEA (Organismo Internacional de Energía Atómica). El consumo prolongado de agua con altos niveles de  $^{210}\text{Pb}$ , puede traer consigo consecuencias como riesgo de cáncer, dañar órganos internos, entre otros efectos perjudiciales para la salud sobretodo en la población infantil ya que el plomo puede afectar la capacidad cognitiva y al depositarse en hueso puede afectar el crecimiento.
- Para reducir las interferencias producidas en el cálculo del nivel óptimo de PSA y optimizar el proceso se recomienda hacer el cálculo de este nivel usando emisores alfa y beta puros.
- En el momento de la separación del polonio usando la resina queda una fracción de muestra dentro del tubo de centrifugadora que se recomienda estudiar, luego de hacerle un proceso de electrodeposición, con un espectrómetro alfa o un contador proporcional para comparar las medidas obtenidas y validar el método.

# Anexo A. Certificado de radioactividad

PerkinElmer 2200 Parcoveille Road, Downsview, Ontario, Canada M3J 3K3 Tel. No. 630 988-6000 Fax No. 630 333-4514



## CERTIFICATE OF RADIOACTIVITY

Unquenched Reference Standards for Liquid Scintillation Counting  
Part Number 6008500/1215-111

Radionuclide	Activity	Lot No. = Assay Date	Serial No.
Tritium ( $^3\text{H}$ )	245,000 dpm/std $\pm$ 1.6%	July 23, 2010	138
Carbon-14	128,600 dpm/std $\pm$ 1.3%	July 23, 2010	138

### REFERENCE STANDARD:

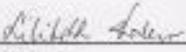
National Institute of Standards and Technology SRM 4947C ( $^3\text{H}$ ) and SRM 4222C ( $^{14}\text{C}$ )

### METHOD OF STANDARDIZATION:

The  $^3\text{H}$  bulk solution is standardized by liquid scintillation counting using SRM 4947C as the reference material.

The  $^{14}\text{C}$  bulk solution is standardized by liquid scintillation counting using SRM 4222C as the reference material.

I hereby certify that the above information is accurate.

  
\_\_\_\_\_  
Chemist

## PERKINELMER TRACEABILITY INFORMATION

CATALOG NO.: 6008500/1215-111  
DESCRIPTION: Set of Unquenched Standards

## 1. TRACEABLE ITEMS:

Part Number	Description	Activity	Reference Date	Serial Number
6008511	Background Std	None	JULY 2010	None
6008512	H-3 Std	~0.135 uCi	23 JULY 2010	138
6008513	C-14 Std	~0.047 uCi	23 JULY 2010	138

## 2. SHIPPER INSTRUCTIONS:

Copy 1 - to customer (or TSE)  
Copy 2 - to Room M-11B

---

Attach shipping label here:

## Anexo B. Preparaciones químicas iniciales

Tabla B.1. Preparaciones químicas iniciales.

PREPARACIONES
Citrato de amonio (0,05 M): agregue 11,3 g de citrato de amonio y 700 mL de agua a un matraz volumétrico de 1 litro. Mezclar para disolver. Diluir a 1L con agua
Ácido ascórbico (1M): disuelva 17,6 g de ácido ascórbico en 90 ml de agua. Diluir a 100 ml con agua. Preparar frescos semanalmente.
Ácido clorhídrico (2,0 M): agregue 165 ml de HCl concentrado a 700 ml de agua. Diluir a 1L con agua.
Portador de hierro (20 mg/ ml) : disuelva 14,5 g de nitrato ferrico nonahidratado $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ en 70 ml de agua. Diluir a 100 ml con agua
Portador de plomo (10 mg/ ml): disuelva 1,6 gramos de nitrato de plomo $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ en agua y diluya hasta 100 ml con agua (verifique los niveles de $^{210}\text{Pb}$ y $^{210}\text{Po}$ en los lotes).
Portador de bismuto (1 mg/ ml): disuelva 0,75 g de $\text{BiCl}_3$ y 42 ml de HCl al 37 % en 200 ml de agua. Diluir a 500 ml con agua.
Ácido nítrico (1M): agregue 62,5 ml de $\text{HNO}_3$ concentrado a 800 ml de agua. Diluir a 1L con agua.
Ácido nítrico (0,1 M) : agregue 6,3 ml de $\text{HNO}_3$ concentrado a 800 ml de agua. Diluir a 1L con agua
Solución de fenolftaleína : disuelva 1 g de fenolftaleína en 100 ml de alcohol isopropílico al 95%. Diluir con 100 mL de agua

# Anexo C. Lista de chequeo paso a paso del proceso radioquímico.

**Tabla C.1. Preparación de la muestra de agua.**

PREPARACION DE LA MUESTRA DE AGUA	CONCEPTO	CODIGO DEL	OBSERVACIONES
Filtrar la muestra con un filtro de 0.45 micras.			
Disponer entre 500 y 1500 mL de muestra cumpliendo con la actividad mínima detectable en un vaso de precipitado			
Acidificar la muestra a pH 2, con HNO <sub>3</sub> concentrado.			
Agregue 1 ml de portador de Pb estable o una cantidad adecuada de trazador de Po. Si se analizan muestras de más de 1 L, evapore la muestra a aproximadamente 1L.			
<b>Precipitación de hidróxido de hierro</b>			
Agregue 1 ml de portador de hierro a cada muestra. Cubra el vaso de precipitados con un vidrio de reloj y caliente a punto de ebullición durante una hora.			
Retire el cristal del reloj. Añadir 1 mL de fenolftaleína. Mientras revuelve, agregue lentamente suficiente hidróxido de amonio NH <sub>4</sub> OH concentrado para alcanzar el punto final de rosa de fenolftaleína (pH entre 8 y 9). Debe formarse un precipitado de hidróxido de hierro. Deje que los vasos de precipitados se calienten durante otros 30 minutos.			
Deje que el precipitado se asiente durante 1-2 horas o centrifugue. Decantar el sobrenadante. Transfiera el precipitado a un tubo de centrifuga de plástico de 50 ml con agua desionizada.			
Centrifugar y desechar el sobrenadante.			
Lavar el precipitado con 10 ml de agua. Centrifugar y desechar el sobrenadante.			
Agregue 10 mL de HCl 2 M para disolver el precipitado.			
Agregue 1 mL de ácido ascórbico 1 M a cada solución, agitando para mezclar. Espere 2-3 minutos.			
<b>Nota: Cualquier color amarillo debería desaparecer, lo que indica la reducción de Fe(III) a Fe(II). Si el color persiste, agregue ácido ascórbico gota a gota con mezcla hasta que desaparezca el color. Agregue 0.5 mL de exceso de ácido ascórbico para mantener la reducción de Fe.</b>			

**Tabla C.2. Separación de Po y Pb utilizando la Sr Resin.**

SEPARACIÓN DE Po y Pb UTILIZANDO SR, EICHRON RESIN.	CONCEPTO	CODIGO DEL	OBSERVACIONES
Para cada solución de muestra, coloque una columna de resina Sr (con embudo de extensión) en la gradilla de columnas.			
Coloque una bandeja de desechos debajo de las columnas, retire los tapones inferiores de cada columna, empuje la frita superior hacia la parte superior de lecho de resina y deje que se drene.			
Acondicione la resina Sr con 10 ml de HCl 2M. Permita que la solución se drene.			
Cargue la muestra de agua preparada sobre la columna de resina Sr. Luego dejar que se drene.			
Enjuague cada tubo de muestra con 5 ml de HCl 2 M. Agregue el enjuague a la columna de resina Sr. Permita que la solución se drene.			
Enjuague la columna de resina Sr con 5 ml de HCl 2 M. Reporte la hora y la fecha de esta adición. Esto será usado para el calculo del crecimiento del bismuto 210. Permitir que la solución se drene y desechar el eluyente.			
<b>Nota: El proceso hasta este punto eliminará el bismuto en caso de estar presente en la muestra.</b>			
Coloque un tubo de centrifuga limpio y etiquetado debajo de cada columna de resina Sr para recoger las fracciones de polonio.			
Agregue 5 ml de HNO <sub>3</sub> 1.0 M a la resina Sr. Permita que la solución se drene.			
Agregue 15 ml de HNO <sub>3</sub> 0.1 M a la resina Sr. Permita que la solución se drene.			
Retire los tubos y déjelos a un lado para la autodeposición de Po			
<b>Coloque un tubo de centrifuga limpio y etiquetado debajo de cada columna de resina Sr para recolectar la fracción de Pb.</b>			
<b>Agregue 20 ml de citrato de amonio 0,05 M a la resina Sr para eliminar el Pb. Permita que la solución se drene. Deje las muestras de Pb a un lado para la preparación de la fuente de Pb.</b>			

**Tabla C.3. Determinación de Pb-210**

DETERMINACIÓN DE Pb 210	CONCEPTO	CODIGO DEL	OBSERVACIONES
Agregue 7 ml de la fracción de plomo en un vial de LSC limpio y etiquetado.			
Agregue 15 ml del cóctel de centelleo adecuado al vial. Agite para mezclar y asegúrese de que el cóctel no se desprenda de capas separadas.			
Analice la fracción de muestra de Pb restante y la alícuota de muestra inicial mediante AA/ICP/ICP-MS para determinar el rendimiento de Pb.			

# Anexo D. Registro de muestras

Tabla D.1. Registro de muestras.

CÓDIGO MUESTRA	LUGAR DE RECOLECCIÓN DE LA MUESTRA	FECHA DE RECOLECCIÓN	PREPARACIÓN MUESTRA				MEDICIÓN										
			FECHA DE INICIO DE PROCESO	CANTIDAD MUESTRA	PH	FECHA Y HORA ADICIÓN DE HCL	FECHA DE MEDICIÓN	SOPEL	ε	CIENTAS P <sub>0</sub>	CIENTAS P <sub>1</sub>	ACTIVIDAD P <sub>0</sub> (Bq/L)	INCERTIDUMBRE ACTIVIDAD DE P <sub>0</sub> (Bq/L)	ACTIVIDAD P <sub>1</sub> (Bq/L)	INCERTIDUMBRE ACTIVIDAD DE P <sub>1</sub> (Bq/L)	ACTIVIDAD P <sub>0</sub> CORREGIDA	INCERTIDUMBRE ACTIVIDAD DE P <sub>0</sub> CORREGIDA
M11	AMOR NIQUÍ	5/08/2003	30-oct	IL	6	31 de octubre 8:21 am	20/11/2003	689.73	53.94	0.114	1.204	1.8E-03	0.1E-3	8.8E-03	0.6E-3	9.4E-03	0.5E-3
M12	HEROES NIQUÍ	6/08/2003	1-nov	0.7 L	6	2 de noviembre 2:41 pm	22/11/2003	693.22	57.02	0.100	1.233	<MDA	<MDA	9.5E-03	0.6E-3	1.03E-02	0.6E-2
M13	RIO CLARO	20/08/2003	2-nov	0.5 L	6	2 de noviembre 4:55 pm	23/11/2003	685.06	49.82	0.080	1.235	<MDA	<MDA	1.10E-02	0.6E-2	1.18E-02	0.07E-2
M14	POSONI ROSA ESCOBAR	7/08/2003	3-nov	IL	6	8 de noviembre 1:56 pm	24/11/2003	691.39	55.58	0.091	1.207	<MDA	<MDA	8.6E-03	0.5E-3	9.8E-03	0.5E-3
M15	POSONI JOSE MANUEL	7/08/2003	9-nov	IL	7	9 de noviembre 2:00 pm	25/11/2003	684.05	48.93	0.129	1.336	2.7E-03	0.2E-3	1.57E-02	0.001E-2	1.79E-02	0.001E-2
M16	NAOUMENTO CERCA LAGO SAMANÁ	20/11/2003	12-dic	IL	6	12 de diciembre 10:54 am	15/12/2003	686.79	60.17	0.094	1.357	<MDA	<MDA	1.40E-02	0.001E-2	4.167E-02	0.001E-2
M17	NAOUMENTO ARBERA DEL LAGO SAMANÁ	20/11/2003	12-dic	IL	6	12 de diciembre 14:2 pm	16/12/2003	702.3	63.03	0.079	1.156	<MDA	<MDA	5.5E-03	0.2E-3	1.29E-02	0.02E-2
M18	TERMAL SAMANÁ	20/11/2003	12-dic	IL	6	13 de diciembre 12:31 pm	18/12/2003	702.34	65.06	0.073	1.169	<MDA	<MDA	6.0E-03	0.3E-3	1.20E-02	0.06E-2
M19	LAGO CERCA A CASA SAMANÁ	22/11/2003	13-dic	IL	6	13 de diciembre 3:39 pm	19/12/2003	679.49	44.90	0.107	1.221	1.7E-03	0.1E-3	1.15E-02	0.06E-2	2.04E-02	0.06E-2
M10	ANOMALIA SAMANÁ	22/11/2003	13-dic	IL	6	13 de diciembre 4:21 pm	20/12/2003	667.69	34.49	0.410	2.567	2.38E-02	0.08E-2	1.10578E-01	0.0004E-1	1.56848E-01	0.0004E-1
M11	QUEBRADA SALIENDO SAMANÁ	23/11/2003	13-dic	IL	6	14 de diciembre 9:24 am	21/12/2003	687.12	51.63	0.086	1.229	<MDA	<MDA	1.08E-02	0.06E-2	1.67E-02	0.06E-2
M12	LLAVE CASA YARDINAL	12/11/2003	13-dic	IL	6	14 de diciembre 10:30 am	22/12/2003	684.21	57.89	0.102	1.238	1.1E-03	0.2E-3	1.05E-02	0.07E-2	1.57E-02	0.07E-2
M13	NAOUMENTO YARDINAL	12/11/2003	14-dic	IL	6	15 de diciembre 2:02 pm	23/12/2003	704.68	67.13	0.052	1.213	<MDA	<MDA	7.4E-03	0.5E-3	1.11E-02	0.05E-2
M14	QUEBRADA YARDINAL	12/11/2003	14-dic	IL	6	15 de diciembre 2:22 pm	24/12/2003	675.44	41.33	0.166	1.200	5.4E-03	0.3E-3	1.12E-02	0.05E-2	1.58E-02	0.05E-2
FONDO	H2O - UG-4B	3/11/2003						698.73		0.075	1.011						

## **Anexo E. Registro fotográfico del proceso radioquímico.**

En este anexo se presentan algunas de las fotografías tomadas durante el proceso de preparación radioquímica de la muestra antes de mezclarla con el líquido centellador dentro del vial y llevarla a medición.



**Fotografía 1 y 2.** En la fotografía uno se observa el calentamiento inicial de la muestra a punto de ebullición con ácido nítrico, 1 ml de Plomo y 1 ml de Hierro. En la fotografía 2 se observa el punto rosa de la fenolftaleína luego de agregar Hidróxido de Amonio, además, se observa el precipitado obtenido donde están los radionúclidos de interés en la medición.



**Fotografía 3 y 4.** En la fotografía 3 se observa la preparación inicial de la columna con la resina luego de retirarle los tapones inferior y superior dejando que drene el líquido con el cual viene preparada. En la fotografía 4 se observa la resina mientras va drenando la muestra adicionada a esta.

# BIBLIOGRAFÍA

- [1] A. Galindo. (2023, May 5). “¿Qué es la radiación?”. OIEA. [Online] Available: <https://www.iaea.org/es/newscenter/news/que-es-la-radiacion>.
- [2] L, Santos. “Radiactividad en aguas de consumo”. Universidad de Valladolid. 2017.
- [3] Environmental Protection Agency. “Información general sobre el Plomo en agua”. EPA. 2022. Available: <https://espanol.epa.gov/espanol/informacion-basica-sobre-el-plomo-en-el-agua-potable>
- [4] J.B. Cipagauta. “Análisis de concentración de los NORM en muestras de agua del Valle del Magdalena Medio.” Universidad Nacional de Colombia. 2022.
- [5] Ó. Marín Díaz. “Medida del Contenido de material radioactivo en las aguas de consumo humano por centelleo líquido en la ciudad de Medellín.” Universidad Nacional de Colombia 2014.
- [6] J. Turner. “*Atoms, Radiation and Radiation Protection*”. Alemania. 2007.
- [7] M. Villa Alfrageme. “Técnicas experimentales para la medida por centelleo líquido de la actividad de emisores beta en el medioambiente”. 2004.
- [8] D. J. Griffiths. “*Introduction to Quantum Mechanics*”. EE. UU. Prentice Hall Inc. 1995.
- [9] G.F. Knoll. “*Radiation Detection and Measurement*”. 3era Edición. John Wiley and Sons Inc., 1999.
- [10] J.B. Birks. “*The theory and practice of scintillation counting: International series of monographs in electronics and instrumentation*” (Vol. 27). Elsevier. 2013.
- [11] F. D. Brooks. “Development of organic scintillation”. *Nuclear instruments and Methods* 162. 1979, pp. 477-505
- [12] D. L. Horrocks. “Applications of liquid scintillation counting”. 1974.
- [13] J. M. Pates. G. T. Cook. A. B. McKenzie. y J. Thomson. “The effect of cocktail fluors on pulse shapes and alpha/beta separation liquid scintillation”. *liquid scintillation Spectrometry*. 1994.

- [14] T. Radoszeski. "Application of liquid a Scintillation Technique to Low-Level Measurements. De low Level Measurements and their applications to environmental radioactivity". World Scientific. Singapore. 1988. Pp. 101-134.
- [15] N. D. L. Staff. "Principles and Applications of Liquid Scintillation Counting". *National Diagnostics Laboratory*. EE. UU. 2004.
- [16] O. P. Mäkinen. "Handbook of Liquid Scintillation Counting". Turku Institute of Technology, Department of Telecommunications. Finlandia. 1995.
- [17] D. W. Anderson. "Absorption of ionising radiation". University Park Press, Baltimore 1989.
- [18] B. Stevens. "Oxygen quenching of electronically excited scintillators in solution". *Organic Scintillators ans scintillation Counting*. Academic press. University of California, San Francisco. 1971. Pp. 117 – 124.
- [19] J. F. Ortiz. "El proceso de centelleo. Mecanismos de conversión de la energía depositada en luz". *Metrología de radionúclidos mediante técnicas avanzadas de espectrometría por centelleo líquido*. Ciemat. Madrid. 1993.
- [20] Wallac LKB 1220 Instrument Manual: Quantulus Liquid Scintillation Counter. LKB Wallac, Finlandia. 1988
- [21] G. Manjon, et al. "Efficiency, background and interference in coloured samples using a LSC Quantulus 1220". 2001.
- [22] L. Kaihola. "Cosmic particle spectrum as a quench monitor in low level liquid scintillation spectrometry". *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment* 339. 1-2 1994. pp. 295-296.
- [23] I. Schäfer, D. Herbert y U. Zeiske. "On low level tritium measurements with LSC Quantulus". *Applied Radiation and Isotopes* 53. 1-2 2000. pp. 309-315.
- [24] Passo, J. Charles, y T. Gordon. Cook. *Handbook of Environmental Liquid Scintillation Spectrometry: A Compilation of Theory and Methods*. Packard Instrument Company. 1994.
- [25] J. A. Sanchez-Cabeza, et al. "Optimization and calibration of a low-background liquid scintillation counter for the simultaneous determination of alpha and beta emitters in aqueous samples." *a a* 3 1993: 1.

- [26] J. Fons, et al. "Simultaneous determination of gross alpha, gross beta and  $^{226}\text{Ra}$  in natural water by liquid scintillation counting." *Journal of environmental radioactivity* 125 2013. pp. 56-60.
- [27] PerkinElmer: Wallac 1220 Quantulus Instrument Manual. Diciembre 2000.
- [28] World Health Organization. "Guidelines for drinking-water quality". Cuarta edición incorporando la primera y segunda adenda. OMS. 2022.
- [29] De Salud Pública, Subsecretaría. "RESOLUCION 12186 DE 1991 (SEPTIEMBRE 20)." 1991.
- [30] De Colombia, Parques Nacionales Naturales. "Decreto 1076 del 26 de mayo de 2015. Ministerio de Ambiente y Desarrollo Sostenible." *Available: <https://www.funcionpublica.gov.co/eva/gestornormativo/norma.php?i=78153>*. 2023.
- [31] PerkinElmer: User Manual EASY View, 1224-534 Spectrum analysis program for 1220 Quantulus. Octubre 1998.
- [32] L. A. Currie. "Limits for qualitative detection and quantitative determination. Application to radiochemistry." *Analytical chemistry* 40.3. 1968. pp. 586-593.
- [33] W. M. Soares. "Estimativa de figuras de mérito para um método de determinação de benzo (a) pireno em azeite de oliva por extração líquido-líquido sob baixa temperatura e espectroscopia de fluorescência." 2021.
- [34] S. Caño. "Desarrollo de prototipo de sensor luminiscente para la detección de tóxicos ambientales." 2016.