

**Tesis Doctoral**

**Millora de la selectivitat en la determinació  
de radionúclids per escintil·lació plàstica  
sense generació de residus**

**Héctor Bagán Navarro**



UNIVERSITAT DE BARCELONA



Barcelona,  
Març de 2011



Tesis Doctoral

# **Millora de la selectivitat en la determinació de radionúclids per escintil·lació plàstica sense generació de residus**

**Héctor Bagán Navarro**



UNIVERSITAT DE BARCELONA



Departament de Química Analítica

Facultat de Química

Universitat de Barcelona

Barcelona, Març de 2011



Programa de Doctorat  
“Química Analítica del Medi Ambient i de la Pol·lució”  
(Bienni 2006-2008)

**Millora de la selectivitat en la determinació de radionúclids per  
escintil·lació plàstica sense generació de residus**

Memòria presentada per Héctor Bagán Navarro per optar al títol de Doctor per la  
Universitat de Barcelona

José Francisco García Martínez, Professor Titular del Departament de Química  
Analítica de la Universitat de Barcelona.

CERTIFICA

Que el present treball d'investigació ha sigut realitzat per Héctor Bagán Navarro al  
Departament de Química Analítica de la Universitat de Barcelona sota la seva  
direcció.

Barcelona, 21 de Febrer de 2011

Dr. José Francisco García Martínez  
Professor Titular del Departament de  
Química analítica de la Universitat de  
Barcelona



Quan has eliminat l'impossible, el que queda, per improbable que sembli,  
ha de ser la veritat

El Signe dels Quatre (1890), Ser Arthur Conan Doyle





## Agraïments

Primer de tot voldria agrair a José F. García Martínez per haver estat el meu director de tesis i mentor durant tots aquests anys, crec que no podria haver trobat ningú millor.

Voldria agrair-li als meus pares, Miguel Bagán Jarque i Dolores Navarro Castillo, per tot el que han fet per mi durant tots aquests anys, sense vosaltres no podria haver arribat on sóc ara.

També voldria agrair-li a tots els companys del grup QÜESTRAM i el laboratori de datació per  $^{14}\text{C}$ , especialment a Jaime Martínez Jesús per totes les estones divertides que hem passat al laboratori i al gimnàs.

Voldria agrair a totes les persones que vaig conèixer a Lund en especial al meu supervisor Lei Ye i a tots els amics que vaig fer durant aquell temps, JaHa, Magda, Leslie, Zhiyong, Yuanyuan, Ruk, Gloria i Mauricio, per què sempre portaré una part de Suècia al cor.

Finalment, però no per això menys important a tots els amics que he tingut durant tots aquets anys a la universitat, als que porteu sent-ho des de la carrera i als que ho sou des de fa menys temps: Ramon Subirós Fonoses, Míriam Barbarà Gonzalez, Sara Caballero Calero, Montse Bru Salvat, Montse Bayo Alemany, Cayo Corcellas Carramiñana, Liria Serrano Ceña, Lidia Nieto Rodriguez, Marc Puigmarti Borrell, Marc Belenguer Rizo, Monica Rosa Expósito, Saskia Speed Castro, Abel Carreras Conill i en especial a Valber Silva pels bons moments al gimnàs i fora la universitat.

A tots vosaltres i a tots aquells que segur em deixo...

*moltes gràcies per tot*



**Acrònims**

3HF	3-hidroxiflavona
Ac-PPO	(2,5-difeniloxazol-4-il)metil acrilat
AIBN	azobisisobutironitril
BBD	2,5-di-(bifenil-4-il)-1,3,4-oxadiazol
BBO	2,5-di(bifenil-4-il)oxazol
BBOT	2,5-bis(5-tert-butil-benzoxazol-2-il)tiofè
bis-MSB	p-bis-(o-metilestiril)benzè
butil-PBD	2-(4-t-butilfenil)-5-(bifenil-4-il)-1,3,4-oxadiazol
CRE	error relatiu acumulat
dimetil POPOP	1,4-bis-2-(4-metil-5-feniloxazolil)benzè
DIN	1,2-diisopropilnaftalè
DMSO	dimetil sulfòxid
DtBuCH18C6	4,4'(5')-di-t-butilcicloexà-18-corona-6
DVB	divinil benzè
EPA	Agencia de Protecció del Medi Ambient
FM	número de mèrit
FMT	tub fotomultiplicador
FPI	formación de personal investigador
GMA-IDA	àcid 2-metilacrilic 3-(bis-carboximetilamino)-2-hidroxi-propil ester
H#	número de Horrock's
HBT	2-(2-hidroxifenil)-benzotiazol
IDA	àcid iminodiacètic
IFE	Institute for Energy Technology
LAB	dodecilbenzè
LOD	límit de detecció
LS	escintil·lació líquida
LW	finestra inferior
MCA	analitzador multicanal
MICINN	Ministerio de Ciencia e Innovación
MIP	polímer imprès de metalls

MVC	calibratge multivariant
MWA-SCR	aproximació de finestra múltiple-procediment SCR
NPD	2-(1-naftil)-5-fenil-1,3,4-oxadiazol
NPO	2-(1-naftil)-5-feniloxazol
NPP	central nuclear
OW	finestra òptima
PBBO	2-(bifenil-4-il)-6-fenilbenzoxazol
PBD	2-fenil-5-(bifenil-4-il)-1,3,4-oxadiazol
PBO	2-(bifenil-4-il)-5-feniloxazol
PC	component principal
PCA	anàlisi de components principals
PDD	discriminació pel decaïment de l'impuls
PET	tomografia d'emissió de positrons
PLS	mínims quadrats parcials
PMP	1-fenil-3-mesitil-2-pirazolina
POPOP	1,4-bis-(2-(5-fenoxiloxazolil)-benzè
PPD	2,5-difenil-1,3,4-oxadiazol
PPO	2,5-difeniloxazol
PS	escintil·lació plàstica
PSm	microesferes d'escintil·lador plàstic
PSA	anàlisi per la forma de l'impuls
PSD	discriminació per la forma de l'impuls
PXE	fenilxiletà
RIA	radioimmunoassaig
SCR	relació de canals de la mostra
SCR-limited	SCR
SCR-non-limited	SCR sense limitació en la posició de la finestra interna
SDS	Dodecilsulfat sòdic
SEM	microscopi electrònic de rastreig
SIP	escintil·lador plàstic imprès
SIS	índex espectral de la mostra
SIS(ext)	SIS de l'espectre generat per la font externa
SPA	assajos de proximitat

SQP(E)	paràmetre de quenching de l'espectre produït per la font externa
SQP(I)	paràmetre de quenching de l'espectre del isòtop
TP	p-terfenil
tSIE	índex espectral transformat de la font externa
UW	finestra superior
VbIDA	àcid N-(vinilbenzilimino)diacètic
WDW	finestra discontinua ponderada



Índex

<b><u>1. Introducció</u></b> .....	1
<b><u>1.1. Radioactivitat</u></b> .....	3
1.1.1. <b>Historia</b> .....	3
1.1.2. <b>Tipus de radioactivitat <math>\alpha</math>, <math>\beta</math> i <math>\gamma</math></b> .....	7
1.1.3. <b>Orígens</b> .....	10
1.1.3.1. <b>Natural</b> .....	10
1.1.3.2. <b>Artificial</b> .....	14
1.1.4. <b>Activitats</b> .....	15
1.1.5. <b>Fonts d'exposició i el seu efecte biològic</b> .....	19
<b><u>1.2. Tècniques de detecció i mesura</u></b> .....	21
1.2.1. <b>Detectors d'ionització gasosa</b> .....	22
1.2.2. <b>Detectors d'escintil·lació</b> .....	23
1.2.3. <b>Detectors de semiconductors</b> .....	25
1.2.4. <b>Altres</b> .....	26
<b><u>1.3. Escintil·lació Líquida i Plàstica</u></b> .....	27
1.3.1. <b>Mecanisme de detecció</b> .....	27
1.3.2. <b>Detectors d'escintil·lació</b> .....	32
1.3.2.1. <b>Fotomultiplicadors</b> .....	33
1.3.2.2. <b>Font externa</b> .....	35
1.3.2.3. <b>Senyal de fons</b> .....	35
1.3.2.4. <b>Mètodes de reducció de fons</b> .....	38

1.3.2.5. Mètodes de discriminació per la forma del impuls .....	39
<b>1.3.3. Mètodes de Calibratge .....</b>	<b>39</b>
1.3.3.1. Mètode del patró intern .....	41
1.3.3.2. Mètode de la corba de calibratge .....	41
<b>1.3.4. Límit de detecció .....</b>	<b>45</b>
<b>1.3.5. Escintil·lació líquida .....</b>	<b>46</b>
1.3.5.1. Composició .....	46
1.3.5.2. Aplicacions .....	50
1.3.5.3 Limitacions .....	51
<b>1.3.6. Escintil·lació plàstica .....</b>	<b>52</b>
1.3.6.1. Composició .....	53
1.3.6.2. Aplicacions .....	54
1.3.6.3. Limitacions .....	56
<b>1.3.7. Comparació entre escintil·lació líquida i plàstica .....</b>	<b>56</b>
<b><u>1.4. Mètodes de millora de la selectivitat</u>.....</b>	<b>57</b>
<b>1.4.1. Instrumentació i paràmetres associats .....</b>	<b>58</b>
<b>1.4.2. Mètodes quimiomètrics.....</b>	<b>60</b>
<b>1.4.3. Extracció sobre suport.....</b>	<b>61</b>
1.4.3.1. Immobilització .....	62
1.4.3.2. Imprinted polymers .....	64
<b><u>1.5. Bibliografia</u> .....</b>	<b>66</b>
<b><u>2. Objectiu</u> .....</b>	<b>71</b>



<b><u>3. Resultats i discussió</u></b> .....	75
<b><u>3.1. Mesura de mostres d'elevada salinitat</u></b> .....	77
<b>3.1.1. Plastic vs Liquid Scintillation for <sup>14</sup>C radiotracers determination in high salt matrices</b> .....	77
<b>3.1.2. Classical vs. evolved quenching parameters and procedures in scintillation measurements</b> .....	87
<b><u>3.2. Mètodes de millora de la selectivitat</u></b> .....	97
<b>3.2.1. Alpha beta pulse shape discrimination in plastic scintillation using commercial scintillation detectors</b> .....	97
<b>3.2.2. Mixture quantification using PLS in plastic scintillation measurements</b> .....	107
<b>3.2.3. Mètodes d'extracció sobre un suport d'escintil·lador plàstic</b> .....	135
3.2.3.1. Radiostrontium separation and measurement in a single step using plastic scintillators plus selective extractants. Application to aqueous sample analysis.....	135
3.2.3.2. Scintillation-imprinted polymer for the detection and quantification of radio strontium.....	145
<b><u>3.3. Discussió global</u></b> .....	165
<b>3.3.1. Determinació de mostres d'elevada salinitat</b> .....	166
<b>3.3.2. Tècniques de millora de la selectivitat</b> .....	168
3.3.2.1. Instrumentació i paràmetres associats .....	168
3.3.2.2. Mètodes quimiomètrics .....	170
3.3.2.3. Extracció sobre suport.....	171
<i>Immobilització</i> .....	171
<i>Polímers Impresos</i> .....	173

<b><u>4. Conclusions</u></b> .....	177
<b><u>5. Annexos</u></b> .....	183
<b><u>5.1. Acronyms</u></b> .....	185
<b><u>5.2. Objective</u></b> .....	189
<b><u>5.3. Global discussion</u></b> .....	191
<b>5.3.1. Determination of high salt samples</b> .....	192
<b>5.3.2. Techniques of selectivity improvement</b> .....	194
5.3.2.1. Instrumentation and associated parameters.....	194
5.3.2.2. Chemometric methods .....	196
5.3.2.3. Extraction on support .....	197
<i>Immobilization</i> .....	197
<i>Imprinted polymers</i> .....	199
<b><u>5.4. Conclusions</u></b> .....	201
<b><u>5.5. Resum dels treballs</u></b> .....	205

## **1. Introducció**

---



## 1. Introducció

### 1.1. Radioactivitat

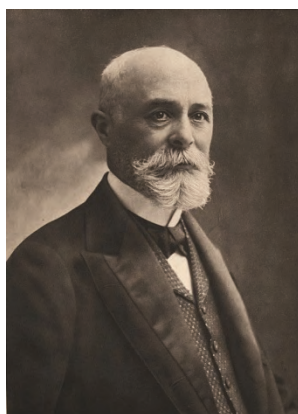
La radioactivitat és el procés de decaïment espontani i transformació de nuclis atòmics inestables acompanyat de l'emissió de partícules nuclears i/o radiació electromagnètica (també anomenada radiació nuclear) [1].

#### 1.1.1. Historia

Al 1868 Wilhelm C. Röntgen (Figura 1) va descobrir els raigs X mentre estudiava un tub de raigs catòdics. Aquest fet va motivar la descoberta de la radioactivitat el 1869 quan Henri Becquerel (Figura 1) va observar una emissió similar en les sals d'urani que produïa la impressió de plaques fotogràfiques en posar-les a sobre embolicades amb paper negre o d'alumini. Becquerel també observà com aquesta radiació emesa per les sals d'urani ionitzava i era capaç de descarregar materials [1].



Wilhelm C. Röntgen



Henri Becquerel



Marie Curie

**Figura 1:** Fotografies de Wilhelm C. Röntgen [2], Henri Becquerel [3] i Marie Curie [4].

Marie Curie (Figura 1) i el seu marit Pierre Curie van continuar els estudis sobre la radioactivitat descobrint dos nous elements el Poloni i el Radi, així com els efectes de la radioactivitat sobre els teixits i la seva aplicació terapèutica en malalties com el càncer. Malauradament, Marie va descobrir la contrapartida morint de leucèmia pels efectes de la sobreexposició a la radioactivitat.

Paul Villard i Ernest Rutherford entre el 1899 i el 1900 van distingir 3 tipus d'emissions radioactives segons la seva capacitat de penetració i la seva càrrega que van classificar com  $\alpha$ ,  $\beta$  i  $\gamma$ . No va ser fins uns anys més tard, al 1934, quan Enrico Fermi, utilitzant la teoria del neutrí de Wolfgang Pauli, va deduir el procés de decaïment dels emissors beta i es va tenir un coneixement bastant acurat dels processos de decaïment radioactiu.

L'augment en el coneixement de les reaccions nuclears va venir necessàriament acompanyat pel desenvolupament de detectors que permetessin la mesura i quantificació de les partícules emeses. Regner, el 1908, perfeccionà un detector on es comptaven amb un microscopi els flaixos produïts en impactar la radiació sobre una làmina de sulfur de zinc. El 1908, Rutherford i Geiger van crear un primer detector d'ionització gasosa, que va ser perfeccionat posteriorment, coneixent-se com a detector Geiger-Müller (1928). Al voltant dels anys 1940 es van desenvolupar els comptadors proporcionals, al mateix temps, la fabricació dels primers tubs fotomultiplicadors i la descoberta de substàncies escintil·ladores va permetre el desenvolupament dels detectors d'escintil·lació. Finalment, al 1963 es van desenvolupar els detectors de semiconductors, coneixent-se tots els detectors actuals i només donant-se millores des d'aleshores [5].

Al principi de la descoberta de la radioactivitat, es va observar que les aigües minerals amb propietats curatives contenien nivells més elevats de substàncies radioactives. Per aquest motiu es van relacionar els dos fets passant a associar-se radioactivitat i poders curatius. Això va motivar que els seus primers usos fossin la utilització medicinal en injeccions intravenoses, bombollejant radó en l'aigua de bany o respirant-lo directament. Els efectes que va produir l'exposició dels investigadors, els accidents i l'ús d'armament nuclear van

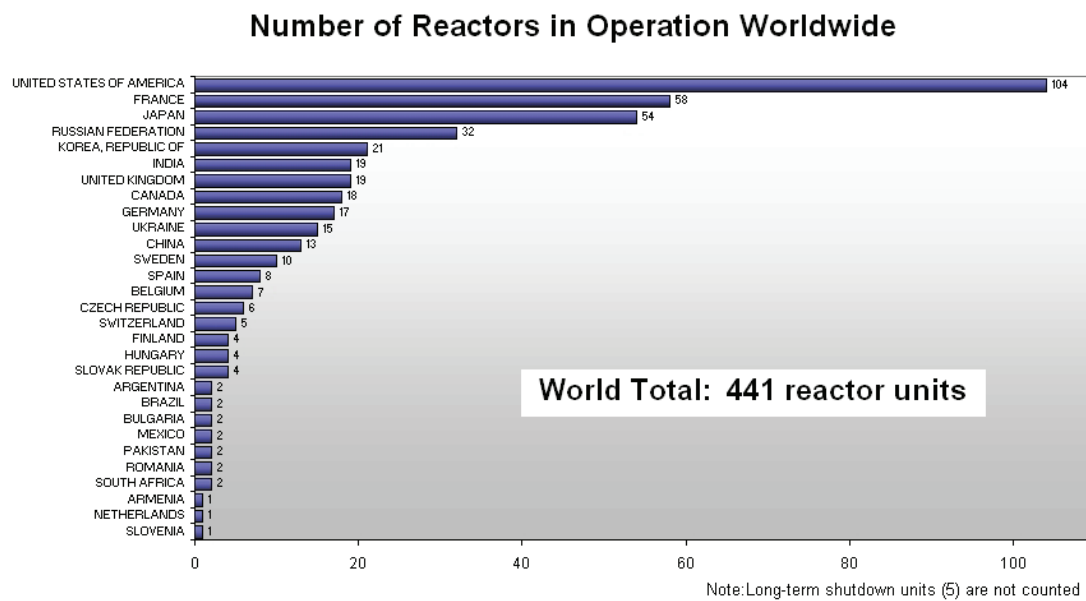
permetre conèixer més tard els veritables efectes de l'exposició a la radioactivitat en els éssers vius.

Al 1938, Lise Meitner i Otto Hahn van descobrir la fissió nuclear. Aquesta descoberta va donar lloc a la construcció d'armament nuclear i a la seva aplicació més important, la producció d'energia. El 1942 Enrico Fermi i Leo Szilard van col·laborar en la construcció del primer reactor nuclear. Szilard, a més a més, va patentar la bomba atòmica i els seus estudis van portar a construir-ne la primera el 1945 en el projecte Manhattan.

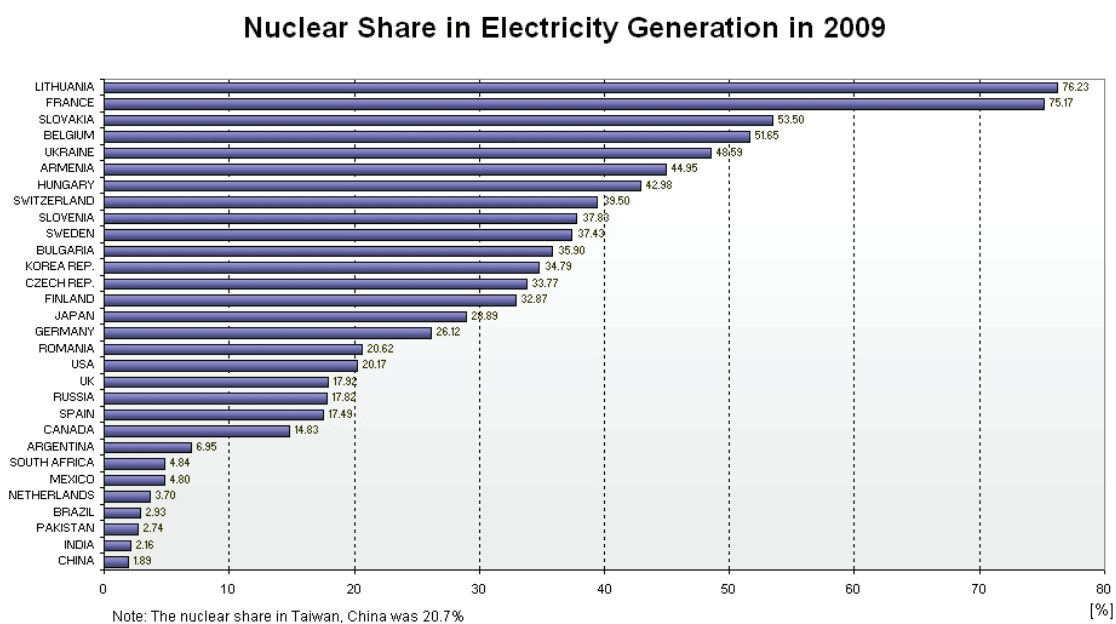
Des d'aquell moment, la proliferació d'armament nuclear va anar creixent així com els seus assajos, 520, principalment entre 1954 i 1958 i entre 1961 i 1962. Aquesta situació es va mantenir fins la firma del Tractat de no proliferació d'armes nuclears al 1968, posteriorment firmat per la major part de països i ratificat el 1995. A més, el tractat de Moscou de 1963 exigeix que els assajos amb explosius nuclears siguin subterranis minimitzant la contaminació que aquests produeixen.

També però, aquests coneixements van donar lloc a la primera central nuclear amb finalitat d'obtenir energia a Rússia el 1954 (Obninsk) o la primera central nuclear comercial a Anglaterra (Calder Hall) al 1956.

A finals del 2010, existien 441 reactors nuclears en funcionament repartits per 29 països Figura 2. A França, en 2009, el 75% de l'energia produïda va ser nuclear, mentre que a Espanya va ser de l'ordre del 17% Figura 3.



**Figura 2:** Reactors nuclears en funcionament als diferents països a finals del 2010 [6].



**Figura 3:** Percentatge de l'energia produïda en centrals nuclears per cada país durant el 2009 [7].



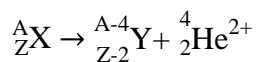
Degut en gran mesura a la utilització d'armament nuclear, especialment a Hiroshima i Nagasaki al 1945, i als accidents de centrals nuclears, en que s'ha de destacar el de Chernobyl al 1986, la opinió pública va passar de considerar la radioactivitat amb poders curatius a tenir-ne una visió considerablement negativa que encara es manté. No obstant això, la radioactivitat es un fenomen natural al que estem constantment exposats, a més, s'ha convertit en una part essencial de la nostra vida en diferents camps com el de l'energia, la medicina, tant en la diagnòsi de malalties com en el seu tractament, l'alimentari, la investigació i molts d'altres. Malgrat això no podem oblidar els seus efectes sobre els éssers vius i la necessitat com, en les altres indústries, de controlar-ne el seu impacte al medi ambient.

### 1.1.2. Tipus de radioactivitat $\alpha$ , $\beta$ i $\gamma$

La radioactivitat es classifica en tres tipus bàsics:  $\alpha$ ,  $\beta$  o  $\gamma$  segons la naturalesa de la partícula emesa [5].

#### *Emissors alfa*

Les partícules alfa són nuclis d'heli amb dos càrregues positives. L'equació de la seva emissió s'expressa com a:

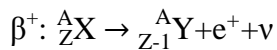
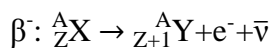


Aquesta reacció es dona en els nuclis inestables amb número màssic major de 150, els quals, per tal d'estabilitzar-se, emeten nuclis de heli  $2+$ . Aquests nuclis es caracteritzen per tenir una energia concreta característica del nucli, de l'ordre del MeV, tenir molt poca capacitat de penetració i un gran poder d'ionització.

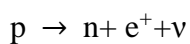
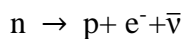
### *Emissors beta*

Els radionúclids emissors beta són nuclis radioactius que en desintegrar-se emeten electrons ( $\beta^-$ ) o positrons ( $\beta^+$ ).

La reacció general de desintegració es:



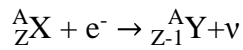
En les  $\beta^-$  un neutró es transforma en protó emetent un electró i un antineutrí, en el cas de les  $\beta^+$  un protó es converteix en neutró emetent un positró i un neutrí.



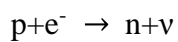
L'energia produïda en la reacció es reparteix entre l'energia cinètica que rep l'electró (o positró) i l'antineutrí (o neutrí), fet que té com a conseqüència electrons amb energies que van des de zero, on tota l'energia va a parar a l'antineutrí, fins a una energia màxima ( $E_{\beta_{\max}}$ ), on tota va a parar a l'electró.

Els electrons emesos són partícules de poder de penetració i ionització mitjans.

Un altre procés inclòs a aquesta categoria és la captura d'electrons. La seva equació general es representa com:

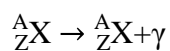


En aquest cas, el nucli inestable captura un electró de les capes internes transformant un protó en neutró i emetent un neutrí. El lloc buit deixat en la capa electrònica produeix l'emissió de raigs X o bé d'electrons d'Auger (emissió d'electrons orbitals d'energia concreta) per la reorganització de les capes electròniques.



### *Emissors gamma*

Després d'una reacció nuclear, els nuclis poden quedar en un estat excitat. Aquest nuclis solen desexcitar-se emetent radiació electromagnètica d'alta energia anomenada  $\gamma$ .



Aquesta desexcitació pot produir-se directament a l'estat fonamental o passant per un o diversos estats intermedis amb la consegüent emissió de més fotons. Els fotons emesos tenen una alta penetrabilitat i un baix poder d'ionització, a més de tenir una energia discreta característica del nucli emissor.

### 1.1.3. Orígens

Els radionúclids del medi tenen dos orígens: natural o artificial. Els d'origen natural es troben distribuïts de manera més o menys homogènia a tota la terra, sent especialment abundants a les roques ígnies (majoritàriament als granits). Els radionúclids d'origen artificial són aquells que es troben al medi per causa de l'activitat humana i, per tant, distribuïts de forma heterogènia [8, 9].

#### 1.1.3.1. Natural

Hi ha dos tipus de radionúclids d'origen natural, els cosmogènics i els primordials.

Els radionúclids cosmogènics són aquells que es formen per la interacció de la radiació còsmica amb els components atmosfèrics creant radionúclids que passen a formar part del medi on vivim per processos de deposició gravitatòria, precipitació o per incorporació a processos vitals (Taula 1).

De tots el radionúclids cosmogènics els més importants són el  $^3\text{H}$  i el  $^{14}\text{C}$  i en menor mesura el  $^7\text{Be}$ ,  $^{10}\text{Be}$  i  $^{22}\text{Na}$ . Tots ells són emissors beta de baixa energia amb un curt període de semidesintegració.

Radionúclid	Vida mitja	Emissions principals
$^{10}\text{Be}$	1600000 a	$\beta$
$^{26}\text{Al}$	720000 a	$\beta^+$
$^{36}\text{Cl}$	300000 a	$\beta$
$^{80}\text{Kr}$	213000 a	Raigs X
$^{14}\text{C}$	5730 a	$\beta$
$^{32}\text{Si}$	650 a	$\beta$
$^{39}\text{Ar}$	269 a	$\beta$
$^3\text{H}$	12,33 a	$\beta$
$^{22}\text{Na}$	2,60 a	$\beta^+$
$^{35}\text{S}$	87,4 d	$\beta$
$^7\text{Be}$	53,3 d	$\gamma$
$^{37}\text{Ar}$	35 d	Raigs X
$^{33}\text{P}$	25,3 d	$\beta$
$^{32}\text{P}$	14,28 d	$\beta$
$^{38}\text{Mg}$	21 h	$\beta$
$^{24}\text{Na}$	15 h	$\beta$
$^{38}\text{S}$	2,83 h	$\beta$
$^{31}\text{Si}$	2,62 h	$\beta$
$^{18}\text{F}$	109,8 m	$\beta^+$
$^{39}\text{Cl}$	56,2 m	$\beta$
$^{38}\text{Cl}$	37,29 m	$\beta$
$^{34\text{m}}\text{Cl}$	31,99 m	$\beta^+$

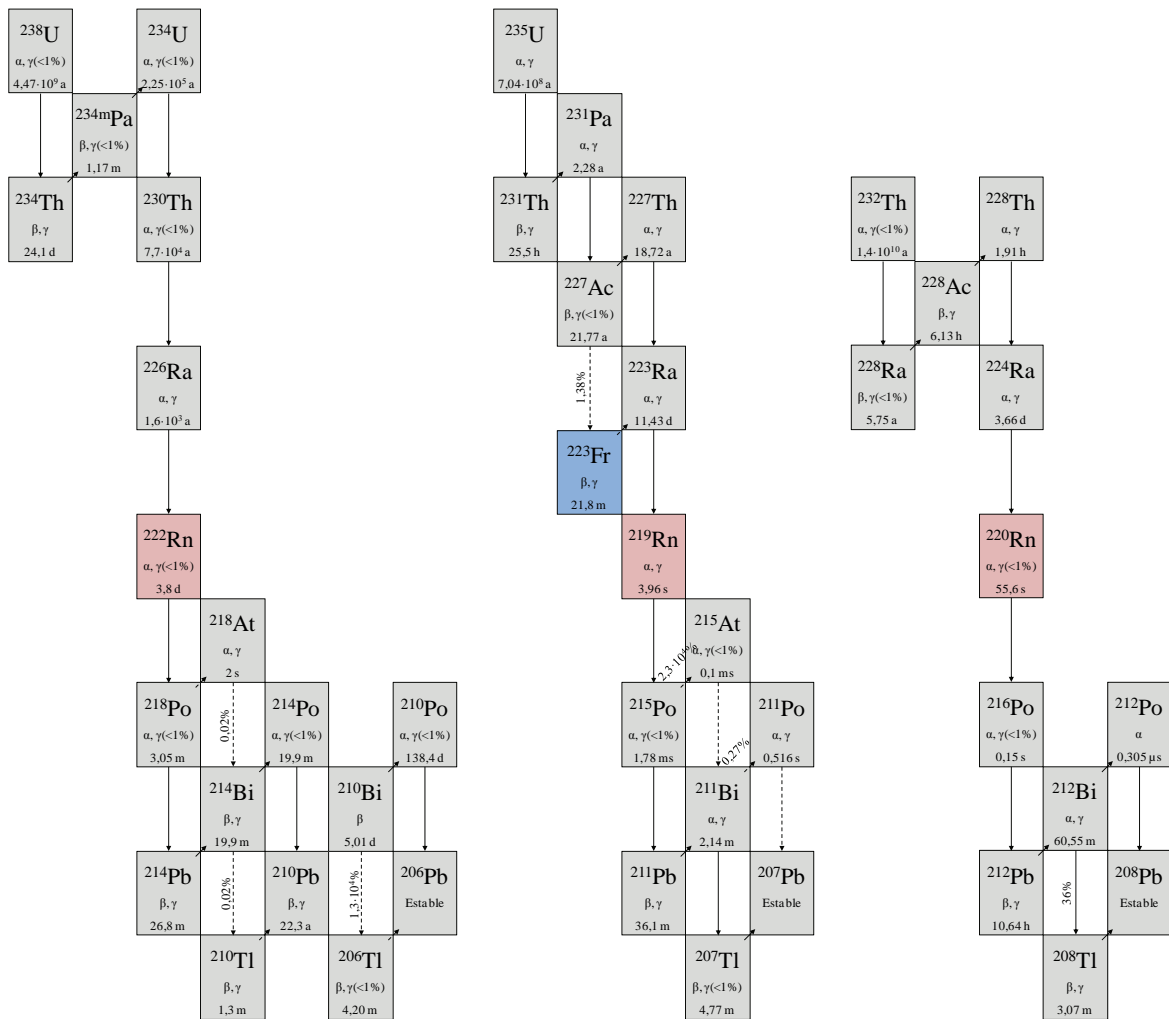
**Taula 1:** Radionúclids naturals cosmogènics.

L'altre tipus de radionúclids naturals són els primordials (Taula 2). Els radionúclids primordials són aquells que es van formar a l'origen de l'univers i que, per tant, només es conserven aquells que tenen períodes de semidesintegració com a mínim comparables a l'edat de l'univers,  $10^{10}$  anys. Els elements més importants són el  $^{40}\text{K}$  i el  $^{87}\text{Rb}$ .

Radionúclid	Vida mitja (anys)	Emissions principals
$^{40}\text{K}$	$1,26 \cdot 10^9$	$\beta, \gamma$
$^{50}\text{V}$	$6 \cdot 10^{15}$	$\gamma$
$^{87}\text{Rb}$	$4,8 \cdot 10^{10}$	$\beta$
$^{113}\text{Cd}$	$1,3 \cdot 10^{15}$	---
$^{115}\text{In}$	$6 \cdot 10^{14}$	$\beta$
$^{123}\text{Te}$	$1,2 \cdot 10^{13}$	Raigs X
$^{138}\text{La}$	$1,12 \cdot 10^{11}$	$\beta, \gamma$
$^{142}\text{Ce}$	$5 \cdot 10^{16}$	---
$^{144}\text{Nd}$	$2,4 \cdot 10^{15}$	$\alpha$
$^{147}\text{Sm}$	$1,05 \cdot 10^{11}$	$\alpha$
$^{152}\text{Gd}$	$1,1 \cdot 10^{14}$	$\alpha$
$^{174}\text{Hf}$	$2 \cdot 10^{15}$	$\alpha$
$^{176}\text{Lu}$	$2,2 \cdot 10^{10}$	$\beta, \gamma$
$^{187}\text{Re}$	$4,3 \cdot 10^{10}$	$\beta$
$^{190}\text{Pt}$	$6,9 \cdot 10^{11}$	$\alpha$
$^{192}\text{Pt}$	$1 \cdot 10^{15}$	$\alpha$
$^{209}\text{Bi}$	$1,9 \cdot 10^{19}$	$\alpha$

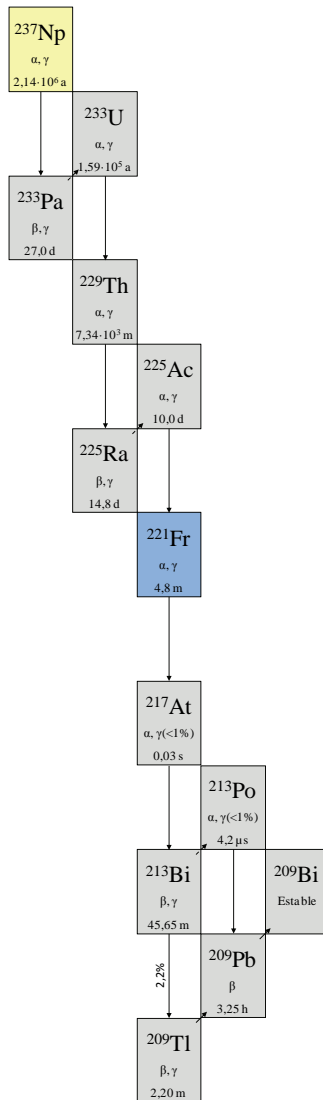
**Taula 2:** Radionúclids naturals primordials.

A més d'aquests existeixen 3 cadenes de desintegració naturals (Figura 4) la cadena de l'urani ( $^{238}\text{U}$ ), l'actini ( $^{235}\text{U}$ ) i el tori ( $^{232}\text{Th}$ ), les quals contribueixen amb ells mateixos i els seus descendents. D'aquests, cal destacar els de vida mitja més elevada  $^{238}\text{U}$ ,  $^{235}\text{U}$ ,  $^{234}\text{U}$ ,  $^{232}\text{Th}$ ,  $^{230}\text{Th}$ ,  $^{228}\text{Ra}$ ,  $^{226}\text{Ra}$ ,  $^{210}\text{Pb}$  així com el  $^{222}\text{Rn}$  i  $^{220}\text{Rn}$  que són gasos i, per tant, tenen una alta mobilitat i faciliten la inhalació per les persones, contribuint especialment a la dosi que rep la població.



**Figura 4:** Series naturals del urani, actini i tori.

Es té constància d'una quarta cadena (Figura 5), la del neptuni ( $^{237}\text{Np}$ ), que té una vida mitja més petita que la vida de l'univers i per tant només es coneix per la presència dels seus descendents, principalment el  $^{209}\text{Bi}$ .



**Figura 5:** Sèrie natural del neptuni.

### 1.1.3.2. Artificial

A banda dels radionúclids naturals, l'acció de l'home pot produir radionúclids diferents d'aquets o incrementar les concentracions dels naturals. La producció d'aquests radionúclids es pot donar de tres formes.



### *Reactors nuclears*

Són la principal font de producció de nous radioisòtops ja sigui com a subproductes de les reaccions nuclears o produïts als reactors de forma voluntària. Els isòtops més rellevants que es formen són aquells d'elevada vida mitja ( $^{90}\text{Sr}$ ,  $^{137}\text{Cs}$  i actínids), els produïts en gran quantitat ( $^3\text{H}$ ,  $^{54}\text{Mn}$ ,  $^{60}\text{Co}$ ,  $^{58}\text{Co}$ ) o els de propietats específiques ( $^{85}\text{Kr}$ ,  $^{131}\text{I}$ ,  $^{133}\text{I}$ ).

### *Acceleradors de partícules*

Els acceleradors de partícules permeten dur a terme reaccions nuclears específiques amb partícules carregades accelerades electromagnèticament. Una de les seves principals aplicacions és la síntesis de radionúclids per medicina o investigació.

### *Armament nuclear*

L'ús d'armament nuclear produeix radionúclids similars als generats en els reactors nuclears. Durant la seva utilització o, fins i tot, en el seu emmagatzematge, es pot produir la incorporació d'aquests radionúclids al medi.

#### **1.1.4. Activitats**

La radioactivitat es utilitza en diferents camps de l'indústria, la medicina o la investigació.

## *Producció d'energia*

La principal aplicació dels radionúclids és la producció d'energia a centrals nuclears i tots els processos associats al cicle de combustible.

La primera etapa és l'extracció d'urani de les mines, aquest procés es pot dur a terme per extracció de la roca o solubilitzant l'urani amb aigua i extraient-lo dissolt, aquest procés té l'inconvenient de poder contaminar les aigües subterrànies però redueix el risc pels miners i l'impacte de l'extracció. L'única contribució d'aquesta etapa al medi, encara que molt baixa, és pel radó i els seus productes de decaïment. El processat del mineral per tal d'extreure'n l'urani, produeix com a residu la roca que conté tots els seus productes de decaïment. El refinament del material i el seu enriquiment isotòpic produeix el combustible necessari pels reactors nuclears o les armes atòmiques.

Al reactor nuclear, es fan impactar neutrons tèrmics contra el combustible per produir la fissió nuclear, aquesta genera calor que escalfa l'aigua del reactor que al seu torn escalfa l'aigua d'un segon circuit que s'utilitza per produir energia. Els reactors més utilitzats són els d'aigua a pressió i els de vapor. En els reactors es produeixen productes de fissió ( $^{90}\text{Sr}$  i  $^{137}\text{Cs}$  principalment), productes d'activació provinents de la corrosió de l'acer del reactor ( $^{60}\text{Co}$ ,  $^{64}\text{Mn}$ ,  $^{51}\text{Cr}$ ,  $^{59}\text{Fe}$  i  $^{55}\text{Fe}$ ), gasos difosos del combustible ( $^{85}\text{Kr}$ ) i  $^3\text{H}$  als circuits de refrigeració, com a conseqüència de la interacció dels neutrons amb el  $^{10}\text{B}$  utilitzat com a moderador de la reacció nuclear. Aquest sistema són contínuament purificats per tal d'eliminar els radionúclids generats. Les centrals nuclears, a més, fan descàrregues controlades, sent una font d'incorporació de radionúclids al medi ambient.

Un cop el combustible s'ha gastat, s'emmagatzema en piscines i, posteriorment, pot ser reprocessat o emmagatzemat com a residu. El combustible gastat és la principal font de contaminació derivada del procés de producció d'energia.

### *Armament Nuclear*

La proliferació d'armament nuclear i les proves realitzades van contribuir significativament a l'augment de la radioactivitat a tota la terra. Com a exemple, a Estats Units, aquests fets van comportar la contaminació de  $1,80 \cdot 10^{12}$  l d'aigua subterrània,  $7,5 \cdot 10^7$  m<sup>3</sup> de sediments i la fuga de  $3 \cdot 10^6$  m<sup>3</sup> de residus [10]. Actualment, els assajos són realitzats a gran profunditat sent el seu impacte mediambiental pràcticament inexistent excepte pels pocs assajos produïts en superfície per alguns països.

### *Medicina*

La font d'exposició més gran a la radiació artificial per a la població en general és la d'origen mèdic, concretament, com a conseqüència de les activitats de diagnosi. Les tècniques de radioimmunoassaig (RIA) o tomografia d'emissió de positrons (PET), així com el tractament amb radiofàrmacs o braquiteràpia són els principals usos mèdics de la radioactivitat. El <sup>99m</sup>Tc és l'isòtop més emprat per a diagnosi degut a la seva baixa energia i curta vida mitja. Així mateix, el <sup>131</sup>I és l'isòtop utilitzat en el tractament de malalties tiroïdals, l'aplicació terapèutica més utilitzada.

### *Anàlisi i Investigació*

En anàlisi i investigació, els principals usos de la radioactivitat són com a marcadors moleculars, en estudis mediambientals, en dilució isotòpica i, en menor extensió, com a tècniques de datació.

## *Altres*

La radioactivitat també s'utilitza en moltes aplicacions industrials aprofitant les diferents propietats que presenta.

Com a tècnica de mesura ha trobat aplicació en la determinació de diferents paràmetres, entre les més habituals es troba la mesura de composició, espessor, densitat o humitat dels diferents productes.

Aprofitant l'efecte de la radioactivitat sobre els materials, s'han desenvolupat diferents aplicacions entre les quals podem destacar la ionització en els tubs de llum o soldadures d'arc, la producció de llum freda en llocs de difícil accés, com a iniciador en reaccions químiques, com a part dels detectors de fum, en bateries elèctriques destinades a l'espai, en l'esterilització, en la desinfecció i en la conservació d'aliments.

Finalment, l'ús com a traçador és bastant estès. Aquests traçadors són compostos que idealment han de ser estables, inerts, comportar-se com el fluït a estudiar i no han de contaminar el medi. A més d'això, les grans dilucions que sofreixen fan necessari que els traçadors hagin de ser detectables a concentracions molt baixes. Els traçadors radioactius són una bona opció ja que presenten moltes d'aquestes característiques.

S'ha de destacar un cas concret, l'estudi dels reservoris de petroli per tal d'optimitzar-ne l'extracció i minimitzar les perforacions ja que es un dels treballs realitzats en aquest estudi. El petroli és impulsat a la superfície pels fluïts a pressió atrapats amb ell. Quan aquests fluïts s'esgoten o per millorar-ne l'extracció, se'n fa una recuperació secundària que es basa en la injecció d'aigua o gas per augmentar la pressió. A l'aigua s'incorporen traçadors radioactius, com per exemple  $S^{14}CN^-$ , que es recuperen amb l'extracció del petroli donant informació sobre la distribució dels reservoris, millorant-ne l'extracció i evitant noves perforacions [11, 12].

### 1.1.5. Fonts d'exposició i el seu efecte biològic

Actualment es coneix com l'exposició a la radioactivitat pot causar diferents malalties en els éssers vius. La interacció de la radiació amb la matèria produeix l'absorció total o parcial de la seva energia. Això pot desencadenar diferents efectes sobre els individus. A dosis elevades (>1 Gy) el seu efecte és determinista sobre la medul·la òssia, el sistema digestiu o el sistema nerviós. Una dosi més baixa causa un efecte estocàstic. Aquesta radiació pot causar efectes somàtics com ara càncer o hereditaris tal com malformacions congènites. A més, segons el radionúclid de que es tracti, el seu efecte pot ser molt diferent depenent de la seva retenció a l'organisme així com del tipus de partícula emesa (alfa o beta) i la seva energia [8].

La dosi de radioactivitat que les persones reben es deu majoritàriament a la radiació natural (Taula 3). Dins d'aquesta, el 16% prové de la radiació còsmica. La resta, majoritàriament prové del  $^{222}\text{Rn}$ , el 53%, i en menor mesura del  $^{40}\text{K}$ , al voltant del 14%. Les radiacions artificials tenen un impacte menor sobre les persones, sent la més important l'exposició mèdica. Dins d'aquesta, el 95% és deguda a la radiodiagnosi per raigs X [13].

Aquestes dosis són mitjanes i depenen de la situació geogràfica com, per exemple, la proximitat a una font de contaminació o la dependència de la radiació còsmica amb la latitud, per això les dosis individuals poden variar considerablement com es reflexa a la Taula 3.

Origen	Dosi individual anual (mSv)	
	Dosis mitjana (mundial)	Interval típic de dosi individual
Fons natural	2,4	1,0-13
Exposicions mèdiques	0,6	0,03-2,0
Producció d'energia	0,0002	0,0001-0,02
Explosions nuclears	0,005	<0,01
Accident	0,002	

**Taula 3:** Dosi mitjana i interval de dosi típic rebut segons les diferents fonts existents.

Degut a aquests efectes, així com del creixent ús que s'està fent de la radioactivitat en diferents aplicacions mèdiques, industrials i d'anàlisis, és necessari el seu control mediambiental per evitar així un increment en la dosi que rep el públic (detecció d'accidents o abocaments il·legals).

En aquest sentit, els organismes nacionals i internacionals han elaborat diferents documents sobre el control de la radioactivitat al medi ambient.

Cal destacar la guia d'aigua de beguda de la Organització Mundial de la Salut del 2004 [14], en ella s'estableix un nivell límit de referència de 0,1 mSv/any. Aquest document també estableix nivells guia pels diferents radionúclids. Degut a la complexitat d'aquests anàlisis individuals, s'estableix un paràmetre anomenat contingut alfa/beta total (excloent-hi  $^{222}\text{Rn}$  i  $^{40}\text{K}$ ). Aquest paràmetre no té una definició concreta però s'entén com una mesura global de la radioactivitat. S'utilitza com a paràmetre preliminar de discriminació de mostres, sent el resultat dependent del radionúclid utilitzat pel calibratge. Els límits establerts són de 0,5 Bq/l per alfa i 1 Bq/l per betes. Si un dels límits es supera s'han

d'identificar els radionúclids responsables, determinar-ne l'activitat i comparar-ho amb els nivells guia establerts.

Fent servir els valors de referència d'aquesta guia, la unió europea va fer una directiva 98/83/CE del 3 de novembre de 1998 sobre qualitat de l'aigua per a consum humà [15]. En aquesta directiva s'estableixen uns límits de triti de 1000 Bq/l i dosi indicativa total (excloent-hi  $^3\text{H}$ ,  $^{40}\text{K}$  i  $^{222}\text{Rn}$  i descendents) de 0,1 mSv/any.

Aquesta directiva queda transposada a la legislació espanyola pel Real Decreto 140/2003 del 7 de febrer de 2003 [16]. En aquesta directiva s'estableix una dosi indicativa total excloent-hi  $^3\text{H}$ ,  $^{40}\text{K}$  i  $^{222}\text{Rn}$  i descendents) de 0,1 mSv/any i uns límits de 100 Bq/l per  $^3\text{H}$ , alfa total de 0,1 Bq/l i beta resto (excloent-hi  $^3\text{H}$  i  $^{40}\text{K}$ ) de 1 Bq/l.

Un altre text a destacar és la recomanació de la unió europea 2000/473/EURATOM [17] relativa a la mesura dels nivells de radioactivitat amb el propòsit de controlar el nivell d'exposició de la població. En aquesta recomanació s'estableixen diferents isòtops a mesurar ( $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{90}\text{Sr}$ ,  $^3\text{H}$ ,  $^7\text{Be}$ ,  $^{40}\text{K}$ , alfa i beta total) amb la seva periodicitat.

La guia del Consejo de Seguridad Nuclear, Guia 1.4 del 1988 [18] descriu el procediment per dur a terme el programa de control d'emissions d'efluents radioactius, establint les freqüències de mesura, així com els anàlisis a realitzar ( $^3\text{H}$ , alfa total,  $^{89}\text{Sr}$ ,  $^{90}\text{Sr}$ , gamma i gasos nobles dissolts en els efluents líquids.).

## **1.2. Tècniques de detecció i mesura**

Diferents tècniques de mesura s'han desenvolupat per a les diverses aplicacions i tipus de radioactivitat existents. Podem distingir-ne tres famílies, els detectors d'ionització gasosa, els detectors d'escintil·lació i els detectors de semiconductors [5, 19].

### 1.2.1. Detectores d'ionització gasosa

Aquests detectors es basen en la mesura de la ionització produïda en un gas per l'acció de la radioactivitat. El detector consta d'una càmera segellada plena de gas amb dos elèctrodes aïllats sotmesos a una diferència de potencial que actuen com un condensador. En produir-se la ionització del gas, aquest condensador es descarrega i es mesura la diferència de potencial produïda. La mostra pot ser directament el gas introduït a l'interior de la càmera o una mostra situada al seu interior o exterior que en desintegrar-se produeix la ionització del gas. Segons la intensitat del camp elèctric aplicat al condensador, les seves propietats són diferents, distingint-se tres tipus de detectors.

#### *Cambres d'ionització*

Aquests detectors treballen en la zona de saturació, són els detectors més antics que es van utilitzar on la senyal obtinguda és proporcional a l'energia de l'emissor. Els seus usos principals són la monitorització de radiació en equips portàtils, l'estandardització d'emissors gamma i la monitorització de gasos en continu. També eren utilitzats per espectroscòpia gamma però van deixar d'utilitzar-se en favor dels detectors de semiconductor.

#### *Comptadors proporcionals*

En aquest cas, el potencial aplicat és més gran que en les cambres d'ionització, zona proporcional, això produeix un increment de la velocitat dels parells que provoca noves interaccions i nous parells iònics, que generen un efecte amplificador de la senyal. Aquests detectors permeten la discriminació per energies i entre emissors  $\alpha$  i  $\beta$  ja que les partícules alfa produeixen molts més parells i el senyal és més gran. Les seves principals aplicacions són la mesura d'alfa i beta total, la mesura de raigs X de baixa energia o algunes mesures ambientals com ara radó en aigua.



### *Comptadors Geiger-Müller*

El potencial aplicat en aquests comptadors és més gran que per als altres dos, zona de Geiger, això genera grans amplificacions per la producció en cadena de molts parells iònics fins que es satura i es descarrega completament. Degut a aquest mecanisme, totes les ionitzacions produeixen la mateixa senyal, no sent possible distingir energies o tipus de partícula. A més, el mecanisme és relativament lent, cosa que limita la seva aplicació a taxes de comptatge moderades (uns pocs centenars de comptes per segon). Les seves principals aplicacions són pel control ambiental i de contaminació al treball diari amb radioisòtops.

### *Detectors d'ionització gasosa per neutrons*

Aquests detectors són una modificació de les cambres d'ionització o els comptadors proporcionals. En aquests detectors la ionització és produïda pels productes de la reacció nuclear dels neutrons amb el  $^{10}\text{B}$ , per això es recobreixen les parets amb  $^{10}\text{B}$  sòlid o es fa servir un gas que contingui  $^{10}\text{BF}_3$ . La interferència de les altres emissions pot ser eliminada per blindatge o electrònicament. La principal aplicació d'aquests detectors és el control de neutrons tèrmics necessari a les centrals nuclears.

### **1.2.2. Detectors d'escintil·lació**

Aquest tipus de detectors es basen en la mesura de la luminescència induïda a un material per part de la radiació. Històricament, la detecció es feia amb un microscopi però la utilització de fototubs que transformen la llum en un impuls elèctric va permetre el seu desenvolupament com a tècnica de mesura. Els materials escintil·ladors han de ser idealment transparents a la seva pròpia llum, l'espectre d'emissió ha de ser el més semblant possible a la corba de resposta del fotomultiplicador i han de decaure ràpidament

perquè no es solapin els impulsos. Segons el tipus de material escintil·lador es distingeixen entre escintil·ladors inorgànics i orgànics.

### *Escintil·ladors Inorgànics*

Aquests escintil·ladors es basen en el fet que un àtom dins d'una estructura cristal·lina no presenta estats discrets sinó bandes. La banda de valència, on es troben els electrons, i la de conducció, separades per una banda prohibida. En passar la radiació a través del cristall promociona els electrons de la banda de valència a la de conducció, aquests electrons retornaran al seu estat fonamental emetent fotons que seran mesurats. Per tal que el cristall sigui transparent a la llum emesa, aquests són dopats amb petites impureses d'un material amb estats dins de la banda prohibida que fa que la llum emesa sigui de menor energia i, per tant, no pugui ser reabsorbida.

Els cristalls més utilitzats són el de iodur de sodi dopat amb tali (NaI(Tl)), que és fràgil i higroscòpic, els de iodur de cesi dopats amb tali o sodi (CsI(Tl) i CsI(Na) que són més resistents i no higroscòpics encara que tenen pitjor eficiència que els de NaI(Tl). Finalment, també s'utilitza el de sulfur de zinc dopat amb plata (ZnS(Ag)) que només es pot obtenir en espessors molt prims. Les seves principals aplicacions són l'espectrometria gamma i la mesura de neutrons en cristalls dopats amb  $^6\text{Li}$ , així com la mesura d'emissors alfa de molt baixa activitat amb ZnS(Ag).

### *Escintil·ladors Orgànics*

Es componen d'una dissolució d'un o més soluts fluorescents en un solvent aromàtic. En ser travessats per la radiació produeixen l'emissió de fotons (o escintil·lació) que seran detectats per l'instrument. Es distingeixen dos tipus: líquids i plàstics. En aquest cas, la capacitat d'escintil·lació no depèn de l'estructura cristal·lina sinó que és intrínseca de la molècula. La seva principal aplicació és la mesura d'emissors beta encara que també es

poden fer servir per la mesura d'alfes i gammes. Aquest detectors es presentaran en detall a l'apartat 1.3.2.

### 1.2.3. Detectors de semiconductors

Aquest detectors mesuren el pas de corrent produït quan la radiació travessa un cristall semiconductor. El cristall semiconductor consta de la unió de dues zones, una amb elevada quantitat de forats (tipus p) i l'altra d'electrons (tipus n), connectat a un circuit elèctric amb polarització inversa (la zona p es troba sotmesa a un potencial negatiu respecte la zona n). Aquesta configuració crea una zona lliure de portadors de càrrega amb una gran resistència elèctrica. El pas de la radioactivitat per aquesta zona genera parells electró-forat que pel seu moviment produeixen pas de corrent, sent aquest impuls de corrent proporcional a l'energia dipositada.

L'alta densitat dels semiconductor i el seu elevat poder de resolució han fet aquesta tècnica molt utilitzada per l'espectrometria alfa, gamma i de raigs X.

Segons el cristall semiconductor que s'utilitza així com la seva configuració (plana o coaxial) es distingeixen diferents tipus de detectors de semiconductor:

Els de Si d'implantació iònica s'utilitzen per a l'espectrometria alfa i de fragments de fissió.

Els detectors de silici compensats amb liti (Si(Li)) s'utilitzen per a espectrometria de raigs X ja que presenten espessors de detecció majors que els anteriors. A més a més, els espectres presenten una alta resolució degut a l'absència de senyal per efecte Compton, donant només el fòtòpic. La resolució d'aquest detectors pot millorar-se treballant refrigerats amb nitrogen líquid.

Els detectors de germani compensats amb liti (Ge(Li)) s'utilitzen en l'espectrometria gamma i de raigs X, aquests detectors han d'estar contínuament refrigerats amb nitrogen líquid però tenen l'avantatge de presentar una resolució major que els detectors de NaI(Tl), encara que amb menor eficiència de detecció.

Els detectors de germani d'alta puresa (HPGe) actualment substitueixen als de Ge(Li) degut a que no és necessari que estiguin contínuament refrigerats, encara que és aconsellable fer-ho durant el seu funcionament per tal de reduir el soroll de fons.

#### **1.2.4. Altres**

##### *Detectors termoluminescents*

En aquest tipus de detectors, la radiació produeix l'excitació dels electrons que queden atrapats als nivells excitats degut als defectes del cristall o a la presència d'impureses. L'aplicació d'una elevada temperatura produeix l'alliberament dels electrons que es desexciten emetent llum, sent la temperatura a la que es produeix l'emissió de llum característica del tipus de radiació incident. Existeixen 4 famílies principals de materials termoluminescents LiF,  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ,  $\text{CaSO}_4$  i  $\text{CaF}_2$ , en les que els diferents membres venen donats pel tipus d'impureses present. Algunes de les seves aplicacions principals són la dosimetria personal, l'estudi de dissenys o blindatges, l'estudi de dosi rebuda en tractaments mèdics o la mesura de radiació ambiental.

##### *Detecció per emulsió fotogràfica*

Aquesta tècnica mesura la intensitat d'enfosquiment d'una placa fotogràfica en impactar-hi radiació. Els seus principals usos són per radiografia, autoradiografia, dosimetria o detecció de traces.

### **1.3. Escintil·lació Líquida i Plàstica**

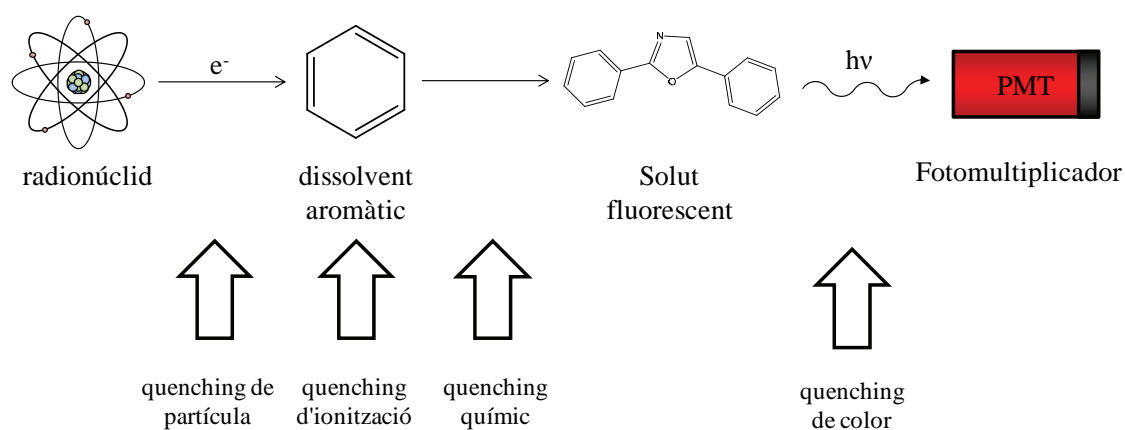
Les tècniques d'escintil·lació líquida (LS) i plàstica (PS) tenen el seu origen al 1950 [20-22], però mentre que l'escintil·lació líquida es va desenvolupar i convertir en la tècnica de referència per la mesura d'emissors beta, el desenvolupament de l'escintil·lació plàstica va veure's reduïda a aplicacions molt específiques com ara els detectors de grans superfícies o la detecció de neutrons.

Els escintil·ladors plàstics es poden obtenir en una gran varietat de formes segons la seva aplicació. Les microesferes poden mesclar-se directament amb la solució aquosa permetent obtenir un medi similar al d'escintil·lació líquida on la mostra aquosa es mescla íntimament amb el còctel d'escintil·lació. Les microesferes han estat la forma escollida en aquest treball i per defecte es farà referència a elles.

#### **1.3.1. Mecanisme de detecció**

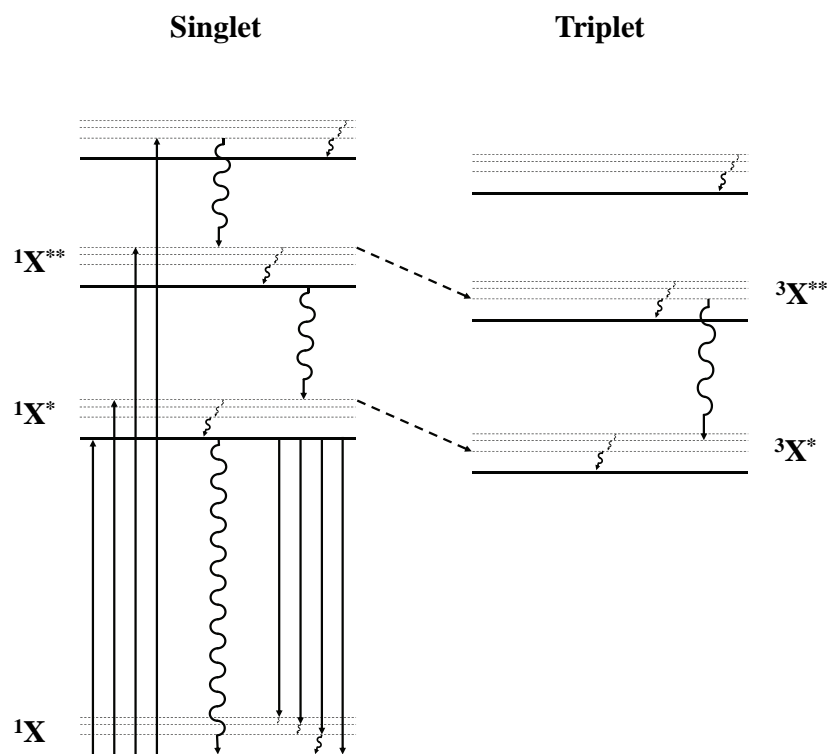
En escintil·lació líquida i plàstica, el mecanisme de detecció i els seus processos associats són pràcticament iguals.

L'esquema general del procés de detecció (Figura 6) es pot resumir com la seqüència on un àtom radioactiu, en desintegrar-se, emet una partícula carregada, aquesta viatja per la dissolució de mostra fins arribar al dissolvent de l'escintil·lador on dipositarà la seva energia. Aquesta energia serà transferida pel dissolvent de l'escintil·lador fins arribar a una molècula de solut fluorescent on serà dipositada. Finalment, el solut fluorescent es desexcitarà emetent fotons de manera isotròpica. Aquests fotons seran detectats pel tub fotomultiplicador. També pot existir un solut secundari que absorbeixi l'energia del primer solut per a emetre-la en una zona de màxima resposta del fotomultiplicador [19, 23].



**Figura 6:** Esquema de detecció en escintil·lació amb els diferents tipus de *quenching* que l'afecten.

De forma més detallada, els processos de transferència d'energia dels escintil·ladors es duen a terme a través dels orbitals  $\pi$  deslocalitzats dels anells benzènics presents als dissolvents aromàtics i soluts fluorescents de les solucions d'escintil·ladors [24].

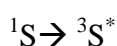
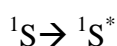


**Figura 7:** Representació dels nivells energètics dels orbitals  $\pi$ . (↑ excitació, ↓ emissió radiant, ⚡ desexcitació vibracional, ⚡ desexcitació no radiant, - - - conversió interna)

La Figura 7 mostra els nivells energètics dels orbitals  $\pi$ . En condicions normals, tots els electrons de les molècules es troben en l'estat fonamental de singlet.

### *Excitació*

Quan una partícula radioactiva travessa el solvent (S) de l'escintil·lador produeix l'excitació dels electrons que passen a estats excitats del singlet. També es poden excitar a estats triplets per processos de conversió interna o recombinació iònica. L'excitació de triplets es dona amb més probabilitat en partícules amb un alt poder d'ionització com ara les partícules alfa. A partir dels estats excitats els electrons es desexciten vibracionalment fins arribar a l'estat excitat de menor energia.

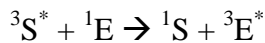
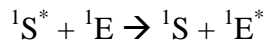


### *Transferència d'energia*

El dissolvent excitat transferirà la seva energia a altres molècules de dissolvent fins a transferir-la al solut fluorescent (E) mitjançant processos radiatius o no radiatius. Per a que es donguin aquestes transferències és necessari que els nivells energètics excitats del solut siguin de menor energia que els del dissolvent perquè aquest tingui energia suficient per a excitar el solut.

Hi ha dos tipus de processos no radiatius. El primer és la difusió molecular i/o migració de l'energia pel dissolvent. Aquest procés és més favorable als escintil·ladors líquids (concretament líquids poc viscosos amb una quantitat de solut apreciable). L'altre procés són les transferències dipol – dipol de llarga distància. Aquest procés serà el predominant

en els escintil·ladors plàstics on les molècules no tenen mobilitat i, per tant, no pot donar-s'hi la difusió molecular.



La transferència de singlets es pot produir de forma radiativa o no radiativa mentre que la transferència de triplets només es pot donar de forma no radiativa.

Aquests processos de transferència competeixen amb altres formes de desexcitació del dissolvent. Mentre es donen aquest processos o en acabar es produeixen també desexcitacions vibracionals per arribar al nivell excitat de més baixa energia com passa amb el dissolvent.

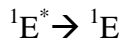
#### *Transferència a soluts secundaris*

La transferència a soluts secundaris es pot donar de manera radiativa o no radiativa per interaccions dipol – dipol de llarga distància.

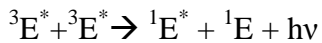
#### *Desexcitació*

La desexcitació del singlets es dona des del singlet excitat de menor energia fins a qualsevol dels estats energètics del singlet fonamental, seguit de la desexcitació vibracional. Aquest procés és molt ràpid i dona lloc a la denominada component ràpida.





La desexcitació d'un triplet a l'estat fonamental es troba prohibida per les regles de selecció i l'única manera que es dongui és pel procés d'anihilació de triplets.



En aquest procés, dos triplets han d'interaccionar desexcitant-se amb l'emissió de fotons, deixant un singlet excitat que es desexcitarà com s'ha descrit anteriorment. Aquest procés ve regit per la velocitat de transferència dels triplets, sent més lent que l'anterior i donant lloc a la denominada component retardada.

Els processos de relaxació vibracional són molt eficients, propers al 100%, i produeixen que l'emissió sigui d'energia inferior a la necessària per a l'excitació, fent els escintil·ladors transparents a la seva pròpia llum.

### *Tipus de quenching*

Durant els processos de transferència d'energia, des de que es produeix la desintegració fins que els fotons emesos són detectats pel fotomultiplicador, es donen diferents processos que poden atenuar la senyal registrada pel fotomultiplicador i són denominats fenòmens d'afebliment de la senyal o *quenching*. Segons en quina part del procés es produeixin, els fenòmens de *quenching* reben diferents noms (Figura 6).

*Quenching* de partícula: És la pèrdua d'energia degut a les interaccions de la partícula amb el medi abans que aquesta arribi a l'escintil·lador. Aquest tipus de *quenching* no se sol observar a l'escintil·lació líquida degut a la gran proximitat entre la mostra aquosa i el medi d'escintil·lació, mentre que en escintil·lació plàstica és un procés important.

*Quenching* químic: És l'absorció de l'energia de decaïment nuclear en el procés d'escintil·lació per substàncies químiques presents a la mostra, obstruint parcialment la transferència d'energia a l'escintil·lador.

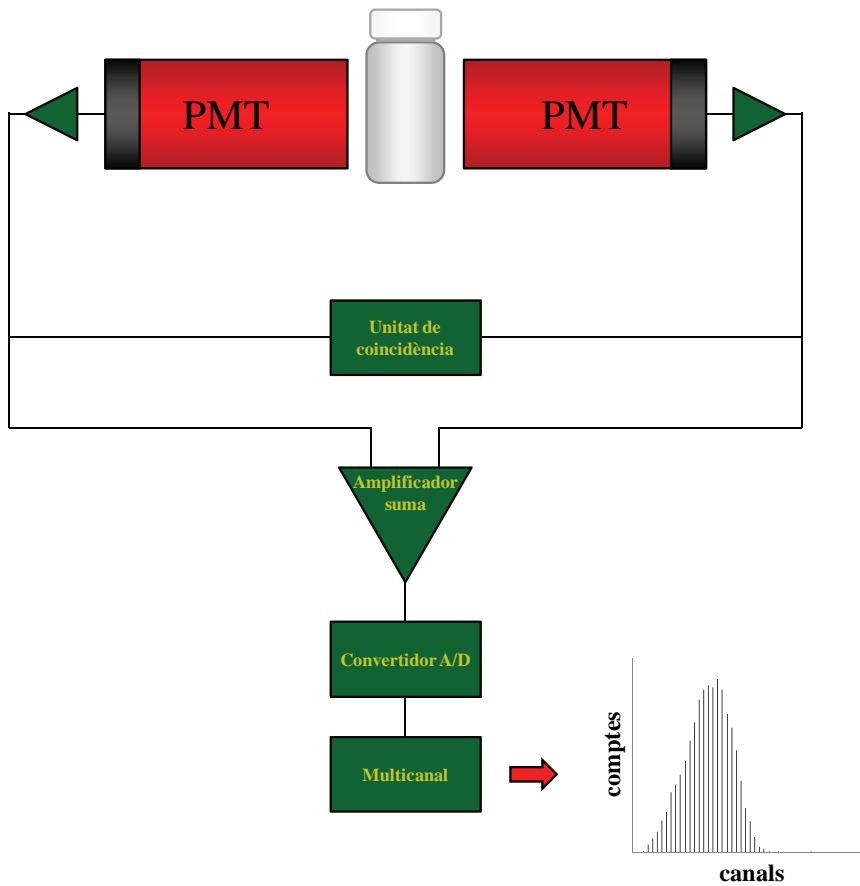
*Quenching* de color: És l'absorció de fotons produïts per l'escintil·lador abans que aquest siguin detectats pel tub fotomultiplicador.

*Quenching* d'ionització: aquest *quenching* també es dona en el procés de transferència d'energia de la partícula carregada al dissolvent. Aquest *quenching*, però, fa referència a la no linealitat entre l'energia dipositada i les excitacions electròniques que genera, sent una característica intrínseca de l'escintil·lador que no varia amb la composició de la matriu.

### **1.3.2. Detectores d'escintil·lació**

Els detectors d'escintil·lació (Figura 8) són sistemes que detecten, classifiquen i quantifiquen la llum emesa per l'escintil·lador.

El procés de detecció segueix les següents etapes. Primer, l'allau de fotons és detectat pels tubs fotomultiplicadors que, segons el tipus detector, poden ser des de 1 fins a 3. En els detectors de més d'un fotomultiplicador, per tal de reduir el soroll de fons, només es consideren les senyals detectades de forma coincident pels diferents fotomultiplicadors, ja que una senyal de fons electrònic només es produirà en un d'ells. Després, les senyals del fotomultiplicadors són preamplificades, sumades si estan en coincidència, amplifiquen i, finalment, classificades en un multicanal en funció de la intensitat del senyal elèctric.



**Figura 8:** Esquema d'un detector d'escintil·lació amb dos fotomultiplicadors (PMT).

Cada allau de fotons que es produeix prové d'una desintegració i el número de fotons a cada allau està relacionat amb l'energia de la partícula emesa, classificant-se al multicanal en funció de l'amplitud de l'impuls registrat.

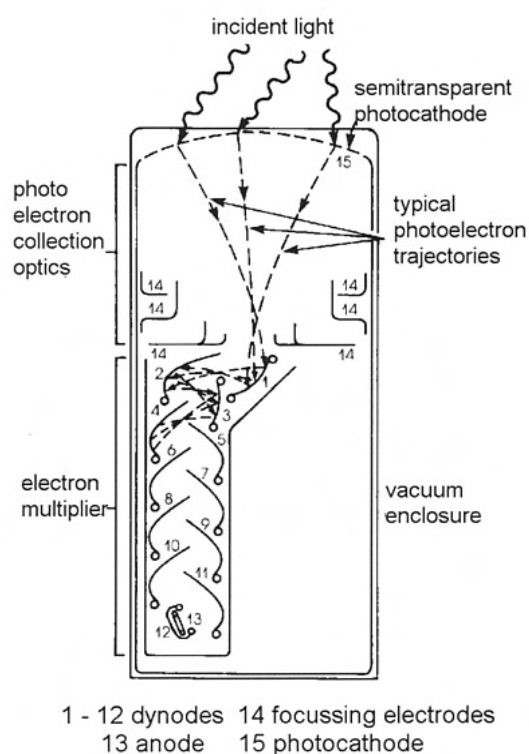
### 1.3.2.1. Fotomultiplicadors

Els fotomultiplicadors són la base dels detectors d'escintil·lació. El desenvolupament d'aquests va estar directament relacionat amb el dels fotomultiplicadors [25].

Els tubs fotomultiplicadors (Figura 9) són sistemes que transformen els fotons de llum que hi incideixen en un senyal electrònic. Estan compostos per una sèrie d'elèctrodes a dins d'un tub al buit protegit de la llum externa.

La superfície del fotomultiplicador exposada a la llum és el fotocàtode. Aquest consta d'una petita finestra, tan prima com sigui possible, per tal de mantenir el buit dins del tub i atenuar el menys possible la llum incident, i d'un material sensible als fotons que emet electrons amb el seu impacte. Els fotocàtodes estan fabricats de semiconductors de metalls alcalins.

Entre el fotocàtode i l'ànode hi ha una sèrie de dínodes, fins a 19, sotmesos a un voltatge positiu i creixent. Els materials més comuns en què estan fabricats són antimoni amb metalls alcalins, BeO, MgO GaP i GaAsP.



**Figura 9:** Esquema d'un tub fotomultiplicador [26].

El seu funcionament es basa en l'impacte d'un allau de fotons sobre el fotocàtode, aquest produirà fotoelectrons que seran accelerats i focalitzats fins el primer dínode. En impactar un electró contra el dínode, aquest provoca que s'arrenquin més elèctrons, de 4 a 5, que seran accelerats i focalitzats fins al següent dínode i així successivament fins arribar a l'últim d'ells. Finalment els electrons són col·lectats per l'ànode produint la sortida de corrent. Un fotomultiplicador típic de 12 dínodes produeixen un guany de  $10^6$ .

La resposta del fotomultiplicador depèn de la longitud d'ona de la llum incident, sent normalment més sensible a la zona de la llum visible i amb el màxim a la zona del blau. És per aquest motiu que és important que els escintil·ladors emetin dins d'aquesta zona per tal de produir una millor resposta dels fotomultiplicadors.

#### 1.3.2.2. Font externa

Alguns detectors inclouen un radionúclid encapsulat que emet raigs gamma per a la mesura de paràmetres de *quenching*. Aquest radionúclid s'acostarà al vial de mesura per a produir electrons per efecte Compton en interaccionar amb la mostra. Aquest procediment genera un gran nombre d'electrons que, en interaccionar amb l'escintil·lador, produeixen un espectre d'emissió que pot fer-se servir per determinar paràmetres de *quenching* relacionats amb la composició de la matriu i independents de l'activitat de la mostra. Alguns dels radionúclids utilitzats com a font externa són  $^{133}\text{Ba}$ ,  $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{152}\text{Eu}$ ,  $^{226}\text{Ra}$ ,  $^{241}\text{Am}$ .

#### 1.3.2.3. Senyal de fons

Un aspecte important a tenir en compte, i més quan es mesuren mostres amb molt baixa activitat, és el senyal de fons. Aquesta és la senyal registrada que no prové de l'activitat de la mostra i sol ser quantificada per la mesura d'un blanc. Les fonts que produeixin la senyal de fons són instrumentals i la radioactivitat ambiental aliena a la mostra (radiació còsmica o constituent dels materials).

### *Soroll instrumental*

És, bàsicament, el soroll associat als fotomultiplicadors. Es distingeixen dos tipus:

“Apherpulse noise”: Són els polsos que es generen just després d’una senyal veritable degut a la ionització del gas residual del fotomultiplicador. Aquest gas s’ionitza amb el pas d’electrons generat en la senyal i, en retornar al fotocàtode, produeix l’emissió de nous electrons.

Corrent obscura “Dark noise”: Són polsos de baixa intensitat produïts per l’emissió termoiònica del càtode del fotomultiplicador.

### *“Cross-talk”*

És conseqüència de la llum produïda en un dels fotomultiplicadors quan aquesta és detectada per l’altre donant una senyal en coincidència. Aquestes espurnes de llum són produïdes per descàrregues elèctriques, radiació Cerenkov, gas residual del fotomultiplicador o radionúclids presents en els materials del fototub.

### *Radioactivitat dels materials*

Els isòtops radioactius presents en els diferents materials com ara el vial, l’escintil·lador la càmera de mesura o els fotomultiplicadors poden contribuir al senyal de fons amb les seves desintegracions. Un exemple seria el  $^3\text{H}$  o  $^{14}\text{C}$  presents als escintil·ladors o el  $^{40}\text{K}$  present als vials de vidre.

### *Radiació còsmica*

És la font de contribució més important al fons. És la radiació provinent de l'exterior que, en arribar al detector, interacciona amb els diferents elements produint principalment radiació de tipus Cerenkov que serà detectada com si procedissin de la mostra.

### *Luminescència*

Una altre font que pot afectar el fons, encara que no es classifica dins d'aquest, és la luminescència. La luminescència és l'emissió de fotons per part de l'escintil·lador que no provenen de l'excitació de la radioactivitat. Es produeix l'emissió d'una gran quantitat de fotons que són classificats a la part baixa de l'espectre. Depenent de l'origen pot ser de dos tipus: fotoluminescència i quimioluminescència.

La fotoluminescència es produeix per l'excitació dels electrons degut a l'absorció de fotons energètics. Aquest procés es pot eliminar deixant la mostra a les fosques 1 o 2 hores abans de realitzar les mesures.

La quimioluminescència es produeix per reaccions químiques que exciten l'escintil·lador. Els medis fortament àcids, bàsics o oxidants solen donar aquest tipus de procés. Els mètodes habituals per a eliminar aquesta luminescència són: neutralitzant o substituint la substància que produeix l'efecte, escalfant els vials a 40°C per accelerar la reacció i esperar a que hagi finalitzat abans de fer la mesura, escollint finestres on no interfereixi (aquest mètode no es pot fer servir per emissors de baixa energia) o fent servir sistemes de coincidència especials de llarga durada.

#### 1.3.2.4. Mètodes de reducció de fons

Per tal de reduir la senyal de fons present a la mostra es poden dur a terme diferents accions.

##### *Temperatura*

La refrigeració de l'instrument disminueix la corrent obscura, encara que en molts fotomultiplicadors moderns és molt reduïda. Per aquest motiu, moltes vegades el control de la temperatura no es fa per reduir el fons sinó per mantenir constants les condicions de mesura i evitar així variacions de la taxa de comptatge registrada.

##### *Temps mort*

Per tal d'eliminar l'"afterpulse noise" es deixa un temps mort després de cada desintegració per tal d'excloure'l de la mesura. Els "afterpulse noises" són utilitzats als detectors amb un sol fotomultiplicador com a mètode de discriminació entre una senyal de fons i una veritable, ja que els dos tipus de senyal tenen un número diferent d'"afterpulse noise".

##### *Sistemes de coincidència*

Degut a que moltes de les senyals de fons que es produiran només donaran senyal en un dels fotomultiplicadors, una forma de reduir-lo és aplicar un sistema de coincidència entre els dos fotomultiplicadors. Com que l'emissió de llum de l'escintil·lador serà isotròpica, aquesta serà detectada pels dos fotomultiplicadors mentre que part del soroll, especialment l'instrumental, no estarà en coincidència i serà anul·lat.



### *Blindatge passiu*

La contribució de fons més important és la de la radiació còsmica. Per tal d'eliminar-la, es pot blindar l'instrument amb un metall d'elevada densitat i número atòmic per tal que absorbeixi els raigs còsmics. Aquest blindatge sol fer-se amb plom que contingui un baix nivell de radioactivitat natural.

### *Blindatge actiu*

Aquest blindatge també pretén eliminar la radiació còsmica. En aquest cas, se situa un detector que mesurarà els rajos còsmics que penetrin a dins i els cancel·larà quan siguin també detectats pels fotomultiplicadors que mesuren la mostra mitjançant un sistema de coincidències.

#### 1.3.2.5. Mètodes de discriminació per la forma del impuls

Els emissors de partícules beta només donen component ràpida, mentre que els emissors alfa també donen una component retardada, aquest fet fa possible distingir entre els dos tipus d'emissors segons la distribució temporal de l'emissió. Per aquest motiu, alguns detectors incorporen un paràmetre de discriminació entre emissors alfa i beta per la forma de l'impuls anomenat PSD.

### **1.3.3. Mètodes de Calibratge**

En les tècniques d'escintil·lació l'activitat de la mostra està relacionada amb la senyal registrada mitjançant l'eficiència de detecció.

$$\text{Eff} = \frac{\text{cpm}_{\text{mostra}} - \text{cpm}_{\text{blanc}}}{\text{Act}} \times 100$$

L'eficiència de detecció (Eff) és el quocient entre la taxa de comptatge neta i l'activitat (Act). L'eficiència de detecció és una mesura de la quantitat de senyals produïdes que són detectades per l'instrument i depèn de la composició de la matriu. Segons quina sigui aquesta composició es donaran diferents fenòmens de *quenching* que faran variar l'eficiència de detecció [5].

L'eficiència de detecció pot calcular-se per tot l'espectre o només per una part (finestra). La posició i amplada de les finestres pot escollir-se per diferents criteris, com ara la millor relació senyal-fons o on l'eficiència de detecció sigui constant amb el *quenching*.

Un dels mètodes de càlcul és el que busca la finestra amb millor relació senyal-fons anomenat número de mèrit (FM)

$$\text{FM} = \frac{E^2}{B}$$

On E és l'eficiència de detecció i B és la taxa de comptatge del blanc.

Degut a la variació de l'eficiència de detecció amb la composició de la matriu, és necessari el seu calibratge.

### 1.3.3.1. Mètode del patró intern

Aquest és el primer mètode que es va utilitzar. En aquest mètode, primer es mesura la mostra per obtenir la taxa de comptatge, després se li afegeix una quantitat petita de patró i es torna a mesurar per obtenir d'aquesta mesura l'eficiència de detecció. Es fa servir com a patró el mateix radionúclid que es vol analitzar afegint una activitat molt més gran per minimitzar la influència de la taxa de comptatge de la mostra i assolir una incertesa petita associada a la mesura. En aquest mètode es fa la hipòtesi que, amb el petit volum afegit, la composició de la mostra no varia i, per tan, el *quenching* i l'eficiència de detecció són iguals en ambdues mesures.

És un mètode de gran exactitud quan el volum de patró és petit i perfectament conegut però presenta els inconvenients d'alterar irreversiblement la mostra, de requerir gran quantitat de patró, a més d'augmentar l'activitat dels residus; d'haver de fer-ho per cadascuna de les mostres a quantificar i d'augmentar el temps de mesura.

### 1.3.3.2. Mètode de la corba de calibratge

Aquest mètode correlaciona la variació en l'eficiència de detecció amb un paràmetre que es pot obtenir de l'espectre de la mostra o de l'espectre generat per una font externa (paràmetre de *quenching*). Per a la seva realització, es preparen diferents patrons d'activitat coneguda amb concentracions variables d'un agent que produeix un dels fenòmens de *quenching*. Aquest mètode presenta els avantatges de necessitar una única corba per totes les mostres, però el problema de que només es calibra un dels fenòmens de *quenching*, seleccionat en funció de la possible composició a la matriu.

L'obtenció del paràmetre a través de l'espectre de la mostra té l'inconvenient que la incertesa en la determinació depèn de l'activitat de la mostra. Aquest problema es pot evitar amb la utilització d'una font externa. La font externa irradia el vial produint una gran

quantitat d'electrons per unitat de temps per efecte Compton. Aquesta elevada taxa fa que la incertesa en la determinació del paràmetre sigui independent de l'activitat de la mostra [19, 27].

#### *Paràmetres de quenching obtinguts a partir de l'espectre de la mostra*

##### *SCR (relació de canals de la mostra)*

Aquest paràmetre és el quocient entre la taxa de comptatge en dues finestres diferents, una finestra major que pot ser l'òptima on es calcula l'eficiència i una menor que l'anterior, normalment inclosa dins la primera. La posició de les finestres ha de ser tal que produeixi la màxima variació del valor de SCR en dues mostres de diferent nivell de *quenching*.

$$SCR = \frac{\text{cpm (finestra menor)}}{\text{cpm (finestra major)}}$$

##### *SIS (índex espectral de la mostra)*

Aquest paràmetre es defineix com el canal on se situa el centre de gravetat de l'espectre de la mostra en escala lineal i es calcula com:

$$SIS = \frac{\sum_{i=1}^{\text{canals}} \text{cpm}_i \times i}{\sum_{i=1}^{\text{canals}} \text{cpm}_i}$$

on  $i$  es el canal on se situa el centre de gravetat i  $\text{cpm}_i$  la taxa de comptatge en aquest canal. El SIS es el paràmetre de sèrie en el instrument Tri-Carb LSAs de PerkinElmer.

*SQP(I) (paràmetre de quenching de l'espectre del isòtop)*

També se'l coneix com a altura mitja del pols de l'espectre de l'isòtop. És un càlcul del centre de gravetat de l'espectre en escala logarítmica:

$$SQP(I) = \frac{\sum_{i=1}^{\text{canals}} \text{cpm}_i \times i}{\sum_{i=1}^{\text{canals}} \text{cpm}_i}$$

Aquest paràmetre és equivalent al de SIS però utilitzat als detectors EGG de Wallac.

*Paràmetres de quenching obtinguts amb l'espectre generat per la font externa*

*SQP(E) (paràmetre de quenching de l'espectre produït per la font externa)*

Aquest paràmetre és el canal que limita el 99,5% de les comptes de l'espectre generat per la font externa. És utilitzat en els comptadors de LKB i Wallac. On SQP(E) correspon al valor i en l'equació:

$$\sum_{j=1}^{1024} N_j \geq (1-0,995) \sum_{400}^{1024} N_j > \sum_{j=i+1}^{1024} N_j$$

Els primers 400 canals s'exclouen per tal d'eliminar les interferències de baixa energia.

*H# (El número de Horrock's)*

És la diferència entre el punt d'inflexió de l'espectre generat per la font externa en escala logarítmica i una referència obtinguda d'un patró sense *quenching*. És el paràmetre utilitzat pel instruments de Beckmann i es calcula com:

$$H\# = H_0 - H_q$$

on  $H_0$  es el canal del punt d'inflexió del patró de referència sense *quenching* i  $H_q$  el de la mostra a mesurar.  $H_0=870$ , calculat com l'espectre Compton d'una dissolució fluorescent sense *quenching*. Per aquest mètode es fan servir com a font externa  $^{137}\text{Cs}$  o  $^{137\text{m}}\text{Ba}$  ja que són monoenergètiques. Aquest paràmetre mesura els electrons de màxima energia que es produeixen per efecte Compton, comparant així la magnitud de l'impuls de dos electrons d'igual energia amb *quenchings* diferents.

*tSIE (índex espectral transformat de la font externa)*

És el punt final de l'espectre transformat, generat per la font externa. Aquest és un dels paràmetres utilitzats en els instruments de Packard.

Aquest paràmetre calcula el punt final de l'espectre transformat, com a extrapolació de dos punts, fent servir el mètode de la transformació espectral inversa. Es calcula com:

$$tSIE = \hat{E} - (\hat{E}_2 - \hat{E}_1) \frac{\int_{\hat{E}_{\max}}^{\hat{E}} N(\hat{E}) d\hat{E}}{\int_{\hat{E}_{\max}}^{\hat{E}_2} N(\hat{E}) d\hat{E} - \int_{\hat{E}_{\max}}^{\hat{E}_1} N(\hat{E}) d\hat{E}}$$

on  $\hat{E}$  és l'energia transformada. El valor de tSIE és el valor de l'energia, obtingut en l'equació anterior, multiplicat per un factor calculat perquè una mostra de  $^{14}\text{C}$  sense *quenching* doni 1000.

### 1.3.4. Límit de detecció

Els processos de desintegració radioactiva segueixen una distribució de Poisson, quan el número de fenòmens (N) és baix, o normal, quan aquest és més elevat. Així, les incerteses de les mesures es poden calcular com:

$$S(N) = \sqrt{N}$$

Si considerem el nombre de desintegracions detectades per unitat de temps (comptes per minut):

$$S(\text{cpm}) = \sqrt{\frac{\text{cpm}}{t}}$$

El límit de detecció es pot establir de forma teòrica en una mesura per escintil·lació, utilitzant les equacions de Currie [28] que apliquen les incerteses teòriques i prenen els errors de tipus  $\alpha$  i  $\beta$  iguals al 0,05:

$$L_D = 2,71 + 4,65\sqrt{\mu_B}$$

$$\text{Act}_D = \frac{L_D}{\text{Eff} \times V \times t}$$

on  $L_D$  és el límit de detecció,  $\mu_B$  és el comptatge del blanc,  $V$  és el volum de solució addicionat (l),  $t$  és el temps de comptatge (s),  $Eff$  és l'eficiència de detecció del patró sense *quenching* i  $Act_D$  és l'activitat mínima detectable (Bq/l).

### 1.3.5. Escintil·lació líquida

L'escintil·lació líquida (LS) és la tècnica de referència per a la mesura d'emissors  $\beta$ , utilitzada en molts camps com ara el mèdic, el biològic o el mediambiental. Aquesta tècnica mesura els fotons emesos en un medi líquid que, a més de la mostra, inclou un o diversos soluts escintil·ladors i, normalment, un dissolvent aromàtic. Si la mostra és aquosa, l'escintil·lador inclou també substàncies tensioactives que permetin la generació d'una emulsió homogènia. Dins l'emulsió, les desintegracions es produeixen a una distància pròxima de l'escintil·lador, això fa que les eficiències que s'obtenen siguin, en molts casos, properes al 100%. La deposició d'energia en l'LS no és lineal, degut al *quenching* d'ionització, quan es diposita molta energia, només una petita part es transforma en excitació. Això fa que els espectres obtinguts estiguin distorsionats respecte a l'espectre d'emissió original. Aquest fenomen també es dona amb les partícules alfa produint que els seus espectres estiguin solapats amb els dels emissors beta d'alta energia.

#### 1.3.5.1. Composició

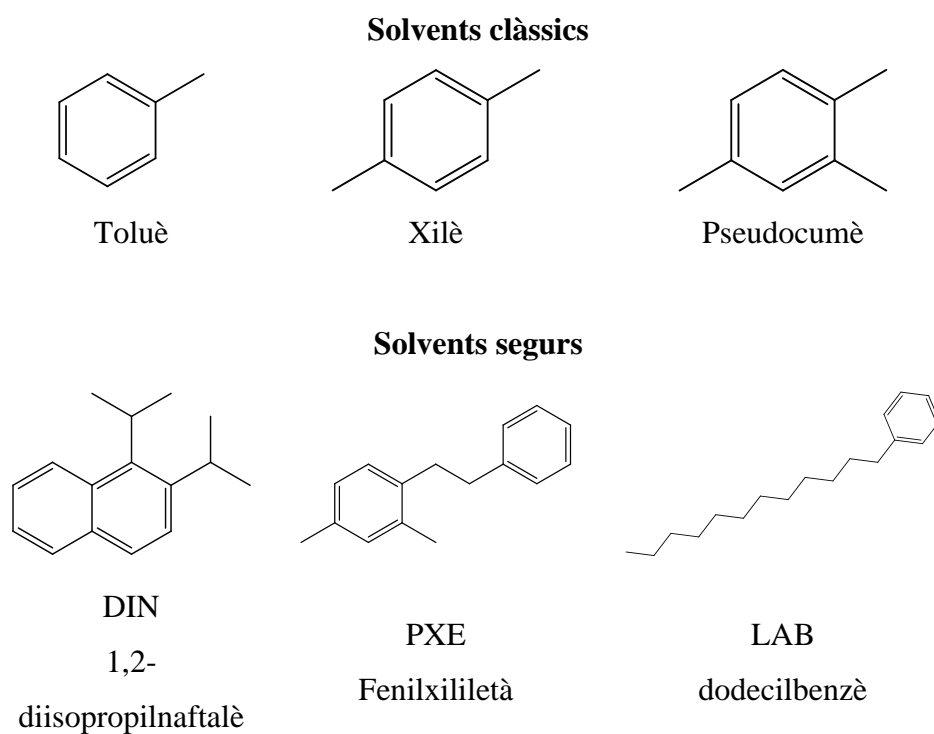
Els còctels d'escintil·lació estan compostos de dissolvents aromàtics, soluts fluorescents i altres components com tensioactius que canvien les seves propietats. Segons el número de components els escintil·ladors es classifiquen en binaris (un solvent més un solut fluorescent) o ternaris (un solvent, un solut primari i un solut secundari), també es coneixen els còctels clàssics o segurs segons el solvent que utilitzen [19, 29].



## Solvents

En escintil·lació líquida s'utilitzen solvents orgànics aromàtics per tal de tenir un gran nombre d'orbitals  $\pi$  que puguin donar processos de transferència d'energia. A més, han de tenir una alta eficiència relativa d'escintil·lació, definit com la deposició d'energia de l'emissió al solvent, prenent com a referència el toluè, i una alta probabilitat d'ocurrència, és a dir de transferència d'energia al solut. Existeixen dos tipus de solvents, els clàssics i els segurs.

Els solvents clàssics són els primers que van ser utilitzats, els més habituals són el toluè, xilè i pseudocumè (Figura 10). Aquest solvents presenten problemes de toxicitat, inflamabilitat, evaporació i permeabilitat al plàstic. És per aquest motiu que es van desenvolupar nous solvents que evitessin aquests problemes que s'anomenen solvents segurs.



**Figura 10:** Solvents utilitzats en els escintil·ladors líquids.

Els solvents segurs van ser desenvolupats per evitar els problemes anteriorment descrits, presentant eficiències de detecció similars als clàssics o fins i tot millors. Els més utilitzats són di-isopropylnaftalè (DIN), fenilxililetà (PXE) i dodecilbenzè (LAB) (Figura 10).

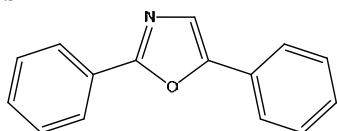
### *Soluts fluorescents*

El component principal dins dels escintil·ladors és el solut fluorescent, que és l'escintil·lador pròpiament dit. Un escintil·lador eficient ha de presentar una alta eficiència quàntica de fluorescència, un espectre d'emissió tan similar com sigui possible a la corba de resposta del fotomultiplicador, un temps de decaïment curt, un considerable decaïment vibracional, una solubilitat suficient i una baixa sensibilitat als agents de *quenching*. L'eficiència quàntica de fluorescència és la relació entre el número de fotons produïts i el número de molècules en estats excitats.

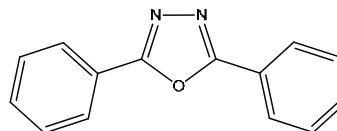
Per tal d'evitar autoabsorcions dels escintil·lador, aquest han d'estar en una concentració força baixa, normalment inferior al 3%.

Entre els escintil·ladors primaris (Figura 11), el més habitual és el PPO degut a la seva eficiència quàntica de fluorescència, puresa i cost. També és molt utilitzat el Butil-PBD, encara que en menor mesura degut a l'aparició de color groc en presència d'espècies bàsiques.

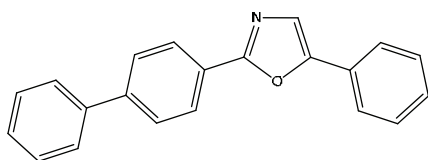
**Primaris**



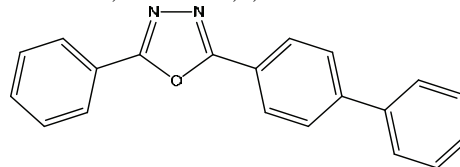
**PPO**  
2,5-difeniloxazol



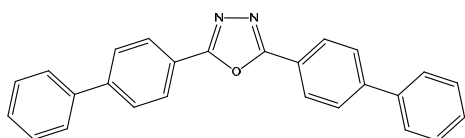
**PPD**  
2,5-difenil-1,3,4-oxadiazol



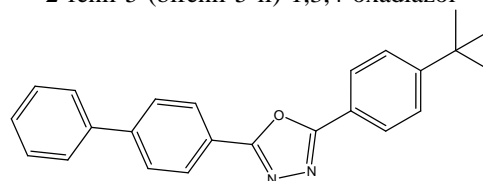
**PBO**  
2-(bifenil-4-il)-5-feniloxazol



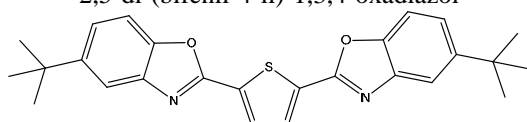
**PBD**  
2-fenil-5-(bifenil-5-il)-1,3,4-oxadiazol



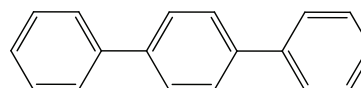
**BBD**  
2,5-di-(bifenil-4-il)-1,3,4-oxadiazol



**butil-PBD**  
2-(4-t-butilfenil)-5-(bifenil-4-il)-1,3,4-oxadiazol

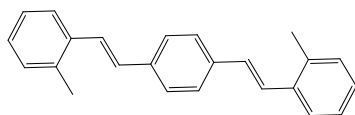


**BBOT**  
2,5-bis(5-tert-butil-benzoxazol-2-il)tiofè

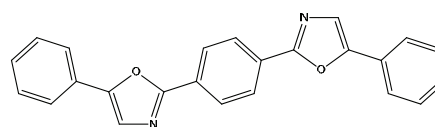


**TP**  
p-terfenil

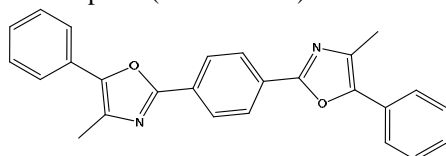
**Secundaris**



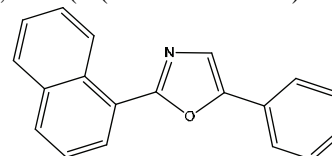
**bis-MSB**  
p-bis-(o-metilestiril)benzè



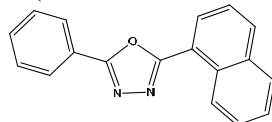
**POPOP**  
1,4-bis-(2-(5-feniloxazolil)-benzè



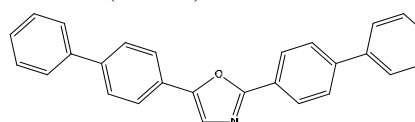
**dimetil POPOP**  
1,4-bis-2-(4-metil-5-feniloxazolil)benzè



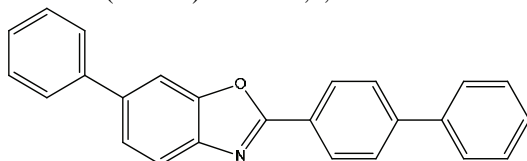
**NPO**  
2-(1-naftil)-5-feniloxazol



**NPD**  
2-(1-naftil)-5-fenil-1,3,4-oxadiazol



**BBO**  
2,5-di(bifenil-4-il)oxazol



**PBBO**  
2-(bifenil-4-il)-6-fenilbenzoxazol

**Figura 11:** Soluts fluorescents utilitzats en escintil·lació.

Per tal de fer l'espectre d'emissió dels escintil·ladors el més semblant possible a la corba de resposta del fotomultiplicador es fan servir soluts secundaris. Els més utilitzats són els que es mostren a la Figura 11, entre aquests, el més freqüentment emprat és el bis-MSB. El POPOP també s'utilitza molt però en menor mesura ja que presenta una solubilitat limitada en solvents orgànics.

#### *Altres (tensioactius)*

La major part de les mostres radioactives són aquoses, això fa que sigui difícil la seva solubilització en els còctels d'escintil·lació que tenen naturalesa orgànica. Per aquest motiu, és necessària la utilització de tensioactius per tal de crear microemulsions de la mostra aquosa en l'escintil·lador que permetin la seva mesura. Els alquil-fenol-etoxilats, que són tensioactius no iònics, són dels més utilitzats.

#### 1.3.5.2. Aplicacions

La tècnica de l'LS té la seva principal aplicació en la mesura d'emissors beta, encara que també s'utilitza en la mesura d'emissors alfa i gamma.

L'elevada eficiència de detecció produïda, degut al contacte pròxim entre la desintegració i l'escintil·lador, fa aquesta tècnica de gran utilitat per a la mesura de mostres amb una activitat molt baixa, com ara en aplicacions mediambientals. No obstant això, la seva principal aplicació és la mesura de molècules marcades en aplicacions mèdiques i bioquímiques. En menor mesura, també s'utilitza per l'estudi de mecanismes de reacció.

El desenvolupament de la discriminació basada en la distribució de l'impuls (paràmetres PSD) han fet possible ampliar el seu camp d'aplicació amb la determinació de l'activitat alfa/beta total.

### 1.3.5.3. Limitacions

Encara que l'escintil·lació líquida ofereix molts avantatges també presenta limitacions importants.

Una limitació per a totes les tècniques d'escintil·lació (tant líquida com plàstica) és la manca de selectivitat. Degut a la naturalesa de les desintegracions beta, tots els espectres estan solapats ja que tots ells són continus des de zero fins a una energia màxima. A més d'això, els espectres dels emissors alfa també es troben solapats amb els dels beta degut al *quenching* d'ionització. Aquest fet fa necessari separacions químiques prèvies a la mesura (precipitació, extracció líquid-líquid o cromatografia d'intercanvi iònic o d'extracció) que requereixen temps, reactius i personal [30].

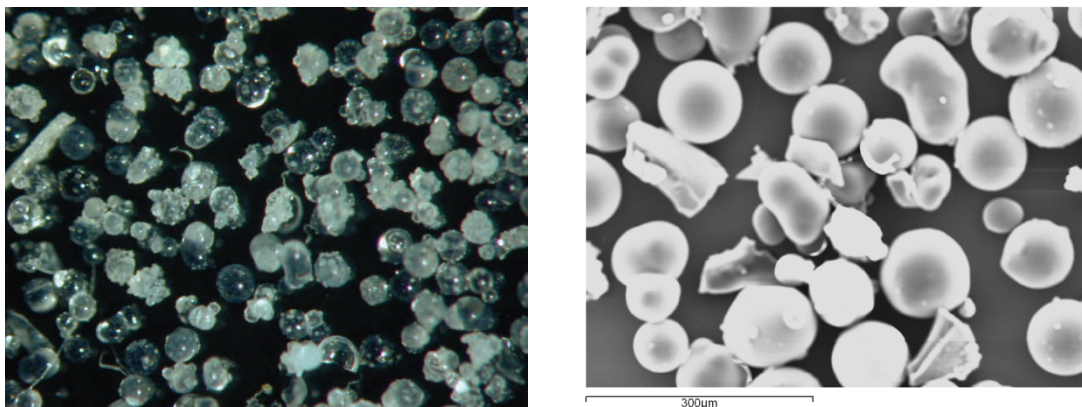
A més, per LS, un altre limitació és la producció de residus mixtos. Segons la EPA aquests es defineixen com el residu que és al mateix temps radioactiu i tòxic [31].

Aquest és un problema greu. Al 1990, a Estats Units es van generar 4000 m<sup>3</sup> de residus mixtos, dels quals, un 71% provenien de mesures d'escintil·lació líquida on la mostra radioactiva es barreja amb l'escintil·lador tòxic. Els seu tractament té una regulació especial d'elevat cost [32].

Una altre limitació de l'LS és la necessitat de formar emulsions per tal de mesclar la dissolució aquosa amb l'escintil·lador orgànic. Això fa que la quantitat de mostra que es pot emulsionar amb la fase orgànica escintil·ladora sigui limitada. Aquest problema es veu incrementat quan les mostres tenen un alt contingut de sals, on es poden donar separació de fases que produïren canvis en l'eficiència de detecció.

### 1.3.6. Escintil·lació plàstica

L'escintil·lació plàstica (PS) és una tècnica anàloga a la d'escintil·lació líquida, però en la que el dissolvent no és un líquid sinó un polímer sòlid. Malgrat que l'PS pot trobar-se en diferents formes segons la seva aplicació, com ja s'ha dit, ens centrarem en el cas de les microesferes (Figura 12). A les mesures per PS, les microesferes es mesclen amb la mostra líquida, de tal forma que aquesta ompli els intersticis entre les esferes. Aquest fet produeix que les desintegracions es trobin a una distància major de l'escintil·lador que en l'LS, el que genera la major part de les seves diferències.



**Figura 12:** Fotografies de les microesferes de l'escintil·lador plàstic preses amb microscopi òptic (esquerra) i microscopi de rastreig d'electrons (dreta).

El sòlid es pot separar fàcilment de la mostra per filtració, això evita la producció de residus mixtos i fa possible la seva reutilització per altres mesures [33, 34].

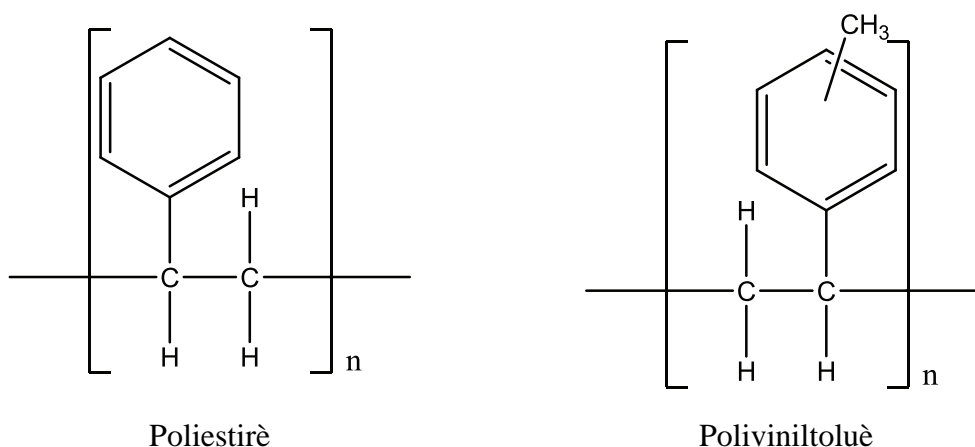
A més d'això, degut a que l'PS és un sòlid, no presenta problemes de separació de fases en incrementar la força iònica de la mostra i, a més, la seva característica de sòlid es pot fer servir per dissenyar estratègies de separació selectiva.

### 1.3.6.1. Composició

La composició dels escintil·ladors plàstics és molt similar a la dels líquids, estan formats d'un solvent aromàtic polimeritzat i d'un o més soluts fluorescents.

#### *Solvent*

Els solvents són molècules aromàtics que formen part d'un polímer. Els solvents més usats en la fabricació d'escintil·ladors plàstics són el poliestirè i el poliviniltoluen (Figura 13).

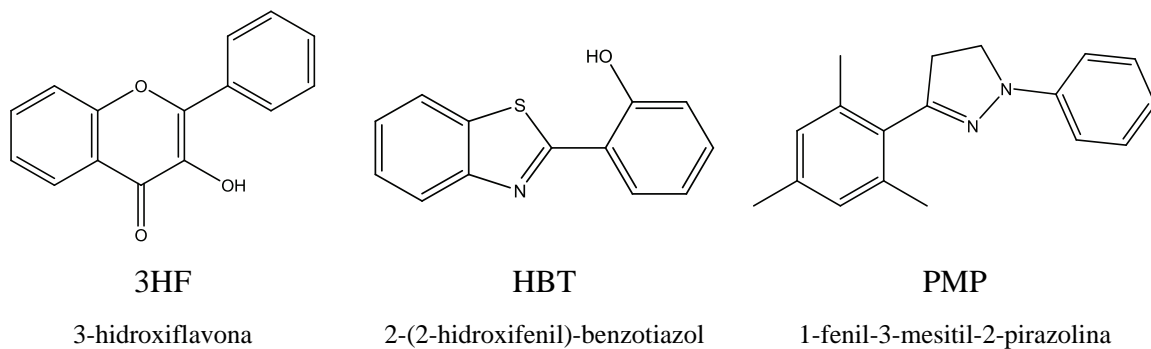


**Figura 13:** Solvents polimeritzats més utilitzats en escintil·lació plàstica.

#### *Soluts Fluorescents*

Els soluts fluorescents utilitzats en l'escintil·lació plàstica són els mateixos que es fan servir en la líquida (Figura 11), amb concentracions igualment baixes, inferiors al 3%, per evitar problemes d'autoabsorció. Com a solut primaris, els més utilitzats són el TP, el butil-BPD i el PPO. Com a soluts secundaris, ho són el POPOP i el bis-MSB.

També s'han desenvolupat una nova generació de soluts fluorescents per escintil·lació plàstica que eviten la necessitat d'un solut secundari ja que el seu espectre d'emissió és molt similar a la corba de resposta dels fotomultiplicadors. Aquests són la 3HF, el HBT i la PMP (Figura 14).



**Figura 14:** Solutos fluorescents de nova generació per escintil·lació plàstica.

#### *Altres (solvent secundari)*

Alguns escintil·ladors plàstics incorporen entre un 10 i un 15% de naftalè com a solvent secundari per tal de facilitar la transferència d'energia entre el solvent i el solut. Això és de gran importància en la transferència de triplets i, per tant, en aplicacions de discriminació alfa/beta.

#### 1.3.6.2. Aplicacions

Els escintil·ladors plàstics poden fabricar-se en una gran varietat de formes i mides d'una forma senzilla. Degut a això, una de les seves grans aplicacions és la fabricació de detectors de grans superfícies per la mesura de raigs  $\gamma$  o X que no podien construir-se amb altres materials.



La detecció de neutrons també es presenta com una aplicació important, ja que aquests poden interaccionar amb l'PS degut a la seva gran quantitat de protons d'hidrocarbur. A més, el dopatge amb  $^{10}\text{B}$  permet també la detecció de neutrons tèrmics.

L'PS també té aplicació dintre dels equips comercials, com a blindatge actiu pels sistemes de reducció de fons i també en els microplats per escintil·lació on la mostra s'evapora a sequedat sobre l'PS.

En el camp de la dosimetria també troba aplicació gràcies a la similitud entre les propietats de deposició de radiació de l'aigua i l'PS. Així, s'utilitza en la mesura de "phantoms" pel càlcul de dosi rebuda en un teixit per radioteràpia [35].

En forma de microesferes, l'PS troba la seva principal aplicació en els assajos de proximitat (SPA) en bioquímica i medicina. Aquesta tècnica es fa servir principalment amb  $^3\text{H}$  o  $^{125}\text{I}$  que emeten electrons de baixa energia. L'escintil·lador es recobreix d'una molècula receptora i el lligand es marca amb els isòtops de triti o iode. Degut al curt abast dels electrons, aquests no són detectats quan es troben en solució, però en unir-se al lligand i disminuir la distància amb l'escintil·lador, donen senyals que poden ser registrades. Aquesta tècnica també s'ha dut a terme amb altres emissor d'abast mitja com  $^{14}\text{C}$ ,  $^{35}\text{S}$  o  $^{33}\text{P}$  però separant les microesferes de la solució. Aquesta tècnica es fa servir per assajos d'unió de receptor, immunoassajos o assajos d'enzims [36, 37].

Finalment, durant els últims anys s'ha estudiat l'aplicació de les microesferes de l'PS per a la mesura d'emissors alfa i beta en rutina com a alternativa a l'LS [38]. A més, s'han desenvolupat detectors en continu, aprofitant la naturalesa sòlida de l'PS [39, 40].

### 1.3.6.3. Limitacions

De la mateixa manera que passava en l'LS, aquesta tècnica presenta problemes de selectivitat, ja que els mecanismes d'ambdues tècniques són els mateixos.

A més a més, la major distància existent entre l'escintil·lador i la mostra aquosa redueix l'eficiència de detecció (*quenching* de partícula) sent aquesta disminució més important com menor és l'energia de la partícula emesa.

Una limitació de l'PS és la seva estabilitat en medis no aquosos, medis fortament àcids o bàsics que poden degradar l'escintil·lador.

### 1.3.7. Comparació entre escintil·lació líquida i plàstica

Ambdues tècniques són similars, tant en el seu mecanisme, com en el mètode de preparació de les mostres per a la mesura, així com en les seves aplicacions, el que fa possible la utilització dels mateixos vials i detectors per ambdues tècniques.

La principal diferència entre les dues tècniques d'escintil·lació radica en el fet que, a l'LS, la mostra aquosa forma una microemulsió amb el còctel orgànic i, a l'PS, la mostra omple els intersticis entre les microesferes de plàstic. Aquest fet produeix que, a l'LS, la distància entre la desintegració i l'escintil·lació sigui molt menor que en el cas de l'PS.

La major distància a l'PS dona lloc a l'aparició del *quenching* de partícula que no s'observa a l'LS. Això produeix, a l'PS, una disminució en l'eficiència de detecció més important com menor és l'energia de l'emissor.

El fet de que a l'PS no es formen microemulsions com passa en l'LS fa que la composició de la mostra no influeixi en l'estabilitat de les mesclures d'PS, sempre i quan les microesferes d'PS no es degradin en el medi de mesura.

L'PS no produeix residus mixtos, com passa amb l'LS, degut a que la mostra es pot segregar fàcilment de l'escintil·lador, que, a més a més, pot ser reutilitzat per a altres mesures, sent una tècnica no destructiva.

Una altra diferència radica en el fet que el dissolvent sigui un sòlid polimeritzat a l'PS en comptes de ser un líquid com a l'LS. Aquesta circumstància, produeix que a l'PS la transferència d'energia es dongui principalment per interaccions dipol-dipol produint una menor proporció de component retardada i una separació més difícil dels impulsos generats pels emissors alfa i beta en base a la seva distribució temporal.

Finalment, ambdues tècniques presenten el problema de la selectivitat encara que a l'PS la naturalesa sòlida de les microesferes permet la seva modificació per l'extracció selectiva de radionúclids.

#### **1.4. Mètodes de millora de la selectivitat**

El control de la radioactivitat és una activitat necessària per tal de conèixer l'activitat dels diferents radionúclids i la seva distribució als diversos compartiments mediambientals. Les tècniques d'escintil·lació, utilitzades per a la mesura dels emissors beta, presenten problemes de selectivitat que fan necessaris el desenvolupament de noves metodologies per solucionar aquest problema [30].

La primera aproximació utilitzada per evitar les interferències en la mesura van ser les separacions químiques. La primera en fer-se servir va ser la precipitació. Aquesta tècnica

separa un element de la resta per diferents processos de precipitació en condicions selectives, mitjançant procediments llargs que requereixen temps i reactius per dur-los a terme. Un altre mètode químic de separació emprat és l'extracció líquida-líquida amb agents extractants o quelants que separin l'analit de forma selectiva [41].

Per tal de millorar els processos més clàssics de separació, van desenvolupar-se d'altres que reduïssin el temps d'anàlisi i els reactius necessaris, els més importants són les separacions utilitzant columnes cromatogràfiques de bescanvi iònic o d'extracció [42, 43].

A banda dels procediments químic, s'han desenvolupat altres mètodes basats en el tractament del senyal.

Un d'aquestes mètodes es el tractament dels senyal durant la seva adquisició per la discriminació entre els emissors alfa i beta anomenats genèricament PSD [44].

Dins de les tècniques de tractament dels espectres obtinguts, s'han fet alguns estudis com ara el càlcul de finestres, la deconvolució d'espectres o l'anàlisi per mètodes quimiomètrics [45, 46].

En aquest treball s'han aplicat diferents mètodes de millora de la selectivitat per escintil·lació plàstica, tant de tractament del senyal, en el moment de la seva adquisició o posteriorment en els espectres, com d'extracció dels radionúclids.

#### **1.4.1. Instrumentació i paràmetres associats**

El primer dels mètodes estudiats en aquest treball per a la millora de la selectivitat és l'anàlisi dels senyals durant la mesura utilitzant un paràmetre PSD comercial. Aquest paràmetres s'utilitzen per a la discriminació entre emissors alfa i beta en el càlcul de

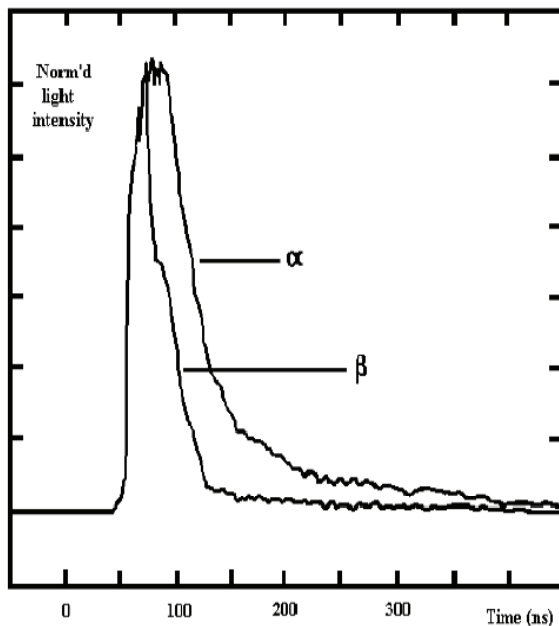
l'activitat alfa/beta total, un paràmetre important en les mesures mediambientals que dóna una indicació de l'activitat total de la mostra [47].

El mètode clàssic d'obtenció de l'activitat  $\alpha/\beta$  total està dissenyat per la mesura amb comptador proporcional. Aquesta mètode consisteix en evaporar la mostra sobre una planxeta que es diposita a l'interior del comptador per a la seva mesura. Aquesta tècnica presenta els inconvenients d'una baixa eficiència de detecció i de l'autoabsorció del senyal que limita la quantitat de mostra que pot evaporar-se [48, 49].

L'escintil·lació líquida ha estat utilitzada com a alternativa al comptador proporcional, degut a la seva elevada eficiència de detecció, utilitzant paràmetres de PSD que aprofiten el diferent temps de decaïment produït per una partícula alfa o beta (Figura 15).

Un dels paràmetres de discriminació més emprats és el paràmetre d'anàlisi per la forma de l'impuls PSA, present en el detector comercial Quantulus, utilitzat durant aquest treball. El paràmetre PSA es calcula com el quocient entre l'àrea de l'impuls després de 50 ns de l'inici i l'àrea total. Aquest paràmetre és ajustable (1-256) per tal de definir un valor de tall. Els polsos obtinguts per sobre d'aquest valor de tall o per sota seran classificats com a alfa o beta respectivament.

Degut a la menor quantitat de component retardada i el fet que els detectors comercials estan optimitzats per les senyals produïdes en l'LS, és difícil l'aplicació d'aquest mètode a la mesura per PS. És degut a aquests motius que un primer estudi ha estat l'aplicació del paràmetre de PSA a la mesura per PS.



**Figura 15:** Forma de l'impuls del  $^{241}\text{Am}$  ( $\alpha$ ) i  $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$  ( $\beta$ ) per LS [50].

#### 1.4.2. Mètodes quimiomètrics

Un altre mètode de millora de la selectivitat basat en el tractament del senyal és l'anàlisi dels espectres obtinguts en la mesura per mètodes quimiomètrics.

Els mètodes quimiomètrics són eines matemàtiques que permeten el tractament d'una gran quantitat de dades, reduint-ho a aquelles variables rellevants per a l'estudi, entre aquestes eines es destaquen els models de PCA i PLS [51, 52].

El model de PCA és un canvi de base on cada component principal és un dels eixos d'aquesta nova base. El primer dels eixos se selecciona com la direcció de màxima variació i els següents són ortogonals als anteriors i situats en la direcció de màxima variació romanent.

Els valors de les variables representades en la nova base es denominen scores i els coeficients de canvi de base loadings. Matemàticament, els loadings són la combinació lineal de les variables originals cosa que equival a dir que és el pes que se li dóna a cada variable en el component principal.

L'altre model utilitzat durant aquest treball ha estat el de PLS. Aquest model serveix per trobar un petit número de factors que prediguin una matriu de respostes utilitzant eficientment una matriu de variables. El càlcul del model és molt similar al de PCA, però en aquest cas es té en compte tant la variació en la matriu de respostes com en la de variables.

Aquests mètodes tenen l'avantatge de reduir les dades rellevants a uns pocs components principals que descriuen la major part de la variabilitat de les mostra, a més, el PLS pot calibrar l'activitat de diferents radionúclids presents a la mateixa mostra. També però tenen l'inconvenient de necessitar un conjunt de patrons pel calibratge, que requereix temps de preparació i mesura.

En aquest treball s'ha estudiat l'aplicació del model de PLS a la mesura d'una mostra ternària mesurada per PS.

### **1.4.3. Extracció sobre suport**

Un altre grup de mètodes són els que es basen en l'extracció química del radionúclid i no en el tractament del senyal.

En aquests mètodes, l'analit és retingut utilitzant un extractant que es troba en un suport sòlid ja sigui immobilitzat, enllaçat o formant part del propi suport. Aquestes estratègies

poden seguir-se en el cas de l'PS on el suport sòlid serien les microesferes d'escintil·lador que servien tant per l'extracció com per la mesura.

Aquests mètodes presenten els avantatges de reduir el temps i els reactius necessaris per l'anàlisi. A més d'això, el propi suport sòlid serien les microesferes d'PS de manera que es podria determinar directament el radionúclid sense necessitat d'eluir-lo.

Dins d'aquests mètodes s'han estudiat dos, la immobilització de l'extractant selectiu, on aquest queda dipositat sobre el suport sòlid, i la dels polímers impresos, on l'extractant forma part del propi suport.

#### 1.4.3.1. Immobilització

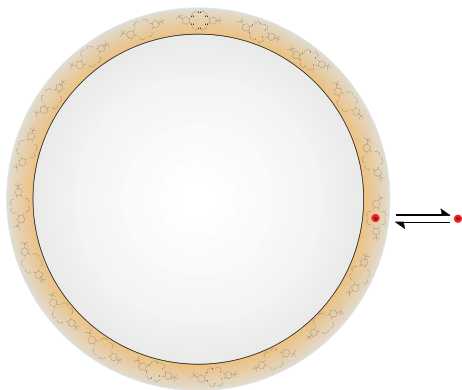
El primer dels mètodes d'extracció estudiats és el d'immobilització. Aquest mètode consisteix a recobrir el suport sòlid amb un extractant selectiu. Aquesta tècnica produeix una immobilització física, és a dir, que no hi ha enllaços químics entre l'extractant i el suport sinó que aquest queda dipositat sobre ell per interaccions dèbils. Aquesta tècnica és molt utilitzada en la preparació de columnes cromatogràfiques comercials [53].

El mètode d'immobilització consisteix en dissoldre l'extractant selectiu en un solvent orgànic on se suspenen les microesferes de l'PS. La suspensió és agitada i, finalment, evaporada, eliminant el solvent lentament per tal que l'extractant es dipositi sobre l'PS. L'extractant ha de ser insoluble en el dissolvent de les mostres, normalment aigua, per tal que aquest no es redissolgui i es mantingui fixat sobre l'PS.

El radionúclid s'extraurà per un equilibri format entre la solució i l'extractant present a la capa de recobriment (Figura 16). El rendiment d'extracció dependrà de la constant



d'equilibri, així com de la presència d'altres substàncies que puguin interaccionar amb el lligand.



**Figura 16:** Representació de l'equilibri entre una microesfera immobilitzada i l'analit.

Per tal de d'emprar-se com una columna cromatogràfica les microesferes immobilitzades, aquestes es compacten dintre d'una columna que pugui ser mesurada al detector. La columna es condiciona, es fa passar la mostra i es renta per eliminar les substàncies no retingudes. Finalment, la columna es mesura directament sense necessitat d'eluir el radionúclid. Aquest procediment permet la preconcentració i separació de volums elevats de mostra, el que permet la millora de la selectivitat i també del límit de detecció.

El fet que l'extractant estigui dipositat sobre el suport en comptes d'estar enllaçat químicament, és un inconvenient ja que per un determinat volum, anomenat volum de ruptura, l'extractant començarà a eluir-se juntament amb el radionúclid, sent aquest el màxim volum de solució que es pot passar per la columna.

Un inconvenient general de les tècniques d'extracció són els equilibris que l'extractant pugui formar amb altres substàncies radioactives o estables. Si la matriu conté altres radionúclids que puguin ser extrets juntament amb l'analit, es quantificarà una activitat major que la real. De forma similar, si la matriu conté grans quantitats de substàncies estables que puguin ser retingudes, aquestes desplaçaran l'equilibri, disminuint la

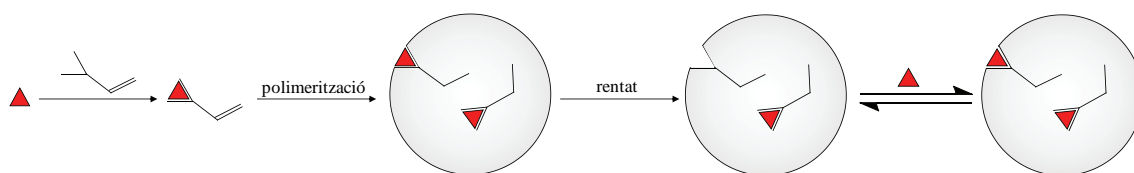
recuperació de l'analit i donant una activitat menor a la real. Malgrat això, aquest problema pot evitar-se amb l'ús d'un traçador per tal de conèixer el rendiment d'extracció.

### 1.4.3.2. Imprinted polymers

L'altra tècnica d'extracció utilitzada en aquest treball és la dels imprinted polymers. El fonament d'aquesta tècnica és l'extracció selectiva degut a l'impediment estèric de les cavitats del polímer formades per la presència de l'analit durant el procés de polimerització [54, 55].

Aquesta tècnica va ser desenvolupada als anys 1970 per l'aplicació amb molècules de pes mitjà com ara fàrmacs. Tot i això, també s'ha aplicat amb èxit a l'extracció d'alguns metalls estables i, molt recentment, radionúclids [56-59].

El primer pas d'aquest mètode és la formació d'un complex entre un isòtop estable del radionúclid a extreure i un monòmer funcionalitat que pugui ser polimeritzable. Aquest complex es polimeritza juntament amb un entrecreuador per tal de donar-li rigidesa estructural al polímer i un solut fluorescent per a proporcionar-li capacitats escintil·ladores. Finalment, l'analit s'extreu del polímer per successius rentats (Figura 17).



**Figura 17:** Esquema del procés de formació d'un imprinted polymer.

El resultat d'aquest procés és un escintil·lador plàstic imprès (SIP). Aquest escintil·lador plàstic tindrà cavitats de la mida de l'analit que, a més, contindran grups funcionals

capaços d'extreure'l. L'analit formarà un equilibri amb els grups funcionals del polímer, la selectivitat dels quals vindrà donada per l'impediment estèric de la cavitat.

Els polímers que s'obtenen per aquest mètode i pel mètode d'immobilització presenten algunes diferències. Degut a que el suport és el propi extractant, no hi ha un volum de ruptura, permetent augmentar la quantitat de mostra que es passa per la columna. A més d'això, com que la selectivitat ve donada per les cavitats formades en el polímer final, poden utilitzar-se complexants genèrics per la seva formació. Finalment, degut a la mida de les cavitats formades pels metalls, la mobilitat de les cadenes polimèriques pot ser relativament gran, fent que aquestes cavitats pugui adaptar-se a diferents metalls, reduint així la selectivitat del SIP.

## **1.5. Bibliografia**

- [1] M.F. L'Annunziata, Radioactivity. Introduction and History, Elsevier Science B.V., Amsterdam, 2007.
- [2] K.F. Hanfstaengl, (1895) German Röntgen-Museum, Remscheid.
- [3] P. Nadar, (1905) Dibner Library of the History of Science and Technology (Coll. Scientific Identity).
- [4] H. Manuel, (1912) Musée Curie (coll. ACJC).
- [5] X. Ortega, J. Jorba, Radiaciones Ionizantes. Utilización y riesgos - I, 2ª edición, Edicions UPC, 2000.
- [6] International Atomic Energy Agency, 20/01/2011, <http://www.iaea.org/cgi-bin/db.page.pl/pris.oprconst.htm>.
- [7] International Atomic Energy Agency, 20/01/2011, <http://www.iaea.org/cgi-bin/db.page.pl/pris.nucshare.htm>.
- [8] X. Ortega, J. Jorba, Radiaciones Ionizantes. Utilización y riesgos - II, 2ª edición, Edicions UPC, 2000.
- [9] M. Eisenbud, T.F. Gesell, Environmental Radioactivity. 4a edition, Academic Press, 1997.
- [10] J. McCullough, T. Hazen, S. Benson, Bioremediation of metals and radionuclides: What it is and How it Works, 1999.
- [11] T. Bjørnstad, O.B. Haugen, I.A. Hundere, Journal of Petroleum Science and Engineering, 10 (1994) 223-238.
- [12] B. Zemel, Tracers in the Oil Field, Elsevier, Amsterdam; New York, 1995.

- [13] United Nations Scientific Committee on the Effects of Atomic Radiation, UNSCEAR 2008, Sources and Effects of Ionizing Radiation. Vol I: Sources, 2010.
- [14] WHO, Guidelines for drinking-water quality, 3th ed., 2006.
- [15] Consejo Europeo, DIRECTIVA 98/83/CE del Consejo, relativa a la calidad de las aguas destinadas al consumo humano, 1998.
- [16] MINISTERIO DE LA PRESIDENCIA, REAL DECRETO 140/2003, por el que se establecen los criterios sanitarios de la calidad del agua de consumo humano, 2003.
- [17] European Commission, C(2000) 1299, Commission recommendation of 8 June 2000 on the application of Article 36 of the Euratom Treaty concerning the monitoring of the levels of radioactivity in the environment for the purpose of assessing the exposure of the population as a whole (2000/473/Euratom), 2000.
- [18] Consejo de Seguridad Nuclear, GS-1.4/88, Control y vigilancia radiológica de efluentes radiactivos líquidos y gaseosos emitidos por centrales nucleares, 1988.
- [19] M.F. L'Annunziata, Handbook of Radioactivity Analysis, 2nd ed., Academic Press, San Diego, 2003.
- [20] G.T. Reynolds, F.B. Harrison, G. Salvine, Physical Review, 78 (1950) 488.
- [21] H. Kallmann, Physical Review, 78 (1950) 621-622.
- [22] M.G. Schorr, F.L. Torney, Physical Review, 80 (1950) 474-474.
- [23] J.B. Birks, The Theory and Practice of Scintillation Counting, Pergamon Press, Oxford, 1964.
- [24] F.D. Brooks, Nuclear Instruments and Methods, 162 (1979) 477-505.
- [25] Hamamatsu Photonics K.K., Photomultiplier tubes: Basics and Applications, 3th ed., 2007.
- [26] Scionix Holland B.V., 10/10/2010, [http://www.helgesonsa.es/m02/firmas/SCIONIX/pages/navbar/read\\_out.html#pd](http://www.helgesonsa.es/m02/firmas/SCIONIX/pages/navbar/read_out.html#pd).

- [27] A. Grau Malonda, Modelos de parametro libre en centelleo liquido, Ciemat, Madrid, 1995.
- [28] L.A. Currie, Anal. Chem., 40 (1968) 586-593.
- [29] J.A. Gibbs, L.J. Everett, D. Moore, Sample preparation for liquid scintillation counting, Technical Bulletin 3026/1278/BC, Packard Instrument Company Inc., Illinois, 1978.
- [30] United States Environmental Protection Agency, United States Department of Defense, United States Department of Energy, United States Department of Homeland Security, United States Nuclear Regulatory Commission, United States Food and Drug Administration, United States Geological Survey, National Institute of Standards and Technology, Multi-Agency Radiological Laboratory Analytical Protocols Manual (MARLAP), vol. II, section 14, 2004.
- [31] EPA, Environmental Protection Agency, 40 CFR Part 266 Storage, Treatment, Transportation, and Disposal of Mixed-Waste, 2001.
- [32] US DOE, 1996 Update, Baseline Environmental Management Report, US Government Printing Office, Washington, DC, 1996.
- [33] A. Tarancon, J.F. García, G. Rauret, Analytica Chimica Acta, 463 (2002) 125-134.
- [34] A. Tarancon, J.F. Garcia, G. Rauret, Applied Radiation and Isotopes, 59 (2003) 373-376.
- [35] J. Lambert, D.R. McKenzie, S. Law, J. Elsey, N. Suchowerska, Phys. Med. Biol., 51 (2006) 5505-5516.
- [36] N. Bosworth, P. Towers, Nature, 341 (1989) 167-168.
- [37] J.F. Glickman, A. Schmid, S. Ferrand, ASSAY and Drug Development Technologies, 6 (2008) 433-455.

- [38] A. Tarancón, J.F. García, G. Rauret, *Nuclear Instruments & Methods in Physics Research, Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors, and Associated Equipment*, 516 (2004) 602-609.
- [39] A. Tarancon, J.F. Garcia, G. Rauret, *Analytica Chimica Acta*, 538 (2005) 233-239.
- [40] A. Tarancon, A. Padro, J.F. Garcia, G. Rauret, *Analytica Chimica Acta*, 538 (2005) 241-249.
- [41] N. Vajda, C. Kim, *Applied Radiation and Isotopes*, 68 (2010) 2306-2326.
- [42] E.P. Horwitz, M.L. Dietz, R. Chiarizia, H. Diamond, S.L. Maxwell III, M.R. Nelson, *Analytica Chimica Acta*, 310 (1995) 63-78.
- [43] E.P. Horwitz, R. Chiarizia, M.L. Dietz, *Solvent Extraction and Ion Exchange*, 10 (1992) 313-336.
- [44] G. Ranucci, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A*, 354 (1995) 389-399.
- [45] T. Altitzoglou, *Appl. Radiat. Isot.*, 66 (2008) 1055-1061.
- [46] M. Khayatzadeh Mahani, M. Chaloosi, A.R. Khanchi, M. Ghannadi Maragheh, B. Salimi, F. Asgharizadeh, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 275 (2008) 427-432.
- [47] V. Jobbágy, U. Wätjen, J. Merino, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 282 (2010) 393-399.
- [48] ISO, International Standard 9697:2008 Water quality - Measurement of gross beta activity in non-saline water - Thick source method, 2008.
- [49] ISO, International Standard 10704:2008 Water quality - Measurement of gross alpha and gross beta activity in non-saline water - Thin source deposit method, 2008.
- [50] Wallac Oy, Product News Letter: Pulse Shape Analysis, November 1991.
- [51] A.M.C. Davies, T. Fearn, *Spectroscopy Europe* (2004/2005) 20-23.

- [52] K.R. Beebe, B.R. Kowalski, *Analytica Chemistry*, 59 (1987) 1007A-1017A.
- [53] E.P. Horwitz, M.L. Dietz, D.E. Fisher, *Anal. Chem.*, 63 (1991) 522-525.
- [54] *Molecularly Imprinted Materials. Science and Technology*, MARCEL DEKKER, NEW YORK, 2005.
- [55] M. Komiyama, T. Takeuchi, T. Mukawa, H. Asanuma, *Molecular Imprinting: From Fundamentals to Applications*, WILEY-VCH, Germany, 2003.
- [56] V. Pichon, F. Chapuis-Hugon, *Anal. Chim. Acta*, 622 (2008) 48-61.
- [57] J. Otero-Romaní, A. Moreda-Piñeiro, P. Bermejo-Barrera, A. Martín-Esteban, *Analytica Chimica Acta*, 630 (2008) 1-9.
- [58] D.K. Singh, S. Mishra, *Anal. Chim. Acta*, 644 (2009) 42-47.
- [59] A. Bhaskarapillai, N.V. Sevilimedu, B. Sellergren, *Ind Eng Chem Res*, 48 (2009) 3730-3737.



## **2. Objectiu**

---



## **2. Objectiu**

L'objectiu d'aquest treball és el desenvolupament de diferents mètodes per a la millora de la selectivitat en la mesura per escintil·lació plàstica.

Per tal d'assolir aquest objectiu, el treball s'ha dividit en les següents parts:

Aplicació de l'escintil·lació plàstica a la quantificació de mostres amb matrius salines.

Aplicació de l'escintil·lació plàstica a la mesura de mostres de traçadors petrolífers.

Desenvolupament de nous paràmetres de *quenching*.

Millora de la selectivitat en la mesura per escintil·lació plàstica.

Discriminació de radionúclids emissors de partícules  $\alpha/\beta$  en la mesura per escintil·lació plàstica utilitzant el paràmetre PSA.

Quantificació de mesclures ternàries mitjançant PLS en la mesura per escintil·lació plàstica.

Separació i mesura de radioestronci utilitzant l'escintil·lació plàstica amb extractants selectius.

Síntesi d'un escintil·lador plàstic imprès per la separació i mesura de radioestronci.



### **3. Resultats i discussió**

---



### **3. Resultats i discussió**

#### **3.1. Mesura de mostres d'elevada salinitat**

##### **3.1.1. Plastic vs Liquid Scintillation for $^{14}\text{C}$ radiotracers determination in high salt matrices**







Contents lists available at ScienceDirect

Analytica Chimica Acta

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/aca](http://www.elsevier.com/locate/aca)

## Plastic vs. Liquid Scintillation for $^{14}\text{C}$ radiotracers determination in high salt matrices

H. Bagán<sup>a</sup>, S. Hartvig<sup>b</sup>, A. Tarancón<sup>a</sup>, G. Rauret<sup>a</sup>, J.F. García<sup>a,\*</sup><sup>a</sup> Departament de Química Analítica, Universitat de Barcelona, Diagonal 647, E-08028 Barcelona, Spain<sup>b</sup> Department for Reservoir and Exploration Technology, Institute for Energy Technology (IFE), Instituttveien 18, N-2027 Kjeller, Norway

### ARTICLE INFO

#### Article history:

Received 3 June 2008  
Received in revised form 9 October 2008  
Accepted 10 October 2008  
Available online 1 November 2008

#### Keywords:

Plastic Scintillation  
Liquid Scintillation  
Salt matrices  
Radiotracers  
Ionization quenching  
Oil reservoirs

### ABSTRACT

The use of radiotracers is a common procedure for better understanding of the dynamics of oil reservoirs. Several molecules and radionuclides are implemented for this purpose; one of these is  $^{14}\text{C}$  labelled thiocyanate.

Samples taken from fluids in production wells require a pre-treatment step in order to purify and concentrate the activity of the radiotracer before measurement. Pre-treatment is based on ionic exchange and the solution eluted includes a high concentration of salt that can be a serious drawback for the development of a stable emulsion when the liquid sample and the scintillation cocktail are mixed for Liquid Scintillation (LS).

The objective of this study is to evaluate the capability of Plastic Scintillation (PS) to determine the activity of radiotracers in salt matrices.

For this purpose, an initial comparative study of the influence of salt and coloured matrices on the detection efficiency for PS and LS was performed. Results indicate that in both techniques colour quenching produces the same effects: efficiency decrease and spectra shift, whereas salt quenching produces different effects for PS and LS, ionization quenching for PS and chemical quenching for LS. As a result of this divergence, the calibration required for each counting method is different: two steps for PS and a single step for LS.

After system study and procedure optimization, radiotracer activities in real samples taken from oil reservoirs have been determined. The results indicated that PS shows similar capability to the classical LS to determine the activity in these salt matrix samples with the additional advantages that no separation of the phase can appear and no mixed waste is produced after measurement.

© 2008 Elsevier B.V. All rights reserved.

### 1. Introduction

The use of radiotracers is one of the main options in the study of interwell fluid flow in oil reservoirs [1,2]. After radiotracer injection and distribution in the fluid volume between wells, samples are taken of the fluids in the production wells as a function of time. The activity profiles provide information about preferential flow directions, communication between wells, and, in general, give a better understanding of the oil reservoir.

Several molecules and radionuclides are used as passive radiotracers: tritiated water (HTO),  $^{14}\text{C}$  labelled thiocyanate ( $\text{S}^{14}\text{CN}^-$ ), tritiated methanol (T-MeOH), all of which are beta emitters; and cobalthexacyanide complex ( $^{60}\text{Co}(\text{CN})_6^{3-}$ ) and sodium salts ( $^{22}\text{Na}^+$ ), both gamma emitters. Among them, thiocyanate is one of

the most commonly used. Each radiotracer follows a specific pre-treatment before the measurement step. In the case of thiocyanate, the sample is filtered and concentrated by anion exchange resin, as a result of which the eluate has a high  $\text{NaClO}_4$  salt concentration [3].

The activity of beta radionuclides is usually measured by Liquid Scintillation (LS). This technique is widely used for samples coming from different fields, e.g. research, medical, and environmental studies [4,5]. Measurements by LS require mixing the aqueous sample solution with a scintillation cocktail. The cocktails are commercially available and include organic solvent, the scintillator and a surfactant compound that allows creation of a stable emulsion if the sample is an aqueous phase [6,7]. The high concentration of salts in the radiotracer samples can produce phase separation during measurement, which leads to errors in the activity quantification.

Plastic Scintillation (PS) is a similar technique to LS; with the difference that the scintillation cocktail is replaced by a solid solution

\* Corresponding author. Tel.: +34 934 021 281; fax: +34 934 021 233.  
E-mail address: [jfgarcia@ub.edu](mailto:jfgarcia@ub.edu) (J.F. García).

of the scintillator compounds in an organic polymer. In this case, (aqueous) sample solutions are mixed with beads of the plastic scintillator in the same type of vial as those used in LS. No surfactant is necessary because no emulsion is generated. The greatest difference between PS and classical LS is that, in the first technique, particles emitted must pass through the solution before reaching the scintillation medium and start the transformation process of its energy into light. This path through the aqueous solution decreases the detection efficiency of the lower energetic beta emitters (mainly  $^3\text{H}$ ), increases the importance of ionization quenching and requires different calibration steps [8]. However, PS has proved to be a good alternative to LS for the determination of higher and medium energetic beta emitters and alpha emitters [9,10]. In addition, PS has the advantage of not generating mixed waste (hazardous and radioactive (EPA [11]) that requires an important amount of resources to be disposed [12].

The objective of this study is to evaluate the capability of PS to determine the activity of radiotracers in salt matrices by comparing the results with those obtained using LS.

The study includes optimization of the sample preparation procedure for counting and the evaluation of the influence on the detection efficiency of different salt concentrations and coloured compounds that can interfere the determination in the aqueous samples.

## 2. Experimental

### 2.1. Reagents and solutions

All reagents used were of analytical grade. Deionised water was used to prepare the calibration solutions.

$^{14}\text{C}$  active stock solution of  $695.91 \pm 8.70$  dpm  $\text{g}^{-1}$  (prepared from a standard of  $2.68 \pm 0.033$  Mdpm  $\text{g}^{-1}$  in an aqueous solution of glucose,  $50 \mu\text{g g}^{-1}$ , and formaldehyde,  $1 \text{ mg g}^{-1}$ , from CERCA-LEA) was used to prepare the calibration solutions.

The colour quenching agent was bromocresol green  $0.1 \text{ g L}^{-1}$  and a solution of  $\text{NaClO}_4$   $5.6 \text{ M}$  was used as a salt in the preparation of the calibration solutions.

For the LS measurements, the scintillation cocktail used was Optiphase Supermix (from Wallac PerkinElmer) and for the PS measurements polystyrene beads, supplied by Detec-Rad, were used. The diameter of the beads was between 180 and  $250 \mu\text{m}$ . Measuring solutions were contained in 20 mL polyethylene vials (from Packard Instruments Co.).

Five treated real water samples from petroleum extraction and provided by IFE (Institute for Energy Technology) were used in the validation step. Chemical treatment done at the IFE consisted of passing the water through an anion exchange resin to concentrate the  $^{14}\text{C}$  in form of thiocyanate and later elution with  $2.8 \text{ M NaClO}_4$ . Three of the samples were free of radionuclides (A1, A2 and A3) and the other two contained distinct activities of  $^{14}\text{C}$  (AA and AM). Three spiked samples were prepared in triplicate by adding a known amount of  $^{14}\text{C}$  standard to the three samples free of radionuclides. The total activity in the measurement vial was 7 dpm.

### 2.2. Apparatus

A Beckman J2-HS was used to centrifuge the PS vials.

An Ultrasonic bath P Selecta was used to apply ultrasounds to the PS vials.

A Quantulus liquid scintillation detector (EG&G Wallac) with logarithmic amplification, a multichannel analyzer of 4096 channels distributed in four segments of 1024 channels, alpha/beta discrimination and background reduction by active guard, was used.

### 2.3. Procedure

#### 2.3.1. Measurement solutions preparation

**2.3.1.1. LS solutions.** For LS measurement, three sets of standard solutions were prepared by adding 8 mL of the corresponding counting solution and 12 mL of the LS cocktail to a 20 mL polyethylene vial.

In the first set, prepared by triplicate, solutions were prepared by adding a known amount of  $^{14}\text{C}$  solution, a variable volume of  $5.6 \text{ M NaClO}_4$  and water. As a result, the concentration of  $\text{NaClO}_4$  in the final counting solution was 0, 0.3, 0.7, 1.4, 2.1, and  $2.8 \text{ M}$ .

In the second set, which included a single vial for each salt concentration, counting solutions were equivalent to the first just adding two additional concentrations of  $\text{NaClO}_4$  (0.5 and  $1.8 \text{ M}$ ).

In the third set, a single vial was also included for each bromocresol green concentration level. Vials were prepared by adding a known amount of  $^{14}\text{C}$  solution, a different volume of  $\text{NaClO}_4$  solution, a variable volume of bromocresol green solution ( $0.1 \text{ g L}^{-1}$ ) and water. As a result, the final LS vials had a constant concentration of  $\text{NaClO}_4$  ( $2.4 \text{ M}$ ) and variable bromocresol green concentrations ( $0, 4.60 \times 10^{-3}, 9.19 \times 10^{-3}, 1.38 \times 10^{-2}, 1.66 \times 10^{-2}$  and  $2.07 \times 10^{-2} \text{ g L}^{-1}$ ). The activity level in the measurement vials was 77 dpm.

A blank was prepared for each standard solution by adding carrier solution instead of the  $^{14}\text{C}$  standard solution.

To study the  $^{14}\text{C}$  distribution in the aqueous and organic phase of the LS solutions, three solutions, in 25 mL volumetric flasks, were prepared. Each solution contained 15 mL of scintillation cocktail and 10 mL of a  $1.4 \text{ M NaClO}_4$  aqueous solution. One of these aqueous solutions contained a known amount of  $^{14}\text{C}$  standard solution (1360 dpm) in form of glucose and the other two the same volume of carrier solution. The solutions were mixed and left standing for 24 h for their complete phase separation. After this, a volume of 0.5 mL of the aqueous phase was transferred to LS vials together with 18 mL of scintillation cocktail, 0.5 mL of water and 1 mL of carrier, except in one of the aqueous solutions free of radionuclides, to which 1 mL of  $^{14}\text{C}$  active solution was added (400 dpm) in order to determine the detection efficiency of the system. The same procedure was followed for the organic phase but in this case 8 mL of the phase was transferred and 10 mL of LS cocktail, 1 mL of water and 1 mL of carrier or active solution were added. The same scheme was followed to prepare the three vials corresponding to another three experimental conditions:  $1.4 \text{ M NaClO}_4$  + thiocyanate  $^{14}\text{C}$  standard (600 dpm in the volumetric flask and 180 dpm in the vial to determine the detection efficiency);  $2.8 \text{ M NaClO}_4$  + glucose  $^{14}\text{C}$  standard and  $2.8 \text{ M NaClO}_4$  + thiocyanate  $^{14}\text{C}$  standard (600 dpm in the volumetric flask and 180 dpm in the vial to determine the detection efficiency).

All the solutions were prepared by weight.

**2.3.1.2. PS solutions.** Standards were prepared by adding a known amount of counting solution and 3.6 g of PS beads into 20 mL polyethylene vials. The counting solution was added in three fractions of known volume to obtain three determinations of the solution density. Counting solutions were prepared by diluting a known amount of active standard in deionised water. Variable amounts of  $\text{NaClO}_4$   $5.6 \text{ M}$  and bromocresol green  $0.1 \text{ g L}^{-1}$  were also added to obtain solutions with variable concentrations of salt and colour quenching agent. Blank solutions were prepared by replacing the active standard solution by the same volume of the corresponding carrier solutions. Deionised water was used as a carrier in the tritium solutions.

Standards measured in the optimization of the PS vial preparation procedure were prepared by adding 2 mL of the counting

solution to the PS beads. The optimization included the evaluation of the application of an ultrasonic bath (0, 2, 15 and 120 min) and the centrifugation of the vials [13]. Vials were centrifuged at 5000 rpm for 10 min. At least three replicates, with an activity of 180 dpm and a NaClO<sub>4</sub> concentration of 2.1 M, were used for evaluation of the different procedures.

For the optimization of the relationship between counting solution volume and scintillation beads weight, variable volumes of solution (1, 1.15, 1.3, 1.6 and 2 mL) were added to 3.6 g of PS beads in a 20 mL polyethylene vial. The vials were then placed in an ultrasonic bath for 10 min and centrifuged at 5000 rpm for 10 min before measurement. Three replicates were prepared for each volume of solution at two different NaClO<sub>4</sub> concentrations (2.1 and 0.3 M) with an activity between 89 and 178 dpm in the measurement vial.

Once the optimum conditions had been established, all vials were prepared by adding 1.5 mL of counting solution and 3.6 g of PS beads to a 20 mL polyethylene vial. The vials were then placed in an ultrasonic bath for 2 min and later centrifuged at 5000 rpm for 10 min.

A set of standards was prepared in triplicate to study the effect of NaClO<sub>4</sub> concentration on the PS measurements. The activity in the measurement vials was 134 dpm and the NaClO<sub>4</sub> concentrations were 0, 0.3, 0.7, 1.4, 2.1 and 2.8 M.

Five additional sets of standards were prepared, one vial per composition, to study the combined influence of NaClO<sub>4</sub> and bromocresol green on the PS measurements. Two solutions had a defined concentration of bromocresol green ( $9.19 \times 10^{-3}$  and  $1.66 \times 10^{-2}$  g L<sup>-1</sup>) and a variable concentration of NaClO<sub>4</sub> solution for each level (0, 0.3, 0.7, 1.4, 2.1 and 2.8 M). The other three sets of solutions included defined concentrations of NaClO<sub>4</sub> (0, 1.4 and 2.8 M) and a variable concentration of bromocresol green for each level ( $0, 4.60 \times 10^{-3}, 9.19 \times 10^{-3}, 1.38 \times 10^{-2}, 1.66 \times 10^{-2}$  and  $2.07 \times 10^{-2}$  g L<sup>-1</sup>). The activity in these vials was 180 dpm.

All of the solutions were prepared by weight.

### 2.3.2. Cleaning procedure

PS beads were reused during the experiment by applying a specific cleaning procedure that consists of shaking the plastic scintillator beads in a 0.1 M solution of citric acid (pH 3) (1.2 g:100 mL) for 24 h, followed by filtering and drying the beads at 40 °C [14].

### 2.3.3. Measurement step

The measurement conditions were low coincident bias and high energy multichannel analyzer configuration [15].

In all cases, the measurement vials were stored in the dark for 2 h before counting.

For LS measurements, counting time was four successive periods of 1 h except for the first set of solutions that was measured two periods of 1 h.

For the study of phase distribution, counting time was four successive periods of 1 h except for the solutions to determine the detection efficiency that was one period of 90 min.

For the PS measurements, counting time was five successive periods of 1 h except the standards for the study of the relationship between solution volume and PS beads weight that were measured three periods of 1 h.

Counting time was five and twelve successive periods of 1 h for the spiked and real water samples, respectively.

In all cases, the spectrum produced by the external standard was obtained by measuring 10 min for each period.

### 2.3.4. Data treatment

The spectrum obtained for each solution was smoothed using a Savitzky-Golay algorithm. The net spectrum was obtained by subtracting to the active the equivalent blank solution. Detection

efficiency was calculated as the ratio between the net counts in the selected range of the spectrum and the activity added to the counting vial.

The SQP(E) (Standard external Quenching Parameter) was calculated by the detector. It corresponds to the end-point channel that limits 99.75% of the total counts from the spectrum generated by the external gamma source (<sup>152</sup>Eu).

The optimum window was established using the unquenched calibration solution. It corresponds to the range of the spectrum with best figure of merit ( $FM = E^2/B$ , where  $E$  is the detection efficiency and  $B$  the background).

The detection limit was established theoretically using the equation [16]:

$$L_D = 2.71 + 4.65\sqrt{\mu_B}$$

$$Act_D = \frac{L_D}{Eff \times V \times t}$$

where  $L_D$  is the detection limit,  $\mu_B$  is the counts of the blank,  $V$  is the volume of solution added to the vial ( $L$ ),  $t$  is the counting time ( $s$ ),  $Eff$  is the efficiency of the standard solution with no salt or colour quenching and  $Act_D$  is the minimum detectable activity (Bq L<sup>-1</sup>).

## 2.4. Safety considerations

All the experimental procedures were performed in accordance with the regulations of the Spanish Nuclear Authorities (*Consejo de Seguridad Nuclear*) and the University of Barcelona.

## 3. Results and discussion

In order to establish the capability of PS to quantify <sup>14</sup>C in samples with high concentration of NaClO<sub>4</sub> first it has been optimized the sample preparation and then it has been evaluated the influence of NaClO<sub>4</sub> concentration and the presence of coloured compounds on the measurement by LS and PS. Finally, the optimization conditions and calibration procedures for PS were validated by the measurement of active real samples and spiked samples.

### 3.1. Optimization of PS sample preparation

Two aspects were considered in the optimization: the use of ultrasounds followed by centrifugation in the preparation process and the ratio between solution and plastic beads in the counting vial.

The detection efficiencies obtained for a <sup>14</sup>C active solution in a 2.1 M NaClO<sub>4</sub> matrix after applying ultrasounds and centrifugation treatments to the counting vial were always higher than the archived by applying just ultrasounds (Table 1). Combination of both treatments yields not only the highest detection efficiencies but also the best reproducibility of the preparation. These findings can be explained by the combination of good packaging, caused by centrifugation, and the removal of the air retained in the solution,

**Table 1**  
Detection efficiency of the standards after different exposure times in the ultrasonic bath with and without centrifugation.

Time of ultrasonic bath (min)	Detection efficiency (%)	
	Without centrifugation	With centrifugation
0	7.75 ± 2.0	33.9 ± 1.3
2	22.0 ± 2.8	33.9 ± 0.2
15	31.1 ± 0.7	33.5 ± 0.2
120	32.1 ± 0.5	33.8 ± 0.3

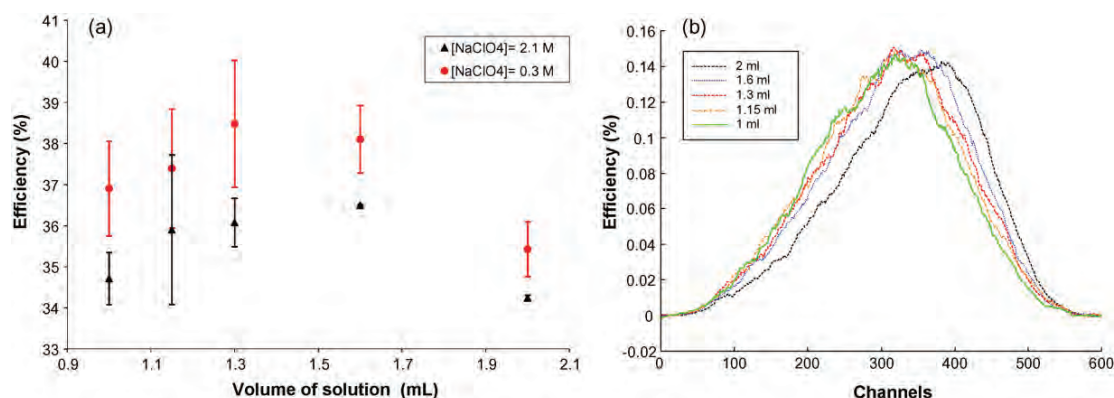


Fig. 1. (a) Detection efficiency vs. volume of solution for two NaClO<sub>4</sub> concentrations; (b) spectra of efficiency for the solution volumes.

as a result of the application of the ultrasonic bath. Both factors produce a reduction of the distance travelled by the emitted particles before reaching the scintillator. Consequently, the final preparation procedure consisted on shaking the vial in an ultrasonic bath for 2 min and then centrifuging it for 10 min at 5000 rpm.

The optimization of the ratio solution–plastic beads was evaluated for two NaClO<sub>4</sub> concentrations (0.3 and 2.1 M) by preparing vials with a fixed weight of PS beads and a range of volumes of active solution. Results was similar for both salt concentrations (Fig. 1a), thus Fig. 1b shows only the spectra obtained for 2.1 M salt concentration.

Two behaviours were observed when the volume of solution increased. In the first term, the detection efficiency raised when the volume of solution went up from 1 to 1.3 mL. This increase may be attributed to the fact that the solution does not fill all the spaces between the beads for small volumes and the light produced has to travel through a medium with changes in reflection index (water solution and air). This path produces a decrease in the number of photons emitted that finally reach the photomultiplier. As the volume increases, fewer spaces remain, the spectra shift to higher energies and the detection efficiencies increases. However, for volumes higher than 1.6 mL, the increase of solution may produce a separation of the beads and an increase of the path of the emitted particles before reaching the bead surface. This would explain why detection efficiency decreases while the spectra shift to higher energies because the photons pass through fewer changes in the refraction index. Thus, 1.5 mL of solution for 3.6 g of scintillation beads was chosen as the final experimental conditions because these conditions are included in the range between 1.3 and 1.7 mL that shows the higher detection efficiency and the lower changes as a consequence of small volume variations.

### 3.2. Influence of the NaClO<sub>4</sub> concentration on the measurements by LS and PS

As the main characteristic of the radiotracer samples was their high concentration of NaClO<sub>4</sub>, the effect of salt concentration on the determination of <sup>14</sup>C by LS, classical procedure, and PS procedure was evaluated.

#### 3.2.1. LS

Six standards and blanks were prepared with variable concentrations of NaClO<sub>4</sub> at room temperature. After shaking, solution showed a milky appearance and it was necessary 1 day to observe the separation in two phases. This behaviour was detected in all the standards except the one without NaClO<sub>4</sub>. The height of the

aqueous phase in the vial increased with the increase in NaClO<sub>4</sub> concentration. However, beyond 1.4 M the height of the aqueous phase remained constant.

Table 2 shows the count rate of the blank, the active solution efficiencies and the SQP(E) values obtained for each salt concentration.

Background count rate in the full spectrum were constant. However, spectra shifted to lower energies as the concentration of NaClO<sub>4</sub> increased (Fig. 2a). This shift to lower energies was also observed in the <sup>14</sup>C detection efficiency spectra (Fig. 2b), and may be related to the chemical quench produced by the presence of ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> anions in the matrix. As expected, values of SQP(E) are correlated with the detection efficiency. However, it is interesting to remark that for NaClO<sub>4</sub> concentration of 1.4 M or higher, all the spectra were located in the same position and the detection efficiency and SQP(E) values were constant. This behaviour can be attributed to NaClO<sub>4</sub> saturation of the organic phase beyond 1.4 M, remaining the excess of NaClO<sub>4</sub> in the aqueous phase. In terms of detection efficiency and spectra position, the solutions with NaClO<sub>4</sub> concentrations higher than 1.4 M were equivalent.

Regarding the radionuclide, depending on the chemical form of the species in which it was included, the radionuclide can be dissolved on the organic phase, on the aqueous phase or partially distributed. Sample preparation procedure is standard in the different samples taken along time from the production wells. Matrices can be slightly different and phase separation could change from sample to sample and this behaviour would affect the detection efficiency and spectra position. In this regard, the distribution of <sup>14</sup>C labelled thiocyanate, the tracer used in the petroleum industry, and glucose in the aqueous and organic phases of solutions with two different salt concentrations, 2.8 and 1.4 M were studied. Table 3 shows the proportion of the activity distributed to each phase for glucose and thiocyanate solutions.

The results show that <sup>14</sup>C was included in the organic phase in both active species and that no activity remained in the aqueous

Table 2

Count rate of the blanks, detection efficiencies (full spectrum) and SQP(E) values of the active solutions for the different salt concentrations.

[NaClO <sub>4</sub> ] (M)	Background count rate (cpm)	Detection efficiency (%)	SQP(E) (of active solutions)
2.8	7.42 ± 0.08	84.8 ± 0.5	739.2 ± 2.2
2.1	6.99 ± 0.22	85.6 ± 1.8	741.5 ± 2.3
1.4	7.44 ± 0.29	84.4 ± 0.7	742.5 ± 6.0
0.7	6.86 ± 0.28	85.6 ± 0.6	751.7 ± 3.6
0.3	6.72 ± 0.24	86.7 ± 0.4	760.4 ± 0.3
0.0	7.05 ± 0.21	87.3 ± 1.5	768.8 ± 3.4



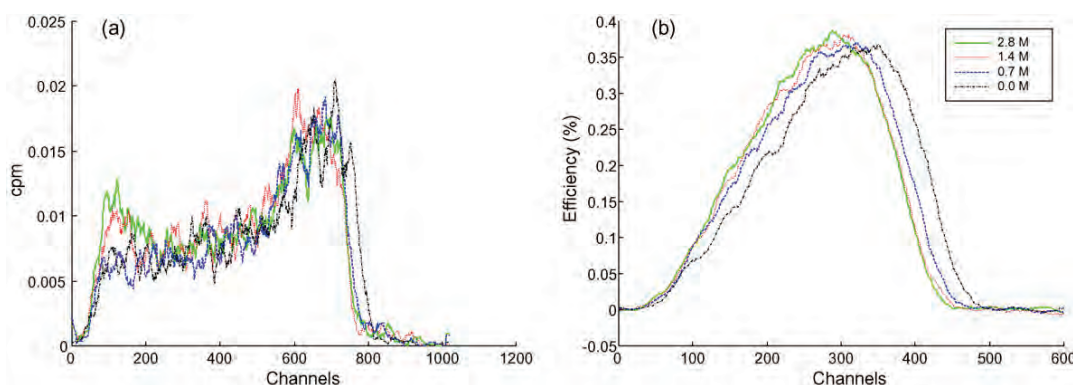


Fig. 2. (a) Spectrum of count rate of the blanks and (b) detection efficiency for different  $\text{NaClO}_4$  concentrations.

Table 3

SQP(E) values, activity and percentage of total activity in the two phases at two salt concentrations for the two active species.

Chemical form of $^{14}\text{C}$	$[\text{NaClO}_4]$ (M)	Phase	SQP(E) values	Activity (% of total activity)
Glucose	2.8	Aqueous	811.99	-0.59 (0%) <sup>a</sup>
		Organic	770.01	1349.53 (100%)
	1.4	Aqueous	812.55	0.51(0%) <sup>a</sup>
		Organic	773.97	1356.23 (100%)
Thiocyanate	2.8	Aqueous	815.93	0.20 (0%) <sup>a</sup>
		Organic	768.77	388.62 (100%)
	1.4	Aqueous	815.87	1.95 (0%) <sup>a</sup>
		Organic	776.71	374.16 (100%)

<sup>a</sup>Undistinguishable from the blank.

phase for the standards studied. According to this, phase separation did not produce any variation in the scintillation response as all the radionuclides were in the scintillation phase and at high concentration of quenching agent ( $>1.4\text{ M}$ ) the scintillation phase became saturated and constant. However, this interesting result should be careful extended to real samples because the matrix composition may change between reservoirs and robust routine preparation procedure would be recommended. Whereas matrix composition was constant and extractions yields reproducibly an interesting alternative would be a protocol that includes phase separation and measurement.

### 3.2.2. PS

As for LS, six blanks and six active standards with different  $\text{NaClO}_4$  concentrations were measured. Table 4 shows the blank count rate, detection efficiencies and SQP(E) values whereas Fig. 3a,

Table 4

Blank count rates, detection efficiency (full spectrum) and SQP(E) values of the active solutions for the different salt concentrations.

$[\text{NaClO}_4]$ (M)	Background count rate (cpm)	Detection efficiency (%)	SQP(E) (of active solutions)
2.8	$1.63 \pm 0.07$	$35.80 \pm 0.22$	$772.1 \pm 2.0$
2.1	$1.68 \pm 0.03$	$36.42 \pm 0.18$	$771.7 \pm 1.4$
1.4	$1.60 \pm 0.10$	$37.25 \pm 0.21$	$773.5 \pm 0.8$
0.7	$1.58 \pm 0.05$	$37.75 \pm 0.07$	$774.5 \pm 2.4$
0.3	$1.83 \pm 0.17$	$37.85 \pm 0.57$	$775.4 \pm 2.5$
0.0	$1.74 \pm 0.11$	$38.20 \pm 0.21$	$775.9 \pm 2.9$

and c shows the spectra of the blanks, active standards and spectra generated by the action of the external standard.

No variations in the blank count rates as well as in the spectra position were observed for any  $\text{NaClO}_4$  concentration. Thus, the same blank can be used for samples with different salt concentrations.

This was not the case for active solutions, for which detection efficiency decreased slightly when  $\text{NaClO}_4$  concentration increased. The decrease in detection efficiency caused by the quenching normally appears with the shift of the spectra to lower energies. However, in this case this behaviour was not continued and only a decrease in the maximum of the spectra was observed. This change could be attributed to the quenching produced by the salt molecules, which prevents some disintegrations from reaching the beads whereas the others reached scintillation beads with no additional energy decreases.

The SPQ(E) values remained almost constant for all salt concentrations as shown by the fact that the spectra generated by the action of the external standard did not change their position with the increase in  $\text{NaClO}_4$  concentration (Fig. 4a), as occurred in LS, despite the count rate increasing at the maximum. This behaviour may be related to the fact that when the number of  $\text{NaClO}_4$  molecules increases, the number of Compton electrons produced by the interaction of the external gamma source also augments and finally the number of counts registered and the maximum of the spectra also increase. However, in LS, together with the above-described process,  $\text{NaClO}_4$  also acted as a quenching agent, thereby reducing the detection efficiency in the energy transfer process, and the total balance was a decrease in the number of photons produced when the salt concentration increased.

Another consequence of this behaviour is that correlation between SQP(E) and detection efficiency in PS was not as good as in LS. Instead of the SPQ(E) parameter, the density of the solution appeared as a good parameter to model the variation of the efficiency produced by salt presence (Fig. 4b).

### 3.3. Simultaneous influence of salt and coloured compound on $^{14}\text{C}$ activity determination by LS and PS

As the eluate from the pre-treatment of real water samples from the oil reservoirs may include not only salt molecules but also compounds that can produce colour quenching, the combined effect of the two types of quenching agents was evaluated.

#### 3.3.1. LS

Two sets of standard solutions were prepared. In the first set, solutions were colourless and had a variable concentration of salt;

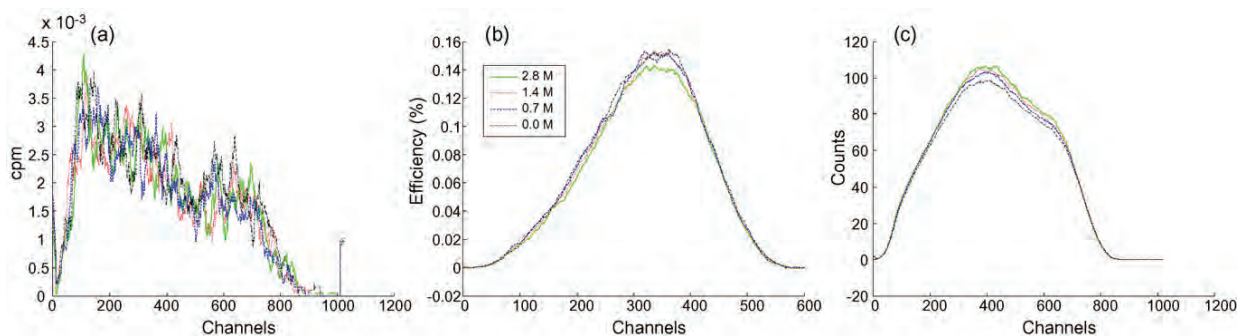


Fig. 3. Spectra of blank count rate, detection efficiency and spectra generated by the action of the external standard for the active solutions, at different  $\text{NaClO}_4$  concentrations.

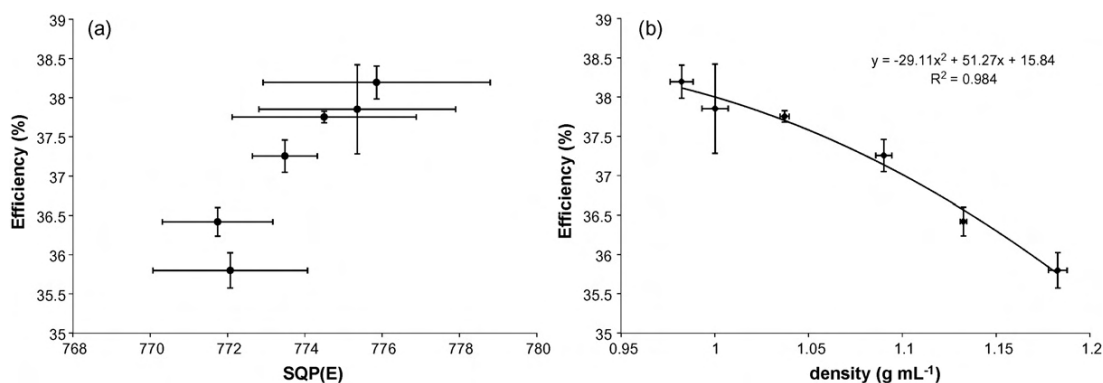


Fig. 4. Values of detection efficiency as a function of (a) SQP(E) values and (b) solution density.

in the second set, solutions had a  $\text{NaClO}_4$  concentration similar to the maximum (2.4 M) and a variable concentration of colour agent. Spectra of blanks, active solutions and generated by the action of the external standard showed the same behaviour. The spectra shifted to lower energies when the quenching agent, colour or salt, increased (Fig. 5).

The latter observation has two important consequences: first, a blank with a similar level of quenching to the real sample must be used to calculate the net count rate; second, although the effect of colour quenching was greater than that of chemical quenching in the range studied, the variation of the detection efficiency produced

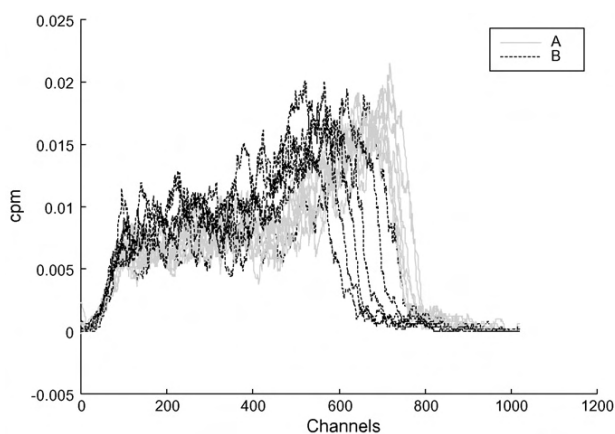


Fig. 5. Spectra of blanks for A: variation of  $\text{NaClO}_4$  concentration without bromocresol green and B: variation of the bromocresol green concentration with a constant  $\text{NaClO}_4$  concentration of 2.4 M.

by these two quenchers can be modelled using a single parameter (SQP(E)) (Fig. 6). Consequently, a single quenching calibration curve is required to calculate detection efficiency.

### 3.3.2. PS

Six sets of calibration solutions were prepared to estimate the simultaneous effect of salt and colour quenching: three with a variable concentration of  $\text{NaClO}_4$  and different and fixed concentrations of colour agent ( $0$ ,  $9.19 \times 10^{-3}$  and  $1.66 \times 10^{-2} \text{ g L}^{-1}$ ) and the other three with a variable concentration of colour quenching agent and different and fixed concentrations of  $\text{NaClO}_4$  ( $0$ ,  $1.4$  and  $2.8 \text{ M}$ ).

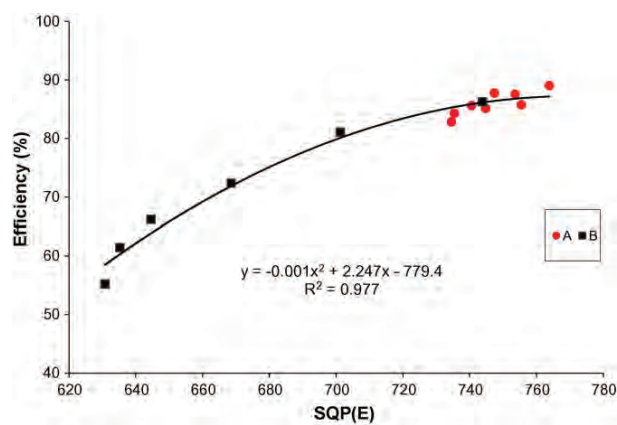
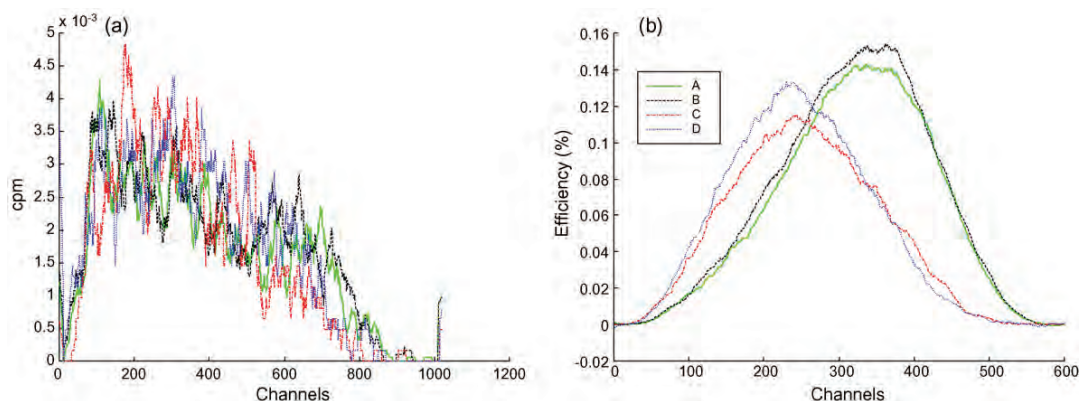


Fig. 6. Values of detection efficiency as a function of the SQP(E) for A: variation of  $\text{NaClO}_4$  concentration without bromocresol green and B: variation of the bromocresol green concentration with a constant  $\text{NaClO}_4$  concentration of 2.4 M.



**Fig. 7.** Spectra of (a) blanks and (b) detection efficiencies for the extreme values of  $\text{NaClO}_4$  and bromocresol green concentrations. A: 2.8 M of  $\text{NaClO}_4$  and  $0 \text{ g L}^{-1}$  of bromocresol green, B: 0.0 M of  $\text{NaClO}_4$  and  $0 \text{ g L}^{-1}$  of bromocresol green, C: 2.8 M of  $\text{NaClO}_4$  and  $1.04 \times 10^{-2} \text{ g L}^{-1}$  of bromocresol green, D: 0.0 M of  $\text{NaClO}_4$  and  $1.04 \times 10^{-2} \text{ g L}^{-1}$  of bromocresol green.

Results obtained show that when the concentration of the colour quenching agent increased, the spectra obtained shifted to low energies (Fig. 7a and b), as occurred in LS. In contrast, when the  $\text{NaClO}_4$  concentration increased for active solutions, a proportional decrease in the area was detected but the spectra position remained constant; however, no changes were visible in the blank spectra.

As a result of the distinct behaviour of ionization (produced by the salt) and colour quenching, the two effects could not be modelled together with a single parameter, in contrast to LS (Fig. 8a). Instead, a combination of two quenching parameters, one related to colour (SQP(E)) and the other to  $\text{NaClO}_4$  (density) was required [8]. Thus, two complementary calibration models were built (Fig. 8b). In the first, density was correlated to the relative detection efficiency ( $E_s$ ) of a series of standards without colour agent and variable concentrations of  $\text{NaClO}_4$  ( $E_s$  is the efficiency of the quenched standard divided by the efficiency of a standard without quenching agent ( $E_0$ )). In the second, SQP(E) was correlated to the relative detection efficiency ( $E_c$ ) of a series of standards without  $\text{NaClO}_4$  and a variable amount of colour quenching agent. The final detection efficiency for unknown samples was obtained by multiplying the values of  $E_c$  and  $E_s$  of the sample by the efficiency of a sample without  $\text{NaClO}_4$  and colour agent ( $E_{\text{unk}} = E_c \times E_s \times E_0$ ).

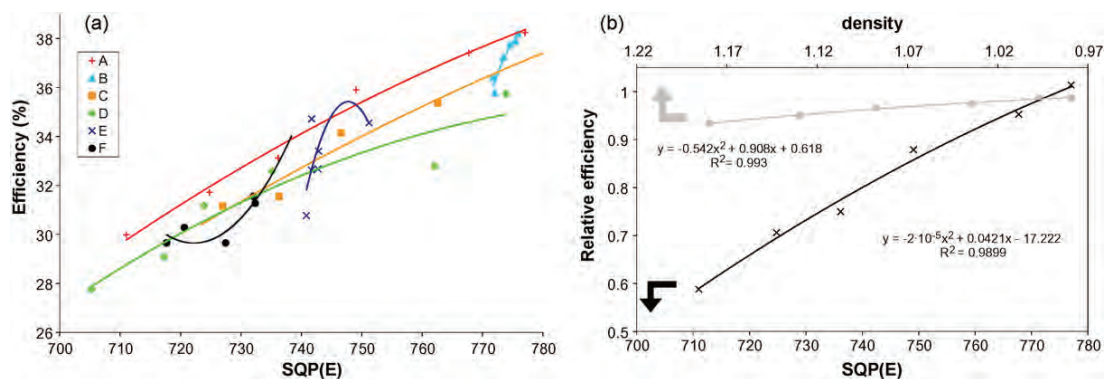
### 3.4. Measurement of spiked and real samples by PS and detection limit

The final step in the evaluation of the capability of PS was to establish the detection limit for these salt matrixes samples and the quantification of  $^{14}\text{C}$  activity of a radiotracer in real samples and in spiked samples. Real samples were measured by LS at the IFE and the results were compared with those obtained by PS following the procedure proposed in this study.

Minimum detectable activity for PS in the full window was determined according Currie expression [16] and the value obtained for 2.8 M  $\text{NaClO}_4$  solution ( $\mu_B = 489$  counts,  $\text{Eff} = 35.8\%$ ,  $V = 1.5 \text{ mL}$ ,  $t = 300 \text{ min}$ ) was  $10.9 \text{ Bq L}^{-1}$ . Minimum detectable activity LS with the same  $\text{NaClO}_4$  concentration ( $\mu_B = 2226.0$  counts,  $\text{Eff} = 84.8\%$ ,  $V = 8.0 \text{ mL}$ ,  $t = 300 \text{ min}$ ) was  $1.8 \text{ Bq L}^{-1}$ .

Minimum detectable activity achieved by LS is better than the obtained by PS, however both values will become more similar if the sample volume in PS (1.5 mL) was of the same order than in LS (8.0 mL).

On the other hand, the relative errors obtained in spiked samples by PS were always under 5% and the activity values were statistically equal at 95% of confidence to the activity spiked in the sample (Table 5).



**Fig. 8.** (a) Detection efficiency as a function of the SQP(E) values for variation of bromocresol green with a constant  $\text{NaClO}_4$  concentration of A: 0.0 M, C: 1.4 M and D: 2.8 M and variation of  $\text{NaClO}_4$  concentration with a constant bromocresol green concentration B:  $0 \text{ g L}^{-1}$ , E:  $9.19 \times 10^{-3} \text{ g L}^{-1}$ , F:  $1.66 \times 10^{-2} \text{ g L}^{-1}$ ; (b) relative efficiencies as a function of SQP(E) and solution density.

**Table 5**

Activity spiked in the real samples free of radionuclide, and the activity and relative error calculated by PS.

Sample	A1	A2	A3
Activity spiked (dpm g <sup>-1</sup> )	4.17 ± 0.05	4.16 ± 0.05	4.21 ± 0.05
PS			
Activity (dpm g <sup>-1</sup> )	4.04 ± 0.09	4.30 ± 0.09	4.13 ± 0.16
Relative errors (%)	3.07	-3.45	1.73

**Table 6**

Activity of the real samples obtained by LS and the studied PS method.

Method	AA (dpm g <sup>-1</sup> )	MA (dpm g <sup>-1</sup> )
LS	4.23	0.55
PS	4.32 ± .016	0.59 ± 0.04

These results were corroborated by the values obtained for real samples at both activities. The activities determined using PS and LS were consistent (Table 6).

#### 4. Conclusions

The proposed procedure based on PS for the quantification of radiotracers in the study of oil reservoirs shows a similar performance to that of classical LS procedure in the determination of beta radiotracer activity with the advantage that no separation phase can appear during the measurement step and the drawback of a worse minimum detectable activity for PS will become more similar to LS when the volume of sample was increased to the maximum capacity of the vial (around 6.0 mL).

Better quantification conditions could be reached by LS by organic phase separation when matrix and extraction yields were constant and reproducible.

Comparison of PS and LS in the activity determination of high salt matrix samples has indicated that:

- PS and LS are similarly affected by the presence of colour quenchers. Colour quench causes a decrease in detection efficiency and the shift of the spectra to low energies in both cases, which can be modelled using the SQP(E) parameter.
- A different behaviour can be found when the matrix includes salt compounds such as NaClO<sub>4</sub>. In terms of sample preparation, the presence of high NaClO<sub>4</sub> concentrations can produce phase separation in LS whereas separation cannot occur in PS. Thus, PS is a

most robust technique in this regard and it makes easy to design routine measurements protocols.

- In terms of signal production, in LS, salt presence produces a chemical quenching effect, which can be modelled by SQP(E) parameter but requires the use of specific blanks. In PS no chemical quenching occurs, but ionization quenching is observed. This quenching cannot be modelled by SQP(E) and it has a relatively small effect on detection efficiency. A blank can be used for all the samples and a two step calibration procedure (SQP(E) and density) must be applied.
- Finally PS has the general advantage that it does not produce mixed waste.

#### Acknowledgements

The authors thank the IFE (Institute for Energy Technology) for providing the radionuclide water samples. H. Bagán also thanks the *Ministerio de Ciencia e Innovación* (Spain) for an FPI grant associated with the project CTM2005-03847.

#### References

- [1] B. Zemel, *Tracers in the Oil Field*, Elsevier, Amsterdam; New York, 1995.
- [2] T. Bjørnstad, O.B. Haugen, I.A. Hundere, *Journal of Petroleum Science and Engineering* 10 (1994) 223–238.
- [3] T. Bjørnstad, E. Brendsdal, O.B. Michelsen, S.A. Rogde, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A* 299 (1990) 629–633.
- [4] J.B. Birks, *The Theory and Practice of Scintillation Counting*, Pergamon Press, Oxford, 1964.
- [5] M.F. L'Annunziata, *Handbook of Radioactivity Analysis*, 2nd ed., Academic Press, San Diego, 2003.
- [6] M. Takiue, H. Fujii, Y. Homma, *Applied Radiation and Isotopes* 41 (1990) 195–198.
- [7] R. Broda, P. Cassette, K. Kossert, *Metrologia* 44 (2007) S36–S52.
- [8] H. Bagán, A. Tarancón, G. Rauret, J.F. García, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment* 592 (2008) 361–368.
- [9] A. Tarancón, J.F. García, G. Rauret, *Analytica Chimica Acta* 463 (2002) 125–134.
- [10] A. Tarancón, J.F. García, G. Rauret, *Nuclear Instruments & Methods in Physics Research, Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors, and Associated Equipment* 516 (2004) 602–609.
- [11] EPA, Environmental Protection Agency, 40 CFR Part 266 (2001) Storage, Treatment, Transportation, and Disposal of Mixed-Waste.
- [12] US DOE, 1996 Update, Baseline Environmental Management Report, US Government Printing Office, Washington, DC, 1996.
- [13] H.H. Ross, in: H. Ross, J.E. Noakes, J.D. Spaulding (Eds.), *Liquid Scintillation Counting and Organic Scintillators*, Lewis Publishers, Inc., Chelsea, Michigan, 1991, pp. 195–209.
- [14] A. Tarancón, J.F. García, G. Rauret, *Applied Radiation and Isotopes* 59 (2003) 373–376.
- [15] PerkinElmer Life Sciences, Instrument Manual: Wallac 1220 Quantulus Ultra Low Level Liquid Scintillation Spectrometer.
- [16] L.A. Currie, *Analytical Chemistry* 40 (1968) 586–593.



### **3.1.2. Classical vs. evolved quenching parameters and procedures in scintillation measurements**





Contents lists available at ScienceDirect

# Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/nima](http://www.elsevier.com/locate/nima)

## Classical vs. evolved quenching parameters and procedures in scintillation measurements: The importance of ionization quenching

H. Bagán, A. Tarancón, G. Rauret, J.F. García\*

Departament de Química Analítica, Universitat de Barcelona, Diagonal 647, E-08028 Barcelona, Spain

## ARTICLE INFO

## Article history:

Received 1 February 2008

Received in revised form

24 April 2008

Accepted 27 April 2008

Available online 8 May 2008

## Keywords:

Plastic scintillation

Quenching parameters

Ionization quenching

Quenching correction

Salt matrices

<sup>14</sup>C

## ABSTRACT

The quenching parameters used to model detection efficiency variations in scintillation measurements have not evolved since the decade of 1970s. Meanwhile, computer capabilities have increased enormously and ionization quenching has appeared in practical measurements using plastic scintillation. This study compares the results obtained in activity quantification by plastic scintillation of <sup>14</sup>C samples that contain colour and ionization quenchers, using classical (SIS, SCR-limited, SCR-non-limited, SIS(ext), SQP(E)) and evolved (MWA-SCR and WDW) parameters and following three calibration approaches: single step, which does not take into account the quenching mechanism; two steps, which takes into account the quenching phenomena; and multivariate calibration. Two-step calibration (ionization followed by colour) yielded the lowest relative errors, which means that each quenching phenomenon must be specifically modelled. In addition, the sample activity was quantified more accurately when the evolved parameters were used. Multivariate calibration-PLS also yielded better results than those obtained using classical parameters, which confirms that the quenching phenomena must be taken into account. The detection limits for each calibration method and each parameter were close to those obtained theoretically using the Currie approach.

© 2008 Elsevier B.V. All rights reserved.

### 1. Introduction

The quenching parameters used in scintillation techniques have not evolved since the decade of 1970s [1]. However, changes in computing capacity, chemometric techniques and recent studies into plastic scintillation (PS) indicate that a comparison of classical parameters and new proposals is now recommended.

Classical quenching parameters are based on the spectrum of the sample or on the spectrum produced when an external gamma radiation source interacts with the measurement solution. Data treatment is limited in both cases and consists of either establishing the ratio between the signals registered over two ranges of the spectrum (sample channels ratio, SCR), determining the centre of gravity (spectral index of the sample, SIS; and spectral quench parameter of isotope, SQP(I)) or the end point (spectral quenching parameter of the external standard; SQP(E) and transformed spectral index of the external standard; tSIE) of the spectra [2]. Advances in computer technology have facilitated calculations involving many different kinds of data treatment. Increased computer capability has also favoured the development of chemometric techniques [3–6] and the formulation of free parameter models [7]. However, none of these aspects has been

taken on board in reformulation of classical quenching parameters or in calibration procedures.

Recent studies have demonstrated the capability of PS in the measurement of liquid samples that were traditionally measured by liquid scintillation (LS) [8–10]. PS has several advantages over LS. In particular, no mixed waste is produced. It also has some drawbacks; for example, it is less efficient at detecting low energy beta emitters.

In organic scintillation techniques, there are three ways to quench a signal. One is ionization quenching: the energy of the particle emitted by the radionuclide is reduced by the matrix compounds before reaching the molecule that initiates the transformation of the particle's energy into photons (as performed by LS solvents). Another is chemical quenching: the matrix compounds reduce the production of photons once the process of energy transformation has started. The third is colour quenching: the matrix compounds absorb some of the photons produced before they reach the detection system. (For a classical description of quenching mechanisms see Refs. [11–13].)

Several articles have studied the influence of colour and chemical quenching on detection efficiency [14–16]. They conclude that when these phenomena are important, they do not follow the same model and therefore double calibration is necessary [15]. Despite that there are discussions about ionization quenching [11], there seems to be no debate clearly focused on the influence of ionization quenching on the calibration of the

\* Corresponding author. Tel.: +34934021281; fax: +34934021233.  
E-mail address: [jfgarcia@ub.edu](mailto:jfgarcia@ub.edu) (J.F. García).

detection efficiency. This may be because its influence is much smaller than that of chemical or colour quenching in LS, due to the proximity of the emitter radionuclides and the solvent molecules.

PS can be used to assess the modelling of extreme quenching mechanisms (ionization and colour) using the aforementioned calibration parameters and procedures. In general, PS is sensitive to ionization and colour quenching. In contrast, the contribution of chemical quenching is constant, as the interaction between the sample and solvent molecules is minimal. Thus, chemical quenching only depends on the composition of the plastic.

The objective of this study was to evaluate the suitability of classical and new proposed calibration parameters for modelling quenching effects. Thus, solutions of known activity, including salt and coloured compounds, were measured by PS in a conventional vial and scintillation detector.

The calibration parameters and procedures considered are those that are classically used and their proposed evolutions are as follows:

- *Classical*: SQP(E), SIS(ext) (SIS for the spectra of the external standard gamma source), SIS, SCR-limited (sample channel ratio) and SCR-non-limited (SCR with no internal window position limitation).
- *Evolved parameters*: MWA-SCR (multiple window approach-SCR procedure) and the WDW (weighted discontinuous window).

Efficiency variation was modelled following three different approaches:

- Single step, which does not take into account the quenching mechanisms;
- Two steps, which takes the different quenching mechanisms into account;
- Multivariate calibration-partial least square (MVC-PLS).

Results were compared in terms of prediction errors, relative errors and detection limits.

## 2. Experimental

### 2.1. Reagents and solutions

All reagents used were of analytical grade. Deionized water was used to prepare the calibration and test solutions.

A  $^{14}\text{C}$  active stock solution of  $695.91 \pm 8.70$  dpm/g (prepared from a standard of  $2.68 \pm 0.033$  Mdpm/g in a water solution of glucose,  $50 \mu\text{g/g}$ , and formaldehyde,  $1 \text{ mg/g}$ , from CERCA-LEA) was used to prepare the calibration, spiked matrices and test solutions.

The colour quenching agent was bromocresol green  $0.1 \text{ g/l}$  and a solution of  $\text{NaClO}_4$   $5.6 \text{ M}$  was used as a salt solution for ionization quenching in the preparation of the calibration solutions.

Solid plastic scintillator beads of polystyrene were supplied by Detec-Rad. The diameter of the beads was between  $180$  and  $250 \mu\text{m}$ . Measuring solutions were contained in  $20 \text{ ml}$  polyethylene vials (from Packard Instruments Co.).

Three treated water samples free of radionuclides from petroleum extraction and supplied by the IFE (Institute for Energy Technology) were used in the comparisons of different calibration methods.

### 2.2. Apparatus

A Quantulus liquid scintillation (EG&G Wallac) with logarithmic amplification, a multichannel analyzer (4096 channels

distributed in four segments of 1024), alpha/beta discrimination and background reduction by active guard was used.

### 2.3. Procedure

#### 2.3.1. Measurement solution preparation

Measurement solutions were prepared by weight by adding  $3.6 \text{ g}$  of the PS beads and  $1.5 \text{ ml}$  of a previously prepared solution to a  $20 \text{ ml}$  polyethylene vial. The solution was added in three fractions of known volume to obtain three determinations of the solution density. After preparation, the vials were shaken with ultrasound for  $2 \text{ min}$  and then centrifuged for  $10 \text{ min}$  at  $5000 \text{ rpm}$  [10].

The stock measurement solutions included an active solution (or carrier for blanks), bromocresol green solution and sodium perchlorate solution in the proportions required to yield the concentrations and activities indicated in the following paragraphs. From these stock solutions,  $1.5 \text{ ml}$  was taken and added to the measurement vial.

Six sets of solutions were prepared to study the different calibration methods. Three solutions had a defined concentration of bromocresol green ( $0$ ,  $9.19 \times 10^{-3}$  and  $1.66 \times 10^{-2} \text{ g/l}$ ) and a variable concentration of  $\text{NaClO}_4$  solution for each level ( $0$ ,  $0.3$ ,  $0.7$ ,  $1.4$ ,  $2.1$  and  $2.8 \text{ M}$ ). The other three sets of solutions included defined concentrations of  $\text{NaClO}_4$  ( $0$ ,  $1.4$  and  $2.8 \text{ M}$ ) and a variable concentration of bromocresol green for each level ( $0$ ,  $4.60 \times 10^{-3}$ ,  $9.19 \times 10^{-3}$ ,  $1.38 \times 10^{-2}$ ,  $1.66 \times 10^{-2}$  and  $2.07 \times 10^{-2} \text{ g/l}$ ). The set with no bromocresol green and variable concentration of  $\text{NaClO}_4$  was prepared by triplicate and with an activity of  $134 \text{ dpm}$  in the measurement vial. For the other solutions, a single vial was prepared with an activity of around  $180 \text{ dpm}$ .

The different calibration methods were assessed by measuring spiked real samples. These samples were prepared in triplicate by adding a small and known amount of  $^{14}\text{C}$  stock standard solution ( $7 \text{ dpm}$  in the measurement vial) to the real, inactive salt samples.

To determine the detection limit, spiked synthetic samples at three activity levels ( $8.18$ ,  $16.63$  and  $54.10 \text{ Bq/l}$ ) were prepared. These samples had a high  $\text{NaClO}_4$  concentration ( $2.4 \text{ M}$ ) and no bromocresol green. Five replicates were prepared for each active and blank solution.

In all cases, a blank was prepared for every active solution by replacing the amount of stock solution with carrier solution.

All solutions were prepared by weight.

#### 2.3.2. Cleaning procedure

Plastic scintillator beads were reused during the experiment by applying a specific cleaning procedure that consist of shaking the plastic scintillator beads in a  $0.1 \text{ M}$  solution of citric acid ( $\text{pH } 3$ ) ( $1.2 \text{ g:100 ml}$ ) for  $24 \text{ h}$ , followed by filtering and drying the beads at  $40^\circ\text{C}$  [17].

#### 2.3.3. Measurement conditions

The measurement conditions were low coincident bias and high-energy multichannel analyzer configuration. Counting time was five successive periods of  $1 \text{ h}$ . The spectrum produced by the external standard was obtained by measuring  $10 \text{ min}$  for each period.

In all cases, measurement vials were stored in the dark for  $2 \text{ h}$  before counting.

### 2.4. Data treatment

The spectrum obtained for each measurement was smoothed using a Savitzky-Golay algorithm. The net spectrum was obtained by subtracting the equivalent blank solution. Detection efficiency

was calculated as the ratio between the net counts in the selected range of the spectrum and the activity added to the counting vial.

The optimum window (OW) was established using the unquenched calibration solution. It corresponds to the range of the spectrum with the best figure of merit ( $FM = E^2/B$ , where  $E$  is the efficiency and  $B$  the background).

#### 2.4.1. Quenching parameters

**2.4.1.1. Classical parameters.** *SQP(E)*: The SQP(E) was calculated by the detector. It corresponds to the end-point channel that limits 99.75% of the total counts from the spectrum generated by the external gamma source ( $^{152}\text{Eu}$ ). It is defined by EGG Wallac and is equivalent to the tSIE of Packard instruments.

*SIS, SIS(ext)*: The SIS corresponds to the centre of gravity of the sample spectra or of the external gamma source spectra (SIS(ext)). It is calculated as

$$SIS = \frac{\sum_{i=1}^{\text{channels}} \text{cpm}_i \times i}{\sum_{i=1}^{\text{channels}} \text{cpm}_i}$$

It is defined by Packard instruments and is equivalent to the SQP(1) of EGG Wallac detectors.

*SCR-non-limited, SCR-limited*: The SCR is the count rate ratio in two regions of the spectrum (LW/UW). The lower window (LW) is calculated as the spectrum range that produces the greatest difference in the SCR parameter between the extreme quenched solutions, using the OW as the upper window (UW). Two different SCRs were calculated, one which restricted the position of the LW to the range limited by the UW, and the other with no restrictions.

**2.4.1.2. Evolved parameters.** *MWA-SCR*: The MWA-SCR is a procedure for selecting the two windows of an SCR parameter that yield the best fit of the efficiency in the UW, as a function of the MWA-SCR parameter.

The pair of windows is selected by the MWA program, which scans all the possible pairs of windows in the spectra and uses all the standard solutions to calculate a second order regression of detection efficiency, as a function of the MWA-SCR parameter for each pair of windows. The program eliminates the windows that do not meet certain requirements: efficiency higher than 15%, a prediction error for all standards of below 5%, a regression coefficient above 0.95, and UW and LW wider than 100 channels. In addition, the MWA program generates a matrix that has the different windows as rows and the calculated values as columns (UW, LW, total prediction error, dispersion parameter, regression coefficient, efficiency, SCR values interval, standards with salt variation prediction errors, standards with colour variation prediction errors and detection limit), arranged by the dispersion parameter. The dispersion parameter is an indicator of the bias of the curves and is calculated as

$$\text{Disp} = \sum_{i=1}^{\text{Number of calibration curves}} |a - b|$$

where  $a$  is the number of calibration samples with a negative error in the calibration curve  $i$  and  $b$  is the number of calibration samples with a positive error.

The final windows used in the MWA-SCR parameter were selected from the pairs that were least dispersed. The windows with the highest efficiency were then chosen from these pairs. Finally, the window in this subset was selected that had the lowest prediction error, calculated as

$$\text{Err}_{\text{pred}} = \sqrt{\frac{\sum (y - y_{\text{calc}})^2}{\sum (y^2)}} \times 100.$$

*WDW*: The WDW is a parameter obtained from the scores of the principal component 2 obtained by applying principal component analysis (PCA) (PCA MATLAB toolbox function) to the net count rate normalized spectra of the standard solutions, in the range of 30–550 channels.

#### 2.4.2. Calibration methods

**2.4.2.1. Not accounting for the quenching phenomena.** This is the classical approach where the efficiency of an unknown counting solution is obtained in a single step. The phenomenon that produces the quenching is not taken into account. This method uses a quadratic function to model the detection efficiency in a defined spectrum range, as a function of one of the quenching parameters. Using this method, the activity of the samples was calculated as the ratio between the net count rate in the specific region and the detection efficiency obtained by interpolating the quenching parameter in the corresponding calibration curve.

**2.4.2.2. Accounting for the quenching phenomena.** PS studies indicate that detection efficiency variations do not follow the same pattern [10] when the sample matrix includes a salt (ionization quenching) or a coloured compound (colour quenching).

Therefore, this calibration method unfolds the process in two parts. Firstly, it models the effect of the salt on the changes in relative detection efficiency ( $E_s$ ) as a function of the solution density. Secondly, it models the colour effect in the relative detection efficiency ( $E_c$ ) as a function of the different parameters considered.

The first model is obtained by measuring a set of active solutions with no colour quenching and variable salt concentration. The second model is established by measuring a set of active solutions with no salt compounds and variable concentration of the coloured agent.

The relative detection efficiency is the detection efficiency of the calibration solutions in the selected counting range, divided by the detection efficiency in that range of the active solution with no salt or colour quenching ( $E_0$ ).

The efficiency of an unknown sample (Eff) is obtained by multiplying the efficiency of the active solution with no salt or colour quenching ( $E_0$ ) by the relative efficiency due to the salt effect ( $E_s$ ) and by the relative efficiency due to the colour effect ( $E_c$ ) ( $\text{Eff} = E_0 \times E_s \times E_c$ ). The relative efficiencies ( $E_s$  and  $E_c$ ) were obtained by interpolating the solution density and the quenching parameter in the corresponding curve.

**2.4.2.3. Multivariate calibration.** The last calibration method is based on applying the PLS. A signal matrix is built using the net count rate normalized spectra of the calibration solutions (between 30 and 550 channels) sampled every 10 channels, as well as the value of the solution density (columns) and the samples (rows) (Table 1). The response matrix is built with the efficiency values calculated in the OW. The model is obtained with the PLS MATLAB toolbox function.

The activity of the unknown samples was calculated using the count rate in the OW. The efficiency was obtained by applying the PLS model to the net count rate for a normalized sample spectrum in the range indicated, together with the density value.

#### 2.4.3. Detection limit

The detection limit was established theoretically using the equation [18]:

$$L_D = 2.71 + 4.65\sqrt{\mu_B}$$

$$\text{Act}_D = \frac{L_D}{\text{Eff} \times V \times t}$$

**Table 1**

The composition of the samples as a function of position in the matrix (sample number)

Sample number	NaClO <sub>4</sub> (M)	Bromocresol green (g/l)
1–6	0	Increasing concentrations
7–11	1.4	
12–17	2.8	
18–23	Decreasing concentrations	0
24–29		$9.19 \times 10^{-3}$
30–34		$1.66 \times 10^{-2}$

where  $L_D$  is the detection limit,  $\mu_B$  is the counts of the blank,  $V$  is the volume of solution added to the vial,  $t$  is the counting time,  $Eff$  is the efficiency of the standard solution with no salt or colour quenching and  $Act_D$  is the minimum detectable activity.

### 2.5. Safety considerations

All the experimental procedures were performed in accordance with the regulations of the Spanish Nuclear Authorities (*Consejo de Seguridad Nuclear*) and the University of Barcelona.

## 3. Results and discussion

Two different types of quenching parameters were used in this study: *classical parameters* and *evolved parameters* that can be considered an evolution of the former. Detection efficiency was modelled following three approaches: taking the quenching phenomena into account, not taking the quenching phenomena into account and using multivariate calibration.

These quenching parameters and calibration procedures were compared in terms of the detection limits, the relative errors and the prediction errors obtained in the activity quantification of spiked real samples and spiked synthetic samples.

### 3.1. Activity prediction

#### 3.1.1. Not taking into account the quenching phenomena

This is the usual approach in routine LS calibration, where no attention is paid to the phenomena that produce detection efficiency variations. In this approach, detection efficiency was modelled as a function of one of the classical or evolved quenching parameters. For the classical parameters, the detection efficiency was calculated in the OW (221–471 channels), and windows for SCR-limited and SCR-non-limited were determined according to the procedure indicated in the experimental section (SCR-limited UW: 221–471, LW: 324–471; SCR-non-limited UW: 221–471, LW: 30–323).

Among the evolved parameters, MWA-SCR uses the calculating power of computers to select the pair of windows UW (301–551 channels) and LW (151–451 channels) that produces the best efficiency adjustment in the UW, as a function of the MWA-SCR parameter.

The evolved parameter WDW is obtained by applying the PCA model to all the calibration samples. The WDW parameter is based on the principal component 2 (PC2) because while PC1 describes an averaged spectrum of the calibration samples, PC2 (equivalent to PC2 shown in Fig. 3) assigns a high weight in the linear combination to the channels located at the range of the spectrum that is mainly involved in the shift to lower energies produced by colour quenching. Thus, the values of PC2 scores vary significantly with changes in colour quenching, whereas they remain practically constant with changes in salt concentration.

The calibration function and the regression parameters for the different parameters assessed are shown in Table 2. Table 3 shows the mean and the standard deviation of the relative errors obtained in the quantifications of the activity for the set of spiked real samples. The results show that relative errors were less than 6% for all parameters.

It is difficult to compare the different results, due to their associated standard deviations. The number of counts accumulated in the classical parameters means that the relative errors and standard deviations obtained using the sample spectra are equivalent or slightly higher than those calculated using the spectra generated by the external gamma source (SIS(ext) and SQP(E)). Of the two new parameters, MWA-SCR shows the best regression and yields the best results ( $3.8 \pm 2.6\%$ ), which are close to those obtained for SQP(E) ( $3.6 \pm 2.9\%$ ), even though the MWA-SCR is based on the sample spectrum.

#### 3.1.2. Taking the quenching phenomena into account

In this approach, the two different types of quenching are considered separately. Previous studies indicate that bromocresol green and NaClO<sub>4</sub> have different effects: bromocresol green produces colour quenching, whilst NaClO<sub>4</sub> produces ionization quenching (Fig. 1a). Therefore, it is reasonable to expect them to affect the variation of the PS detection efficiency differently, as is the case for colour and chemical quenching in LS. Thus, we propose a two-step modelling approach. This structure takes advantage of the existence of a parameter, the density of the sample solution, which can be correlated exclusively with the variation produced by the presence of NaClO<sub>4</sub> (Fig. 1b). Thus, the first step consists of modelling the relative detection efficiency due to the salt as a function of the sample density. The second step establishes the relationship between the relative detection efficiency due to colour quenching and one of the parameters (classical or evolved) studied in the preceding section.

The calibration functions and the regression parameters for the different calibration methods are shown in Table 2. Table 3 shows the mean of relative errors, obtained when the different calibrations are applied and indexed by the different quenching parameters used in the second calibration step.

The first conclusion is that, in spite of the standard deviation associated with the data, the mean of relative errors obtained when the quenching phenomena are taken into account in the calibration is always lower than those obtained when the quenching mechanism is not taken into account (Fig. 2).

These results extend the conclusions obtained for chemical and colour quenching to ionization quenching. Thus, the influence of each type of quenching phenomenon must be corrected by a specific model.

A comparison of the relative errors obtained when using the different parameters reveals that the behaviour in this case is similar to that observed when the quenching phenomena are not taken into account (Fig. 2). Classical parameters that are based on the sample spectra (SIS, SCR-limited) show higher errors and standard deviations than those based on the external standard spectra (with the exception of SCR-non-limited). However, in contrast to the previous approach, in the two-step calibration procedure, the relative errors produced using the evolved parameters are slightly lower than those obtained using the classical parameters.

Finally, for all the parameters and calibration methods, the lowest relative error was achieved using the two-step calibration applying the SCR-non-limited ( $2.0 \pm 1.2\%$ ) and the SIS(ext) ( $2.5 \pm 0.8\%$ ) among the classical parameters, and the MWA-SCR ( $1.9 \pm 2.0\%$ ) among the evolved parameters. Finally, the relative errors obtained using both approaches (taking into account/not



**Table 2**  
Calibration functions and regression values for the different quenching parameters and calibration methods

	Not taking into account the quenching phenomena		Taking the quenching phenomena into account	
	Calibration function	$R^2$	Calibration function	$R^2$
SQP(E)	$\text{Eff} = -1.30 \times 10^{-4}x^2 + 3.76 \times 10^{-1}x - 1.84 \times 10^2$	0.952	$E_s = -5.43 \times 10^{-1}x^2 + 9.09 \times 10^{-1}x + 9.93 \times 10^{-1}$ $E_c = -2.40 \times 10^{-5}x^2 + 4.21 \times 10^{-2}x - 1.72 \times 10^1$	0.987 0.993
SIS(ext)	$\text{Eff} = -1.27 \times 10^{-3}x^2 + 1.22 \times x - 2.59 \times 10^2$	0.967	$E_s = -5.43 \times 10^{-1}x^2 + 9.09 \times 10^{-1}x + 9.93 \times 10^{-1}$ $E_c = -5.81 \times 10^{-5}x^2 + 5.35 \times 10^{-2}x - 1.13 \times 10^1$	0.987 0.998
SIS	$\text{Eff} = -5.33 \times 10^{-4}x^2 + 4.84 \times 10^{-1}x - 7.09 \times 10^1$	0.962	$E_s = -5.43 \times 10^{-1}x^2 + 9.09 \times 10^{-1}x + 9.93 \times 10^{-1}$ $E_c = -8.44 \times 10^{-6}x^2 + 1.05 \times 10^{-2}x - 1.51$	0.987 0.995
SCR-limited	$\text{Eff} = -4.07 \times 10^1x^2 + 9.11 \times 10^1x - 1.00 \times 10^1$	0.926	$E_s = -5.43 \times 10^{-1}x^2 + 9.09 \times 10^{-1}x + 9.93 \times 10^{-1}$ $E_c = -8.64 \times 10^{-1}x^2 + 2.45x - 1.43 \times 10^{-1}$	0.987 0.985
SCR-non-limited	$\text{Eff} = 5.85x^2 - 2.95 \times 10^1x + 4.54 \times 10^1$	0.962	$E_s = -5.43 \times 10^{-1}x^2 + 9.09 \times 10^{-1}x + 9.93 \times 10^{-1}$ $E_c = 2.22 \times 10^{-1}x^2 - 1.01x + 1.53$	0.987 0.993
MWA-SCR	$\text{Eff} = 5.39x^2 - 3.30 \times 10^1x + 5.89 \times 10^1$	0.989	$E_s = -1.18x^2 + 2.31x - 1.60 \times 10^{-1}$ $E_c = -2.22 \times 10^{-1}x^2 - 1.39x + 2.54$	0.849 0.998
WDW	$\text{Eff} = -2.30 \times 10^3x^2 - 3.93 \times 10^2x + 2.47 \times 10^1$	0.958	$E_s = -5.43 \times 10^{-1}x^2 + 9.09 \times 10^{-1}x + 9.93 \times 10^{-1}$ $E_c = -4.26 \times 10^1x^2 - 1.25 \times 10^1x + 8.38 \times 10^{-1}$	0.993 0.994

**Table 3**  
Mean and standard deviation of relative errors in the quantification of the spiked real samples

Methods		Mean(Err) (%)	STD (Err) (%)
Not taking into account the quenching phenomena	SQP(E)	3.6	2.9
	SIS(ext)	4.4	2.7
	SIS	5.2	4.0
	SCR-limited	4.5	3.7
	SCR-not-limited	4.3	2.0
	MWA-SCR	3.8	2.6
	WDW	4.6	2.4
Taking the quenching phenomena into account	SQP(E)	2.8	0.9
	SIS(ext)	2.5	0.8
	SIS	3.8	2.4
	SCR-limited	3.1	2.4
	SCR-not-limited	2.0	1.2
	MWA-SCR	1.9	2.0
	WDW	2.4	1.7
PLS		1.7	1.2

taking into account the quenching phenomena) when using the SCR parameters, decreased according to the degree of openness of the process of window range selection: SCR-limited, SCR-non-limited and MWA-SCR. This improvement clearly shows the advantages of computer capabilities in scintillation calibration.

### 3.1.3. Multivariate calibration

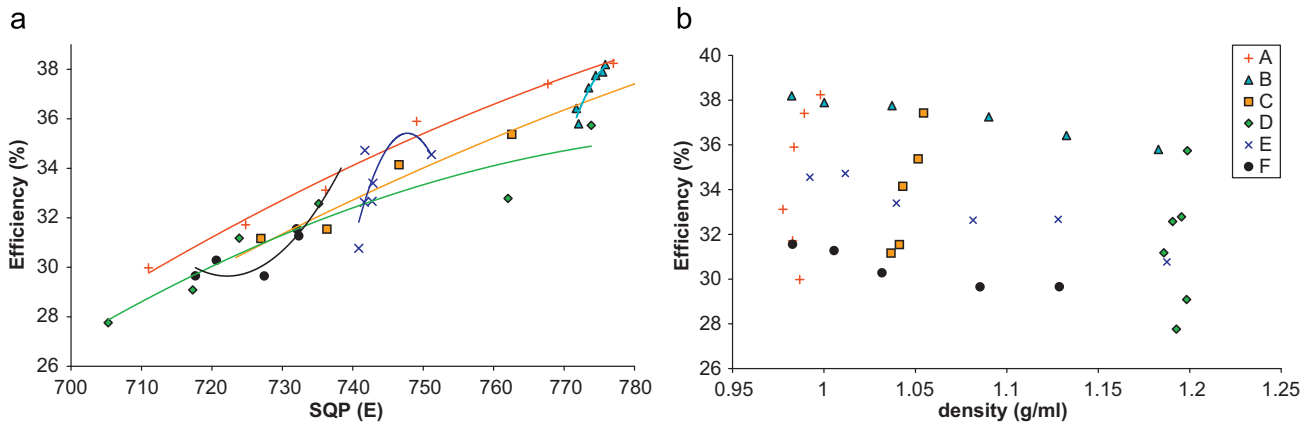
The last method studied was multivariate calibration using PLS. This calibration was performed with the net count rate spectrum between 30 and 550 channels. This is the range in which the  $^{14}\text{C}$  spectra are located. The spectra were normalized to eliminate the effect of the different sample activity and sampled every 10 channels, to eliminate part of the redundant information

and simplify the calculations. Moreover, the sample solution density was added as the last raw data value, in order to incorporate more information about salt variation. The addition of the solution density produces an improvement in the prediction capability. However, the weight of this value does not produce any additional change. The model established by this procedure describes 99.96% of the variance in four principal components.

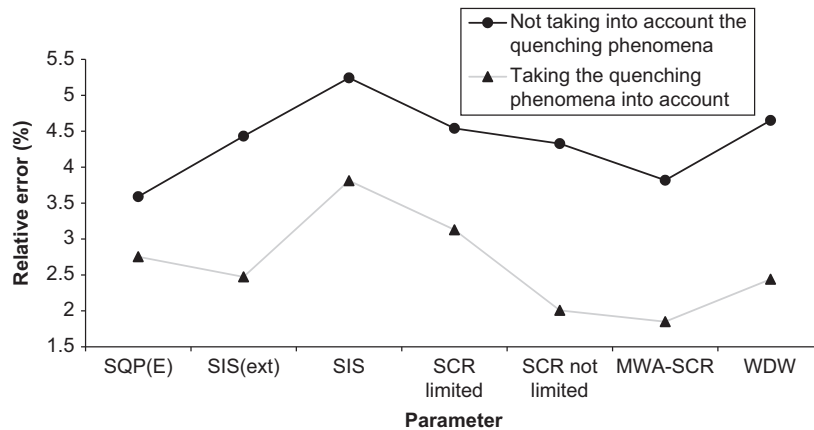
Fig. 3 shows the loadings (left) and the scores (right) of the four principal components, as a function of spectra channels and density for loadings, and as a function of the standard solutions (Table 1) for scores.

PC1 describes 96.40% of cumulative variance. Its loading distribution assigns a special weight to density. This indicates that salt content has the greatest effect in the model. This is correlated to the scores of the different samples for this component, which depend fundamentally on the salt level. PC2 describes 2.86% of data variance. In this case, the loadings give a high weight to the channel range in which the spectrum shape undergoes more significant changes, as a consequence of the colour quenching variation. In this case, sample scores change in the solutions with colour variations but remain constant despite changes in the salt concentration. PC3 describes 0.69% of data variance. Its loadings assign a higher weight to the channel range where the maximum of the spectra are located, because this is the region that suffers the greatest variation with salt concentration changes. Sample scores vary with the changes in salt concentration. However, they do not vary with changes in the colour quenching. Finally, PC4 describes 0.01% of data variance. Although this represents only a minor contribution to the total variance, it is included in the model because it describes the combined contribution of the two types of quenching. Scores of samples vary with changes in the salt concentration and in the colour quenching.

It is interesting to stress the physical meaning of the different components and, particularly, how multivariate calibration confirms the suitability of the two-step calibration approach, in which the first contribution was modelled using density.



**Fig. 1.** Detection efficiency as a function of the (a) SQP(E) values and (b) solution density; for the bromocresol green variation with a constant  $\text{NaClO}_4$  concentration, A: 0.0M, C: 1.4M and D: 2.8M and the variation of the  $\text{NaClO}_4$  concentration with a constant bromocresol green concentration, B: 0g/l, E:  $9.19 \times 10^{-3}$ g/l and F:  $1.66 \times 10^{-2}$ g/l.



**Fig. 2.** Mean of relative errors as a function of the different parameters, taking into account or ignoring the phenomena that produce the quenching.

The results of activity quantification of the spiked real matrices using this calibration method are shown in Table 3. The relative errors obtained are lower than those obtained by any other method, with a standard deviation of the same order. Thus, PLS appears to be one of the best methods for quenching variation modelling.

### 3.2. Detection limit

The next step in the comparison of the different calibration methods involved assessing the detection limit in each case.

As the standard solutions were the same for all the calibration methods and the efficiency and the blank count rate were calculated in the OW, the theoretical detection limit, calculated using the Currie equation, was 8.54 Bq/l in all cases. The only exception was the MWA-SCR, which had a detection limit of 10.54 Bq/l, as the efficiency and the blank count rate were determined in their own UW.

According to this values, three spiked synthetic samples with different activity levels were prepared: one close to the theoretical detection limit, 8.18 Bq/l, and the other two with 16.63 and 54.10 Bq/l.

The net count rate of the three spiked samples in the OW (or at the UW for MWA-SCR) could be detected with 95% confidence for all the calibration methods (according to a *t*-test of one tail). The

prediction errors in the activities, as determined by the different calibration methods, are shown in Table 4.

The errors were greatest (around 20–30%) in the sample with the lowest activity level, as this activity was close to the theoretical detection limit. The errors were lower and similar (around 5–10%) for the other two samples.

As in the previous sections, the prediction errors in methods that took into account which phenomena produces the quenching were lower than for the methods that did not take this factor into account. No differences were observed for the parameters based on sample spectra or on the external standard generated spectra. However, the evolved parameters MWA-SCR and WDW yielded the best results in both types of approach (not accounting or accounting for the quenching phenomena). PLS calibration produced similar values to those obtained using the other two approaches.

## 4. Conclusions

Several conclusions can be drawn from the results. First of all, like colour and chemical quenching, ionization quenching must be specifically modelled. Thus, the calibration procedures that take the different quenching phenomena into account and include as many steps as there are types of quenching yield better results.



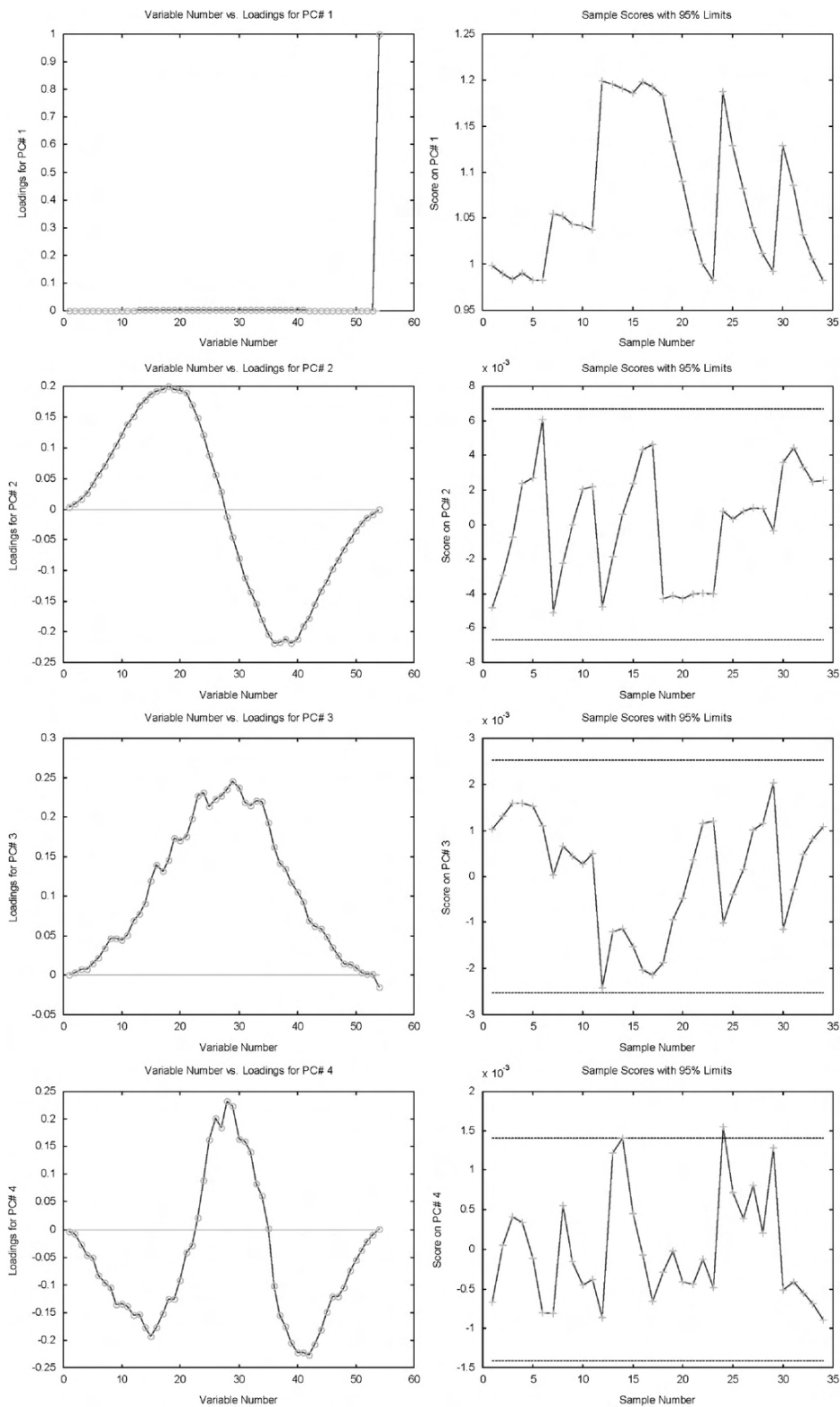


Fig. 3. Loadings and scores of the four principal components used in the PLS calibration model.

Among the different parameters studied, the proposed evolved parameters WDW and MWA-SCR produce better results in the efficiency determination. Moreover, SCR with no restrictions on

the location of the windows describes the information of the spectra better and leads to a more accurate calibration model. Multivariate calibration-PLS also models the efficiency variation

**Table 4**

Prediction errors in the quantification of spiked synthetic samples with different activities (8.18, 16.63 and 54.10 Bq/l) for the different calibration methods studied

Methods		Prediction error (%)		
		8.18 Bq/l	16.63 Bq/l	54.10 Bq/l
Not taking into account the quenching phenomena	SQP(E)	22.48	8.75	10.33
	SIS(ext)	23.44	9.55	10.21
	SIS	130.92	13.47	12.21
	SCR-limited	23.03	7.73	10.72
	SCR-not-limited	26.80	7.69	10.13
	MWA-SCR	23.42	6.61	9.44
	WDW	24.97	6.01	9.28
Taking the quenching phenomena into account	SQP(E)	20.95	7.46	8.94
	SIS(ext)	21.65	7.75	8.54
	SIS	207.44	12.59	10.64
	SCR-limited	21.69	6.02	9.38
	SCR-not-limited	25.49	6.73	8.37
	MWA-SCR	21.77	5.83	7.62
	WDW	23.75	4.63	7.65
PLS		31.71	9.64	7.84

well. This soft modelling approach confirms the suitability of the hard two-step model that takes into account the quenching phenomena.

Finally, the relative errors obtained in the determination of solutions of decreasing activity indicates that the experimental detection limits are close to those given by the Currie expression, and that the best model is obtained when calibration is carried out in two steps using the new proposed parameters.

## Acknowledgements

The authors thank the IFE (Institute for Energy Technology) and S. Hartvig for his advice and for providing the free radionuclide water samples. H. Bagán also thanks the *Ministerio de Educación y Ciencia* (Spain) for an FPI grant associated with the project CTM2005-03847.

## References

- [1] M.F. L'Annunziata, Handbook of Radioactivity Analysis, second ed., Academic Press, San Diego, CA, 2003.
- [2] A. Tarancón, E. Alonso, J.F. García, G. Rauret, Anal. Chim. Acta 471 (2002) 135.
- [3] S. Wold, K. Esbensen, P. Geladi, Chemomet. Intell. Lab. Syst. 2 (1987) 37.
- [4] K.R. Beebe, B.R. Kowalski, Anal. Chem. 59 (1987) 1007A.
- [5] D.L. Massart, B.G.M. Vandeginste, L.M.C. Buydens, S. De Jong, P.J. Lewi, J. Smeyers-Verbeke, Handbook of Chemometrics and Qualimetrics: Part A, Elsevier, Oxford, 1997.
- [6] B.G.M. Vandeginste, D.L. Massart, L.M.C. Buydens, S. De Jong, P.J. Lewi, J. Smeyers-Verbeke, Handbook of Chemometrics and Qualimetrics: Part B, Elsevier, Oxford, 1998.
- [7] G. Carles, E. Gunther, G. García, A. Grau Maldonado, Appl. Radiat. Isot. 60 (2004) 447.
- [8] A. Tarancón, J.F. García, G. Rauret, Anal. Chim. Acta 463 (2002) 125.
- [9] A. Tarancón, J.F. García, G. Rauret, Nucl. Instr. and Meth. Phys. Res., Sect. A: Accel., Spectrom., Detect., Assoc. Equip. 516 (2004) 602.
- [10] H. Bagán, A. Tarancón, G. Rauret, J.F. García, Nucl. Instr. and Meth. A, submitted.
- [11] J.B. Birks, The Theory and Practice of Scintillation Counting, Pergamon Press, Oxford, 1964.
- [12] J.A.B. Gibsson, A.E. Lally, The Analyst 96 (1971) 681.
- [13] R. Broda, P. Cassette, K. Kossert, Metrologia 44 (2007) S36.
- [14] A. Noujaim, C. Ediss, L. Wiebe, in: D.L. Horrocks, C. Peng (Eds.), Organic Scintillators and Liquid Scintillation Counting, Academic Press, Inc., New York and London, 1971, pp. 705–711.
- [15] M. Takiue, Y. Matsui, H. Fujii, Appl. Radiat. Isot. 42 (1991) 241.
- [16] D.C. Wigfield, C.M.E. Cousineau, Can. J. Chem. 56 (1978) 2173.
- [17] A. Tarancón, J.F. García, G. Rauret, Appl. Radiat. Isot. 59 (2003) 373.
- [18] L.A. Currie, Anal. Chem. 40 (1968) 586.

### **3.2. Mètodes de millora de la selectivitat**

#### **3.2.1. Alpha beta pulse shape discrimination in plastic scintillation using commercial scintillation detectors**





Contents lists available at ScienceDirect

Analytica Chimica Acta

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/aca](http://www.elsevier.com/locate/aca)

## Alpha/beta pulse shape discrimination in plastic scintillation using commercial scintillation detectors

H. Bagán, A. Tarancón, G. Rauret, J.F. García\*

Departament de Química Analítica, Universitat de Barcelona, Diagonal 647, E-08028 Barcelona, Spain

### ARTICLE INFO

#### Article history:

Received 16 December 2009  
Received in revised form 8 April 2010  
Accepted 26 April 2010  
Available online 18 May 2010

#### Keywords:

Plastic scintillation  
Liquid scintillation  
Alpha/beta discrimination  
Pulse shape analysis  
River water samples  
Mixed waste

### ABSTRACT

Activity determination in different types of samples is a current need in many different fields. Simultaneously analysing alpha and beta emitters is now a routine option when using liquid scintillation (LS) and pulse shape discrimination. However, LS has an important drawback, the generation of mixed waste. Recently, several studies have shown the capability of plastic scintillation (PS) as an alternative to LS, but no research has been carried out to determine its capability for alpha/beta discrimination. The objective of this study was to evaluate the capability of PS to discriminate alpha/beta emitters on the basis of pulse shape analysis (PSA).

The results obtained show that PS pulses had lower energy than LS pulses. As a consequence, a lower detection efficiency, a shift to lower energies and a better discrimination of beta and a worst discrimination of alpha disintegrations was observed for PS. Colour quenching also produced a decrease in the energy of the particles, as well as the effects described above. It is clear that in PS, the discrimination capability was correlated with the energy of the particles detected.

Taking into account the discrimination capabilities of PS, a protocol for the measurement and the calculation of alpha and beta activities in mixtures using PS and commercial scintillation detectors has been proposed. The new protocol was applied to the quantification of spiked river water samples containing a pair of radionuclides ( $^3\text{H}$ - $^{241}\text{Am}$  or  $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ - $^{241}\text{Am}$ ) in different activity proportions. The relative errors in all determinations were lower than 7%. These results demonstrate the capability of PS to discriminate alpha/beta emitters on the basis of pulse shape and to quantify mixtures without generating mixed waste.

© 2010 Elsevier B.V. All rights reserved.

### 1. Introduction

Activity determination due to the presence of radionuclides in different type of materials is a current need in several fields such as environmental monitoring, nuclear power generation, research and medicine. The presence of more than one radionuclide in a sample is quite a common scenario, and the discrimination between signals produced by alpha and beta emitters in the detection phase contributes to reduce the time required for each determination because it makes some of the steps of chemical treatment unnecessary.

Since the early days of scintillation techniques, in the decade of the 1950s [1–3], it was observed that the photon emission profile over time was dependent on the type of radiation or particle that produced the excitation of the scintillator: alpha particles (or neutrons) and electrons (or gamma rays) [4,5]. This behaviour was quickly considered useful for particle discrimination, an additional feature that complemented the activity quantification capability provided by the scintillation techniques. Initial studies on organic

scintillation also pointed out that this capability was clearer for liquid scintillation (LS) systems than for plastic scintillation (PS) systems, mainly because of the scarce delayed component produced in plastic [6].

PS microspheres are a solid solution of a pair of fluorescent solutes in a polymeric aromatic solvent [7]. In practical applications, the microspheres are mixed with a liquid sample; thus, the radioactive particle emitted by the radionuclide moves through the sample medium until it reaches a microsphere [8,9].

In general terms, the interaction of the particles with the solid scintillator follows a mechanism similar to that of LS. However, the signal reduction observed is probably a consequence of the absence of molecular diffusion in solids because the dipole–dipole interaction is the only active non-radiative mechanism for solvent–scintillator energy transfer in plastics [6,10]. The number of excited triplets in scintillator molecules is lower in plastic than in liquid, probably because of the lower concentration of excited singlets and, therefore, the relative importance of the delayed component of the signal.

From the beginning of the scintillation field, studies about the capability of particle discrimination have mainly focused on liquid scintillation; few data have been published about alpha/beta

\* Corresponding author. Tel.: +34 934 021 281; fax: +34 934 021 233.  
E-mail address: [jfgarcia@ub.edu](mailto:jfgarcia@ub.edu) (J.F. García).

discrimination in plastic scintillation. In fact, nearly all the data available about plastic appear in the earliest publications, and even these studies only include limited information that supports the expected worse behaviour of plastic compared with liquid.

Several commercial scintillation detectors (from the former companies of Wallac and Packard, now PerkinElmer) include pulse shape discrimination to differentiate between alpha and beta disintegrations. The parameters calculated for this purpose (PSA—pulse shape analysis for Wallac and PDD—pulse decay discrimination for Packard) are based on the calculation of the signal amplitude at two times in the decay profile. Slower pulses correspond to alpha disintegration, whereas faster pulses have their origin in beta emissions. In spite of the fact that the value of the parameter that separates alpha and beta pulses is energy-dependent, the instruments only allow one to choose a fixed value that must be determined for each set of experimental conditions.

Pulse shape discrimination in liquid scintillation using commercial detectors is a well-established procedure applied to different types of samples, natural waters among them, in routine determinations [11,12]. Other approaches to the quantification of radionuclides in an aqueous matrix are based on deconvolution studies [13].

However, the use of liquid scintillation has an important drawback; it generates mixed waste. Mixed waste is defined as waste with radioactive and hazardous properties [14]. In some countries, there are special regulations for its disposal [15]. Plastic scintillation has been shown to be a good alternative to LS because it avoids this problem; the water sample and the scintillator microspheres can be segregated by filtration after the measurement [16,17]. The objective of this study was to evaluate the capability of PS to discriminate alpha and beta particles by pulse shape discrimination using commercial detectors and to establish a new analytical procedure for its application to water analysis.

## 2. Experimental

### 2.1. Reagents and solutions

All reagents used were of analytical grade. Deionised water was used to prepare the calibration and test solutions. A  $^3\text{H}$  active stock solution of  $43109.77 \pm 280.21 \text{ dpm g}^{-1}$  (prepared from a standard of  $224.70 \pm 1.46 \text{ kdpm g}^{-1}$  in water, from Amersham International) was used to prepare the calibration solutions. A  $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$  active stock solution of  $1285.75 \pm 4.82 \text{ dpm g}^{-1}$  (prepared from a standard of  $244.26 \pm 0.92 \text{ kdpm g}^{-1}$  in a water solution of strontium,  $100 \mu\text{g g}^{-1}$ , and yttrium,  $100 \mu\text{g g}^{-1}$ , in 0.1 M HCl, from Amersham International) was used to prepare the calibration solutions. A  $^{241}\text{Am}$  active stock solution of  $573.8 \pm 5.74 \text{ dpm g}^{-1}$  (prepared from a standard of  $55.44 \pm 0.55 \text{ Mdpm g}^{-1}$  in a 0.5 M HCl water solution, from Amersham International) was used to prepare the calibration solutions. The colour-quenching agent was bromocresol green ( $0.1 \text{ g L}^{-1}$ ).

Solid plastic scintillator microspheres of polystyrene were supplied by Detec-Rad (UPS-89). The diameter of the microspheres was between 180 and 250  $\mu\text{m}$ . For the LS measurements, the cocktail was OptiPhase HiSafe 3 (from Wallac PerkinElmer). The solutions were contained in 6 mL polyethylene vials (from Packard Instruments Co.). The spiked samples analysed by PS were prepared by adding a small volume of acid (to avoid absorption) and a known amount of active stock solution to a river water sample (from the Gurb River, Spain).

### 2.2. Apparatus

A Beckman J2-HS was used to centrifuge the PS vials. A P-Selecta ultrasonic bath was used to apply ultrasound to the PS vials. A

Quantulus liquid scintillation spectrometer (EG&G Wallac) with logarithmic amplification, a multichannel analyser (MCA) (4096 channels distributed in four segments of 1024), alpha/beta discrimination and background reduction by active guard was used.

### 2.3. Procedure

#### 2.3.1. Measurement solution preparation

**2.3.1.1. LS solutions.** Three standard solutions were used to evaluate the PSA capability in LS. These solutions were prepared by adding 2.8 mL of the corresponding counting solution and 4.2 mL of the LS cocktail to a 6 mL polyethylene vial. The counting solutions were prepared by diluting a known amount of active stock solution in deionised water. The activity in the final measurement vial was 38, 941 and 42 dpm for  $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ ,  $^3\text{H}$  and  $^{241}\text{Am}$ , respectively. A blank was prepared for each standard solution by adding carrier solution to the vial instead of the active standard solution. All the solutions were prepared by weight.

**2.3.1.2. PS solutions.** The measurement vials were prepared by adding 3 g of the PS microspheres and 1.25 mL of the corresponding counting solution to a 6 mL polyethylene vial. After preparation, the vials were shaken with ultrasound for 2 min and then centrifuged for 10 min at 5000 rpm [18]. The counting solutions were prepared by diluting a known amount of active stock solution in deionised water. Variable amounts of HCl and bromocresol green ( $0.1 \text{ g L}^{-1}$ ) were also added to obtain solutions with variable concentrations of acid and colour quenching agent.

Three sets of 6 solutions were prepared to study the behaviour of PSA for different radionuclides at different levels of colour quenching (bromocresol green:  $0$ ,  $1 \times 10^{-2}$ ,  $2 \times 10^{-2}$ ,  $3 \times 10^{-2}$ ,  $4 \times 10^{-2}$  and  $6 \times 10^{-2} \text{ g L}^{-1}$ ) and 0.1 M of HCl to avoid absorption phenomena onto the plastic surfaces. Each set was prepared with a single radionuclide:  $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ ,  $^3\text{H}$  or  $^{241}\text{Am}$  with an activity of 250, 21,000 or 150 dpm, respectively, in the measurement vial. An additional  $^{241}\text{Am}$  set with an activity of 14 dpm in the measurement vial and different HCl concentrations (0.01, 0.05, 0.1 and 0.5 M) was prepared to evaluate the absorption of the americium in the PS microspheres.

A blank was prepared for each standard solution by adding carrier solution instead of the active standard solution. Two sets of spiked river water samples containing different radionuclide pairs ( $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ – $^{241}\text{Am}$  and  $^3\text{H}$ – $^{241}\text{Am}$ ) were prepared in triplicate. The radionuclide pairs had different proportions in terms of count rate (1:1, 1:2, 2:1, 1:4 and 4:1). The activity levels that yielded the same count rate for each radionuclide were 5 dpm for  $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ , 1100 dpm for  $^3\text{H}$  and 16 dpm for  $^{241}\text{Am}$ . Unspiked water samples containing only the acid were prepared in quintuplicate and used as blanks. All the solutions were prepared by weight.

#### 2.3.2. Cleaning procedure

The plastic scintillator microspheres were reused during the experiment by applying a specific cleaning procedure that consisted of shaking the plastic scintillator microspheres in a 0.1 M solution of citric acid (pH 3) (1.2 g: 100 mL) for 24 h, followed by filtering and drying the microspheres at  $40^\circ\text{C}$  [19].

#### 2.3.3. Measurement conditions

A low coincident bias and PSA multichannel analyser configuration were used. The counting time was 60 min for the LS solutions, 30 min for the PS solutions and 5 successive periods of 1 h for the river water samples and the acid variation solutions. The spectrum produced by the external standard was obtained by measuring for 1 min for each period, except for the river water samples and the acid variation solutions that were measured for 2 min. In all cases,

the measurement vials were stored in the dark for 2 h before counting. All of the vials were measured at the PSA values of 1, 15, 30, 45, 60, 70, 80, 90, 95, 100, 107, 115, 123, 130, 140, 150 and 200.

#### 2.4. Data treatment

Two spectra were obtained for each measurement as a consequence of the signal discrimination process, based on the PSA value established in each case. The beta spectrum corresponds to the signal registered in the first half of the first multichannel analyser, and the alpha spectrum, to the signal registered in the second half of the first multichannel analyser.

The spectrum acquired for each measurement was smoothed using a Savitzky–Golay algorithm (average window of 10 points for each size) [20]. The net spectrum was obtained by subtracting the equivalent blank solution. The detection efficiency spectrum was calculated as the ratio between the net counts in every channel and the activity added to the counting vial. The detection efficiency was calculated as the integration of the channels in the detection efficiency spectrum at the selected range.

The optimum window (OW) was established using the unquenched calibration solution. It corresponds to the range of the spectrum with the best figure of merit ( $FM = E^2/B$ , where  $E$  is the efficiency and  $B$  is the background). The misclassification error was calculated as the percentage ratio between the misclassified signals and the total cpm registered (cpm in the alpha part of the MCA + cpm registered in the beta part of the MCA). The SQP(E) (standard external quenching parameter) was calculated by the detector. It corresponds to the end-point channel that limits 99.75% of the total counts from the spectrum generated by the external gamma source ( $^{152}\text{Eu}$ ). The detection limit was established theoretically using the following equations [21]:

$$L_D = 2.71 + 4.65\sqrt{\mu_B}, \quad (1)$$

$$Act_D = \frac{L_D}{Eff \times V \times t}, \quad (2)$$

where  $L_D$  is the detection limit (counts),  $\mu_B$  is the counts of the blank,  $V$  is the volume of solution added to the vial (L),  $t$  is the counting time (s),  $Eff$  is the efficiency of the standard solution with no salt or colour quenching and  $Act_D$  is the minimum detectable activity ( $\text{Bq L}^{-1}$ ).

##### 2.4.1. Calibration procedure

A calibration procedure was established for each radionuclide mixture ( $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ – $^{241}\text{Am}$  and  $^3\text{H}$ – $^{241}\text{Am}$ ). The calibration procedure was based on the use of two integration windows (one from the alpha part of the MCA and the other from the beta part of the MCA) at the same PSA value. The selection of the PSA value and the integration window in the alpha part of the MCA for the alpha emitter was made by searching the OW (limited to the zone of the spectrum without beta signals), with the lowest detection limit as defined in Eqs. (1) and (2).

Once the value of the PSA and the integration window in the alpha spectrum was set, the integration window in the beta part of the MCA corresponded to the OW for the beta emitter. The presence of alpha counts was not taken into account because they were subtracted. The detection efficiencies of the alpha particle in the alpha ( $\alpha Eff_\alpha$ ) and beta ( $\alpha Eff_\beta$ ) windows and the efficiency of the beta particle in the beta window ( $\beta Eff_\beta$ ) were calibrated as a function of the SQP(E) parameter. Finally, the activity of the alpha emitter in the samples measured at the fixed PSA (dpm) was calculated as

$$Act_\alpha = \frac{cpm_\alpha}{\alpha Eff_\alpha}, \quad (3)$$

and the activity of the beta emitter (dpm) was calculated as

$$Act_\beta = \frac{cpm_\beta - Act_\alpha \times \alpha Eff_\beta}{\beta Eff_\beta}, \quad (4)$$

where  $cpm_\alpha$  is the net count rates of the alpha part of the spectra in the selected window,  $cpm_\beta$  is the net count rates of the beta part of the spectra in the selected window and the efficiencies were calculated by interpolating the SQP(E) value in their calibration functions [7].

#### 2.5. Safety considerations

All the experimental procedures were performed in accordance with the regulations of the Spanish Nuclear Authorities (*Consejo de Seguridad Nuclear*) and the University of Barcelona.

### 3. Results and discussion

In order to establish the capability of PS to quantify mixtures of alpha and beta emitters using pulse shape analysis (PSA) discrimination in commercial detectors, the results obtained using PS were first compared to those obtained by LS. Then, the influence of the matrix in the discrimination capabilities of PS was evaluated (colour quenching and the acidic concentration). Finally, two calibration protocols were developed to quantify the different alpha/beta couples: a weak beta emitter with an alpha emitter and a high-energy beta emitter with an alpha emitter. Both protocols were tested by measuring spiked river water samples.

#### 3.1. Plastic scintillation vs. liquid scintillation

The comparison of both techniques was performed by measuring a low-energy beta emitter ( $^3\text{H}$ ), a high-energy beta emitter ( $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ ) and an alpha emitter ( $^{241}\text{Am}$ ) at different values of the PSA discrimination parameter.

##### 3.1.1. Beta emitters

The detection efficiency values obtained for both emitters in liquid scintillation were 25.5% for  $^3\text{H}$  and 198.6% for  $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ , whereas in plastic scintillation, the values were slightly lower for  $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$  (178.2%) and very different for  $^3\text{H}$  (0.64%). This difference in behaviour is related to the different distances that the particles have to move through the medium in liquid (lower) and in plastic scintillation (higher). The longer the distance travelled, the higher the energy loss. This loss is more important for lower beta emitter energy levels.

Comparing the misclassification (alpha error) as a function of the PSA parameter for both techniques LS and PS (Fig. 1), it can be observed that for the same PSA and for both beta emitters, the alpha errors obtained by PS were lower than those obtained by LS. Considering the energy of the particle, at the same PSA value, the alpha errors obtained for  $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$  were always higher than those of  $^3\text{H}$ . Thus, higher energies and LS produced more triplet states, which led to a relative increase in the number of slow pulses.

The spectra obtained in LS and PS for  $^3\text{H}$  and  $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$  were very similar. The lowest portion of the spectra was always classified as a beta emission. Thus, when the PSA value was increased, the disintegrations of low energies moved from the alpha MCA spectra to the beta MCA spectra. This is why the alpha errors for  $^3\text{H}$  were close to zero at PSA 50 and why for  $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ , PSA values higher than 100 were needed to get the errors close to 0%.

##### 3.1.2. Alpha emitters

The detection efficiency values obtained for  $^{241}\text{Am}$  using both scintillation techniques were different: almost all the particles



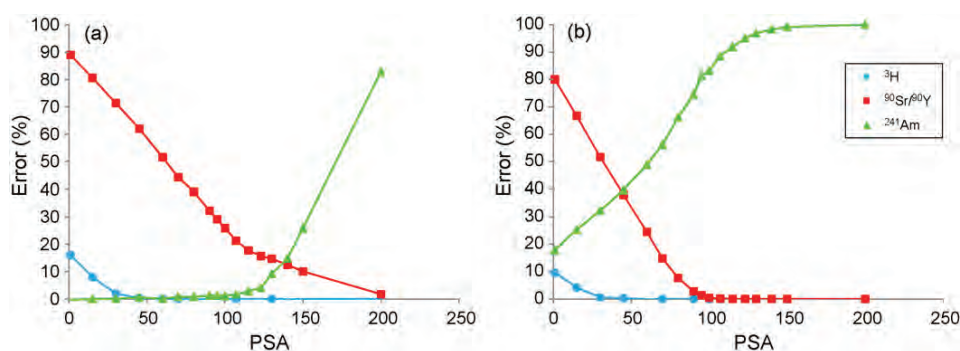


Fig. 1. Misclassification error as a function of the PSA value for (a) LS and (b) PS.

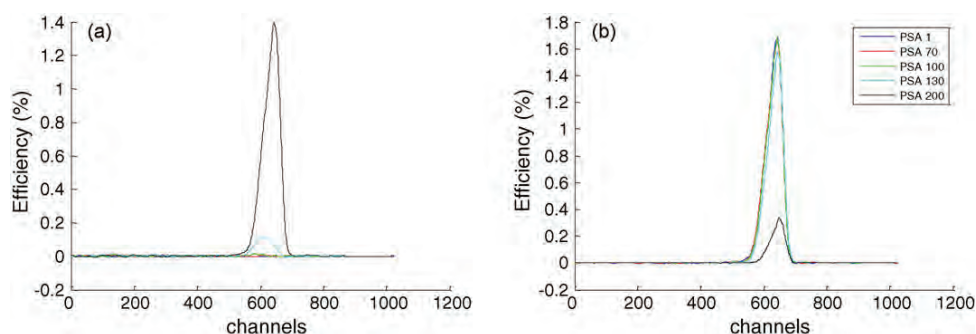


Fig. 2. Efficiency spectra of  $^{241}\text{Am}$  in LS for the (a) beta and (b) alpha parts at different PSA values.

were detected by LS, 100.2%, whereas in PS, the efficiency was 56.5%. As in the case of the beta emitters, this result can be explained by the higher distance covered by the particles in PS compared with LS.

The differences between liquid and plastic scintillation techniques can also be observed in the variation of the misclassification of the alpha events (beta error) with respect to the PSA parameter (Fig. 1). As was expected, the beta error increased with increases in the PSA parameter. In LS, a correct classification, a beta error close to 0%, was obtained for PSA values lower than 100; for higher values, the error increased exponentially, leading to a 80% misclassification at a PSA value of 200. However, in PS, the beta error was higher. Even at the lowest PSA value, the beta error obtained was around 20%. When the PSA value was increased, the error increases linearly, leading to a complete misclassification at PSA values above 100. In PS, it seemed that some alpha emissions were not capable of producing enough triplet states when they reached the scintillator, and therefore, they were classified as beta particles.

The efficiency spectra obtained for LS and PS in the measurement of the alpha emitters are shown in Figs. 2 and 3, respectively. The differences between the techniques were important. In alpha detection by LS, the spectrum (PSA 1 in Fig. 2b) was a sharp band located at high energies, which corresponds to the fact that alpha particles are monoenergetic and transfer almost all their energy to the scintillator. The width of the peak was due to the small and variable part of the energy lost in interactions with the non-scintillation media and to the variability associated with photon production and detection processes. In PS, the spectrum obtained for the alpha emitter (PSA 200 in Fig. 3a) includes two parts: a broad peak located at high energies in the same energy region as the peak observed by LS and another broad band that covers the low energy range from channels 1 to 400. In LS (Fig. 2), at low PSA values, all the signals were registered in the alpha part of the MCA. When the PSA value increased, only the low energy disintegrations were misclassified at the beta MCA. This trend was also observed in PS, with the only difference being that in PS, there was always a signal detected at

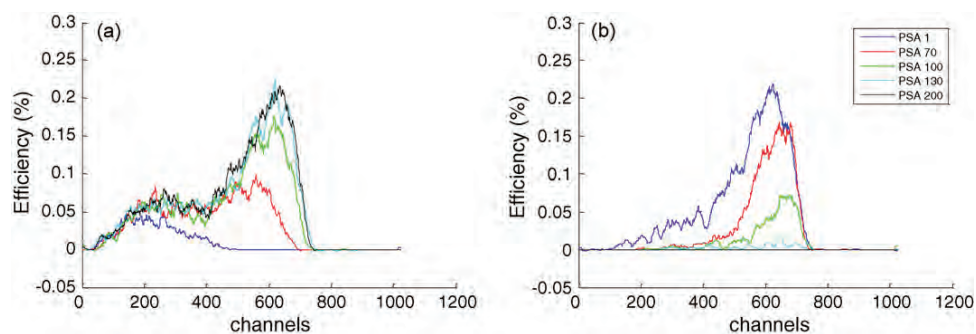


Fig. 3. Efficiency spectra of  $^{241}\text{Am}$  in PS for the (a) beta and (b) alpha parts at different PSA values.



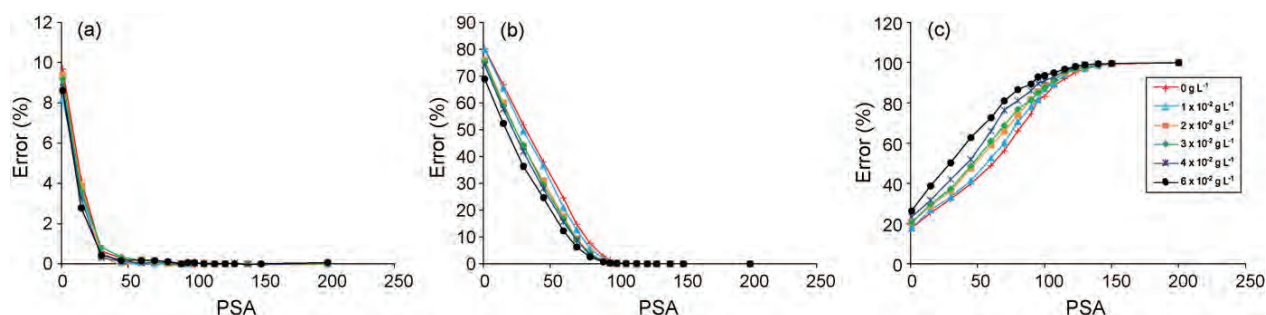


Fig. 4. Misclassification error as a function of the PSA value at different concentrations of bromocresol green for (a)  $^3\text{H}$ , (b)  $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$  and (c)  $^{241}\text{Am}$ .

low energies, whatever the PSA value was. Thus, at low PSA values, the less energetic signals were registered in the beta MCA and the higher energetic particles were registered in the alpha MCA. This is why the error was around 20% in PS, even at a PSA value of 1. In LS, the alpha signal is close to be monoenergetic, which makes the discrimination between alpha and beta particles easier. In contrast, in PS, two behaviour patterns were observed. One corresponded to the low energetic signals (channels 1–600); these particles behaved and were classified as electrons. The other corresponded to the high energetic signals (channels 600–800); these particles behaved and were classified as alpha particles.

### 3.1.3. Comparison of the discrimination capabilities

For the above results, the discrimination capabilities of LS and PS techniques were quite different (Fig. 1). In LS, a good discrimination could be achieved by selecting a compromise PSA value located around 120. Choosing this value and taking into account the entire spectrum, the relative errors in the classification of the signals generated by  $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$  and  $^{241}\text{Am}$  were around 15%. In the case of a low-energy beta emitter,  $^3\text{H}$ , the discrimination was complete at PSA values from 50 to 90 because of the best performance of the low-energy beta particles.

In PS, the situation was different because of the high discrimination errors of the alpha particles. In addition, the PSA for discrimination occurred at lower values in PS than in LS. For the mixtures  $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ – $^{241}\text{Am}$  and  $^3\text{H}$ – $^{241}\text{Am}$ , the best compromise PSA value for alpha/beta discrimination was around 50, but even at this value, misclassification errors (close to 40% for  $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$  and  $^{241}\text{Am}$  and close to 0% for  $^3\text{H}$ ) make application of this procedure to activities quantification unlikely.

## 3.2. Effect of sample composition variation on PS discrimination capability

It is well known that one of the sources of variation in scintillation measurements is the sample composition. The presence of matrix compounds can produce changes in the energy transfer in the different stages of the scintillation detection process and, as consequence, a variation in the detection efficiency and the capability to discriminate between particles. Two important chemical agents, coloured and acidic compounds, were tested in order to determine their effect on the discrimination capabilities of PS.

### 3.2.1. Coloured compounds

The presence of coloured compounds may cause the absorption of photons produced by the scintillator (colour quenching). To evaluate the effect of colour quenching agents in discrimination by PS, standard solutions of  $^3\text{H}$ ,  $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$  and  $^{241}\text{Am}$  with six different levels of bromocresol green were measured at different PSA values. Fig. 4 shows the variation of the error with the PSA parameter for each radionuclide as a function of the bromocresol green concen-

tration. The increase in the quenching level implies a shift of the spectra to lower energies, which produces an improvement in the discrimination of the beta particles, but a worsening of the alpha particle classification.

### 3.2.2. Acid concentration

The addition of acid to standards and samples is a very common technique for avoiding the absorption of metals on the vial walls. For this reason, the effect of the concentration of hydrochloric acid in the measurement and discrimination of an alpha emitter,  $^{241}\text{Am}$ , by PS was evaluated.

The results show that the detection efficiency was constant for all the acid concentrations except for the lowest, which was higher (Table 1). The quenching parameter, SQP(E), remained constant for the different concentrations, and the variation of efficiency could be attributed more to absorption of  $^{241}\text{Am}$  atoms into the microspheres than to a quenching effect. This absorption would produce a reduction in the distance between the scintillator and the radionuclide and, therefore, an increase in the detection efficiency. When the acid concentration increased, the atoms were released to the solution, and the efficiency became lower and constant despite further variation of the acid concentration. For these reasons, all solutions included a small quantity of HCl. The variation of the error as a function of the PSA parameter was similar for the three solutions with higher acid concentrations, and the errors were slightly lower (3%) for the sample with the lower acid concentration.

## 3.3. Sample quantification

A new calibration procedure was proposed to overcome the drawbacks observed in the alpha/beta discrimination in PS.

### 3.3.1. Calibration

The calibration of two different alpha/beta emitter mixtures was considered:  $^3\text{H}$ – $^{241}\text{Am}$  (lower-energy beta–alpha) and

Table 1  
Mean detection efficiency and SQP(E) values for the different HCl concentrations.

[HCl] (M)	Efficiency (%)	SQP(E)
0.01	63.8	732.3
0.05	59.7	733.1
0.1	60.3	733.5
0.5	59.1	731.0

Table 2  
Selected PSA and windows for the two pairs of radionuclides.

Isotope mixture	$^{241}\text{Am}$ – $^3\text{H}$	$^{241}\text{Am}$ – $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$
PSA value	60	95
Alpha MCA window	419–725	1–706
Beta MCA window	1–208	392–870

**Table 3**

Calibration functions and regression values for both mixtures of isotopes.

$^{241}\text{Am}-^3\text{H}$		$^{241}\text{Am}-^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$	
Calibration function	$R^2$	Calibration function	$R^2$
$\alpha\text{Eff}_\alpha = -5.72 \times 10^{-5}x^2 + 3.05 \times 10^{-1}x - 1.66 \times 10^2$	0.9878	$\alpha\text{Eff}_\alpha = -6.03 \times 10^{-4}x^2 + 9.46 \times 10^{-1}x - 3.60 \times 10^2$	0.9875
$\alpha\text{Eff}_\beta = 3.31 \times 10^{-4}x^2 - 5.13 \times 10^{-1}x + 2.03 \times 10^2$	0.9022	$\alpha\text{Eff}_\beta = -1.36 \times 10^{-3}x^2 + 2.01x - 7.14 \times 10^2$	0.9250
$\beta\text{Eff}_\beta = -2.56 \times 10^{-5}x^2 + 4.23 \times 10^{-2}x - 1.66 \times 10^1$	0.9893	$\beta\text{Eff}_\beta = 4.27 \times 10^{-4}x^2 - 1.30 \times 10^{-1}x + 1.24 \times 10^1$	0.9002

**Table 4**

 Quantification errors of the river water samples containing different proportions of the  $^3\text{H}-^{241}\text{Am}$  mixture.

Signal proportion	Activity $^{241}\text{Am}$ (dpm)	Activity $^3\text{H}$ (dpm)	Activity error $^{241}\text{Am}$ (%)	Activity error $^3\text{H}$ (%)
1:1	15	1120	$0.9 \pm 7.5$	$-4.5 \pm 3.2$
1:2	29	1110	$-0.3 \pm 2.4$	$2.2 \pm 0.8$
2:1	15	2219	$-1.5 \pm 1.7$	$5.9 \pm 0.4$
1:4	60	1108	$4.3 \pm 2.8$	$2.1 \pm 3.0$
4:1	15	4410	$3.6 \pm 3.3$	$1.5 \pm 1.5$

**Table 5**

 Quantification errors of the river water samples containing different proportions of the  $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}-^{241}\text{Am}$  mixture.

Signal proportion	Activity $^{241}\text{Am}$ (dpm)	Activity $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ (dpm)	Activity error $^{241}\text{Am}$ (%)	Activity error $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ (%)
1:1	15	5.2	$-6.9 \pm 10.6$	$7.4 \pm 7.0$
1:2	29	5.0	$-2.3 \pm 5.6$	$5.8 \pm 6.3$
2:1	15	10.0	$-3.0 \pm 6.7$	$1.6 \pm 3.3$
1:4	60	5.0	$0.5 \pm 7.4$	$3.5 \pm 15.2$
4:1	15	19.9	$6.1 \pm 5.3$	$2.0 \pm 1.6$

$^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}-^{241}\text{Am}$  (high-energy beta–alpha). The selected PSA values and windows for both mixtures are shown in Table 2. Three calibration curves were built for each mixture, two for the alpha emitters (one in each MCA) and one for the beta emitters (in the beta MCA). The calibration curves were built by correlating the detection efficiency of the alpha or beta radionuclide with the SQP(E) parameter for a set of standards with a variable level of colour-quenching agent (Table 3).

### 3.3.2. Quantification of samples

The proposed calibration procedure was applied to the quantification of several river water samples spiked with different activity proportions of alpha and beta emitters. The activity levels were established in order to obtain signal proportions for the beta and the alpha emitters that ranged from 1:1 to 4:1. The samples were measured in triplicate.

Quantification of the samples activity was done by calculating the activity of the alpha emitter from the count rate registered in the alpha MCA Eq. (3), and then the activity of the beta emitter was calculated from the count rate of the beta MCA after subtracting the count rate contribution from the misclassified alpha particles Eq. (4).

The results obtained are shown in Tables 4 and 5. In the case of the  $^3\text{H}-^{241}\text{Am}$  mixture, the quantification errors were always lower than 5%, and the associated uncertainty was around the same value in most cases. For the  $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}-^{241}\text{Am}$  mixture, the errors in the quantification of both isotopes were of the same order and always lower than 7%, with the uncertainties around the same values in most cases. These results demonstrate that mixtures of alpha and beta isotopes at the activity levels evaluated can be quantified by using PS and pulse shape discrimination in commercial scintillation detectors.

## 4. Conclusions

Comparing the capability of PS and LS in terms of the quantification and discrimination of mixtures of alpha and beta emitters, it is possible to conclude the following:

- The analysis of beta emitters by PS showed a lower detection efficiency, a shift of the spectra to lower energies and a better pulse discrimination.
- The analysis of alpha emitters by PS also showed a lower detection efficiency and a worse pulse discrimination.
- In both cases, beta and alpha emitters, the discrimination capability was related to the energy of the particles when they reached the scintillator. This energy was always relatively higher in LS than in PS.
- The decrease of energy probably produced a reduction in the number of triplet states generated and, as a consequence, a better pulse shape discrimination of beta particles and a worse discrimination of alpha particles. Thus, in PS, there was no value of the PSA parameter that avoided the misclassification of some of the alpha disintegration.

The colour quenching in PS produced a better discrimination of beta particles and a worse discrimination of alpha emissions. Samples should be measured in acidic media to avoid the absorption of the radionuclides into the plastic microspheres. A new protocol for the quantification and discrimination of alpha and beta emitter mixtures using PS has been proposed and applied to spiked river water. The quantification of different samples using this protocol showed that the relative errors for the beta radionuclides of high and low energy and the alpha emitters were always lower than 7%.

## Acknowledgments

The authors thank the *Ministerio de Ciencia e Innovación* (Spain) (MICINN) for financial support under CTM2008-01147. H. Bagán also thanks MICINN for an FPI grant associated with the project CTM2005-03847.

## References

- [1] H. Kallmann, *Physical Review* 78 (1950) 621.
- [2] G.T. Reynolds, F.B. Harrison, G. Salvino, *Physical Review* 78 (1950) 488.
- [3] M.G. Schorr, F.L. Torney, *Physical Review* 80 (1950) 474.
- [4] G. Ranucci, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A* 354 (1995) 389.

- [5] M. Hamel, V. Simic, S. Normand, *Reactive and Functional Polymers* 68 (2008) 1671.
- [6] F.D. Brooks, *Nuclear Instruments and Methods* 162 (1979) 477.
- [7] M.F. L'Annunziata, *Handbook of Radioactivity Analysis*, 2nd ed., Academic Press, San Diego, 2003.
- [8] A. Tarancon, J.F. García, G. Rauret, *Analytica Chimica Acta* 463 (2002) 125.
- [9] H. Bagán, A. Tarancón, G. Rauret, J.F. García, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment* 592 (2008) 361.
- [10] J.B. Birks, *The Theory and Practice of Scintillation Counting*, Pergamon Press, Oxford, 1964.
- [11] J.M. Pates, G.T. Cook, A.B. MacKenzie, C.J. Passo, *Analyst* 123 (1998) 2201.
- [12] M. Forte, R. Rusconi, M.T. Cazzaniga, G. Sgorbati, *Microchemical Journal* 85 (2007) 98.
- [13] K.C. Stamoulis, K.G. Ioannides, D. Karamanis, *Analytica Chimica Acta* 657 (2010) 108.
- [14] EPA, Environmental Protection Agency, 40 CFR Part 266, Storage, Treatment, Transportation, and Disposal of Mixed-Waste, 2001.
- [15] EPA, Environmental Protection Agency, EPA's Mixed Waste Program, March 2006.
- [16] A. Tarancon, E. Alonso, J.F. García, G. Rauret, *Analytica Chimica Acta* 471 (2002) 135.
- [17] A. Tarancón, J.F. García, G. Rauret, *Nuclear Instruments & Methods in Physics Research, Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors, and Associated Equipment* 516 (2004) 602.
- [18] H. Bagán, S. Hartvig, A. Tarancón, G. Rauret, J.F. García, *Analytica Chimica Acta* 631 (2009) 229.
- [19] A. Tarancon, J.F. Garcia, G. Rauret, *Applied Radiation and Isotopes* 59 (2003) 373.
- [20] A. Savitzky, M.J.E. Golay, *Analytical Chemistry* 36 (1964) 1627.
- [21] L.A. Currie, *Analytical Chemistry* 40 (1968) 586.



### **3.2.2. Mixture quantification using PLS in plastic scintillation measurements**



## Mixture quantification using PLS in plastic scintillation measurements

H. Bagán, A. Tarancón, G. Rauret and J.F. García\*

Departament de Química Analítica, Universitat de Barcelona, Diagonal 647, E-08028  
Barcelona, Spain

Telephone: (+34) 934 021 281

Fax: (+34) 934 021 233

e-mail: [jfgarcia@ub.edu](mailto:jfgarcia@ub.edu)

### Abstract

This article reports the capability of plastic scintillation (PS) combined with multivariate calibration (Partial least squares; PLS) to detect and quantify alpha and beta emitters in mixtures.

While several attempts have been made with this purpose in mind using liquid scintillation (LS) no attempt was done using PS that has the great advantage of not producing mixed waste after the measurements are performed.

Following this objective, ternary mixtures of alpha and beta emitters ( $^{241}\text{Am}$ ,  $^{137}\text{Cs}$  and  $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ ) have been quantified. Procedure optimisation has evaluated the use of the net spectra or the sample spectra, the inclusion of different spectra obtained at different values of the Pulse Shape Analysis parameter and the application of the PLS1 or PLS2 algorithms.

The conclusions show that the use of PS+PLS2 applied to the sample spectra, without the use of any pulse shape discrimination, allows quantification of the activities with relative

errors less than 10% in most of the cases. This procedure not only allows quantification of mixtures but also reduces measurement time (no blanks are required) and the application of this procedure does not require detectors that including the pulse shape analysis parameter.

Keywords: Plastic scintillation; Chemometrics; Mixture quantification; Pulse shape analysis; Mixed waste;  $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ ;  $^{137}\text{Cs}$ ;  $^{241}\text{Am}$ ;

## 1. Introduction

The need for information about the levels of radioactivity in various compartments and samples is increasing in modern society.

Radioactivity measurement procedures are well established and, depending on the radionuclides analysed, require chemical treatment prior to analysis (United States Environmental Protection Agency et al., 2004). This separation step is mandatory when using semiconductors or scintillation to detect alpha or beta emitters, respectively, due to the lack of resolution of these measurement techniques (L'Annunziata, 2003).

The most common scintillation technique used to detection of beta emitters is liquid scintillation (LS), which is well established but produces mixed wastes (hazardous and radioactive materials (EPA, 2001)) that require special regulations in their disposal (EPA, 2006). Plastic scintillation (PS) overcomes this limitation because it is possible to separate the sample solution from the PS microspheres after measurement by simple filtration (Tarancon et al., 2002). PS capabilities are quite similar to LS except for a lower detection efficiency, especially for low energy beta emitters ( $^3\text{H}$ ) (Tarancón et al., 2004), and their capacity to discriminate between alpha and beta emissions (that is well established



procedure for LS and under study for PS) (Bagán et al., 2010; Forte et al., 2007; Mellado et al., 2005; Pates et al., 1998).

Discrimination between alpha and beta particles is based on the different pulse shape profile versus time of the signal produced by each emission. By selecting an appropriate pulse duration threshold, it is possible to generate two spectra for each measurement: one including the beta disintegration and the other the alpha emissions. This procedure is implemented in some commercial detectors by using the Pulse Shape Analysis parameter (PSA) to define the discrimination time for each sample matrix.

Some attempts have been made to improve the spectral resolution of mixtures and reduce chemical treatment. In LS, these attempts are based on either classical approaches (integration of a series of spectra ranges, where spectra are or are not partially overlapped and resolve the activities of each component by an equations system) or on chemometrics techniques, such as partial least squares (PLS). In PS, only the classical approach has been applied to improve the spectral resolution (Altitzoglou, 2008; Bagán et al., 2008; Hong et al., 2001; Khayatzadeh Mahani et al., 2008; Tarancon et al., 2007).

The objective of this study is to evaluate the capability of Plastic Scintillation and multivariate calibration (PS+PLS) to quantify the activities of mixtures of radionuclides, including alpha and beta emitters.

To achieve this objective, several ternary mixtures with different activity ratios, including  $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ ,  $^{137}\text{Cs}$  and  $^{241}\text{Am}$ , were prepared and measured at several PSA values. PLS models were then built up using net and sample spectra.

## 2. Experimental

### 2.1 Reagents and solutions

All reagents used were of analytical grade. Deionised water was used to prepare the calibration and test solutions.

A  $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$  active stock solution of  $1285.75 \pm 4.82$  dpm/g (prepared from a standard of  $244.26 \pm 0.92$  Kdpm/g in a water solution of strontium ( $100 \mu\text{g/g}$ ) and yttrium ( $100 \mu\text{g/g}$ ) in  $0.1 \text{ M HCl}$ , from Amersham International) was used to prepare the calibration solutions.

A  $^{137}\text{Cs}$  active stock solution of  $4534 \pm 34.01$  dpm/g (prepared from a standard of  $50.88 \pm 0.38$  Mdpm/g in a water solution of  $\text{CsCl}$  ( $100 \mu\text{g/g}$ ) in  $0.1 \text{ M HCl}$ , from Amersham International) was used to prepare the calibration solutions.

A  $^{241}\text{Am}$  active stock solution of  $11130 \pm 111.30$  dpm/g (prepared from a standard of  $55.44 \pm 0.55$  Mdpm/g in a  $0.5 \text{ M HCl}$  water solution, from Amersham International) was used to prepare the calibration solutions.

Detec-Rad supplied the solid plastic scintillator microspheres of polystyrene (UPS-89). The diameter of the microspheres ranged from  $180$  to  $250 \mu\text{m}$ . The solutions were contained in  $6 \text{ ml}$  polyethylene vials (from Packard Instruments Co.).

### 2.2 Apparatus

A Beckman J2-HS was used to centrifuge the PS vials.

A P-Selecta ultrasonic bath was used to apply ultrasound to the PS vials.

A Quantulus liquid scintillation spectrometer (EG&G Wallac) with logarithmic amplification, a multichannel analyser (MCA) (4096 channels distributed in four segments of 1024), and alpha/beta discrimination and background reduction by active guard was used.

## 2.3 Procedure

### 2.3.1 Measurement solution preparation

The measurement vials were prepared by adding 3 g of the PS microspheres and 1.25 ml of the corresponding counting solution to a 6 ml polyethylene vial. After preparation, the vials were shaken by ultrasound for 2 min and then centrifuged for 10 min at 5000 rpm (Bagán et al., 2009).

The counting solutions were prepared by diluting a known amount of the active stock solution ( $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ ,  $^{137}\text{Cs}$  and  $^{241}\text{Am}$ ) and the carrier solution in deionised water to obtain a constant medium.

A calibration set of 29 standards obtained by the combination of three activity levels (0, 50 and 100 dpm in the measurement vial) for the 3 radioisotopes and 3 additional standards of 10 dpm of a single isotope were prepared (Table 1).

A blank was prepared in triplicate by adding carrier solution instead of the active standard solution.

Three prediction sets were prepared as follows: a first set of six samples with single isotopes with activities ranging between 25 and 75 dpm for each radioisotope, a second set of nine binary samples with pair activities around 50:25; 25:50 and 75:75 dpm, and a final set of eight ternary samples were prepared by combining activities between 25 and 75 dpm in the measurement vial (Table 1).

All solutions were prepared by weight.

### 2.3.2 Cleaning procedure

The plastic scintillator microspheres were reused between experiments after cleaning them by shaking in a 0.1 M solution of citric acid (pH 3) for 24 hours, followed by filtering and drying at 40°C (Tarancon et al., 2003).

### 2.3.3 Measurement conditions

Low coincident bias and PSA multichannel analyser configuration was used. The counting time was 1 period of 1 h, except for samples of 10 dpm that were measured by 3 periods of 1 h. In all cases, the measurement vials were stored in the dark for 2 h before counting.

All of the vials were measured at the PSA values of 1, 25, 44, 70 and 150.

## 2.4 Data treatment

The spectrum acquired for each measurement was smoothed using a Savitzky–Golay algorithm (average window of 10 points for each side) (Savitzky and Golay, 1964). The net spectrum was obtained by subtracting the spectrum of the equivalent blank solution.

The spectra obtained without applying PSA were calculated as the average spectrum of the five PSA spectra obtained after summing the two MCA parts (alpha and beta).

The cumulative relative error (CRE) was calculated as:

$$\text{CRE} = 100 \times \sqrt{\frac{\sum_i (\hat{A}_i - A_i)^2}{\sum_i (A_i)^2}}$$

where  $A_i$  is the activity added to the vial and  $\hat{A}_i$  is the activity predicted by the model for each radioisotope ( $\hat{A}_i$  is considered 0 when the activity predicted is negative).

The PLS model was applied using the MATLAB function of the same name (PLS\_toolbox version 3.5) using the SIMPLS algorithm (Wise et al., 2005).

All models were calculated using the PLS2 algorithm (all activities were calibrated at the same time) except in the specific case that PLS1 (the activities were calibrated one by one) was applied to the net count rate spectra.

## 2.5 Safety considerations

All experimental procedures were performed in accordance with the regulations of the Spanish Nuclear Authorities (*Consejo de Seguridad Nuclear*) and the University of Barcelona.

## 3. Results and discussion

To establish the capability of PS+PLS to quantify the activities of the different radioisotopes included in a sample, ternary mixtures were analysed. The PLS model obtained in the calibration step was applied to the quantification of a sample prediction set. The results achieved were then evaluated in terms of the quantification capabilities, and the influence of different pre-treatments, the calibration algorithm and the conditions of spectra acquisition were also discussed.

### 3.1 PLS model

The ternary mixtures selected for this study include two beta emitters ( $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ , high energy;  $^{137}\text{Cs}$ , medium energy) and one alpha emitter ( $^{241}\text{Am}$ ). These isotopes were selected as representatives of what is usually measured with commercial detectors, and also for their overlapping spectra obtained by PS (Figure 1). The net count rate spectra were used as starting points to build up the calibration model, as it is common on the classical calibration procedures used in LS and PS.

### 3.1.1 Calibration

The calibration set, described in Table 1, includes unitary, binary and ternary solutions.

The PLS2 algorithm was applied to model the calibration set.

The cumulated variance described by the model was show in Table 2; the first 3 principal components (PCs) describe 99.5% of the spectra variance, whereas PC4 has no contribution to the spectra but shows an appreciable importance in activity variance. Thus, four principal components were selected to build up the model, which is in agreement with the potential sources of variation (the three radionuclides and the background).

Figure 2 shows the loadings (left) as a function of spectrum channels and the scores (right) as a function of the standard solutions (Table 1) for the four principal components.

PC1 loadings describe an average spectrum of the three isotopes. This component has the greatest variance contribution, and describes the increases of the activity when the count rate of the spectrum also increases. This behaviour correlates with the scores that increase when the activity of any of the three isotopes rises.

PC2 discriminates between the strontium/yttrium and caesium activities, and its loadings distribution applies positive contribution to the caesium spectrum zone and negative contribution to the yttrium peak area, subtracting in this way the contribution of strontium/yttrium. Americium remains constant because half spectrum has negative and half positive contribution of the loading. This result correlates with the scores behaviour that increases with the caesium activity, decreases with the strontium/yttrium and is practically constant with the americium content.

PC3 discriminates between caesium and americium. The loadings distribution assigns positive contribution to the two parts of americium spectra, subtracts the caesium range and remains constant for strontium/yttrium that shows positive and negative parts. In this case, scores increase with the americium activity, decrease with the caesium activity and change slightly with the strontium/yttrium content.

PC4 shows low contribution to spectra variance and only influences the activity determination. For this reason, it is difficult to assign an interpretation of the loadings in relation to the spectra.

Figure 3 shows the two-dimensional representation of the scores. The representation of PC1 and PC2 scores (Figure 3a) shows the grouping of the calibration set standards of strontium/yttrium and caesium with respect to their activity levels. This grouping correlates with the behaviour observed in the loadings that shows that PC2 discriminates between the contributions of these two isotopes in the global spectra of PC1. In Figure 3b, the plot of PC1 and PC3 shows that the scores of americium can be grouped according to their activity levels. This behaviour is also found in the PC3 loadings that discriminate the contribution of americium in the global spectra of PC1.

### 3.1.2 Sample quantification

The PLS model was evaluated by application to a prediction set, including unitary, binary and ternary samples with activity values distributed in the range covered by the calibration set.



Table 3 shows the relative errors of the sample quantification when the net spectra and PLS2 algorithm was applied. The relative errors for the whole set of samples were lower than 10% in most of the cases and were lower than 5% in a considerable number of predictions.

Statistically, there were no differences in the quantification capabilities of the three radioisotopes or in the unitary, binary and ternary samples. However, the higher errors were found in the  $^{137}\text{Cs}$  samples, probably due to the total spectra overlap by the other two isotopes. Moreover, ternary samples showed errors slightly higher than the binary and unitary samples, especially on those samples with higher activity differences (sample t2).

According to these results, it is possible to quantify the activities of alpha and beta emitters in ternary mixtures using PS and PLS2 with relative errors lower than 10% without extreme differences in the activities.

### 3.2 Models comparison

After the PS + PLS2 approach to quantify mixtures was evaluated, the influence of the spectra pre-treatment and the PLS modelling options were studied. Finally, the possibility of applying PLS to the different spectra acquired at several PSA values was also evaluated. Four PCs were selected to build up the model, except for strontium/yttrium and caesium in net count rate spectra – PLS1 that three PC were selected.

### 3.2.1 Pre-treatment

Blank measurement is an important part of the total measurement time in scintillation determinations. In this case, the use of sample spectra and the modellisation of the blank variation instead of the use of net spectra in the calibration process were studied using the PLS2 algorithm (sample spectra – PLS2). Results obtained were compared to those achieved using net spectra – PLS2.

Figure 4 shows the CRE of all of the samples. The most important differences were for unitary samples, in which the relative errors were higher for half of the samples and lower for the other half. For the binary samples, values were more similar (slightly worse for the sample spectra model) and, especially for ternary samples, relative errors were equivalent. According to these results, the modellisation of the blank can be used as an alternative to reduce the counting time on the quantification of mixtures using PLS2 with slightly worse results for unitary solutions.

### 3.2.2 Algorithm: PLS2 vs. PLS1.

A common way to improve the predictions of a PLS model is to use the PLS1 algorithm, which models the activities of the radionuclides one by one (univariate calibration) instead of PLS2, which models all the activities at the same time (multivariate calibration). Figure 4 shows that results obtained for both algorithms applied to the net count rate spectra are very similar. Again, the most important difference corresponds to the unitary samples, which were slightly better quantified using net count rate spectra – PLS1. Thus, both algorithms can be applied for quantification of mixtures, but PLS1 will yield slightly better results when the amount of unitary samples is important.

### 3.2.3 Previous separation by PSA

PSA is a parameter that is included in some commercial detectors to allow discrimination of alpha and beta radionuclides as a function of the signal decay profile versus time. The studied mixtures contain alpha and beta emitters; thus, it is interesting to test if the use of the spectra obtained at different PSA values could improve the prediction capability of the PLS2 model. Five values of PSA were selected: PSA 1 (all emission, alpha or beta, are classified in the alpha spectra), PSA 150 (all emission are classified in the beta spectra), PSA 44 (the misclassification error of alpha and beta emissions is the same) and PSA 25 and 70 (intermediate situation) (Bagán et al., 2010).

For each sample, the five alpha and beta net spectra organised in a single row were used to build up the model. Results obtained by applying the net spectra – PSA – PLS2 model to the prediction set are shown in Figure 4. Values achieved are not very different to those of net spectra – PLS2. There is a small improvement, especially for unitary samples, when PSA discrimination is used. However, it is interesting to note that it is possible the mixture quantification of alpha and beta emitters using commercial detectors that do not include PSA option.

## 4. Conclusions.

From the different information obtained in this study, two procedures can be recommended to quantify activity of different radionuclides in mixtures by using Plastic Scintillation and Partial Least Square:

- PS + PLS1 applied to the net spectra acquired at different PSA values (net spectra – PSA – PLS1) when unitary samples are expected to be an important part of the set of samples analysed.
- PS + PLS2 applied to the sample spectra acquired without PSA discrimination (sample spectra – PLS2) for the other cases.

Both procedures are capable of quantifying the activities of the alpha and beta emitters included in the mixtures with relative errors, in general, less than 10%. When the second procedure is applied, measurement time is reduced and the PSA option is not required.

### **Acknowledgments**

The authors thank the *Ministerio de Ciencia e Innovación* (Spain) (MICINN) for financial support under CTM2008-01147. H. Bagán also thanks the MICINN for an FPI grant associated with the project CTM2005-03847.

### **References**

- Altitzoglou, T., 2008. Radioactivity determination of individual radionuclides in a mixture by liquid scintillation spectra deconvolution. *Appl. Radiat. Isot.* 66 (6-7), 1055-1061.
- Bagán, H., Hartvig, S., Tarancón, A., Rauret, G., García, J. F., 2009. Plastic vs. liquid scintillation for  $^{14}\text{C}$  radiotracers determination in high salt matrices. *Analytica Chimica Acta* 631 (2), 229-236.

Bagán, H., Tarancón, A., Rauret, G., García, J. F., 2008. Classical vs. evolved quenching parameters and procedures in scintillation measurements: The importance of ionization quenching. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment* 592 (3), 361-368.

Bagán, H., Tarancón, A., Rauret, G., García, J. F., 2010. Alpha/beta pulse shape discrimination in plastic scintillation using commercial scintillation detectors. *Anal.Chim.Acta* 670 (1-2), 11-17.

EPA, E.P.A., 2001. Mixed-waste rule:40 CFR 266: Storage, treatment, transportation, and disposal of mixed-waste. 40 CFR Part 266

EPA, E.P.A., 2006. EPA's mixed waste program.

Forte, M., Rusconi, R., Cazzaniga, M. T., Sgorbati, G., 2007. The measurement of radioactivity in italian drinking waters. *Microchemical Journal*, 85 (1), 98-102.

Hong, K.H., Cho, Y. H., Lee, M. H., Choi, G. S., Lee, C. W., 2001. Simultaneous measurment of  $^{89}\text{Sr}$  and  $^{90}\text{Sr}$  in aqueous samples by liquid scintillation counting using the spectrum unfolding method. *Applied Radiation and Isotopes* 54 299-305.

Khayatzadeh Mahani, M., Chaloosi, M., Khanchi, A. R., Ghannadi Maragheh, M., Salimi, B., et al., 2008. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 275 (2), 427-432.

L'Annunziata, M.F., 2003. *Handbook of Radioactivity Analysis*, 2 ed. Academic Press, San Diego.

Mellado, J., Tarancon, A., Garcia, J. F., Rauret, G., Warwick, P., 2005. Combination of chemical separation and data treatment for  $^{55}\text{Fe}$ ,  $^{63}\text{Ni}$ ,  $^{99}\text{Tc}$ ,  $^{137}\text{Cs}$  and  $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$  activity

determination in radioactive waste by liquid scintillation. *Applied Radiation and Isotopes* 63 (2), 207-215.

Pates, J.M., Cook, G. T., MacKenzie, A. B., Passo, C. J., 1998. Implications of beta energy and quench level for alpha/beta liquid scintillation spectrometry calibration . *Analyst* 123 2201-2207.

Savitzky, A., Golay, M. J. E., 1964. Smoothing and differentiation of data by simplified least squares procedures. *Analytical Chemistry* 36 (8), 1627-1639.

Tarancon, A., Garcia, J. F., Rauret, G., 2003.

Reusability of plastic scintillators used in beta emitter activity determination. *Applied Radiation and Isotopes* 59 (5-6), 373-376.

Tarancon, A., Garcia, J. F., Rauret, G., 2007. First approach to radionuclide mixtures quantification by using plastic scintillators. *Analytica Chimica Acta* 590 (2), 232-238.

Tarancon, A., García, J. F., Rauret, G., 2002. Mixed waste reduction in radioactivity determination by using plastic scintillators. *Analytica Chimica Acta* 463 125-134.

Tarancón, A., García, J. F., Rauret, G., 2004. Determination of beta emitters (<sup>90</sup>Sr, <sup>14</sup>C and <sup>3</sup>H) in routine measurements using plastic scintillation beads.

. *Nuclear Instruments & Methods in Physics Research, Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors, and Associated Equipment* 516 (2-3), 602-609.

United States Environmental Protection Agency, United States Department of Defense, United States Department of Energy, United States Department of Homeland Security, United States Nuclear Regulatory Commission, et al., 2004. Multi-agency radiological laboratory analytical protocols manual (MARLAP),

Wise, B.M., Gallagher, N. B., Bro, R., Shaver, J. M., Windig, W., et al., 2005.

PLS\_Toolbox version 3.5 for use with MATLAB™, Eigenvector Research, Inc., Manson, WA, USA.

## **Table Captions**

Table 1: Composition of the calibration and prediction solutions.

Table 2: Cumulated variance of the model for spectra and activities.

Table 3: Relative errors for the different samples. (\*) The numbers in brackets are the activities predicted (cpm) when real activity is 0.



**Figure Captions:**

Figure 1: Net count rate spectra of  $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ ,  $^{137}\text{Cs}$  and  $^{241}\text{Am}$  with an activity of 100 dpm in the measurement vial.

Figure 2: Loadings and scores of the four principal components used in the PLS2 model.

Figure 3: Two-dimensional plots of the standard scores of PC1 in front of (a) PC2 and (b) PC3 with the grouping of activity levels. The arrows show the direction of activity increase for the three isotopes.

Figure 4: Cumulative relative errors for the unitary, binary and ternary samples for the different models compared. (● net spectra – PLS2; ■ sample spectra – PLS2; ▲ net spectra – PLS1; ◆ net spectra – PSA – PLS2)

Table 1

Calibration set				Prediction set			
Standard	Activity (dpm in the vial)			Sample	Activity (dpm in the vial)		
	<sup>90</sup> Sr/ <sup>90</sup> Y	<sup>137</sup> Cs	<sup>241</sup> Am		<sup>90</sup> Sr/ <sup>90</sup> Y	<sup>137</sup> Cs	<sup>241</sup> Am
1	94.45	97.22	96.27	u1	30.22	0	0
2	93.45	96.25	48.51	u2	56.19	0	0
3	94.32	96.78	0	u3	0	16.12	0
4	94.16	48.84	95.84	u4	0	62.05	0
5	93.79	48.35	48.53	u5	0	0	34.46
6	94.15	48.75	0	u6	0	0	80.20
7	94.56	0	96.62	b1	43.26	28.22	0
8	94.74	0	48.39	b2	19.67	50.66	0
9	92.76	0	0.00	b3	79.99	77.77	0
10	46.99	96.60	95.82	b4	38.96	0	25.61
11	46.86	96.51	48.36	b5	28.43	0	47.00
12	46.93	96.88	0	b6	71.50	0	63.95
13	46.91	48.69	96.01	b7	0	53.02	22.17
14	46.51	48.42	48.27	b8	0	33.34	47.93
15	41.99	43.65	0	b9	0	66.95	64.12
16	46.66	0	96.02	t1	31.18	15.30	16.38
17	47.79	0	48.74	t2	30.09	16.79	66.20
18	46.68	0	0	t3	31.67	80.55	22.10
19	9.45	0	0	t4	14.28	76.44	65.42
20	0	96.18	95.95	t5	74.27	21.57	15.30
21	0	95.75	48.16	t6	74.53	31.92	81.07
22	0	95.26	0	t7	65.99	66.79	18.37
23	0	48.60	96.10	t8	65.49	65.16	75.26
24	0	48.13	48.11				
25	0	48.50	0				
26	0	9.74	0				
27	0	0	96.70				
28	0	0	48.29				
29	0	0	9.61				

Table 2

PC	Spectra		Activity	
	This (%)	Total (%)	This (%)	Total (%)
1	98.67	98.67	70.63	70.63
2	0.88	99.55	14.48	85.11
3	0.40	99.95	14.37	99.48
4	0.01	99.97	0.32	99.80
5	0.00	99.97	0.06	99.86
6	0.00	99.97	0.05	99.91

Table 3

Sample	Error (%) (*)		
	<sup>90</sup> Sr/ <sup>90</sup> Y	<sup>137</sup> Cs	<sup>241</sup> Am
u1	0.87	(-1.22)	(1.97)
u2	3.87	(-0.06)	(2.07)
u3	(0.24)	6.71	(-0.19)
u4	(-0.35)	-3.97	(-1.60)
u5	(-1.20)	(4.75)	11.71
u6	(-1.35)	(6.02)	3.00
b1	3.96	6.73	(4.19)
b2	-4.39	7.12	(3.67)
b3	-1.86	9.66	(0.55)
b4	4.09	(-0.14)	-6.19
b5	1.06	(-0.06)	0.56
b6	1.38	(-0.27)	-2.36
b7	(-0.17)	-1.52	-6.30
b8	(0.91)	3.55	-5.23
b9	(-0.95)	-3.48	1.69
t1	2.67	-7.64	1.97
t2	-2.66	33.42	-0.63
t3	0.04	1.78	10.09
t4	7.76	-7.34	5.19
t5	0.92	-5.53	3.69
t6	-1.57	9.23	-2.49
t7	-2.91	11.29	-9.15
t8	1.28	-1.24	0.47

Figure 1

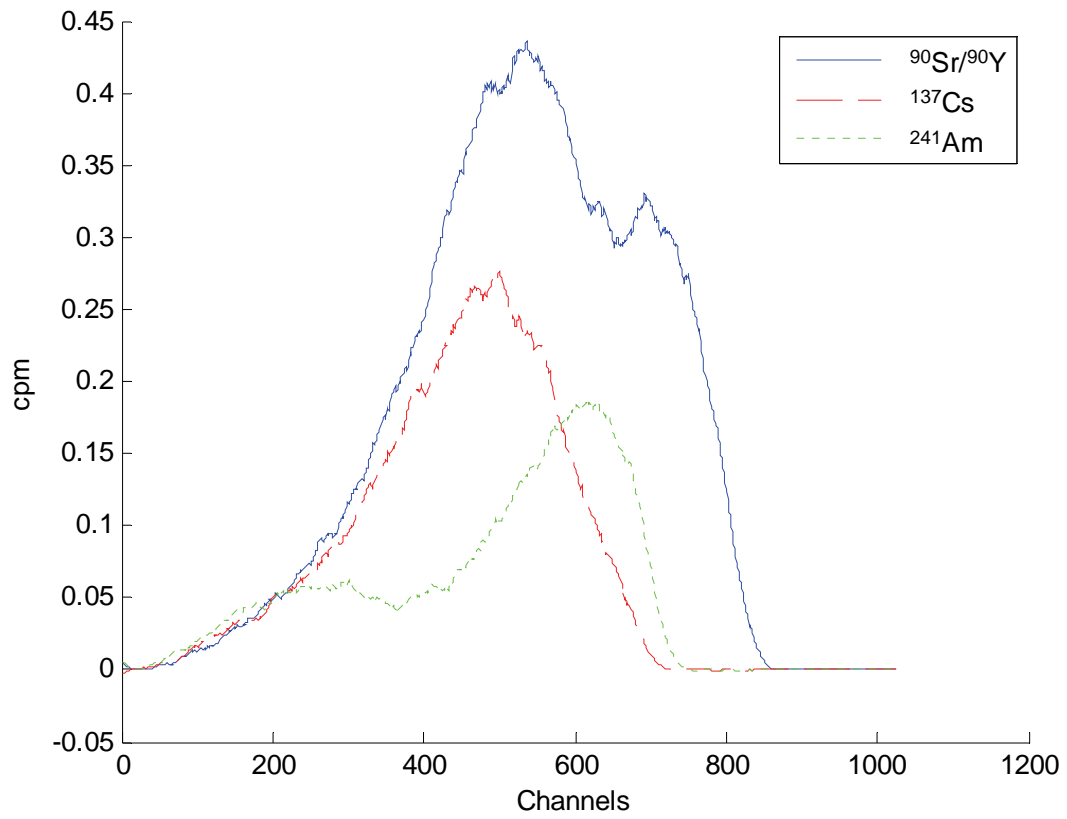


Figure 2

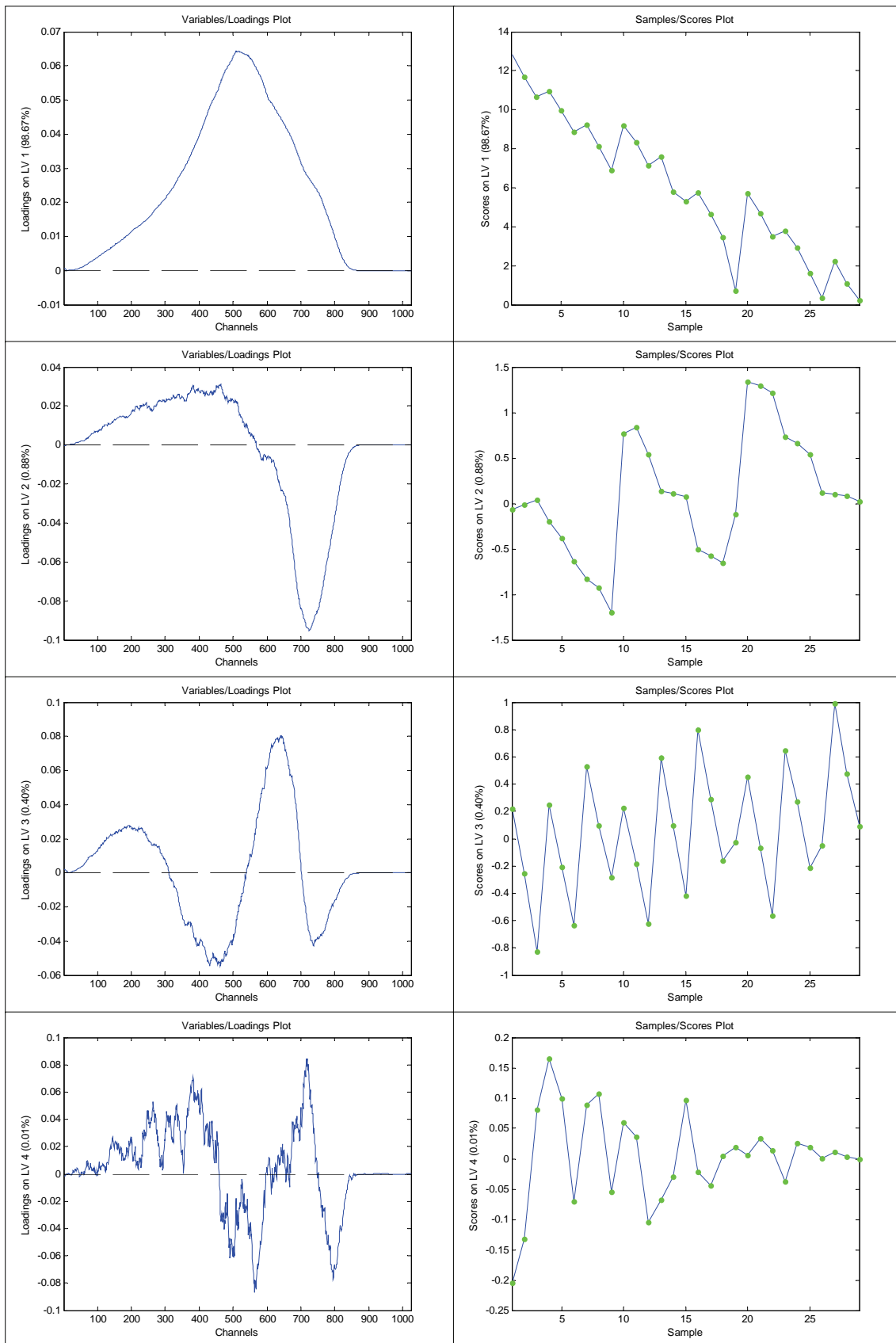


Figure 3

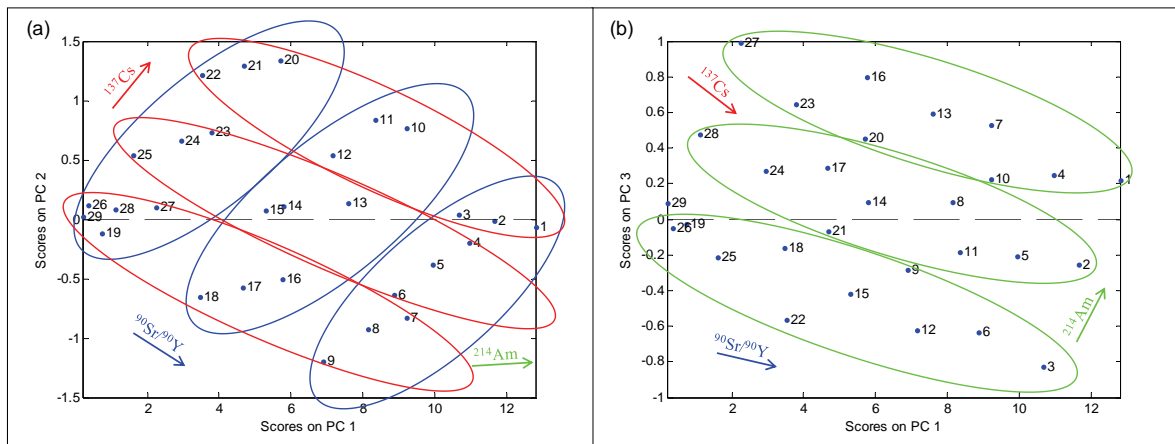
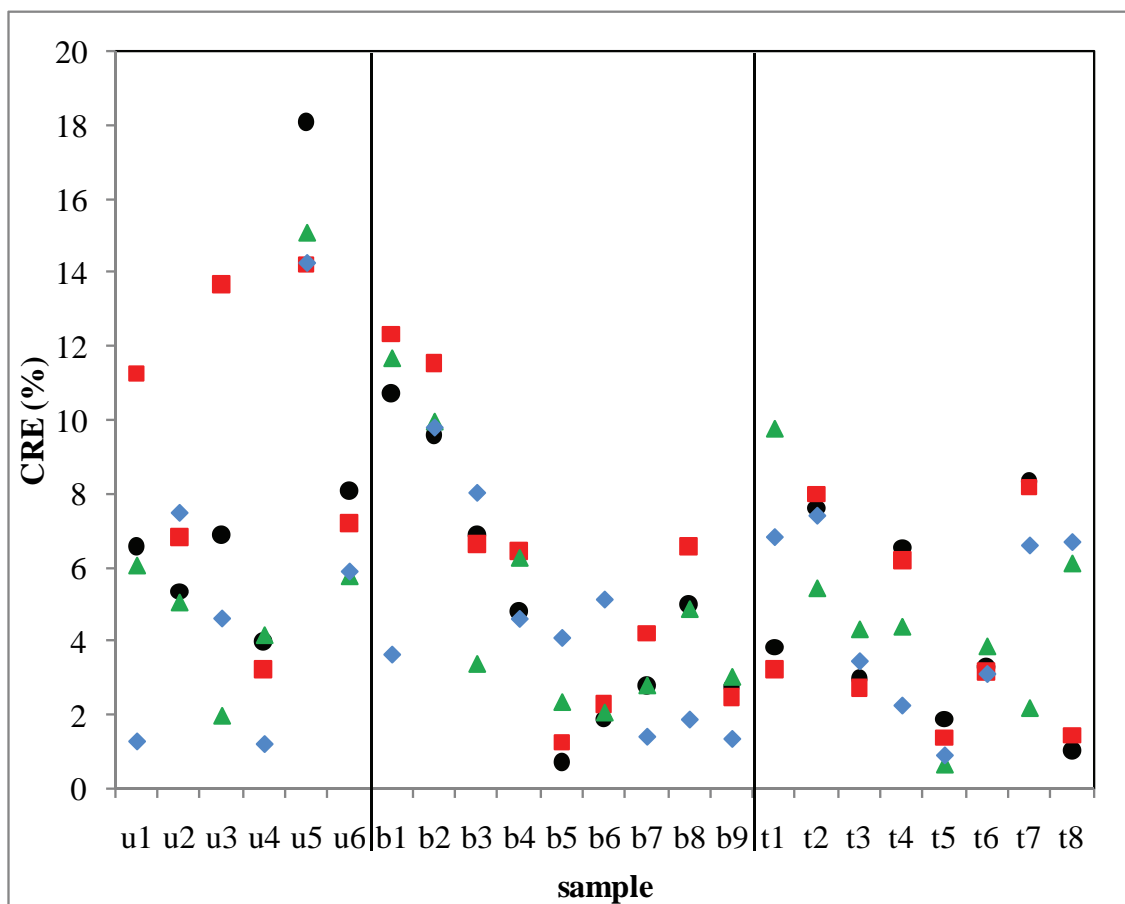


Figure 4





### **3.2.3. Mètodes d'extracció sobre un suport d'escintil·lador plàstic**

3.2.3.1. Radiostrontium separation and measurement in a single step using plastic scintillators plus selective extractants. Application to aqueous sample analysis





Contents lists available at ScienceDirect

Analytica Chimica Acta

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/aca](http://www.elsevier.com/locate/aca)

## Radiostrontium separation and measurement in a single step using plastic scintillators plus selective extractants. Application to aqueous sample analysis

H. Bagán, A. Tarancón, G. Rauret, J.F. García\*

Departament de Química Analítica, Universitat de Barcelona, Diagonal 647, E-08028 Barcelona, Spain

### ARTICLE INFO

#### Article history:

Received 27 September 2010

Received in revised form

19 November 2010

Accepted 23 November 2010

Available online 1 December 2010

#### Keywords:

Plastic scintillation

Liquid scintillation

 $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ 4,4'(5')-di-*t*-butylcyclohexano-18-crown-6

Extraction chromatography

Water samples

### ABSTRACT

This study describes a new protocol for  $^{90}\text{Sr}$  determination in water samples based on the use of a selective extractant (DtBuCH18C6) and plastic scintillator microspheres. The proposed procedure unifies chemical separation and sample measurement preparation in a single step to reduce the effort, time and reagents required for analysis. In addition, the final measurement does not produce mixed waste. The minimum activity detectable for 10 mL of sample solution is  $0.46 \text{ Bq L}^{-1}$ . Relative errors for the determination of  $^{90}\text{Sr}$  activity in drinking, sea and river waters are less than 4%.

© 2010 Elsevier B.V. All rights reserved.

### 1. Introduction

Chemical separation is a necessary step in most part of radionuclide determinations for alpha and beta emitters mainly due to the lack of limited selectivity of the detection techniques that are available: liquid scintillation or alpha spectrometers [1–5].

The different types of samples that are analysed, including water, geological, biological, air, plants, food and others [6] and the enormous number of analyses that are performed make research on the optimisation of the separation process an interesting goal. In spite of the different natures of the analysed samples, all of them are in aqueous matrices following dissolution, and common procedures are usually applied in subsequent steps of the analysis.

Liquid scintillation (LS) is the most common detection technique for beta emitters. LS has a high detection efficiency, but it generates mixed waste that is hazardous and radioactive as a consequence of the measurement process [7]. This drawback can be mitigated for the very high energetic beta emitters by using Cerenkov technique [8,9] and for all radionuclides by using plastic scintillation (PS). In PS, the solution and scintillator can be segregated easily by filtering after the analysis [10]. The characteristics of solid plastic scintillators may provide another advantage in radionuclide determination if the surface is used as a platform to immobilise selective

extractants [11]. This approach would permit to join separation and measurement preparation steps. In addition, there is potential to directly measure the vial with the radionuclide immobilised onto the plastic microsphere, which could allow the volume of analysed aqueous solution to be increased and the desired detection limits to be achieved.

The objective of this study was to establish a procedure for the determination of radiostrontium in aqueous samples that joins separation and measurement preparation stages in a single step using plastic scintillation microspheres and selective extractants. The study is focused on radiostrontium in aqueous samples because it is an important isotope in radiological analysis [12]. The procedure proposed herein could be easily extended to the analysis of other radionuclides by changing the extractant and the separation conditions.

### 2. Experimental

#### 2.1. Reagents and solutions

All reagents used were of analytical grade. Deionised water was used to prepare the calibration and test solutions.

A  $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$  active stock solution of  $1285.75 \pm 4.82 \text{ dpm g}^{-1}$  was prepared from a standard of  $244.26 \pm 0.92 \text{ kdpm g}^{-1}$  in a water solution of strontium ( $100 \mu\text{g g}^{-1}$ ) and yttrium ( $100 \mu\text{g g}^{-1}$ ) in 0.1 M HCl (Amersham International). This stock solution was used to prepare the calibration solutions.

\* Corresponding author. Tel.: +34 934 021 281; fax: +34 934 021 233.  
E-mail address: [jfgarcia@ub.edu](mailto:jfgarcia@ub.edu) (J.F. García).

**Table 1**  
Column conditions for the Sr resin and PS resin.

Solutions	Sr resin		PS resin	
	Volume (mL)	Composition	Volume (mL)	Composition
Conditioning	10	The same medium of standard solution	5	6 M LiNO <sub>3</sub>
Sample/Standard	1			
Rinse	20			
Elution	18	0.05 M HNO <sub>3</sub>	–	–

Detec-Rad supplied the solid plastic scintillator microspheres made of polystyrene (UPS-89). The diameter of the microspheres ranged from 180 to 250  $\mu\text{m}$ . For the LS measurements, cocktails of OptiPhase HiSafe 3 and OptiPhase Supermix from Wallac PerkinElmer were used. Sr resin columns (SR-C50-A) were supplied by Eichrom Technologies, Inc. The measurement solutions were contained in 6 and 20 mL polyethylene vials (Packard Instruments Co.). The PS resins were contained in column vials, specially designed on basis of standard 6 mL polyethylene vial.

Spiked real samples were prepared by adding a known amount of standard to three types of water samples: commercial mineral drinking water from Font Vella, sea water in proximity to a nuclear power plant (NPP) in Spain and river water coming from the Ebro river in proximity to a NPP in Spain.

## 2.2. Apparatus

A Beckman J2-HS was used to centrifuge the PS vials, and a P-Selecta ultrasonic bath was used to apply ultrasonic waves to the PS vials.

A Quantulus liquid scintillation spectrometer (EG&G Wallac) with logarithmic amplification, a multichannel analyser (MCA) (4096 channels distributed in four segments of 1024), and alpha/beta discrimination and background reduction by active guard was used.

Secondary electron images were obtained using a Scanning Electron Microscopy Stereoscan S-360.

## 2.3. Procedure

### 2.3.1. Immobilisation procedure

The PS resins were prepared by impregnating the PS microspheres with a 1 M solution of 4,4'(5')-di-*t*-butylcyclohexano-18-crown-6 (DtBuCH18C6) in 1-octanol that act as extractant of strontium, such as describes below. A mass of 20 g of the PS microspheres were mixed with the selected quantity of extractant in 400 mL of methanol. The solution was slurried for 45 min. The methanol was then evaporated at 40 °C and 23 mmHg for 2 h. Finally, the PS resin was filtered with water and rinsed for 2.5 h at 40 °C [13]. Four proportions (1:1, 1:3/4, 1:2/4 and 1:1/4) of PS:extractant were prepared using 10 g of PS and 6.26 g of extractant as the initial proportion (used in Sr resin columns).

### 2.3.2. Measurement solution preparation

**2.3.2.1. Sr resin columns.** A set of solutions was prepared to evaluate the ability of commercial Sr resin (Eichrom Technologies, Inc.) to retain strontium. Four standards were prepared in tripli-

cate by diluting a known amount of active stock solution with the corresponding nitrate salt and nitric acid. The final standard solutions contained 130 dpm mL<sup>-1</sup> of <sup>90</sup>Sr/<sup>90</sup>Y in different matrices (3 M NaNO<sub>3</sub> + 0.1 M HNO<sub>3</sub>, 6 M NaNO<sub>3</sub> + 0.1 M HNO<sub>3</sub>, 6 M LiNO<sub>3</sub> + 0.1 M HNO<sub>3</sub>, 6 M LiNO<sub>3</sub>). Additionally, a LS standard with 67 dpm in the measurement vial was prepared for each solution to obtain the detection efficiency for the <sup>90</sup>Sr/<sup>90</sup>Y in LS. A blank was prepared for each solution by adding carrier solution into the vial instead of active stock solution.

The composition and volume of the solutions passed through the column were described in Table 1. The measurement vials were prepared by adding 6 mL of the collected rinse solution and 14 mL of the LS cocktail to a 20 mL vial; for the 3 M NaNO<sub>3</sub> medium, 8 mL of solution and 12 mL of LS cocktail was added. OptiPhase HiSafe 3 cocktail was used for the sodium salt matrices, and OptiPhase Supermix cocktail was used for the lithium salt matrices.

All of the solutions were prepared by weight.

**2.3.2.2. PS solutions.** The measurement vials were prepared by adding 3 g of PS microspheres and 1.25 mL of the corresponding counting solution to a 6 mL polyethylene vial. After preparation, the vials were shaken by ultrasounds for 2 min and then centrifuged for 10 min at 5000 rpm to improve the efficiency and reproducibility [14].

A set of six counting solutions was prepared to study the degradation of the PS microspheres by diluting a known amount of active stock solution and nitric acid in deionised water. Different concentrations of nitric acid (0, 0.1, 1, 2, 4 and 6 M) with an activity of 100 dpm in the measurement vial were obtained. A blank was prepared for each standard solution by adding carrier solution into the vial instead of active stock solution.

A second set of three blank counting solutions was prepared with different matrices (LiNO<sub>3</sub> 6 M + HNO<sub>3</sub> 0.1 M, LiNO<sub>3</sub> 6 M and HNO<sub>3</sub> 0.1 M) to evaluate the chemiluminescence of the medium.

All of the solutions were prepared by weight.

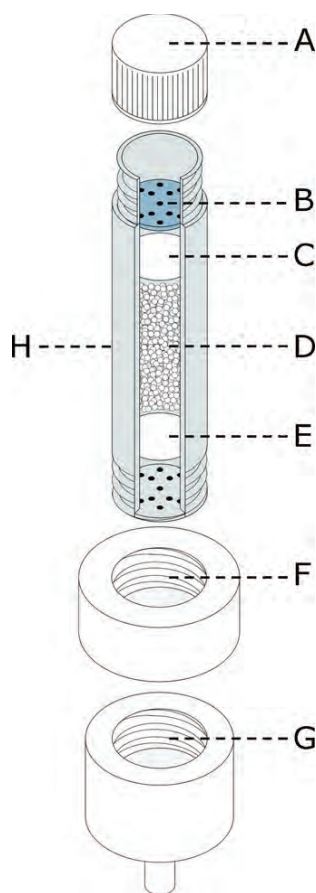
**2.3.2.3. PS resin solutions.** Standard solutions were prepared by diluting a known amount of active stock solution and LiNO<sub>3</sub> salt to obtain a concentration of 6 M salt in deionised water (Table 2). A blank was prepared for each solution by using carrier solution instead of the active stock solution.

The spiked real sample solutions were prepared in triplicate by adding LiNO<sub>3</sub> salt up to a concentration of 6 M and 420  $\mu\text{L}$  of carrier solution to the water sample (spiked with an activity of 1 dpm mL<sup>-1</sup>). A blank was prepared in triplicate for all of the samples using deionised water instead of the spiked real sample.

All of the solutions were prepared by weight.

**Table 2**  
Different compositions of the prepared PS resin standard solutions.

Standard solutions activity (dpm mL <sup>-1</sup> )	Replicates	Carrier added ( $\mu\text{L}$ )	Volume passed for the column (mL)	Use
100	1	–	1	Evaluation of the PS resin proportions
160	3	–	0.5	Evaluation of extraction procedure
50	3	–	10	Calibration of the system
10, 1, 0.1, 0.0277	3	–	10	Evaluation of the detection limit
0.1, 0.0277	3	420	10	Evaluation of the carrier influence



**Fig. 1.** Cross section of the column vial. A: top cap, B: perforated round plastic disc, C: paper filter, D: PS resin, E: paper filter, F: bottom cap, G: pump connector, H: vial body.

For the separation procedure, 3 g of the PS resin was packed into the column vial, which is an evolution of the 6 mL scintillation vial (Fig. 1). The modifications to the vial bottom include several holes to permit the pass-through of solution, a paper filter to prevent loss of the PS resin and a screw to permit the connection of the vial to a pump or closing of the vial using a cap. The last modification prevents the loss of solution and allows the vial to be placed directly into the detector. A second filter and a perforated round plastic disc placed on top of the PS resin compresses the resin and confines it to the vial.

The column vial was connected to the pump, and the different solutions were passed through it (Table 1). For every solution, the pump was stopped for 5 min when all of the solution volume had been added to the vial. The pumping was then continued until 5 min after vial was emptied of the solution to ensure that all of the solution had been removed. In the last rinse, the pump was stopped before all of the solution volume passed through the first filter to maintain a constant medium inside of the vial. At that point in the procedure, the column vial was disconnected from the pump, closed with the two caps and then directly measured.

The sample and rinse solution passed through the column was collected, and a volume of 6 mL was mixed with 14 mL of OptiPhase SuperMix cocktail for analysis.

### 2.3.3. Measurement conditions

Low coincident bias and a high-energy multichannel analyser configuration were used for measurements. The counting time was

9 periods of 20 min for the LS solutions, 15 periods of 20 min for the PS solutions and PS resin except for the degradation set that was measured in 3 periods of 20 min at different times over 16 days. The vials with strontium separation were measured again in 9 periods of 20 min after 28 days when the equilibrium of  $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$  was reached. The spectrum produced by the external standard was obtained by measuring for 20 s for each period. The measurement vials were stored in the dark for 2 h before counting, except for the PS resins that were directly measured following the strontium separation and the first counting hour was discarded.

### 2.4. Data treatment

The spectrum acquired for each measurement was smoothed using a Savitzky–Golay algorithm with an average window of 10 points for each side [15]. The net spectrum was obtained by subtracting the spectrum of the equivalent blank solution. The detection efficiency spectrum was calculated as the ratio between the net counts in every channel and the activity added to the counting vial. The detection efficiency was calculated as the integration of the channels in the detection efficiency spectrum at the selected range.

The optimum window (OW) was established using the standard calibration solution. It corresponds to the range of the spectrum with the best figure of merit ( $\text{FM} = E^2/B$ , where  $E$  is the efficiency and  $B$  is the background).

The Standard External Quenching Parameter (SQP(E)) was calculated by the detector. The SQP(E) corresponds to the end-point channel that limits 99.5% of the total counts from the spectrum generated by the external gamma source ( $^{152}\text{Eu}$ ).

The detection limit was established theoretically using the following equations [16]:

$$L_D = 2.71 + 4.65\sqrt{\mu_B} \quad (1)$$

$$\text{Act}_D = \frac{L_D}{\text{Eff} \times V \times t} \quad (2)$$

where  $L_D$  is the detection limit (counts),  $\mu_B$  is the number of counts for the blank,  $V$  is the volume of solution added to the vial ( $L$ ),  $t$  is the counting time (s),  $\text{Eff}$  is the efficiency of the standard solution with no salt or colour quenching and  $\text{Act}_D$  is the minimum detectable activity ( $\text{Bq L}^{-1}$ ).

### 2.5. Safety considerations

All experimental procedures were performed in accordance with the regulations of the Spanish Nuclear Authorities (*Consejo de Seguridad Nuclear*) and the University of Barcelona.

## 3. Results and discussion

The process to establish the new procedure for the determination of strontium in aqueous samples included the optimisation of both chemical and physical aspects.

### 3.1. Chemical separation conditions

Selective separation of strontium using DtBuCH18C6 in preparative chromatographic columns is performed in 3–8 M  $\text{HNO}_3$  media [17]. The compatibility of these acidic and oxidising conditions with the use of PS and their consequences were studied.

#### 3.1.1. PS stability

The stability of plastic scintillators in  $\text{HNO}_3$  media has been evaluated. Blank count rate (a), detection efficiency (b) and SQP(E) values (c) corresponding to the measurement of an active  $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$

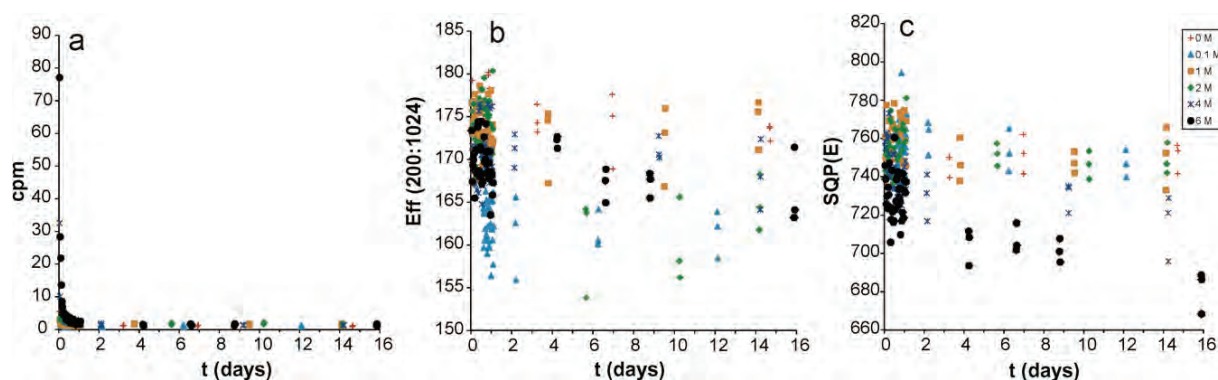


Fig. 2. Count rates (a), detection efficiency (b) and SQP(E) value (c) as a function of time for different HNO<sub>3</sub> concentrations.

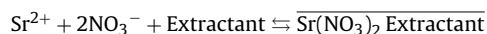
solution in different HNO<sub>3</sub> media (0–6 M) using plastic scintillation microspheres (PSm) are shown in Fig. 2.

Observation of the background count rate (a) shows the presence of chemiluminescence at the beginning of the measurement for HNO<sub>3</sub> concentrations higher than 2 M. This effect will be discussed in more detail in Section 3.1.3 for the separation conditions chosen.

Detection efficiency and SQP(E) values (b, c) depend on the matrix. They remain invariable with HNO<sub>3</sub> concentration up to 2 M in 16 days; beyond this threshold, some scattering of the data for detection efficiency is observed, and a clear shift for the SQP(E) values appears for 6 M acid solution. Changes observed in PS behaviour in this acidic and oxidising media are quite reasonable, and establishing a new set of separation conditions is necessary if PSm is to be used.

### 3.1.2. Separation media

According to the complex formation reaction, a medium with NO<sub>3</sub><sup>-</sup> is necessary for Sr<sup>2+</sup> retention, but based on the preceding results, a species different from nitric acid is needed.



For this reason, different nitrate salts were evaluated, choosing those with solubility higher than 6 M for the nitrate, without colour and with a cation that has an ionic diameter small enough not to interact with the crown ether. Acid at low concentration was added to prevent adsorption in the plastic.

Solutions of known <sup>90</sup>Sr/<sup>90</sup>Y activity were passed through the Sr resin columns using different nitrate salt matrices (Table 3). The unretained strontium was determined by measuring the <sup>90</sup>Y in the rinsed solution by liquid scintillation following separation and by measuring the solution again after 28 days when the <sup>90</sup>Sr/<sup>90</sup>Y equilibrium was reached.

The results indicate that strontium is totally extracted when NO<sub>3</sub><sup>-</sup> is at 6 M concentration and lithium is the associated cation. Provisional separation conditions were chosen to be 6 M LiNO<sub>3</sub> and 0.1 M HNO<sub>3</sub>.

**Table 3**  
Strontium retained by the Sr resin using different retention mediums.

Rinse conditions/Standard medium	Sr retained (%)
3 M NaNO <sub>3</sub> + 0.1 M HNO <sub>3</sub>	70.38
6 M NaNO <sub>3</sub> + 0.1 M HNO <sub>3</sub>	63.54
6 M LiNO <sub>3</sub> + 0.1 M HNO <sub>3</sub>	100
6 M LiNO <sub>3</sub>	100

### 3.1.3. Chemiluminescence

Measurements in the new conditions also showed the existence of chemoluminescence when liquid and plastic scintillation were used. Fig. 3 summarises the evolution of the counting rate for different blanks of PS.

After two hours stored in the dark, the solution with 6 M HNO<sub>3</sub> media shows a high luminescence. LiNO<sub>3</sub> media solution and low acid solution exhibit a normal background, but the combination of both produces significant luminescence, although at lower values than those obtained with 6 M HNO<sub>3</sub> media. These results indicate that the luminescence is related more strongly to high acid content than to the presence of nitrate; in addition, these results suggest that the combination of LiNO<sub>3</sub> with acid produces a synergic effect on luminescence. Based on this behaviour, the final medium selected for the separation process was 6 M LiNO<sub>3</sub> without acid.

### 3.2. Measurement preparation conditions

Mechanical aspects play an important role in the separation processes.

#### 3.2.1. PSm:Extractant ratio

Extractant was immobilised onto the surface of the plastic microspheres following the procedure described in the experimental section.

An optimum relationship between the plastic scintillator microspheres and extractant was evaluated in terms of <sup>90</sup>Sr retention

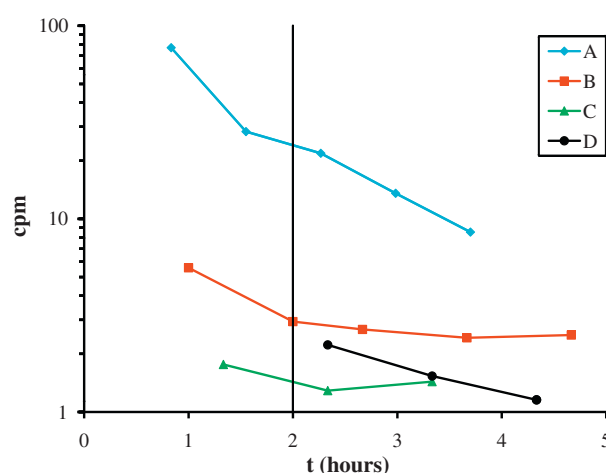


Fig. 3. Count rates of blanks as a function of time for different mediums. A: 6 M HNO<sub>3</sub>, B: 6 M LiNO<sub>3</sub> + 0.1 M HNO<sub>3</sub>, C: 6 M LiNO<sub>3</sub> and D: 0.1 M HNO<sub>3</sub>.



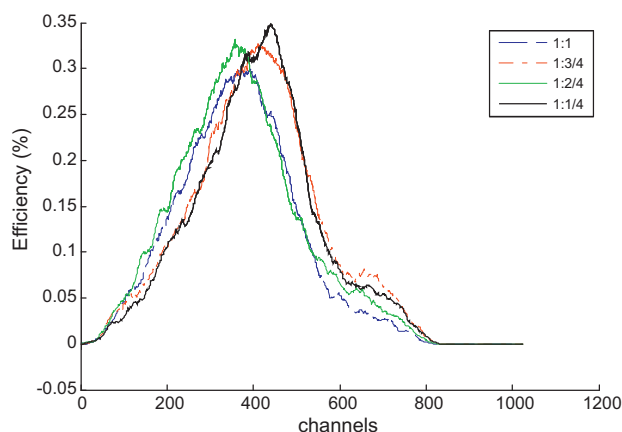


Fig. 4. Detection efficiency spectra for the different Sr resin proportions.

and extractant distribution on the surface of the microsphere. A non-compacted PS resin column was used, and the microspheres and the rinse solution were measured immediately after separation and 28 days later to determine the activity of the  $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$  when the equilibrium is reached.

A starting proportion of support:extractant, termed the 1:1 proportion, was the same used in the Sr resin columns (10 g of support:6.26 g of extractant solution). Taking into account the different diameter of the plastic microspheres with regard to the Sr resin support, other support:extractant proportions were evaluated (1:3/4, 1:2/4 and 1:1/4).

For each proportion, rinse solutions after 28 days were statistically equal to the blank at the 95% confidence level. All of the strontium was retained in the vial, but some yttrium can also be observed in the spectra up to channel 625 (Fig. 4). This behaviour could likely be related to the occlusion of solution in the scintillator mass due to the lack of compaction.

Scanning electron microscope images (secondary electron) (Fig. 5) show the distribution of extractant onto the surface of the microspheres. Proportions of 1:1/4 and 1:2/4 include some irregularities; however, proportions of 1:3/4 and 1:1 exhibit homo-

geneous distributions. The 1:3/4 proportion was ultimately chosen for the immobilisation due to its homogeneity and the thinner layer of recovery obtained.

### 3.2.2. Column vial preparation

The column vial is an evolution of the classical 6 mL polyethylene vials used in scintillation measurements. Using this design, the vial can be filled with PS resin and first used as a column for pass the sample solution; later, by screwing on the bottom cap, it is used as a measurement vial.

This approach introduces a limited innovation, but it simplifies the experimental work quite nicely and reduces effort and the possibility for errors during sample processing.

Column vial preparation is a critical step in which to avoid non-chemical problems in the separation process. Toward this end, several compaction procedures have been evaluated that combine the use of mechanical pressure, centrifugation and ultrasonic treatment. The selected method involved compacting the PS resin by pressure with the filters and exposing the vial to ultrasonic treatment during all of the separation processes. The final protocol includes the addition of 3 g of PS resin and the successive addition of 5 mL of 6 M  $\text{LiNO}_3$  for conditioning, the sample solution and 4 rinses with 5 mL of 6 M  $\text{LiNO}_3$  solution. At the final rinse step, pumping was stopped to maintain the vial with filled solution during the counting time.

### 3.3. Evaluation of the conditions for separation and measurement preparation

To simultaneously test the separation and measurement preparation procedures, a standard solution of known activity was processed. To gather information about the entire separation process, the volume of sample used was 0.5 mL. Thus, once the sample was loaded onto the column, pumping was stopped and  $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$  could be measured together (Table 4). Next, pumping was restarted and the separation process continued.  $^{90}\text{Sr}$  is retained on the PS resin and measured in the column vial whereas  $^{90}\text{Y}$  is determined in the rinse solution by liquid scintillation. The results of Table 4 confirm the separation.

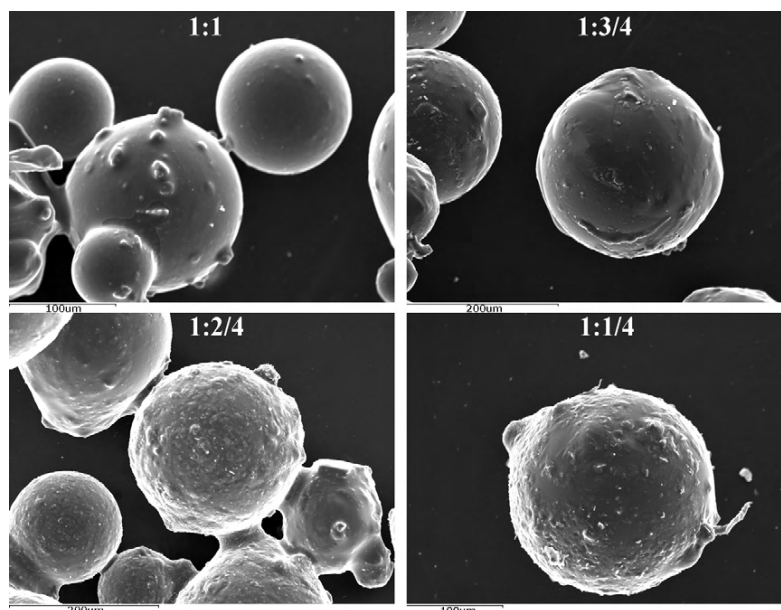


Fig. 5. Secondary electron images for the different PS resin proportions obtained using a scanning electron microscope.

**Table 4**Detection efficiency, mean, standard deviation and relative standard deviation for the  $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ , PS resin and rinse solution.

Detection efficiency (%)	R1	R2	R3	Mean	STD	RSD (%)
$^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$	175.81	176.45	171.96	174.74	2.43	1.39
PS resin	83.33	86.87	82.61	84.27	2.28	2.71
Rinse solution	97.58	100.03	96.62	98.08	1.76	1.80

**Table 5**

Blank count rate, active count rate and relative errors for the different activities of the synthetic samples with and without carrier.

Activity (dpm mL <sup>-1</sup> )	Blank (cpm)	Active (cpm)	Relative error (%)	Carrier added (μL)
10	0.45 ± 0.06	67.27 ± 0.97	0.66 ± 1.35	–
1	0.43 ± 0.03	7.12 ± 0.25	1.88 ± 4.15	–
0.1	0.44 ± 0.01	1.21 ± 0.04	–12.47 ± 6.09	–
0.0277	0.46 ± 0.04	0.71 ± 0.09	–	–
0.1	0.47 ± 0.04	1.16 ± 0.06	–1.20 ± 8.12	420
0.0277	0.47 ± 0.04	0.73 ± 0.04	–	420

\* Statistically different to the blank at the 95% confidence level.

Uncertainty associated with the data is slightly higher than that obtained for the calibration standards due to the experimental difficulties related to the pumping stop that ensures that all of the loaded solution remains inside the column in the first measurement. Moreover, the rinse solutions after 28 days were statistically equal to the blank at the 95% confidence level.

#### 3.4. Strontium determination in aqueous samples and the limit of detection

The protocol proposed for the separation and measurement of  $^{90}\text{Sr}$  activity in a single step was applied to several types of water samples that include drinking, sea and river water.

The detection efficiency calibration and detection limit were first determined. Calibration was performed by processing standard solutions in triplicate, following the same protocol as the water samples. Detection efficiency for  $^{90}\text{Sr}$  was  $83.4 \pm 0.2\%$  at the total window and  $69.0 \pm 0.3\%$  at the optimum window (channels 300:617). Constant detection efficiency was selected due to the constant medium conditions that were confirmed by the low standard deviation between the three replicates. Minimum detectable activity was theoretically calculated for the  $^{90}\text{Sr}$  following the Currie expressions in Eqs. (1) and (2). The volume of sample solution passed through the column was fixed at 10 mL. The value obtained for the LOD ( $\mu_B = 136$  counts,  $\text{Eff} = 69.0\%$ ,  $V = 10$  mL,  $t = 300$  min) was  $0.46 \text{ Bq L}^{-1}$  ( $0.028 \text{ dpm mL}^{-1}$ ). To corroborate this result experimentally, several synthetic samples of deionised water of decreasing activity level were prepared and measured. The results obtained are presented in Table 5.

Solutions with activity up to  $1 \text{ dpm mL}^{-1}$  can be quantified with relative errors of less than 2%. However, it appears that there is some relationship between a decrease in activity and an increase in the quantification error with a bias. We hypothesise that this behaviour could be related to the different compositions of the diluted samples; differences in the amount of carrier in the more active samples associated with the standard volume added may prevent adsorption of the radionuclide.

To evaluate our hypothesis, an amount of carrier corresponding to that included in the calibration standards ( $420 \mu\text{L}$ ) was added at the beginning of processing for the most diluted solutions ( $0.1$  and  $0.028 \text{ dpm mL}^{-1}$ ). Relative errors obtained with this matrix were  $-1.2 \pm 8.1\%$ , and a random distribution was achieved. The samples containing an activity of  $0.028 \text{ dpm mL}^{-1}$  were also detected, which confirms the theoretical minimum detectable activity. Thus, the protocol for the preparation of unknown samples was modified to include the addition of  $420 \mu\text{L}$  of carrier solution to the sample.

**Table 6**

Activity in the vial, activity calculated and relative errors obtained in the quantification of the three different spiked real samples.

Water	Activity (dpm)	Calculated activity (dpm)	Relative errors (%)
Drinking	8.02	8.18	1.94
	7.77	7.66	–1.44
	7.66	7.54	–1.51
Sea	7.88	8.06	2.29
	8.00	7.80	–2.56
River	7.70	8.01	4.09
	7.86	7.84	–0.28
	7.75	7.60	–1.94
	7.77	7.72	–0.61

Following the modified, final procedure, triplicate samples of spiked drinking, sea and river waters were processed. The results obtained (Table 6) show relative errors less than 4% for each sample, and they establish that the proposed procedure that joins the separation and measurement preparation in a single step is capable of quantifying  $^{90}\text{Sr}$  activity in water samples, including the sea water samples, in that the salt content is not enough to modify the recovery.

#### 4. Conclusions

A new procedure for  $^{90}\text{Sr}$  determination in water samples based on the use of selective extractants and plastic scintillator microspheres has been described. This procedure unifies the separation and measurement preparation steps to reduce manpower and reagents and avoid the production of mixed waste.

The procedure established herein includes the development of a column vial, which is useful for separation and measurement, and the determination of a suitable separation medium ( $6 \text{ M LiNO}_3$ ) that avoids the production of luminescence and ensures the stability of the plastic scintillation microspheres.

The minimum detectable activity for a sample solution volume of 10 mL is  $0.46 \text{ Bq L}^{-1}$  ( $0.028 \text{ dpm mL}^{-1}$ ).

Relative errors for the determination of  $^{90}\text{Sr}$  activity in different types of water samples are consistently less than 4%.

#### Acknowledgments

The authors thank the *Ministerio de Ciencia e Innovación* (Spain) (MICINN) for financial support under CTM2008-01147, the *Laboratori de Radiologia Ambiental* for providing the water samples, E.



Marín for assistance in the use of the SEM and M. Bagán for fabrication of the column vials. H. Bagán also thanks MICINN for an FPI grant associated with project CTM2005-03847.

## References

- [1] United States Environmental Protection Agency, United States Department of Defense, United States Department of Energy, United States Department of Homeland Security, United States Nuclear Regulatory Commission, United States Food and Drug Administration, United States Geological Survey, National Institute of Standards and Technology, Multi-Agency Radiological Laboratory Analytical Protocols Manual (MARLAP), vol. II, section 14, 2004.
- [2] T. Jabbar, K. Khan, M. Subhani, P. Akhter, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 279 (2009) 377–384.
- [3] E.P. Horwitz, R. Chiarizia, M.L. Dietz, H. Diamond, *Analytica Chimica Acta* 281 (1993) 361–372.
- [4] R.A. Fjeld, T.A. DeVol, J.D. Leyba, Paulenova, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 263 (3) (2005) 635–640.
- [5] ISO, International Standard 18589-5:2009 Measurement of Radioactivity in the Environment – Soil – Part 5: Measurement of Strontium 90, 2009.
- [6] M.F. L'Annunziata, *Handbook of Radioactivity Analysis*, 2nd ed., Academic Press, San Diego, 2003.
- [7] EPA, Environmental Protection Agency, 40 CFR Part 266 Storage, Treatment, Transportation, and Disposal of Mixed-Waste, 2001.
- [8] K. Günther, S. Lange, M. Veit, *Applied Radiation and Isotopes* 67 (2009) 781–785.
- [9] K.C. Stamoulis, K.G. Ioannides, D.T. Karamanis, D.C. Patiris, *Journal of Environmental Radioactivity* 93 (2007) 144–156.
- [10] A. Tarancon, J.F. García, G. Rauret, *Analytica Chimica Acta* 463 (2002) 125–134.
- [11] M. Li, B. Schlenoff, *Analytical Chemistry* 66 (1994) 824–829.
- [12] N. Vajda, C. Kim, *Applied Radiation and Isotopes* 68 (2010) 2306–2326.
- [13] E.P. Horwitz, M.L. Dietz, D.E. Fisher, *Analytical Chemistry* 63 (1991) 522–525.
- [14] H. Bagán, S. Hartvig, A. Tarancón, G. Rauret, J.F. García, *Analytica Chimica Acta* 631 (2009) 229–236.
- [15] A. Savitzky, M.J.E. Golay, *Analytical Chemistry* 36 (1964) 1627–1639.
- [16] L.A. Currie, *Analytical Chemistry* 40 (1968) 586–593.
- [17] E.P. Horwitz, R. Chiarizia, M.L. Dietz, *Solvent Extraction and Ion Exchange* 10 (1992) 313–336.



### 3.2.3.2. Scintillation-Imprinted Polymer for the detection and quantification of radio strontium



## Scintillation-imprinted polymer for radiostrontium separation and quantification

### 1. Introduction

The measurement of radioactivity is important in many fields, such as research, medicine and environmental protection. Depending on the detection system (alpha or beta emitter determinations) a chemical separation is required prior to the measurement step [1]. Chemical separation is usually the step that requires most reagents and manpower.

The most common technique for measuring beta emitters is liquid scintillation (LS). This technique has the drawbacks of producing mixed waste (toxic and hazardous materials) [2] and having a limited selectivity due to the overlapping of spectra. These drawbacks can in part be overcome by the use of plastic scintillation (PS).

PS is an alternative to LS for the measurement of high and medium energy beta emitters, as well as for alpha emitters, with the advantages that it does not produce mixed wastes [3,4] and it is a potential polymeric support for the extraction of radioisotopes.

To avoid the initial chemical separation step in scintillation measurements, different approaches have been studied, including the use of extraction resins or spectral regions and the application of chemometric techniques [5-7]. A new alternative to these approaches is the use of molecular imprinted polymers (MIP). MIP is a technique based on the synthesis of a polymer in the presence of the template that produces specific binding sites for the template due to steric impediment. The technique has been successfully applied to different molecules and metals [8-10].

$^{90}\text{Sr}$  is an anthropogenic environmental pollutant. Quantification of this isotope is important due to its high toxicity resulting from its long half-life, high energy beta

emission and tendency to incorporate itself into food, especially milk. Radiostrontium is retained in the bone structure due to its bioequivalence to calcium, which produces an elevated biological half-life [11].

The objective of this study is to synthesize an imprinted polymer capable of retaining strontium, with the additional advantage of having scintillation capacities for the direct measurement of the strontium activity.

## 2. Experimental

### 2.1. Reagents and solutions

All reagents used were of analytical grade. Deionised water was used to prepare the calibration and test solutions.

A  $^{14}\text{C}$  active stock solution of  $695.91 \pm 8.70$  dpm/g (prepared from a standard of  $2.68 \pm 0.033$  Mdpm/g in an aqueous solution of glucose (50  $\mu\text{g/g}$ ) and formaldehyde (1 mg/g), from CERCA-LEA) was used to prepare the calibration solutions.

Solid plastic scintillator microspheres of polystyrene were supplied by Detec-Rad (UPS-89). The diameter of the microspheres was between 180 and 250  $\mu\text{m}$ .

### 2.2 Apparatus

A Beckman J2-HS was used to centrifuge the PS vials.

A P-Selecta ultrasonic bath was used to apply ultrasound to the PS vials.

A Quantulus liquid scintillation spectrometer (EG&G Wallac) with logarithmic amplification, a multichannel analyser (MCA) (4096 channels distributed in four segments of 1024), alpha/beta discrimination and background reduction by active guard was used.

Scanning electron microscopy (a Stereoscan S-360) was used to obtain the microscopy images.

ICP-MS (Perkin-Elmer Elan-6000) was used to analyse the concentration of strontium.

## 2.3 Synthesis

### 2.3.1 Synthesis of Ac-PPO ((2,5-diphenyloxazol-4-yl)methyl acrylate)

This was performed in 5 steps.

Synthesis of ethyl 2-amino-3-oxo-3-phenylpropanoate. Ethyl benzoylacetate (22 ml, 0.12 mol) acetic acid (90 ml) and water (30 ml) were mixed in a 500 ml three-necked round-bottom flask and cooled to  $<5^{\circ}\text{C}$ . To the solution was slowly added  $\text{NaNO}_2$  (9.9 g, 0.14 mol) maintaining the temperature under  $10^{\circ}\text{C}$ . The mixture was stirred in an ice water bath for 30 min and then for 4 h at room temperature. Diethyl ether (150 ml) and water (20 ml) were poured into the flask to dissolve the white solid. The organic layer was separated and used in the next reaction without further treatment.

Synthesis of ethyl 2-benzamido-3-oxo-3-phenylpropanoate. The organic ether layer was poured into a 1000 ml round-bottom flask, and was added 200 ml of ice water and zinc dust (15 g, 0.23 mol) over 10 min while stirring. When the solution was clear, 13.4 ml of benzoyl chloride was added in three portions with vigorous stirring. The reaction continued for 2 h at room temperature. Then, 250 ml of chloroform was poured into the flask and the

phases were separated. The chloroform layer was washed twice with 140 ml of NaHCO<sub>3</sub> saturated solution and 200 ml of water. Then it was dried over anhydrous Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and finally the solvent was removed under vacuum.

Synthesis of ethyl 2,5-diphenyloxazole-4-carboxylate. 14.5 g (0.047 mol) of the compound synthesized previously was dissolved in 90 ml of benzene to which 25 ml of POCl<sub>3</sub> was added, in a 250 ml round-bottom flask. The mixture was shaken for 10 h at 85-90°C. The mixture was cooled and poured into 100 ml of ice water under magnetic stirring. The aqueous layer was extracted twice with 50 ml of benzene. The benzene phases were combined, washed twice with 70 ml of water, then washed twice with 70 ml of NaHCO<sub>3</sub> saturated solution and finally 2 more times with 70 ml of water. The solution was dried with Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and the solvent was removed under vacuum.

Synthesis of 4-hydroxymethyl-2,5-diphenyloxazole. 5.7 g (0.019 mol) of the product from the previous step was dissolved in 150 ml of ethanol in a 500 ml round-bottom flask. To the solution was added NaBH<sub>4</sub> (7.3 g, 0.19 mol) over a period of 5 min. The mixture was shaken for 1.5 h at 70-75°C. The mixture was cooled, then 100 ml of water and 100 ml of dichloroethane was added. The organic phase was separated and washed twice with 50 ml of water. Finally, it was dried over 20 g of Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and the solvent was removed under vacuum to obtain the product.

1.9 g (7.56 mmol) of the product was dissolved in DCM. 917 mg of Et<sub>3</sub>N was added and the solution was cooled in an ice water bath. To the solution, 821 mg (9.07 nmol) of acryloyl chloride was added drop by drop. The reaction continued for 2 h at 0°C. The solution was washed with 30 ml of 1M HCl, then it was dried with Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and finally the solvent evaporated under vacuum. The final product was purified in a silica column using ethyl acetate as the mobile phase [12].

The products obtained were tested by 400 MHz NMR.



### 2.3.2 Synthesis of VbIDA (N-(vinylbenzylimino)diacetic acid)

13.3 g (0.1 mol) of iminodiacetic acid (IDA) and 6.6 g (0.165 mol) of NaOH were dissolved in 200 ml of methanol/water 50:50 and heated to 60°C. 15.3 g (0.1 mol) of vinylbenzyl chloride was added to the solution drop by drop. After half the vinylbenzyl chloride had been added, 6.6 g of NaOH was added to the solution. The mixture was stirred for 30 min after all the vinylbenzyl chloride had been added. The methanol was then evaporated under vacuum and the remaining water solution was rinsed twice with diethyl ether (100 ml). The aqueous phase was acidified to pH 2.5-3.0 to protonate the product. The solid that formed was filtered, rinsed with cold water, and purified, then dissolved in 150 ml of water, neutralized with NaOH 5M to pH 7, filtered and precipitated another time with HCl concentrated to pH 2.5. The suspension was stored overnight at 4°C before filtering [13].

The final product was tested by 400 MHz NMR.

### 2.3.3 Synthesis of GMA-IDA (2-methylacrylic acid 3-(bis-carboxymethylamino)-2-hydroxy-propyl ester)

2.5 g (0.019 mol) of IDA and 2.2 g (0.038 mol) of KOH were dissolved in 18.8 ml of distilled water. 2.47 g (0.019 mol) of glycidyl methacrylate was added to the solution in a 3-neck round-bottom flask. To this the IDA solution was added drop by drop under strong magnetic stirring. When the addition was finished, the solution was heated to 65°C and stirred for one hour. A single phase colourless solution was formed. To precipitate the product, Sr(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> saturated solution was added to the reaction mixture. The solid was filtered and rinsed. An additional reprecipitation can be done to purify, controlling the addition of base and acid carefully to avoid the hydrolysis of the product [14].

The final product was tested by 400 MHz NMR.

## 2.4 Procedure

### 2.4.1 Polymerization procedure

0.32 mmols of the functional monomer was dissolved with 0.16 mmol of strontium nitrate (template) in 3 ml of methanol. To that solution were added 6.4 mmols of the crosslinker, divinyl benzene (DVB), 3% of the fluorescent molecule (Ac-PPO) and 1-3% of initiator (AIBN). The solution was degassed with nitrogen for 2 min and polymerized for 24 h at 75°C.

### 2.4.2 Template removal

The strontium was removed from the polymer by rinsing it in different 1h cycles with the cleaning solution (25 ml) followed by centrifuging and decanting. The first rinse was performed with methanol to remove the non-reacted material. Next, the specific cleaning solution was used, followed by 3 additional rinses using the solvent. Finally the solutions were rinsed once with acetone and dried under vacuum.

When the rinsing was finished, 50 mg of polymer was digested with 8 ml of nitric acid and 2 ml of hydrogen peroxide at 220°C in a Milestone digester. Next, the solution was diluted with 25 ml of water and analysed by ICP-MS to determine the strontium remaining in the polymer.

### 2.4.3 Template retention experiments

The adsorption experiments were performed in triplicate by shaking 12.5 mg of the polymer and 1.25 ml of water solution containing 250 ppm of strontium and 0.1 M of the corresponding buffer solution (HAc/NaAc) for 2 day. The solution was filtered and analysed by ICP-MS. The retention capacity was established by measuring the strontium present in the initial solution and quantifying the remaining supernatant solution separated by filtration and using ICP-MS. An equivalent experiment was performed with 10% of methanol in the solution.

### 2.5 Scintillation capacity

#### 2.5.1 Measurement solution preparation

The measurement vials were prepared by weighing and adding 0.7 g of the polymer and 0.35 ml of the  $^{14}\text{C}$  solution, or the carrier for the blanks, in a 6 ml polyethylene vial. After preparation, the vials were shaken by ultrasound for 2 min and then centrifuged for 10 min at 5000 rpm [15].

#### 2.5.2 Measurement conditions

A low coincident bias and PSA multichannel analyser configuration was used. The counting time was 1 period of 30 min. The spectrum produced by the external standard was obtained by measuring for 15 minutes. The measurement vials were stored in the dark for 2 h before counting.

### 2.5.3 Data treatment

The spectrum obtained for each solution was smoothed using a Savitzky-Golay algorithm. The net spectrum was obtained by subtracting the equivalent blank solution from the active spectrum. Detection efficiency was calculated as the ratio between the net counts in the selected range of the spectrum and the activity added to the counting vial.

The SQP(E) (standard external quenching parameter) was calculated by the detector. It corresponds to the end-point channel that limits 99.75% of the total counts from the spectrum generated by the external gamma source ( $^{152}\text{Eu}$ ).

## 3. Results and discussion

### 3.1 Polymerization components

The synthesis of a scintillation-imprinted polymer (SIP) capable of retaining and quantifying radiostrontium was studied. The first part of the study focused on selecting the different components of the polymer. DVB was selected as a crosslinker due to the fact that its aromatic rings can help the transmission of energy in the scintillation process. AC-PPO was selected as a fluorescent solute because PPO is a common fluorescent solute in liquid and plastic scintillators and it also contains a polymerizable part that can be used to avoid remobilization from the polymer during rinsing. 3% of this fluorescent solute was added to the PS. Finally, VbIDA was selected as the functional monomer, as it has an iminodiacetic acid part capable of forming complexes with strontium. It also contains an aromatic ring that, as in the case of the crosslinker, can facilitate the transfer of energy in the scintillation process. This functional monomer has also been used in the formation of other metal imprinted polymers [16].

A first attempt at polymer synthesis was performed following the polymerization protocol described above, using methanol as the solvent and adding  $\text{Et}_3\text{N}$  to deprotonate the VbIDA. The formation of a white precipitate when the components were mixed made it impossible to continue the polymerization process. The NMR analysis of the precipitate demonstrated that it was a 1:1 complex of the strontium and the VbIDA.

The complex was formed, but was required it in solution to proceed with the polymerization; for this reason were studied alternatives for solubilizing the strontium complex.

### 3.2 Solubilization assay

The alkaline earth elements have limited solubility which decreases with increasing atomic weight. Strontium is one of the heaviest alkaline earth and its solubility is very low, so the complex it formed with VbIDA precipitates in methanol.

Different approaches were studied to solubilize the complex and produce a clear solution of the complex that could be polymerized.

#### 3.2.1 Solvents and mixtures of solvents

Different solvents were tested for solubilizing the complex (DMSO, benzene, toluene,  $\text{CCl}_4$ , hexane, acetone, ethanol, diethyl ether and water) but in all cases the complex was insoluble. Therefore, was studied the possibility of using a mixture of solvents with different polarities. DMSO with benzene,  $\text{CCl}_4$  and toluene was prepared in different proportions but with the same result as the previous experiments: in all of the cases the complex was insoluble.

Finally the possibility of using surfactants to solubilize the complex was also studied. Two surfactants were essayed, one neutral (Tween20) and one anionic (SDS), in two solvents; methanol, selected for the polymerization, and water, which is better for the solubilization of strontium. In both cases the surfactant was not capable of solubilizing the complex. It was therefore necessary to study other solubilization approaches.

### 3.2.2 pH regulation

According to the literature [13], the dissolution of VbIDA results in the protonation of nitrogen with a proton from the carboxylic acid (isoelectric point) at pH 1. Taking this into account, it seemed reasonable to deprotonate the two carboxylic acid groups and form the complex at lower pH with a charge at the nitrogen atom, thus avoiding the precipitation of the complex. So, was studied the addition of a small amount of water, 50  $\mu$ l, in a solution of 3 ml of methanol to solubilize the strontium nitrate by increasing the polarity, but not enough to precipitate the DVB. In this medium, the addition of a base produces the immediate precipitation of the complex. This could be related to the fact that the addition of the base removes the two protons and produces the precipitation. Table 1 shows the NMR shift of the nearest proton to the carboxylic acid group. According to this, it is not possible to know whether the complex has formed or not, but the fact that the solution was clear lead to continue the polymer synthesis, in order to reveal whether the complex had been formed (water approach).

Ph-CH <sub>2</sub> -N-(CH <sub>2</sub> -COOH) <sub>2</sub>	Acetate approach	Water approach
Reference	2.569	2.564
SIP	2.357	2.571

Table 1: NMR shifts of the proton nearest to the carboxylic group for the two approaches.

### 3.2.3 Micro-precipitation

Another option studied was the addition of strontium acetate, which has a different solubility and produces a different pH in the medium.

The addition of strontium acetate produces turbidity in the solution; this is due to the formation of the complex, but in a micro-precipitation form. Table 1 shows the shift of the proton and the displacement in the signal suggests that the complex has been formed. As it was possible the polymerization could be performed starting from the micro-precipitation form, this approach was also selected (acetate approach).

### 3.3 Polymerization approaches

Following the two polymerization approaches and using the procedure described previously, two SIP syntheses were performed and two reference polymers were made.

To evaluate the capability of these polymers to retain strontium, the first step was the removal of the strontium from the polymers followed by the study of their retention capacity. Finally, the study was completed via one of the approaches by examining the shape of the particles obtained and their scintillation capacities.

#### 3.3.1 Rinsing

To remove the strontium from the polymer different rinse solutions were studied. First, the use of a 40:60 MeOH:H<sub>2</sub>O HCl 1M solution 12 times, was tested. Table 2 shows the results of the strontium remaining in the polymer. In the case of the water approach, practically all of the strontium was removed and probably only the part kept inside the

polymer remains, which it is not possible to extract. In the acetate approach, a high quantity of strontium, 18%, remains. To remove the remaining strontium, an additional rinsing process was performed using the same solution but shaking for 3 h instead of one. The results, after 13 rinses, are shown in Table 2: 15% of the strontium remains on the polymer, and it is necessary to continue the rinsing process. At that point, the amount of polymer was divided into three parts and three different solutions were tested: HCl 2 M, EDTA 0.01 M and an alternate combination of the two. The results (Table 2) show that practically the same amount remains whatever the solution used. This amount is probably inside the polymer and it is not possible to remove it. It was therefore considered that all of available strontium had been removed and the study was continued.

Rinsed		Sr %
1st		17.72
2nd		15.09
3rd	a)	15.04
	b)	15.50
	c)	14.33

Table 2: Strontium remaining in the polymer after the different rinsings.

### 3.3.2 Strontium retention

Once the strontium template was removed, the capacity of the polymer synthesised to extract strontium was studied. For this propose, 12.5 mg of polymer was shaken with 1.25 ml of solution containing 250 ppm of strontium at 4 different pH (3, 4, 5 and 6) prepared using HAc/NaAc buffer solutions. Polymer and solution was equilibrated for two days and



then filtered. The strontium present in the solutions was analysed by ICP-MS. The same experiment was performed by adding 10% of methanol to reduce the polarity of the solution and increase contact with the polymer.

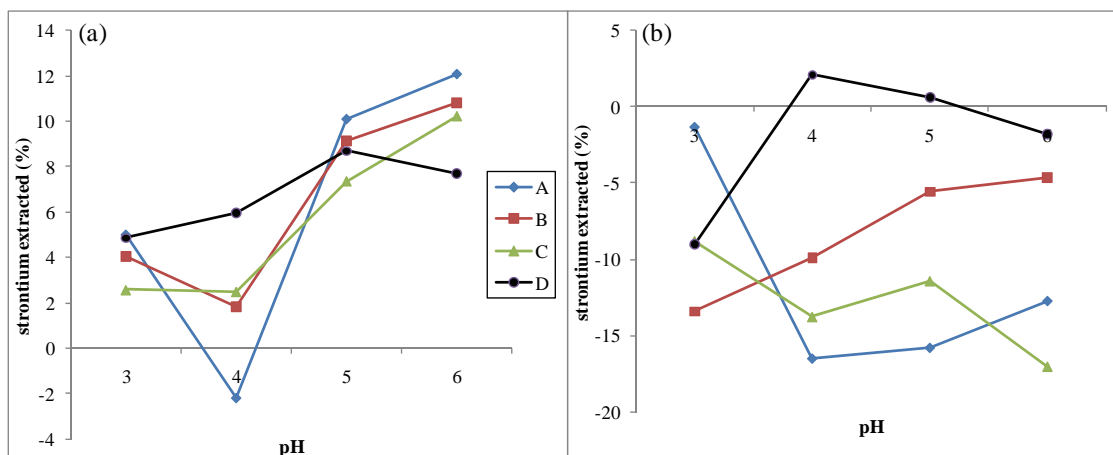


Figure 1: Strontium extracted vs pH for the (a) water approach and (b) acetate approach. A: reference polymer, B: SIP, C: reference polymer with methanol medium, D: SIP with methanol medium.

Figure 1a shows the adsorption results for the water approach. In both cases (with or without methanol) there was no difference between the reference polymers and the SIP polymers in strontium retention; with a maximum retention of 10% between pH 5 and 6. These results probably indicate that the complex is not formed during the polymerization and as a consequence no differences exist between the reference polymer and the SIP.

Figure 1b shows the acetate approach results. In this case the reference shows a small contamination of the solution during the process. The difference between the reference and the SIP polymer shows a very low retention in all cases. The micro-precipitate probably acts as a nucleus for the polymerization, encapsulating inside the strontium. This hypothesis would explain the difficulty in removing the remaining 15% of strontium and the inexistence of binding sites.

Neither approach is useful for producing SIP and it is necessary to synthesize a new functional monomer capable of forming a soluble complex with strontium.

### 3.3.3 Shape and scintillation capacities

In addition to the batch adsorption studies, morphological characterization and scintillation capacities were determined for the SIP produced following the acetate approach.

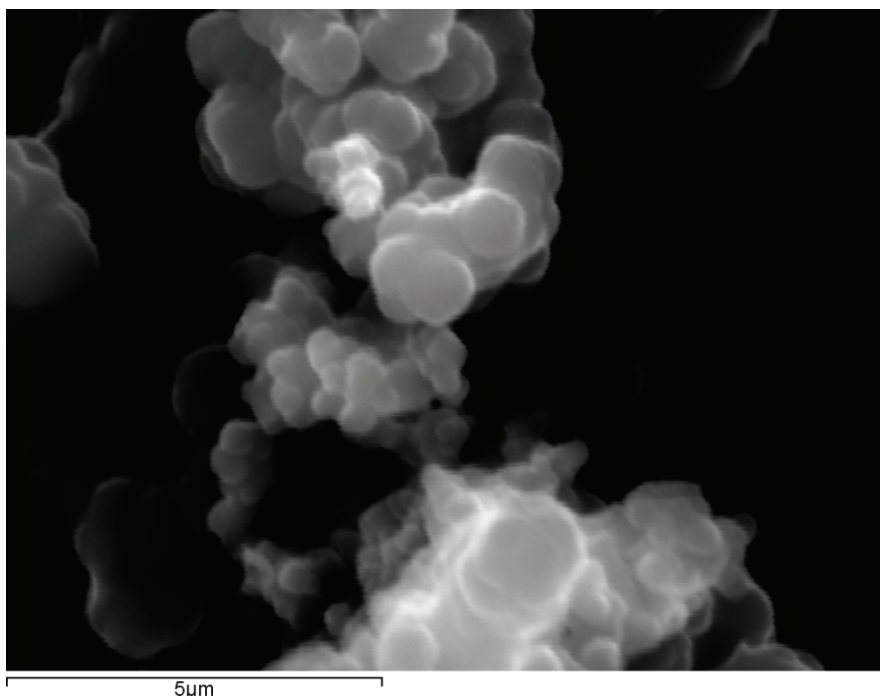


Figure 2: SEM image of the imprinted polymer.

Figure 2 shows the secondary electron microscope images of the polymer. The particles have a spherical form and are very small (500 nm – 1 µm), which favours the formation of aggregates. A priori, such a small size does not suggest a good light transmission media for the scintillation process.

To evaluate the scintillation capacities, two polymers were compared; one including the fluorescent molecule and the other not. Two measurements were performed in each case, with and without the  $^{14}\text{C}$  solution. Table 3 shows the scintillation capacity results using  $^{14}\text{C}$ . The reference value of detection efficiency for  $^{14}\text{C}$  in PS measurement is around 35%. Measurement without the solution shows the same low count rate for all polymers. With the addition of the solution, the measurement with the fluorescent solute shows a normal background, but the detection efficiency was very low, 1.62%, as was the SQP(E) value. These results show a poor scintillation capacity that may be related to the small sphere size, as this could produce difficulties for light transmission (due to changes in the refraction index) or to the composition of the spheres; scintillator distribution in the polymer, crosslinker interference in the energy transmission or acetate part of PPO interference in the light transmission.

		Without solution		With solution		
		cpm	SQP(E)	cpm	SQP(E)	Efficiency (%)
With fluorescent molecule	Blank	0.608	383.79	1.168	398.68	
	Active	0.709	388.09	5.092	396.52	1.62
Without fluorescent molecule	Blank	0.878	399.98	0.682	402.29	
	Active	0.574	410.15	0.817	400.12	0.06

Table 3: Count rate, SQP(E) value and efficiency obtained with the two polymers with and without fluorescent molecule.

### 3.4 Alternative functional monomers

According to our results, it is necessary to synthesise a new functional monomer. The synthesis of GMA-IDA seems a good alternative as this molecule does not have an aromatic part, but it does have the iminodiacetic acid complexing part and a considerable number of oxygen groups. This could improve notably the water solubility of the monomer and also of the polymer.

The procedure described in the literature to obtain the monomer produces a compound of low purity. So was examined the addition of strontium nitrate to see whether the complex is also insoluble in water. The result of the addition of strontium was the precipitation of the complex, confirmed by NMR. This precipitation is used to purify the functional monomer by rinsing the complex. The observed behaviour is similar to that of the other functional monomer and probably will not permit to obtain a useful SIP.

However, we tested its solubility in some solvents (DMSO, methanol, acetone, hexane, ethanol, carbon tetrachloride, diethyl ether, 1-octanol, toluene and water) and in 50:50 mixtures of solvents (DMSO/CCl<sub>4</sub>, toluene/DMSO, ethanol/hexane, diethyl ether/ethanol, methanol/DMSO and ethanol/DMSO). In all cases the complex is not soluble and cannot be used as a functional monomer.

## 4. Conclusions

The synthesis of an imprinted polymer that is selective for strontium involves some problems that are not related directly to the polymer synthesis but to intermediate requirements, such as the production of a soluble complex.

This problem can only be resolved experimentally, since accurate prediction of complex solubility cannot be established a priori. For this reason, our research continues via the synthesis of molecules similar to known ones that form soluble complexes, such as EDTA.

Scintillation capacities will be studied after solubility problems have been resolved.

## References

- [1] M.F. L'Annunziata, Handbook of Radioactivity Análisis, 2 edition, Academic Press, San Diego, 2003.
- [2] EPA, Environmental Protection Agency, 40 CFR Part 266 Storage, Treatment, Transportation, and Disposal of Mixed-Waste, 2001.
- [3] A. Tarancón, J.F. García, G. Rauret, Nuclear Instruments & Methods in Physics Research, Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors, and Associated Equipment, 516 (2004) 602-609.
- [4] A. Tarancon, J.F. García, G. Rauret, Analytica Chimica Acta, 463 (2002) 125-134.
- [5] M. Khayatzadeh Mahani, M. Chaloosi, A.R. Khanchi, M. Ghannadi Maragheh, B. Salimi, F. Asgharizadeh, Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 275 (2008) 427-432.
- [6] E.P. Horwitz, M.L. Dietz, D.E. Fisher, Anal. Chem., 63 (1991) 522-525.
- [7] A. Tarancon, J.F. Garcia, G. Rauret, Analytica Chimica Acta, 590 (2007) 232-238.
- [8] L. Ye, I. Surugiu, K. Haupt, Anal. Chem., 74 (2002) 959-964.
- [9] O. Vigneau, C. Pinel, M. Lemaire, Anal. Chim. Acta, 435 (2001) 75-82.
- [10] D.K. Singh, S. Mishra, Anal. Chim. Acta, 644 (2009) 42-47.

[11] United States Environmental Protection Agency, United States Department of Defense, United States Department of Energy, United States Department of Homeland Security, United States Nuclear Regulatory Commission, United States Food and Drug Administration, United States Geological Survey, National Institute of Standards and Technology, Multi-Agency Radiological Laboratory Analytical Protocols Manual (MARLAP), vol. II, 2004.

[12] I. Hamerton, J.N. Hay, J.R. Jones, S. Lu, *Chemistry of Materials*, 12 (2000) 568-572.

[13] L.R. Morris, R.A. Mock, C.A. Marshall, J.H. Howe, *J. Am. Chem. Soc.*, 81 (1959) 377-382.

[14] C. Chen, C. Chen, *Journal of Applied Polymer Science*, 86 (2002) 1986-1994.

[15] H. Bagán, S. Hartvig, A. Tarancón, G. Rauret, J.F. García, *Analytica Chimica Acta*, 631 (2009) 229-236.

[16] A. Bhaskarapillai, N.V. Sevilimedu, B. Sellaergren, *Ind Eng Chem Res*, 48 (2009) 3730-3737.

### **3.3. Discussió global**

Aquest treball es divideix en dos parts, l'aplicació de l'escintil·lació plàstica (PS) a la quantificació de mostres d'elevada salinitat i el desenvolupament de mètodes per a la millora de la selectivitat utilitzant l'PS.

La primer part del treball, és l'aplicació de l'PS a mostres de matriu complexa provinents de l'estudi de traçadors petrolífers, concretament el  $S^{14}CN$ . El tractament d'aquest traçadors genera una matriu d'elevada salinitat que produeix problemes de separació de fases en escintil·lació líquida (LS).

Els fonaments i l'aplicació de l'PS són poc estudiats, el treball amb mostres de matriu complexa ha servit també com a primera etapa per establir unes condicions òptimes de mesura, estudiar diferents fenòmens bàsics de l'PS i plantejar nous paràmetres de *quenching* capaços de modelar els fenòmens trobats i proposar nous procediments de calibratge.

Un cop completada aquesta primera etapa, la segona part d'aquest estudi ha estat el desenvolupament de nous mètodes per a la millora de la selectivitat durant la mesura per PS. La millora s'ha focalitzat en dos aspectes: el primer, relacionat amb el tractament de la senyal en el moment de la mesura o dels espectres registrats i, el segon, procurant la separació química dels radionúclids d'interès.

La primera de les estratègies ha estat, per una banda, la classificació durant l'adquisició de la senyal produïda com procedent d'un radionúclid emissor alfa o beta en funció de la seva durada en el temps. Per aquest motiu, s'ha utilitzat el valor del paràmetre PSA dels detectors comercials en l'anàlisi de dos emissors beta, un de baixa energia ( $^3H$ ) i un d'alta energia ( $^{90}Sr/^{90}Y$ ) i un emissor alfa  $^{241}Am$ .

Per l'altre banda, l'anàlisi dels espectres s'ha centrat en l'aplicació de mètodes quimiomètrics, concretament el model de PLS, a una mescla ternària d'emissors alfa, beta i beta-gamma ( $^{241}\text{Am}$ ,  $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$  i  $^{137}\text{Cs}$ , contaminants importants produïts en les centrals nuclears).

La segona de les estratègies ha estat la separació química del radionúclid d'interès ( $^{90}\text{Sr}$ , un radionúclid d'alta toxicitat produït en les centrals nuclears) utilitzant microesferes d'PS modificades o sintetitzades seguint dues estratègies: la d'immobilització d'extractants selectius i la síntesi d'un polímer imprès.

### 3.3.1. Determinació de mostres d'elevada salinitat

La primer part d'aquest estudis és l'anàlisi de mostres d'elevada salinitat mitjançant l'PS (*Plastic vs Liquid Scintillation for  $^{14}\text{C}$  radiotracers determination in high salt matrices*). Aquestes mostres provenen de traçadors petrolífers que abans dels seu anàlisis han de ser purificats i preconcentrats mitjançant columnes de bescanvi iònic. La seva elució amb  $\text{NaClO}_4$  2,8 M produeix un medi d'elevada força iònica que genera problemes de separació de fases en LS però no en PS degut a què la mescla obtinguda és intrínsecament heterogènia.

El primer pas en aquest estudi va ser l'optimització de la mesura, tant del mètode de preparació de la mostra que inclou: l'agitació del vial amb la solució i les microesferes d'PS durant 2 min en un bany d'ultrasons (per eliminar el gas dissolt en la solució millorant així la reproductibilitat) i la centrifugació durant 10 min a 5000 rpm (per compactar el contingut del vial millorant-ne així l'eficiència de detecció i la seva reproductibilitat), com de la proporció d'escintil·lador i solució: 1,5 ml per 3,6 g.

El pas següent va ser estudiar l'efecte de la sal i de substàncies acolorides en les mesures per PS comparant-lo amb el què succeeix a la tècnica clàssica d'LS. Les substàncies



acolorides mostraven tant en LS com en PS el comportament produït pel *quenching* de color, el desplaçament de l'espectre cap a la zona de baixa energia i la disminució de l'eficiència de detecció. En canvi, la presència de sal produïa efectes diferents en LS i PS. En LS s'observava la variació de l'espectre d'eficiència pròpia del *quenching* químic mentre que en PS només apareix una disminució en l'àrea sense desplaçament dels espectres d'eficiència. Aquest comportament evidencia un tipus de *quenching* no descrit fins aleshores produït per la pèrdua d'energia de l'electró per col·lisions sofertes abans que aquest arribi a l'PS. Aquest efecte es va descriure inicialment com a *quenching* d'ionització, el tipus de *quenching* més proper i menys conegut dins la seqüència d'afebliment de la senyal des de l'emissió fins a la detecció. Els treballs posteriors sobre aquest fenomen i l'aprofundiment en l'estudi del *quenching* d'ionització van demostrar que aquest efecte no podia ser inclòs en aquesta categoria i ha estat necessari la definició d'un nou tipus de *quenching* anomenat *quenching* de partícula.

Aquest nou tipus de *quenching* no és observable en LS, a causa de la curta distància entre la mostra i l'escintil·lador, a més, presenta un comportament totalment diferent del color ja que no produeix un desplaçament dels espectres sinó una simple disminució de l'eficiència de detecció. Aquest fet fa difícil la utilització dels paràmetres clàssics de mesura per a la seva modelització fent necessària la utilització de paràmetres indirectes complementaris com la densitat, que pot ser un indicador del número de partícules presents a la solució amb les què podria interaccionar l'electró. A més, el fet que el comportament del *quenching* de partícula i de color fos diferent va fer necessari el desenvolupament de nous paràmetres de *quenching* per a la modelització dels dos fenòmens (*Classical vs. evolved quenching parameters and procedures in scintillation measurements*).

Els nous paràmetres de *quenching* proporcionats són evolucions dels paràmetres clàssics a partir de les capacitats actuals de càlcul i dels mètodes quimiomètrics existents. La modelització de l'eficiència de detecció es va fer seguint diferents estratègies: tenint en compte el fenomen de *quenching* que el produeix, sense tenir-lo en compte i fent servir mètodes quimiomètrics. Els resultats indiquen que els nous paràmetres proporcionen millors resultats que els clàssics per a la modelització de l'eficiència de detecció i el càlcul

de l'activitat. A més, aquest procediments donen els millors resultats quan pel calibratge es té en compte el tipus de *quenching* que s'ha de modelar.

Aplicant les conclusions extretes amb l'estudi dels paràmetres de *quenching* (calibrant els dos fenòmens separatament) es van poder quantificar les mostres reals i marcades amb errors inferiors al 5%. Els resultats obtinguts són comparables als que s'obtenen per LS però amb l'avantatge de produir una mesura més robusta respecte a canvis en la matriu ja que no presenta problemes de separació de fases.

### **3.3.2. Tècniques de millora de la selectivitat**

Un cop estudiada l'aplicació de l'PS a matrius salines i utilitzant les condicions de mesura optimitzades, es van estudiar diferents mètodes per a la millora de la selectivitat.

#### **3.3.2.1. Instrumentació i paràmetres associats**

El primer mètode estudiat va ser la discriminació dels impulsos registrats en les mesures per PS a partir de la seva distribució temporal. Per aquest propòsit es va utilitzar el paràmetre PSA del detector comercial Quantulus (*Alpha beta pulse shape discrimination in plastic scintillation using commercial scintillation detectors*). A causa de la menor component retardada en PS i al fet que el paràmetre està optimitzat per a les senyals produïdes en LS, la seva aplicació a les mesures per PS requereix un treball específic.

Per aquest motiu, la primera part de l'estudi va ser la comparació de les mesures obtingudes per LS i PS. En ambdues tècniques, els errors de classificació pels emissors beta són menors com menor és l'energia. Aquest fet es produeix degut a que la distribució de l'impuls depèn de l'energia, sent de menor durada com menor és l'energia de la partícula. A més a més, en PS els errors de classificació pels emissors beta són menors que

en LS que té un temps de decaïment més llarg. Amb l'emissor alfa el comportament es molt diferent. En LS els espectres dels emissors alfa són un pic estret, mentre que en PS, degut al *quenching* de partícula, el seu espectre és similar al d'LS però acompanyat d'una cua a baixes energies. Com ja s'ha dit, la durada de l'impuls depèn de l'energia i, per tant, aquesta cua de baixa energia genera impulsos de durada més curta que són classificats com a beta produint errors de classificació molt més grans que en el cas d'LS.

El pas següent va ser l'estudi de l'efecte de la matriu (substàncies acolorides i contingut d'àcid) en PS. En aquesta part es va observar com el *quenching* de color actua desplaçant els espectres a baixes energies i, a més, s'observa una major classificació de la senyal com a emissió de tipus beta. A més a més, es va observar un increment de l'eficiència de detecció en aquells patrons amb menor concentració d'àcid. Aquest comportament es pot atribuir a l'absorció del radionúclid en les microesferes d'PS, sent necessària l'addició d'una petita quantitat d'àcid (HCl 0,1 M) per tal d'evitar aquest procés.

A causa del major error de classificació en els emissors alfa per PS que en LS, no es pot dur a terme el mateix procediment de calibratge en ambdues tècniques. En LS s'escull un PSA de compromís amb mínim error de classificació de l'emissor alfa i beta. En PS es proposa l'aplicació d'un mètode de calibratge amb 2 valors de PSA diferents, un per determinar els emissors alfa, on la contribució dels beta sigui mínima, i l'altre per determinar els emissors beta, on la contribució dels emissors alfa sigui mínima.

Aplicant aquest procediment de calibratge s'obtenen errors inferiors al 7% en la quantificació de mostres reals marcades.

Aquests resultats demostren que el paràmetre de PSA pot aplicar-se per la discriminació  $\alpha/\beta$  en la mesura per PS però també indiquen que aquest treball ha de continuar-se amb l'utilització de microesferes d'PS amb una composició que generi una major component retardada, emprant paràmetres de PSA optimitzats per PS o evaporant la mostra sobre les microesferes d'PS. Aquesta darrera opció permetria la millora de l'eficiència de detecció i

el límit de detecció, així com la minimització del *quenching* de partícula per l'absència de solució que eliminaria la cua de baixes energies i milloraria els errors de classificació pels emissors alfa.

Finalment, el procediment de calibratge a 2 PSA diferents no es només aplicable a l'PS sinó que també es podria aplicar a les mesures per LS on es donen problemes de discriminació  $\alpha/\beta$ , ja que la solució mesurada presenta, en general, una matriu de composició variable (conseqüència de la naturalesa de la mostra i del seu procés de tractament) que produeix un *quenching* diferent i, per tant, una classificació  $\alpha/\beta$  i una eficiència de detecció diferents. Aquests problemes es minimitzarien amb aquest mètode. En aquest mateix sentit, la comercialització de detectors que registressin tots els valors de PSA alhora permetria la utilització de valors de discriminació en funció de l'energia i no obligaria a treballar amb un valor fix. En els últims anys, s'han desenvolupat detectors que permeten l'adquisició de les dades però no permeten la discriminació com una funció de l'energia si no es fa un tractament de les dades específic desenvolupat per l'usuari.

### 3.3.2.2. Mètodes quimiomètrics

Un altre dels mètodes estudiats ha estat l'anàlisi dels espectres obtinguts mitjançant tècniques quimiomètriques com PLS que permeten l'anàlisi i quantificació de mesclades de radionúclids sense tractament químic previ.

En aquest treball s'ha estudiat la quantificació d'una mescla utilitzant diferents models de PLS que calibrin tots els radionúclids a l'hora (PLS2) o individualment (PLS1), utilitzant els espectres de la mostra o els espectres nets i modelant els espectres prèviament separats per PSA (*Mixture quantification using PLS in plastic scintillation measurements*). La diferència entre els resultats obtinguts pels diferents models aplicats no és molt important, sent més visible en la quantificació de mostres unitàries on l'espectre net amb PSA dona els millors resultats.

Aquest estudi demostra que el model de PLS pot ser aplicat a la quantificació de mesclades de radionúclids amb errors inferiors al 10%. Aquests errors són relativament més elevats que els obtinguts habitualment però permeten l'anàlisi quantitatiu de tots els radionúclid presents a la mostra sense tractament químic. Malgrat això, aquesta tècnica requereix la preparació i mesura d'un nombre important de patrons que només compensaria en aquells casos on sigués necessària la quantificació d'un nombre elevat de mostres.

A partir dels resultats dels diferents models aplicats s'observa que la separació prèvia de senyals mitjançant el paràmetre de PSA no produeix una millora rellevant en la quantificació. Aquest fet implicaria que pot utilitzar-se el model de PLS per a la mesura de l'activitat  $\alpha/\beta$  total en aquells detectors que no disposessin d'un sistema de discriminació alfa/beta.

### 3.3.2.3. Extracció sobre suport

L'últim dels mètodes estudiats és l'extracció química del radionúclid sobre un suport d'PS. Per la preparació de la resina d'PS es van seguir dues estratègies diferents: immobilització d'un extractant selectiu o generació d'un polímer amb cavitats específiques (polímer imprès).

#### *Immobilització*

El primer dels mètodes aplicat va ser la immobilització de l'extractant selectiu sobre les microesferes d'PS (*Radiostrontium separation and measurement in a single step using plastic scintillators plus selective extractants. Application to aqueous sample analysis*). Aquest mètode presenta l'avantatge d'unificar l'extracció química i la preparació de la mesura en una sola etapa per matrius aquoses (mostres d'aigua o mostres resultants del tractament químic).

Per tal de poder aplicar aquest mètode va ser necessària l'optimització de diferents aspectes químics i mecànics. Un medi de separació que pogués retenir l'estronci sense degradar l'escintil·lador ( $\text{LiNO}_3$  6 M), una proporció adequada entre escintil·lador i extractant, per recobrir homogèniament les microesferes i minimitzar l'absorció d'energia dels electrons; i, finalment, una compactació del vial que evites la formació de camins preferents, que es va resoldre amb l'aplicació d'ultrasons durant el procés de separació.

Un cop optimitzats aquests aspectes, es va passar a l'establiment del límit de detecció i a la quantificació de les mostres.

La quantificació de mostres marcades amb una activitat coneguda en diferents matrius (aigua de beguda, de riu i de mar) i la determinació de l'estronci en la solució de rentat, 28 dies després de la separació quan s'ha arribat a l'equilibri, van servir per avaluar la retenció d'estronci a la resina d'PS.

Durant aquestes mesures es va observar com l'error de quantificació s'incrementava amb un biaix negatiu en disminuir l'activitat de la mostra. Aquest comportament es va atribuir a l'absorció de més estronci o itri en les mostres de baixa activitat degut a la menor quantitat de portador present. Aquest problema es va resoldre amb l'addició d'una quantitat fixa de portador per igualar la concentració d'estronci i itri, previsiblement baixa a les mostres reals.

L'aplicació d'aquest mètode va permetre la quantificació de l'activitat d'estronci en mostres aquoses amb errors inferiors al 4%. Cal ressaltar que entre les mostres se n'inclouïen d'aigua de mar, que contenen una major quantitat de sals, no sent aquesta suficient com per modificar la retenció i, per tant, la capacitat de quantificació.

El sistema es mostra capaç per aplicar-lo a matrius salines, malgrat això, si la presència de sals fos molt elevada, com a conseqüència de determinats atacs químics, la retenció podria veure's modificada i podria ser necessària la utilització d'un traçador.

### *Polímers impresos*

El segon mètode d'extracció utilitzat va ser la síntesi d'un escintil·lador plàstic imprès (SIP). L'avantatge potencial d'aquesta aproximació és la fabricació de resines d'extracció a partir de complexants genèrics que unifiquin l'etapa d'extracció i mesura.

L'estructura de l'SIP inclou un monòmer funcionalitzat que complexi el radionúclid a estudiar, un entrecreuador que dongui rigidesa estructural i un solut fluorescent que li dongui capacitats escintil·ladores (*Scintillation-imprinted polymer for radiostrontium separation and quantification*).

Per a la realització de l'SIP, es va començar estudiant una primera composició basada en els estudis bibliogràfics. Aquest primer intent va evidenciar problemes en la formació d'un complex soluble entre l'estronci i el monòmer funcionalitzat. L'estudi va continuar amb la cerca de tècniques per la solubilització del complex (control del pH, utilització de diferents solvents, utilització de tensioactius, addició d'aigua i la utilització d'acetat d'estronci) sense donar bons resultats. Aquest fet va mostrar la necessitat de sintetitzar nous monòmers funcionalitzats per tal d'obtenir un complex soluble. Aquest procediment és complicat ja que, tot i l'experiència en la síntesi de polímers impresos del centre on es va desenvolupar aquest treball, el comportament dels monòmers no pot establir-se a priori. En aquest sentit, es va sintetitzar un nou monòmer amb una alta solubilitat en solvents polars que també precipitava en formar el complex.

Aquestes dificultats van aturar temporalment aquest estudi que serà continuat amb les síntesis d'altres monòmers funcionalitzats basats en l'ús de derivats de l'EDTA i l'estudi d'altres metalls.

L'estudi desenvolupat fins el moment mostra com part de l'analit amb què es forma el polímer queda retingut al seu interior. Aquest fet és especialment important en la síntesi de l'SIP quan no es disposi d'un isòtop estable del radionúclid a determinar, com en el cas de l'urani. El fet de què part dels isòtops emprats en la síntesis quedessin parcialment incorporats al polímer elevaria el seu senyal de fons i, per tant, el límit de detecció.

Els polímers impresos es presenten com una bona alternativa en aquells casos on no es coneguin extractants selectius, el complex format sigui suficientment soluble i es disposi d'un isòtop estable per a la síntesi del polímer. Un darrer punt a millorar és el canvi d'escala entre les quantitats utilitzades en les aplicacions actuals i les quantitats necessàries per les aplicacions radiològiques.

En conjunt, els diferents mètodes desenvolupats en aquest treball són complementaris i poden tenir el seu camp d'aplicació en diferents problemes relacionats amb la mesura selectiva de la radioactivitat ambiental.

La mesura de l'activitat alfa/beta total es pot dur a terme per escintil·lació plàstica utilitzant el paràmetre PSA.

El calibratge multivariant pot ser utilitzat com a substitut en la mesura de l'activitat alfa/beta total a més d'ampliar la seva aplicació a la quantificació dels diferents radionúclids presents a la mostra.



Finalment l'extracció química sobre les microesferes d'PS presenta els millors resultats en la quantificació del radionúclid seleccionat per l'anàlisi. Dins d'aquestes tècniques, la d'immobilització presenta clars avantatges per a la seva aplicació real en mesures en rutina, mentre que la dels polímers impresos requereix d'un estudi més ampli.



## **4. Conclusions**

---



#### **4. Conclusions**

L'escintil·lació plàstica pot utilitzar-se per a la determinació de l'activitat en mostres d'elevada salinitat amb errors similars als obtinguts per escintil·lació líquida amb l'avantatge de ser més reproducible vers canvis de matriu, ja que no s'hi pot donar separació de fases.

L'escintil·lació plàstica té l'avantatge general de no produir residus mixtos.

La presència de substàncies acolorides produeix el mateix efecte en escintil·lació líquida que en plàstica: decreixement en l'eficiència de detecció i desplaçament dels espectres cap a baixes energies.

La presència de sals a la solució de mesura produeix *quenching* químic en escintil·lació líquida i *quenching* de partícula en escintil·lació plàstica.

El *quenching* de partícula té un comportament diferent de la resta de tipus de *quenching*, produeix una disminució en l'eficiència de detecció sense desplaçament de l'espectre. Per aquest motiu no es pot modelar per paràmetres clàssics com l'SQP(E) i és necessària la utilització d'altres paràmetres complementaris com la densitat.

Els diferents tipus de *quenching* necessiten d'una modelització específica, per tant, el procediment de calibratge que tingui en compte els diferents fenòmens de *quenching* i inclogui tantes etapes com tipus de *quenching* hi hagi proporcionarà els millors resultats.

Els paràmetres de *quenching* evolucionats WDW i MWA-SCR produeixen millors resultats que els paràmetres clàssics. L'SCR-non-limited proporciona millors resultats que l'SCR-limited i el MVC-PLS també produeix bons resultats en la modelització.

Els emissors beta analitzats per escintil·lació plàstica tenen menor eficiència de detecció, espectres desplaçats a baixes energies i menor error de classificació amb PSA que en l'escintil·lació líquida.

Els emissors alfa mesurats per escintil·lació plàstica tenen menor eficiència de detecció, una cua a baixes energies en l'espectre i un major error de classificació amb PSA que en l'escintil·lació líquida.

L'error de classificació per PSA depèn de l'energia de l'emissió ja que, com menor és l'energia, més ràpid és el decaïment i, per tant, més possible és la seva classificació com a emissió beta. En escintil·lació líquida l'energia és sempre més gran que en escintil·lació plàstica.

A l'escintil·lació plàstica no hi ha cap valor de PSA que eviti la classificació incorrecta dels emissions alfa ja que, a causa de la pèrdua d'energia i a la menor component retardada la duració de la senyal produïda per aquest isòtops, té un valor més proper al corresponent de les partícules beta. A l'escintil·lació plàstica la diferència entre el senyal produït pels emissors alfa i beta és molt menor que en l'escintil·lació líquida.

El *quenching* de color produeix que les emissions es classifiquin més com a beta que com a alfa.

Les mostres per escintil·lació plàstica han d'incloure una petita quantitat d'àcid per evitar l'absorció dels radionúclids en les microesferes de plàstic.

A l'escintil·lació plàstica, la quantificació de l'activitat deguda als emissors  $\alpha$  i  $\beta$  requereix d'un calibratge basat en la mesura a dos valors de PSA obtenint-se errors relatius inferiors al 7%.

La quantificació d'emissors alfa i beta en mescles ternàries per escintil·lació plàstica mitjançant PLS produeix, en general, errors relatius inferiors al 10%.

La determinació separada de l'activitat deguda a emissors  $\alpha$  i  $\beta$  per escintil·lació plàstica pot realitzar-se mitjançant PLS en aquells detectors que no disposin d'un paràmetre de PSA.

L'escintil·lació plàstica amb extractants selectius és un nou procediment que unifica els processos de separació i mesura.

El procediment per la quantificació de radioestronci per escintil·lació plàstica amb extractants selectius ha inclòs el desenvolupament d'un vial columna i l'establiment d'un medi de separació que elimina la luminescència i en el què les microesferes d'escintil·lador plàstic són estables.

Utilitzant aquest mètode, els errors relatius per la quantificació de radioestronci en mostres aquoses són inferiors al 4% amb una activitat mínima detectable de 0,46 Bq/l utilitzant 10 ml de mostra.

La síntesis d'un polímer imprès per estronci presenta dificultats relacionades amb la reduïda solubilitat dels complexos d'estronci. Es necessària la síntesis de nous monòmers funcionalitzats per poder obtenir les microesferes d'SIP.

El procés de síntesis dels polímers impresos desenvolupat pot ser fàcilment aplicable per altres metalls amb millor solubilitat.

En resum podem dir com a conclusions generals que:

L'escintil·lació plàstica pot ser utilitzada per a la mesura de mostres d'elevada salinitat.

Els paràmetres de *quenching* evolucionats permeten modelar l'efecte del *quenching* i quantificar l'activitat dels radionúclids amb millors resultats que els obtinguts amb els paràmetres clàssics.

L'escintil·lació plàstica pot ser utilitzada per la mesura selectiva d'emissors alfa i beta utilitzant diferents mètodes de millora de la selectivitat.



## **5. Annexos**

---



## 5.1. Acronyms

3HF	3-hydroxy flavone
Ac-PPO	(2,5-diphenyloxazol-4-yl)methyl acrylate
AIBN	azobisisobutyronitrile
BBD	2,5-di-(biphenyl-4-yl)-1,3,4-oxadiazole
BBO	2,5-di(biphenyl-4-yl)oxazole
BBOT	2,5-bis-(5-t-butyl-benzoxazo-2-yl) thiophene
bis-MSB	p-bis-(o-methylstyryl)benzene
butil-PBD	2-(4-t-butylphenyl)-5-(biphenyl-4-yl)1,3,4-oxadiazole
CRE	cumulative relative error
dimetil POPOP	1,4-bis-2-(4-methyl-5-phenyloxazolyl)benzene
DIN	1,2-isopropylnaphthalene
DMSO	dimethyl sulfoxide
DtBuCH18C6	4,4'(5')-di-t-butylcyclohexano-18-crown-6
DVB	divinyl benzene
EPA	Environmental Protection Agency
FM	figure of merit
FMT	photomultiplier tube
FPI	formación de personal investigador
GMA-IDA	2-methylacrylic acid 3-(bis-carboxymethylamino)-2-hydroxy-propyl ester
H#	Horrock's number
HBT	2-(2-hydroxyphenyl)-benzothiazole
IDA	iminodiacetic acid
IFE	Institute for Energy Technology
LAB	dodecylbenzene
LOD	limit of detection
LS	liquid scintillation
LW	lower window
MCA	multichannel analyser
MICINN	Ministerio de Ciencia e Innovación

MIP	metal imprinted polymer
MVC	multivariate calibration
MWA-SCR	multiple window approach-SCR procedure
NPD	2-(1-naphthyl)-5-phenyl-1,3,4-oxadiazole
NPO	2-(1-naphthyl)-5-phenyloxazole
NPP	nuclear power plant
OW	optimum windows
PBBO	2-(biphenyl-4-yl)-6-phenylbenzoxazole
PBD	2-phenyl-5-(biphenyl-4-yl)-1,3,4-oxadiazole
PBO	2-(biphenyl-4-yl)-5-phenyloxazole
PC	principal component
PCA	principal component analysis
PDD	pulse decay discrimination
PET	positron emission tomography
PLS	partial least square
PMP	1-phenyl-3-mesityl-2-pyrazoline
POPOP	1,4-bis-2-(5-phenyloxazolyl)benzene
PPD	2,5-diphenyl-1,3,4-oxadiazole
PPO	2,5-diphenyloxazole
PS	plastic scintillation
PSm	plastic scintillator microspheres
PSA	pulse shape analysis
PSD	pulse shape discrimination
PXE	phenyl-ortho-xyllethane
RIA	radioimmunoassay
SCR	sample channel ratio
SCR-limited	SCR
SCR-non-limited	SCR with no internal window position limitation
SDS	sodium dodecyl sulfate
SEM	scanning electron microscope
SIP	scintillation imprinted polymer
SIS	spectral index of the sample
SIS(ext)	SIS for the spectra of the external standard gamma source

SPA	scintillation proximity assay
SQP(E)	(spectral quenching parameter of the external standard
SQP(I)	spectral quench parameter of isotope
TP	p-terphenyl
tSIE	transformed spectral index of the external standard
UW	upper window
VbIDA	N-(vinylbenzylimino)diacetic acid
WDW	weighted discontinuous window



## 5.2. Objective

The objective of this work is to develop different methods for improving selectivity in plastic scintillation measurements.

To achieve this objective, the work is divided into the following parts:

Application of plastic scintillation to the quantification of samples with salt matrices

Application of plastic scintillation to the measurement of oil tracer samples

Development of new quenching parameters

Selectivity improvement in measurement by plastic scintillation

$\alpha/\beta$  particle emitter radionuclide discrimination in plastic scintillation measurements using the PSA parameter

Ternary mixture quantification using PLS in plastic scintillation measurements

Radiostrontium separation and measurement using plastic scintillation plus selective extractants

Imprinted polymer synthesis for strontium separation and measurement





### **5.3. Global discussion**

This work is divided in two parts: the application of plastic scintillation (PS) to the quantification of high salt samples; and the development of different methods to improve selectivity using PS.

In the first part, PS is applied to the quantification of samples with complex matrices that come from the study of oil tracers, specifically  $S^{14}CN^-$ . The chemical treatment of these radiotracers generates a high salt matrix that produces problems of phase separation in liquid scintillation (LS).

The fundamentals and application of PS are little knowledge; the analysis of complex matrix samples is a first step towards establishing optimum measurement conditions in order to study the different basic PS mechanisms and propose new quenching parameters that are capable of modelling the phenomena found, and also new calibration procedures.

The second part of the study involves the development of new methods to improve selectivity during the PS measurement step. This part focuses on two aspects: the first is related with the treatment of the signal in the measurement process or in the spectra registered, and the second focuses on the chemical separation of the radionuclide studied.

The first of these aspects includes the classification of the signals registered during the measurement of alpha or beta emitters as a function of the temporary distribution. For this purpose, the PSA included in some commercial detectors was used in the analysis of two beta emitters, one of low energy ( $^3H$ ) and the other of high energy ( $^{90}Sr/^{90}Y$ ), and one alpha emitter ( $^{241}Am$ ).

This first aspect also includes spectral analysis using chemometric techniques (PLS model) of ternary mixtures of alpha, beta and beta-gamma emitters ( $^{241}\text{Am}$ ,  $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$  and  $^{137}\text{Cs}$ , important pollutants from nuclear power plants).

The second aspect studied is chemical separation of the selected radionuclide ( $^{90}\text{Sr}$ : high-toxicity radionuclide) via modifying or synthesizing PS microspheres by following two strategies: immobilization of selective extractants and imprinted polymer synthesis.

### 5.3.1. Determination of high salt samples

The first part of this study is the analysis of high salt samples using PS (*Plastic vs Liquid Scintillation for  $^{14}\text{C}$  radiotracers determination in high salt matrices*). The samples, from radiotracers used in the study of oil reservoirs, require purification and preconcentration using ionic exchange columns before measurement. The elution of the radiotracer from the columns using 2.8 M  $\text{NaClO}_4$  generates a high ionic strength medium that produces phase separation in LS but not in PS because the mixture obtained is intrinsically heterogeneous.

The first step was the optimization of sample preparation for the measurement: shaking the vial with the solution and the PS microspheres in an ultrasonic bath for 2 min (to remove dissolved gas, thereby improving reproducibility) and then centrifuging it for 10 min at 5000 rpm (to compact the vial contents, thus improving detection efficiency and reproducibility) and also establishing the optimum sample:scintillator proportion as 1.5 ml per 3.6 g.

The next step was to study the effect produced by salt and coloured compounds on the PS measurement compared with the classical LS technique. Coloured compounds have the same effect in both LS and PS: colour quenching. This produces a shift of the spectra to low energies and a decrease in detection efficiency. The presence of salt has different consequences in LS and PS. In LS, a common shift and decrease in the area of detection

efficiency is observed; produced by chemical quenching. In PS, the matrix produces a decrease in the area without a shift of the spectra. This behaviour suggests a new type of quenching produced by the energy lost in collisions before the electron reaches the PS. This effect was initially qualified as ionization quenching; the closer and less described quenching in the signal attenuation process from emission to detection. Further work on this phenomenon and advances in ionization quenching studies demonstrated that this effect cannot be included in this category and it is necessary to define a new type of quenching: particle quenching.

This new quenching is not observable in LS due to the short distance between the emitter and scintillator in the measurement mixture. This particle quenching also shows different behaviour from that of colour quenching due to the fact that it does not produce a shift in the spectra, only a decrease in detection efficiency. For this reason, it is difficult to use classical parameters to model this effect and it is necessary to use complementary parameters, such as density, as an indicator of the number of particles in solution that can interact with the electron. In addition, due to the differences between colour and particle quenching, it was necessary to develop new quenching parameters for modelling both phenomena (*Classical vs. evolved quenching parameters and procedures in scintillation measurements*).

The new quenching parameters were developed from the classical parameters using current computing capabilities and chemometric methods. The detection efficiency was modelled using different strategies: not taking into account the quenching phenomena; taking the quenching phenomena into account; and the use of chemometric techniques. The results show that the new parameters produce better results than the classical parameters do for modelling detection efficiency and calculating activity. Also, this procedure allows to get better results when the calibration takes into account the quenching phenomena.

Real samples and spiked real samples were quantified by applying the conclusions of the quenching parameters study (taking the quenching phenomena into account) resulting in relative errors less than 5%. These results are similar to those obtained by LS with the

advantage that PS is more robust front matrix changes because no phase separation can take place.

### **5.3.2. Techniques of selectivity improvement**

Once PS was applied to a salt matrix and the measurement conditions were optimized, different methods for improving selectivity were studied.

#### **5.3.2.1. Instrumentation and associated parameters**

The first method studied was discrimination of pulses registered by their temporary distribution during the PS measurement. For this propose, the PSA parameter of a commercial Quantulus detector was used (*Alpha beta pulse shape discrimination in plastic scintillation using commercial scintillation detectors*). Due to the lower delayed component in PS and the fact that the PSA parameter is optimized for the LS signals, application of this parameter to the PS measurements requires specific work.

First, was compared the signal produced by LS and PS measurements. In both techniques, the classification errors become lower as the energy of the beta emitter diminishes. This behaviour is related to the fact that the pulse distribution depends on the emission energy: it becomes shorter with decreasing particle energy. In this sense, the classification errors for beta emitters in PS are lower than in LS, where they have a longer decay time. Alfa emitters have different behaviour in LS and PS. In LS, the alpha emitter spectrum is a sharp peak located at high energies; but in PS, the energy distribution shows the same sharp peak with a tail in the low energy region. Due to the fact that the classification is related to the energy, this low energy tail in the PS measurement is classified as beta emitters producing higher classification errors than those obtained by LS.

Next, the effect of the matrix (coloured compounds and acid content) in PS was studied. This work shows that colour quenching produces a shift of the spectra toward low energies and a higher classification of the emissions as beta signals. In addition to this, an increase in detection efficiency at the lowest acid concentrations was observed. This behaviour can be attributed to radionuclide absorption in the PS microspheres; the addition of a small quantity of acid (HCl 0.1 M) is necessary to avoid this process.

Due to the higher classification error in PS than in LS, it was not possible to apply the same calibration procedure in both techniques. In LS, a compromise PSA value with minimum classification error for the beta and the alpha emitter is selected. In PS, a new calibration procedure was proposed based on the measurement at two different PSA values, one to determine alpha emitters, with minimum interference from the beta emitters, and the other to quantify the beta emitters, with minimum interference from the alpha emitters.

The quantification of spiked real samples using this calibration procedure produces errors lower than 7%.

These results shows that the PSA parameter can be used for  $\alpha/\beta$  discrimination in PS measurements, but also that this work needs to be continued using PS microspheres with a composition that generates more delayed component, using the PSA parameters optimized for the PS signal or evaporating the sample onto the PS microspheres to reduce the energy lost. This last approach produces an improvement in the detection efficiency and detection limit and also minimizes particle quenching, due to the absence of solution and, as a consequence, removes the low energy tail from the alpha emitters and reduces classification errors.

Finally, the calibration procedure for PS based on two PSA values can also be applied to LS measurements. LS has  $\alpha/\beta$  discrimination problems due to the fact that, in general, samples present a variable composition (as a consequence of the nature of the samples or

the treatment process they undergo) that produces different quenching and consequently a different  $\alpha/\beta$  classification and detection efficiency. This problem can be minimized by applying the two PSA calibration methods. In this sense, the commercialization of new detectors that permits to obtain the alpha/beta separation for any PSA value in a single measurement will allow the use of an energy function instead of a fixed PSA value for the alpha/beta separation. In recent years, detectors that permit this data acquisition have been developed, but they only allow the discrimination function after specific data treatment has been performed by the user.

#### 5.3.2.2. Chemometric methods

Another method studied was the analysis of the spectra obtained by PS using chemometric techniques; the PLS model. This permits to analyse and quantify mixtures of radionuclide activity without prior chemical separation.

In this work, was studied the quantification of mixtures using different PLS models that calibrate all of the radionuclides together (PLS2) or one by one (PLS1), and those that use the sample spectrum or the net spectrum, as well as those that model the spectra previously separated by PSA (*Mixture quantification using PLS in plastic scintillation measurements*). The results do not show important differences between the models, although the most important are in unitary sample quantifications. The best results are obtained when the net spectrum with PSA is used.

This study demonstrates that the PLS model can be applied to radionuclide mixture quantification with errors of less than 10%. These errors are relatively higher than those normally obtained, but they permit to quantitatively analyse all the radionuclides present in the sample without chemical treatment. However, this method requires the preparation and measurement of an important number of standards, which only compensates if the number of samples to be analysed is high.

The results obtained with the models show that previous separation using PSA does not produce a notable improvement in quantification. This implies that PLS can be used for gross  $\alpha/\beta$  measurement in detectors that do not include an alpha/beta discrimination parameter option.

#### 5.3.2.3. Extraction on support

The last method studied was chemical extraction of the radionuclide on a PS support. To prepare the PS resin, two different strategies were followed: immobilization of a selective extractant onto the PS microspheres; and the synthesis of a polymer with specific cavities (an imprinted polymer).

##### *Immobilization*

First was attempted to immobilize the selective extractant on the PS microspheres (*Radiostrontium separation and measurement in a single step using plastic scintillators plus selective extractants. Application to aqueous sample analysis*). This method has the advantage of unifying the chemical extraction and the measurement preparation in a single step in the processing of aqueous samples (water samples or solutions from chemical treatment).

To apply this method, the optimization of different chemical and mechanical aspects were necessary. These were: a separation medium capable of retaining strontium without scintillator degradation ( $\text{LiNO}_3$  6 M); an adequate proportion of extractant and scintillator, to recovery the microspheres homogeneously and minimize the absorption of electron energy; and finally, vial compaction that avoids the formation of preferential ways, which was resolved using ultrasound throughout the experimental procedure.

Once these aspects were optimized, the next step was to establish the detection limit and to proceed to sample quantification.

The quantification of samples spiked with a known activity in different matrices (drinking, sea and river water) and the determination of the strontium in the rinse solution, 28 days after chemical separation when equilibrium is reached, were used to evaluate strontium retention in the PS resin.

Measurements on detection limit samples showed an increasing error with a negative bias when the activity of the samples decreased. This behaviour was attributed to the retention of more strontium or yttrium in the samples with low activity due to the smaller amount of carrier. This drawback was solved by adding a small, fixed quantity of carrier to obtain a constant strontium and yttrium concentration, which is usually negligible in real samples.

The quantification of strontium activity in the real spiked samples using this procedure showed relative errors less than 4%. These samples included sea water matrices. These samples contain a large quantity of salts but not enough to modify the retention and consequently the quantification capability.

These results show that the proposed procedure can be applied to salt matrices. However, there is a possibility that, as a consequence of certain chemical attacks, the content of salt is extremely high and retention could be modified. In these cases, the use of a tracer would be necessary.



---

### *Imprinted polymers*

The second extraction method used was the synthesis of a scintillation-imprinted polymer (SIP). The potential advantage of this approach is that a synthesised extractive resin unifies extraction and separation from generic complexants.

The SIP structure includes: a functional monomer, to bind to the radionuclide studied; a crosslinker, to provide structural rigidity; and a fluorescent solute, to make the polymer scintillator (*Scintillation-imprinted polymer for radiostrontium separation and quantification*).

First of all, an initial composition for the SIP synthesis based on bibliographic information was studied. This initial composition presented the problem of forming a non-soluble complex of strontium with the functional monomer. Next, were studied different techniques to improve the solubility (pH control, use of different solvents, use of surfactants, addition of water and use of strontium acetate) but without obtaining the desired results. This led to the necessity of synthesizing new functional monomers to obtain the soluble complex. This is complex because, in spite of experience of the centre where this work was developed, the monomer behaviour cannot be easily predicted. Nonetheless, a new functional monomer with a high solubility in polar solvents was synthesized, but this new monomer also forms insoluble complexes with strontium.

These difficulties temporarily stopped the study, which will be continued with the synthesis of new functional monomers based on the use of EDTA derivates and the study of other metals.

The study developed up until now shows that some amount of the analyte used for the polymer synthesis remains inside the SIP. This is especially important in the SIP synthesis of radionuclides that do not have stable isotopes, such as uranium. This fact implies that

for these cases, the background will increase and, as a consequence, so will the detection limit.

Imprinted polymers can be considered good alternatives in cases where there are no selective extractants, the complex formed has enough solubility and there exist stable isotopes for synthesis. A final point to improve is the change of scale from the quantities used in actual applications and the quantities needed in radiological applications.

In summary, the different methods developed in this study are complementary and have applications in different problems related with selective environmental radioactivity measurements.

Gross alpha/beta activity can be measured by plastic scintillation using PSA parameters.

Multivariate calibration can be used, instead of PSA, for the gross alpha/beta measurement with the advantage of quantifying the different radionuclids present in the sample.

Finally, chemical extraction on PS microspheres shows the best results in radionuclide activity quantification. Of these techniques, immobilization presents the best characteristics for real application to routine analysis while the use of imprinted polymers require further study.

## **5.4. Conclusions**

Plastic scintillation can be used for the determination of high salt samples with similar errors to those obtained using liquid scintillation. In this type of sample, plastic scintillation is more robust and reproducible because phase separation cannot take place.

Plastic scintillation has the general advantage that it does not produce mixed waste.

The presence of colour quenchers produces the same effect in liquid and plastic scintillation: a decrease in the detection efficiency and shift of the spectra towards lower energies.

The presence of salt in the measurement solution produces chemical quenching in liquid scintillation and particle quenching in plastic scintillation.

Particle quenching behaves differently from the other types of quenching in scintillation techniques. It produces a decrease in the detection efficiency without a shift of the spectra. For this reason, it cannot be modelled by classical parameters such as SQP(E) and the use of other parameters such as density is necessary.

The different quenching mechanisms need to be specifically modelled. Thus calibration procedures that take the different quenching phenomena into account and include as many steps as types of quenching are involved, yield better results.

The evolved quenching parameters WDW and MWA-SCR produce better results than classical parameters. SCR-non-limited produces better results than SCR-limited and MVC-PLS also models the efficiency variation adequately.

The analysis of beta emitters by plastic scintillation shows lower detection efficiency, a shift of the spectra towards lower energies and better classification using PSA than liquid scintillation.

The analysis of alpha emitters by plastic scintillation shows lower detection efficiency, a tail in the low energy spectrum region and worse classification using PSA than when the analysis is performed by liquid scintillation.

The capability to discriminate disintegration as alpha or beta using PSA is related to the energy of the particle when it reaches the PS. The lower the energy is, the faster the decay and the more probable it is to be classified as a beta emission. This energy is always higher in liquid scintillation than in plastic scintillation, due to particle quenching.

In plastic scintillation, there is no value of the PSA parameter that avoids the misclassification of alpha emissions. This situation is related to the loss of energy and less delayed component that makes the temporal distribution of alpha and beta emitters similar. In plastic scintillation, the difference between alpha and beta emissions is smaller than in liquid scintillation.

Colour quenching produces to emissions being classified more as beta than as alpha.

Samples measured by plastic scintillation should include a small quantity of acid to avoid radionuclide absorption into the plastic microspheres.

In plastic scintillation, the quantification of the activity of  $\alpha$  and  $\beta$  emitters requires a calibration based on the measurement at two PSA values. Relative errors obtained using this procedure are less than 7%.

The quantification of alpha and beta emitters in ternary mixtures by plastic scintillation using PLS yields, in general, relative errors of less than 10%.

The separate determination of  $\alpha$  and  $\beta$  emitter activities in plastic scintillation can be performed using PLS in detectors that do not include a PSA parameter.

The combination of plastic scintillation plus selective extractants is a new proposed procedure that unifies the separation and measurement process.

The procedure for radiostrontium quantification using plastic scintillation plus selective extractants includes the development of a column vial and the establishment of a separation medium that avoids luminescence and where plastic scintillation microspheres are stable.

Using this procedure, relative errors in radiostrontium quantification in aqueous samples are lower than 4% with a minimum detectable activity of 0.64 Bq/l using 10 ml of sample.

The synthesis of an imprinted polymer for strontium presents difficulties related with the low solubility of strontium complexes. It is necessary to synthesise new functional monomers to obtain the SIP microspheres.

The imprinted polymer synthesis procedure developed here could be applied to other radionuclides with better solubility.

In summary:

Plastic scintillation can be used for the measurement of high salt samples.

Evolved quenching parameters permit the quenching effect to be modelled and the activity of radionuclides to be quantified with better results than those obtained using classical parameters.

Plastic scintillation can be used for the selective measurement of alpha and beta emitters using different methods for selectivity improvement.

## **5.5. Resum dels treballs**

### **Comparació entre escintil·lació plàstica i líquida per a la determinació de radiotraçadors de $^{14}\text{C}$ en matrius d'elevada salinitat**

La utilització de radiotraçadors és un procediment habitual per tal d'entendre millor la dinàmica dels reservoris petrolífers. Diferents molècules i radionúclids s'han utilitzat per aquest propòsit, sent un d'ells el tiocianat marcat amb  $^{14}\text{C}$ .

Les mostres preses en els pous de producció requereixen un pretractament per tal de purificar i concentrar l'activitat del radiotraçador abans de la mesura. El pretractament està basat en l'ús de columnes de bescanvi iònic i la solució eluïda inclou una alta concentració de sal que pot impedir la formació d'emulsions estables quan la mostra líquida i el còctel d'escintil·lació es barregen per a la mesura d'escintil·lació líquida (LS).

L'objectiu d'aquest estudi és avaluar la capacitat de l'escintil·lació plàstica (PS) per determinar l'activitat dels radiotraçadors en matrius salines.

Per aquest propòsit, s'ha fet un estudi comparatiu inicial de la influència de la sal i matrius acolorides en l'eficiència de detecció per PS i LS. Els resultats indiquen que per ambdues tècniques el *quenching* de color produeix el mateix efecte, un decreixement de l'eficiència de detecció i un desplaçament dels espectres, mentre que el *quenching* de la sal produeix efectes diferents en PS i LS, *quenching* d'ionització per PS i *quenching* químic per LS. Com a resultat d'aquesta diferencia, el calibratge necessari per cada mètode es diferent: dos etapes per PS i una sola per LS.

Després d'estudiar el sistema i optimitzar el procediment, es va determinar l'activitat dels radiotraçadors en matrius reals preses a reservoris petrolífers. Els resultats indiquen que PS

té una capacitat similar a la tècnica clàssica LS per determinar l'activitat en aquestes matrius salines amb l'avantatge addicional que no es pot produir separació de fases i no es generen residus mixtos després de la mesura.

### **Comparació de paràmetres de *quenching* i procediments clàssics respecte a evolucionats en les mesures d'escintil·lació: La importància del *quenching* d'ionització**

Els paràmetres de *quenching* utilitzats per modelar les variacions en l'eficiència de detecció no han evolucionat des de la dècada dels 1970s. Mentrestant, les capacitats dels ordinadors han incrementant enormement i el *quenching* d'ionització s'ha evidenciat en les mesures per escintil·lació plàstica. Aquest estudi compara els resultats obtinguts en la quantificació de l'activitat per escintil·lació plàstica de mostres de  $^{14}\text{C}$  que contenen agents que produeixen *quenching* de color i ionització, utilitzant paràmetres clàssics ((SIS, SCR-limited, SCR-nonlimited, SIS(ext), SQP(E)) i evolucionats (MWA-SCR i WDW) i seguint tres procediments: una etapa, que no té en compte el mecanisme de *quenching*; dues etapes, que sí té en compte el mecanisme de *quenching*; i calibratge multivariant. El calibratge en dues etapes (ionització seguit de color) produeix els menors errors relatius, cosa que indica que cada fenomen de *quenching* ha de ser modelat específicament. A més, l'activitat de la mostra es quantifica de manera més acurada quan s'utilitzen els paràmetres evolucionats. El calibratge multivariant-PLS també produeix millors resultats que els que s'obtenen utilitzant els paràmetres clàssics, que confirmen que el fenomen de *quenching* s'ha de tenir en compte. Els límits de detecció obtinguts pels diferents mètodes de calibratge i pels diferents paràmetres són pròxims als obtinguts teòricament utilitzant l'aproximació de Curie.



## **Discriminació alfa/beta per la forma de l'impuls en escintil·lació plàstica utilitzant detectors d'escintil·lació comercials**

La determinació de l'activitat en varis tipus de mostres és una necessitat actual en molts camps diferents. L'anàlisi simultani d'emissors alfa i beta és una opció de rutina quan s'utilitza escintil·lació líquida (LS) i discriminació per la forma de l'impuls. La tècnica de LS però, té un inconvenient important, la generació de residus mixtos. Recentment, diferents estudis han demostrat la capacitat de l'escintil·lació plàstica (PS) com a alternativa a LS, però no s'ha dut a terme cap investigació sobre les seves capacitats de discriminació alfa/beta. L'objectiu d'aquest estudi és avaluar la capacitat d'PS per discriminar emissors alfa/beta utilitzant el paràmetre d'anàlisi per forma de l'impuls (PSA).

Els resultats obtinguts mostren que els polsos de PS tenen menor energia que els polsos d'LS. Com a conseqüència, en PS s'observa una menor eficiència de detecció, un desplaçament dels espectres cap a baixes energies i una millor discriminació per desintegracions beta i pitjor per desintegracions alfa. El *quenching* de color també produeix un decreixement en l'energia de les partícules, així com els efectes descrits anteriorment. És clar que en PS, les capacitats de discriminació estan correlacionades amb l'energia de les partícules detectades.

Tenint en compte les capacitats de discriminació en PS, s'ha proposat un procediment de calibratge per a la mesura i càlcul de l'activitat alfa i beta en mescles utilitzant l'PS amb detectors d'escintil·lació comercials. El nou protocol es va aplicar a la quantificació de mostres marcades d'aigua de riu contenint un parell de radionúclids ( $^3\text{H}$ - $^{241}\text{Am}$  o  $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ - $^{241}\text{Am}$ ) en diferents proporcions. Els errors relatius en totes les determinacions són inferiors al 7%. Aquests resultats demostren la capacitat de l'PS per discriminar emissors alfa/beta en funció de la forma de l'impuls i per quantificar mostres sense generar residus mixtos.

## **Quantificació d'una mescla utilitzant PLS en la mesura per escintil·lació plàstica**

Aquest article recull la capacitat de l'escintil·lació plàstica (PS) combinada amb el calibratge multivariant (PLS) per detectar i quantificar emissors alfa i beta en mescles. Mentre que en escintil·lació líquida (LS) s'han fet alguns estudis amb aquesta idea, no se n'ha fet cap utilitzant PS, que té l'avantatge general de no produir residus mixtos després de realitzar la mesura.

Seguint aquest objectiu, s'han quantificat mescles ternàries d'emissors alfa i beta ( $^{241}\text{Am}$ ,  $^{137}\text{Cs}$  i  $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ ). L'optimització del procediment va incloure l'avaluació de la utilització dels espectres nets o els espectres de la mostra, l'ús de diversos espectres obtinguts a diferents valors del paràmetre d'anàlisi per la forma de l'impuls i l'aplicació dels algorismes PLS1 o PLS2.

Les conclusions mostren que la utilització d'PS+PLS2 aplicat a l'espectre de la mostra, sense utilitzar cap discriminació per la forma de l'impuls, produeix errors relatius inferiors al 10% en la quantificació de les activitats en la majoria dels casos. Aquest procediment no només permet la quantificació de mostres sinó que redueix el temps de mesura (no requereix blancs) i, a més, l'aplicació d'aquest procediment no requereix detectors que incloguin el paràmetre d'anàlisi per la forma de l'impuls.

## **Separació i mesura de radioestronci en una sola etapa utilitzant escintil·ladors plàstics més extractants selectius. Aplicació a l'anàlisi de mostres aquoses**

Aquest estudi descriu un nou protocol per a la determinació de  $^{90}\text{Sr}$  en mostres aquoses basat en l'ús d'un extractant selectiu (DtBuCH18C6) i microesferes d'escintil·lador plàstic. El procediment proposat unifica la separació química i la preparació de la mostra en una sola etapa reduint els esforços, temps i reactius necessaris per l'anàlisi. A més, la mesura final no produeix residus mixtos. L'activitat mínima detectable utilitzant 10 ml de mostra és de 0,46 Bq/l. Els errors de quantificació obtinguts en la determinació de  $^{90}\text{Sr}$  en aigua de beguda, de mar i riu són inferiors al 4%.

## **Escintil·lador plàstic imprès per la separació i quantificació de radioestronci**

La mesura de l'activitat en diferents tipus de mostres és una necessitat actual en molts camps diferents. Les tècniques d'escintil·lació, tant líquida com plàstica, presenten problemes de selectivitat, sent necessària la separació química del radionúclid abans de la mesura. La tècnica dels polímers impresos permet la fabricació de resines per l'extracció selectiva d'un radionúclid. L'addició de soluts fluorescents durant la síntesi permet l'obtenció d'escintil·ladors plàstics impresos (SIP).

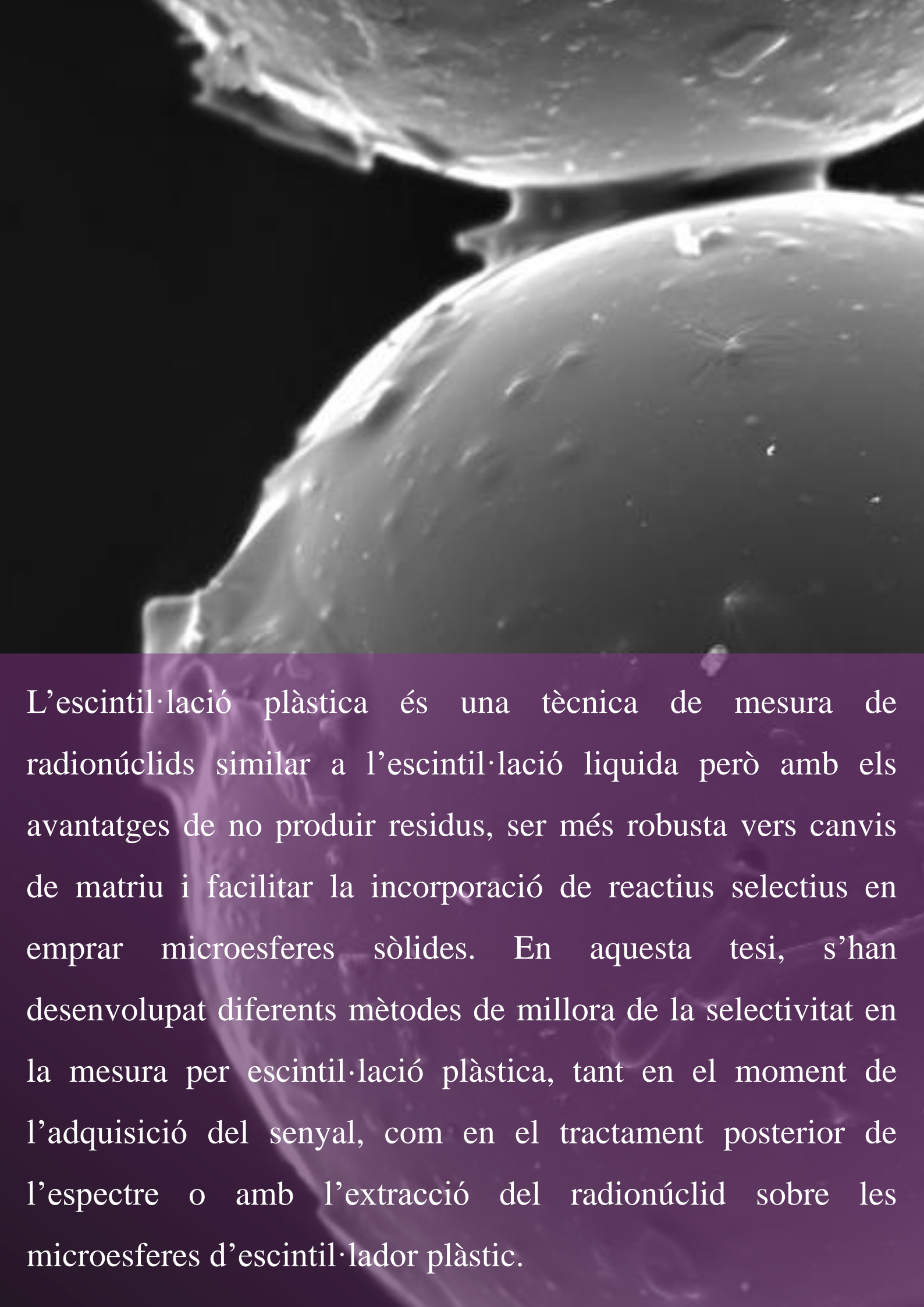
L'objectiu d'aquest estudi és la síntesi d'un SIP per la separació i quantificació de radioestronci.

Per tal de produir aquest polímer es van sintetitzar els components que el constitueixen a partir de la informació extreta de la bibliografia. A causa de la precipitació del complex d'estronci amb el monòmer funcionalitzat, no es va poder dur a terme la polimerització, passant-se a estudiar diferents estratègies de solubilització del complex. Dos polímers van ser sintetitzats seguint dos aproximacions de solubilització, ambdós polímers no presentaven capacitats d'extracció degut a que no hi havia un complex disponible per la polimerització durant la síntesi. Per aquest motiu, es va continuar amb la síntesi d'un nou monòmer funcionalitzat amb major polaritat per tal de facilitar la solubilització del complex. Aquest complex va resultar igualment insoluble i, per tant, no es va poder continuar amb la síntesi del polímer.

Es pot concloure que el punt més laboriós per a la síntesi d'un SIP per radioestronci és la solubilitat dels complexos formats. Per aquest motiu, és necessària la síntesi de nous monòmers funcionalitzats per tal d'obtenir un complex soluble. Finalment, és necessari estudiar més en profunditat les capacitats escintil·ladores del SIP per tal de millorar-les.







L'escintil·lació plàstica és una tècnica de mesura de radionúclids similar a l'escintil·lació líquida però amb els avantatges de no produir residus, ser més robusta vers canvis de matriu i facilitar la incorporació de reactius selectius en emprar microesferes sòlides. En aquesta tesi, s'han desenvolupat diferents mètodes de millora de la selectivitat en la mesura per escintil·lació plàstica, tant en el moment de l'adquisició del senyal, com en el tractament posterior de l'espectre o amb l'extracció del radionúclid sobre les microesferes d'escintil·lador plàstic.