

Una metodología mejorada para el análisis de espectros alfa

Equillor, H.E.

AUTORIDAD REGULATORIA NUCLEAR

Av. del Libertador 8250
(C1429BNP) Ciudad de Buenos Aires, ARGENTINA
Tel.: (011) 6323-1356
Fax: (011) 6323-1771/1798
<http://www.arn.gov.ar>

UNA METODOLOGÍA MEJORADA PARA EL ANÁLISIS DE ESPECTROS ALFA

Equillor, Hugo E.

Autoridad Regulatoria Nuclear
Argentina

En este trabajo se describe una metodología, desarrollada en los últimos años, para el análisis de espectros de emisores alfa, obtenidos con detectores semiconductores de silicio de ión implantado, que tiende a resolver algunos de los variados problemas que presentan este tipo de espectros. Esta es una metodología mejorada respecto de la presentada en una anterior publicación^[1]. El método se basa en la aplicación de una función matemática que permite modelar la cola de un pico alfa, para evaluar la parte del pico que no se ve, en los casos de superposición parcial con otro pico. Asimismo, un programa de cálculo que trabaja de manera semiautomática, es decir con posibilidad de intervención interactiva del analista, ha sido desarrollado simultáneamente y se describe con detalle.

1. INTRODUCCIÓN

En espectrometría alfa es muy frecuente encontrar el solapamiento de dos o más picos entre sí, a pesar de los avances logrados en las últimas décadas en la resolución de los detectores. Esto hace que el cálculo del área de un pico no sea siempre una cuestión simple.

Varios factores inciden para esta situación: uno de ellos es la necesidad que existe en el área ambiental y ocupacional de medir muy cerca del detector o con detectores grandes, para obtener el máximo de sensibilidad, lo cual disminuye la resolución; otro factor es el hecho de que la preparación de la muestra, para poder ser medida, requiere un importante y a veces prolongado tratamiento químico previo, pudiendo dar como resultado un incremento en el ancho de los picos, así como también la aparición de trazas de otros emisores alfa, producto de una deficiente separación; además la necesidad de incluir en la muestra radionucleidos trazadores para poder evaluar el rendimiento del proceso aumenta el número de picos y por lo tanto la superposición entre los mismos.

Una metodología que permite reducir la cola de los picos y mejorar la separación entre ellos es la que utiliza un electropulido previo. Sin embargo, en la mayor parte de los casos existe algún grado de superposición y por ello es necesario recurrir a un modelo matemático que permita la correcta evaluación del área de cada uno de los picos. Muchos autores han reportado diversas metodologías con distinto grado de complejidad y eficacia^[2-11].

La metodología que en este trabajo se propone, se basa en una función matemática exponencial simple que permite la interpretación de la cola de los picos alfa, desde las cercanías del centroide, hasta un considerable número de canales hacia la zona de bajas energías.

Asimismo fue necesario desarrollar un programa de computación para hacer posible el cálculo de las áreas y el ensayo de diversas condiciones de análisis del solapamiento de los picos. El programa consiste en una presentación gráfica del espectro donde puede visualizarse y modificar la curva que permite evaluar la forma de los picos.

2. MATERIALES

- Espectrómetro Octete PC de EG&G Ortec.
- Detectores de ión implantado ULTRA de EG&G Ortec, desde 300 mm² a 900 mm².
- Fuente de electrodeposición de corriente constante.
- Electrodo de alambre de platino.
- Discos de acero inoxidable 316L, de 2 cm de diámetro.

3. METODOLOGÍA DE ANÁLISIS PARA UN PICO ALFA

$$Y = \frac{e^{\left[\frac{1}{e^{(p \cdot X + b)}} \right]}}{f} \quad (1)$$

La expresión analítica de la función utilizada es:

donde X es el número de canal, Y corresponde a las cuentas acumuladas en el canal X , mientras que p y b son constantes cuyos valores cambian según las características de cada espectro, es decir la forma, la posición y la altura de los picos. Asimismo, f es un parámetro que permite corregir la forma de la curva en la zona de baja energía. Reordenando y tomando logaritmos en base e , obtenemos:

$$\ln(Y \cdot f) = \frac{1}{e^{(p \cdot X + b)}}$$

Luego, reordenando y tomando logaritmos nuevamente, llegamos a la expresión:

$$p \cdot X + b = \ln \left[\frac{1}{\ln(Y \cdot f)} \right]$$

donde se observa que los parámetros p y b pueden ser fácilmente obtenidos por regresión lineal, para un valor dado de f . En la figura 1 se representa una curva sobre un espectro de pico único, donde se aprecia su grado de coincidencia con la cola del pico.

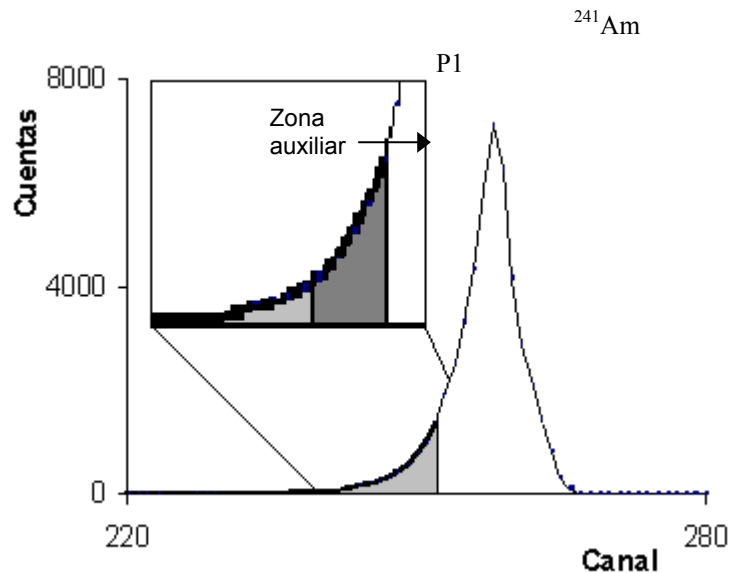


Figura 1. Espectro de ^{241}Am con curva modelo (en línea más negra), y detalle de la curva.

4. EL PROGRAMA PROALFA

El programa fue desarrollado en Visual Basic versión 6, es decir que cuenta con interfase gráfica y el soporte de Windows 95-2000. La figura 2 muestra la pantalla de Proalfa donde se aprecian los comandos principales.

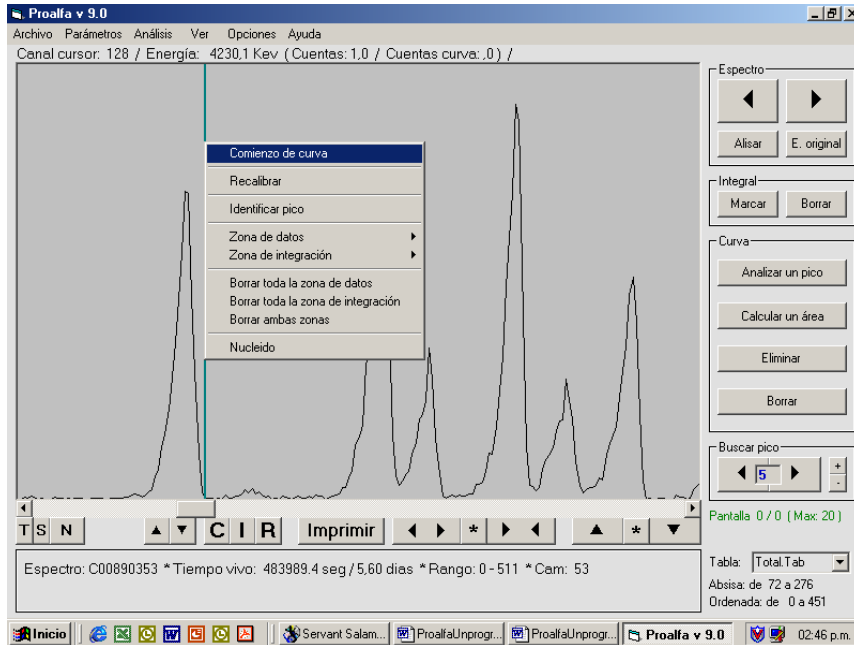


Figura 2. Proalfa 9, pantalla principal con espectro.

4.1 La presentación gráfica. El espectro es desplegado en forma gráfica utilizando puntos unidos por líneas, sobre un cuadro cuyo eje horizontal corresponde a número de canal, o energía en el caso en que exista una calibración, mientras que el eje vertical corresponde a cuentas. Adicionalmente, fuera del cuadro y arriba, se muestran datos de número de canal, energía, conteo en el canal, conteo de la función modelo en el canal y radionucleido probable. En el sector inferior se detalla el nombre del espectro, tiempo de medición, rango de canales del espectro, el número de cámara e integral en una zona, cuando una zona de integración está marcada. Un conjunto de menús en la parte superior del cuadro permite acceder a diversos comandos, mientras que una serie de botones facilitan el rápido acceso a las funciones de uso frecuente.

4.2 Gestión de archivos. Permite visualizar tres tipos de archivos de espectros, a través de una pantalla clásica de selección de archivos de Windows: archivos "CHN" desarrollados por Ortec, archivos "CNF" desarrollados por Canberra, y archivos de caracteres legibles y en columnas. Asimismo el programa permite descontar un espectro de fondo, corregido por tiempo de medición, luego de cargar el espectro de la muestra.

4.3 Comandos de MCA. Se encuentran como una serie de botones de acceso directo, inmediatamente bajo el cuadro gráfico. Están disponibles todos los comandos clásicos de una interfaz multicanal, como ser variación de escalas horizontal, vertical y auto escala, expandir, contraer y auto escala, así como la posibilidad de movilizar, por medio de botones o del mouse, un cursor o marcador representado por una línea vertical que atraviesa el cuadro. Otra de las funciones clásicas de multicanal es la de marcar una región de integración, o borrarla. Un botón permite alisar el espectro y otro retrotrae al espectro original.

4.4 Comandos de análisis. Otra serie de botones corresponden a los comandos de análisis de un pico y generación de la curva que modela la cola: *analizar un pico*, *calcular un área*, *eliminar y borrar la curva*. Un comando relacionado se encuentra ubicado en el menú que aparece sobre el cuadro gráfico cuando se pulsa el botón derecho del mouse y permite realizar un análisis automático del pico estableciendo el *comienzo de curva* en la posición en que se encuentra el cursor. Dos botones adicionales permiten aumentar o reducir la altura de la cola, para poder hacer un último ajuste visual.

Cada vez que se pulsan cualquiera de los botones *alisar*, *eliminar* o *espectro original*, el programa cambia de pantalla, las que van siendo almacenadas en memorias, hasta un número de 20. Existen dos botones en el ángulo superior derecho que permiten avanzar o retroceder con el número de pantalla como si fueran páginas de un libro.

4.4.1 Análisis automático. El análisis de un pico alfa se activa cuando se pulsa el botón *analizar un pico*, o cuando se accede a la opción *comienzo de curva* en el menú contextual que aparece sobre el cuadro gráfico al pulsar el botón derecho del mouse. El análisis consiste en encontrar los parámetros más adecuados para la función modelo que ayuden a interpretar la parte del pico que no se halla explicitada por estar incluida en el pico siguiente. En el análisis automático, la curva es construida sobre dos canales, de la siguiente forma:

1) El primer canal se elige a la izquierda del centroide, como aquel cuya altura es de aproximadamente 20% (el usuario puede variarlo) de la altura máxima del pico (punto *P1* de la figura 1). Desde este punto hasta el punto más extremo del pico, a la derecha, pasando por el centroide, el conteo se obtiene como integral de las cuentas reales.

2) Se define una *zona auxiliar* de hasta 10 canales, que va desde *P1* hacia la izquierda.

3) El segundo canal para el cálculo de la curva (punto *P2*) estará ubicado a la izquierda, a 100 canales de distancia del primero, su altura es virtual y quedará definida como aquella que haga que la curva se ajuste lo mejor posible a los valores reales de la zona auxiliar definida en el punto 2.

4) El valor de *f* se calcula como $f = K / Y_2$ (2), donde *K* es una constante experimental que por lo común lleva un valor de 10 e *Y2* es el valor de la altura en el punto *P2*.

El análisis del pico se realiza sobre un espectro alisado, lo que permite analizar también aquellos picos que poseen escaso conteo. El número de veces que se alisa el espectro se determina como $10 / h$, donde *h* es la altura del pico. Esto significa que cuanto menor es la altura del pico, mayor es el número de veces que se alisa el espectro.

4.4.2 Comienzo de curva. A veces la elección automática del comienzo de curva no es satisfactoria dado que la forma estadística del pico no siempre es regular, encontrándose protuberancias o depresiones que afectan al análisis. Otras veces, la aparición de trazas de otros radionucleidos, producto de una deficiente separación radioquímica, provoca deformaciones que dificultan el análisis automático. Esta opción permite entonces elegir el comienzo de curva a criterio del analista, de modo que con un solo toque se obtiene el análisis automático basado en los criterios del punto 4.4.1, pero con fijación manual del comienzo de curva.

4.4.3 Retoque manual de la curva. La curva puede ser retocada manualmente mediante dos botones que permiten aumentar o reducir su altura. Esto se logra modificando la altura del punto *P2* (lo que modifica también el parámetro *f*, de acuerdo con la ecuación (2), y recalculando luego la curva). Los botones mencionados reducen o aumentan esta altura en un cierto porcentaje.

4.4.4 Cálculo de un área. Este botón permite calcular el área de un pico sin alterar el formato de la curva. Una vez que la curva resulta satisfactoria para el analista (luego de utilizar cualquiera de los comandos 4.4.1, 4.4.2 y/o 4.4.3), se calcula el área del pico mediante este botón.

4.5 Impresión. El programa permite ir configurando una lista de impresión con los resultados del análisis de cada pico, el gráfico del espectro original o cualquiera de las presentaciones de pantalla obtenidas que pudieran interesar al analista.

4.6 Modo de trabajo. El espectro se analiza comenzando por el pico de mayor energía. Se obtiene la curva más adecuada, se envían los resultados a una lista de impresión y se descuenta el pico mediante el botón *eliminar*. De esta manera se avanza hasta completar el análisis de todos los picos.

4.7 Funciones complementarias. Algunos botones presentan funciones complementarias:

4.7.1 Recalibración. Permite recalibrar el espectro introduciendo número de canal y radionucleido asociado o energía; la misma pantalla permite cargar una precalibración correspondiente a la cámara de interés.

4.7.2 Identificación. En la posición del cursor el programa identifica una lista de radionucleidos cercanos en energía, y al más cercano de ellos, y los muestra sobre una barra de herramientas ubicada en la parte superior del cuadro; se muestra también una ventana con el listado de energías y rendimientos correspondiente al radionucleido identificado como el más probable. Una aproximación a la conformación del multiplete es graficada sobre el cuadro mediante barras verticales proporcionales. Estas barras, así como la barra de herramientas permanecen visibles mientras se trabaja sobre el espectro, permitiendo identificar otros picos y solo desaparece al pulsar el botón ocultar posicionado sobre dicha barra.

4.7.3 Información sobre emisores alfa. Permite acceder a una pantalla donde seleccionando un radionucleido, se puede tener la información de energías y rendimientos, ordenada por cualquiera de estas dos categorías. Los valores de energía e intensidad fueron extraídos de la base de datos del programa RadDecay v3, de distribución gratuita, los que a su vez tienen origen en una publicación del DOE ^[12].

4.7.4 Superponer. Permite acceder a un grupo de comandos para guardar en memoria la forma de un pico, superponer (convertido a una altura) en otra zona del mismo espectro o de otro, y mover el pico superpuesto.

4.7.5 Fondo y límite de detección. El programa permite visualizar el fondo, cuando la opción *descontar un fondo* ha sido afirmativa. Una opción de menú permite acceder a una pantalla destinada al cálculo de límites de detección, donde se consideran varias situaciones posibles.

5. RESULTADOS

La tabla 1 muestra una serie de resultados seleccionados al azar, correspondientes a espectros de un radionucleido monoenergético (²¹⁰Po), obtenidos a partir de fuentes electropulidas y electrodpositadas (ver apéndice), y analizados por este método.

FWHM (can)	Contaje real	Contaje calculado	Diferencia (%)
4,63	26530	26930,9	1,51
4,52	26961	26968,5	0,03
4,11	26745	26700,6	-0,17
4,47	35069	35058	-0,03
4,78	28414	28387,6	-0,09
4,45	35145	35237,8	0,26
4,74	346021	34639,1	0,11

Tabla 1. Análisis de espectros de pico monoenergético de ²¹⁰Po.

La tabla 2 muestra una serie de resultados seleccionados al azar, correspondientes a espectros de diversos radionucleidos, obtenidos también a partir de fuentes electrodepositadas y electropulidas.

Radionucleido	Contaje real	Contaje calculado	Diferencia (%)
^{241}Am	48566	48366,7	-0,41
^{239}Pu	19564	19584,5	-0,1
^{233}U	36097	36040,9	-0,16
^{243}Am	9375	9335,8	-0,42
^{243}Am	2111	2106,8	-0,2
^{241}Am	60887	60898,5	0,02

Tabla 2. Análisis de varios espectros de pico único.

Algunos de los pares de radionucleidos que frecuentemente presentan solapamiento debido a su proximidad en energía son: $^{241}\text{Am} / ^{243}\text{Am}$, $^{242}\text{Pu} / ^{234}\text{U}$, $^{228}\text{Th} / ^{232}\text{U}$, $^{238}\text{Pu} / ^{228}\text{Th}$, $^{234}\text{U} / ^{230}\text{Th}$, $^{238}\text{U} / ^{232}\text{Th}$. De ellos, el par $^{241}\text{Am} / ^{243}\text{Am}$ es el que nunca se puede evitar por tratarse de isótopos del mismo elemento; además constituyen la relación analito / trazador y es un problema típico en espectrometría alfa debido a que la separación entre los picos es de solo 211 keV. Una evaluación de la respuesta de varios algoritmos en relación a dicho par ^[13], muestra el interés que el problema despierta en la actualidad.

Para analizar la respuesta frente sistemas de dos picos, se utilizaron varios espectros obtenidos a partir de 3 fuentes electropulidas y electrodepositadas con soluciones patrón de ^{241}Am y ^{243}Am , en diferentes relaciones y en distintos detectores. La solución patrón de ^{241}Am fue calibrada por centelleo líquido, mientras que la solución de ^{243}Am lo fue por espectrometría alfa (con el agregado de ^{241}Am) a la distancia máxima que permite la cámara. La distancia al detector fue de aproximadamente 0,5 cm y el grado de superposición de 3-4% en relación al ^{243}Am . Los resultados se resumen en la tabla 3, donde se aprecia una muy pequeña diferencia entre la relación de actividad obtenida por calibración y la que resultó de la obtención de las áreas por aplicación del algoritmo descrito.

$^{241}\text{Am} / ^{243}\text{Am}$ (real)	^{241}Am (cuentas)	^{243}Am (cuentas)	$^{241}\text{Am} / ^{243}\text{Am}$ (calculado)	Diferencia (%)
1,4135	39548,7	28269,2	1,399	-1,03
1,4135	18462,1	12828,4	1,4392	1,82
1,4135	37744,2	26623,3	1,4177	0,3
1,4135	59411,2	41936,4	1,4167	0,23
2,8762	53285,7	18408,3	2,8947	0,64
2,8762	135552,5	46500,6	2,9151	1,35
2,8762	65365,4	22738,2	2,8747	-0,05
5,0517	57418,2	11217	5,1189	1,3
5,0517	170079,5	33600,4	5,0608	0,2
5,0517	104361,8	20650,4	5,0537	0,04

Tabla 3. Análisis de varios espectros de ^{241}Am y ^{243}Am .

6. CONCLUSIONES

La metodología de análisis presentada en este trabajo para el análisis de espectros alfa es versátil, ya que se adapta con facilidad a diversos radionucleidos de análisis frecuente (^{234}U , ^{238}U , ^{239}Pu , ^{238}Pu , ^{242}Pu , ^{241}Am , ^{243}Am , etc), es relativamente simple y produce buenos resultados.

El programa desarrollado presenta una serie de funciones de utilidad para el analista, así como interactividad, variedad de recursos y rapidez.

7. APÉNDICE

7.1 Electrodeposición y electropulido. La determinación de emisores alfa requiere de la disolución de la muestra, si la matriz es sólida, la separación selectiva de los radionucleidos de la solución y finalmente la preparación de una fuente plana de capa muy delgada, lo que en el caso nuestro, se lleva a cabo por electrodeposición sobre un disco de acero inoxidable 316L. El método de electrodeposición utilizado, fue el desarrollado por Talvitie en 1972^[14] y se lleva a cabo en viales de centelleo de plástico (figura 3), sobre discos de acero de 2 cm de diámetro y 1,6 cm de diámetro de depósito, con electropulido previo. El proceso se lleva a cabo en medio sulfato de amonio 1 M, a pH 2 y un volumen de aproximadamente 10 ml, con ánodo de Pt en espiral plano, con 2-3 mm de distancia entre electrodos y 1,2 A de corriente continua constante, durante 2 horas. El proceso de electropulido se realiza antes de electrodepositar y consiste en electrolizar 1,5 mL de una solución 45% de H_3PO_4 , 35% de H_2SO_4 y 20% de agua^[15], con corriente de 0,8 A invertida, en la misma celda de electrodeposición, durante 10 minutos. Luego el ánodo se lava hirviéndolo en una solución diluida de HCl, y la celda se desarma y se lava 10 a 15 veces con agua. El esquema del sistema es:

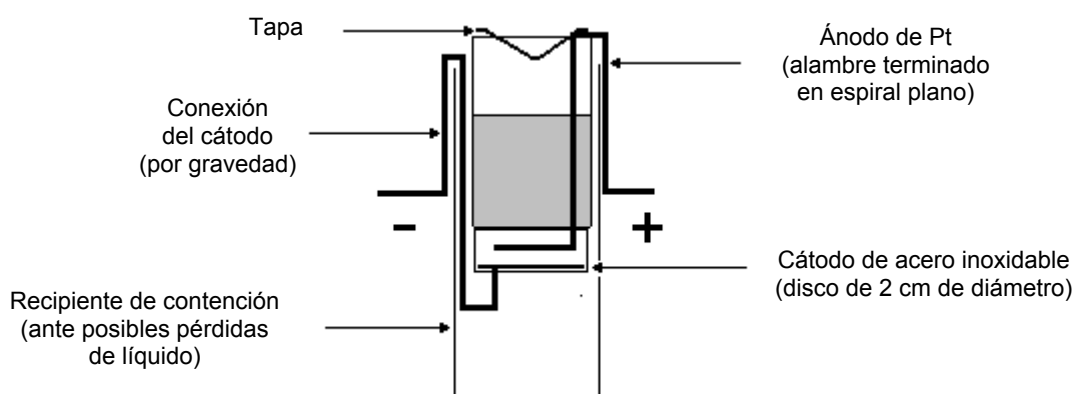


Figura 3. Esquema del sistema de electrodeposición

8. BIBLIOGRAFÍA

1. Memoria Técnica ARN, 161, 2000.
2. Radioac. and Radiochem., 7, 1, 18, 1996.
3. IEEE Trans. Nucl. Sci., 39, 4, 958, 1992.
4. Nucl. Inst. and Meth. , A299, 272-275, 1990
5. Appl. Radiat. Isot., 38, 10, 831-837, 1987.
6. IEEE Trans. Nucl. Sci., 33, 1, 639, 1986.
7. Int. J. Appl. Radiat. Isot. , 35, 4, 279-283, 1984.
8. Nucl. Inst. and Meth. , 223, 356-359, 1984.
9. Nucl. Inst. and Meth., 185, 261-269, 1981.
10. Ortec, AlphaVision Software User's Manual, 1996.
11. Canberra, Genie 2000 Alpha Analyst User's Manual, 1998.
12. Kocher, Radiactive Decay Data Tables, Report DOE/TIC-11026.
13. Appl. Radiat. and Isot., 56, 57-63, 2002.
14. Anal. Chem., 44, 2, 280, 1972.
15. Anal. Chem., 49, 6, 842, 1977.