



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

**'OPTIMIZACION DEL METODO DE OBTENCION DEL
CASO₄ ACTIVADO CON D_γ PARA SU USO
EN DOSIMETRIA TERMOLUMINISCENTE'**

GENOVEVA GONZALEZ MONTALVO

Q U I M I C O

1981



**DEPTO. DE PASANTES Y
EXAMENES PROFESIONALES
FAC. DE QUIMICA**



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

INDICE

INTRODUCCION

CAPITULO I

GENERALIDADES

1. Interacción de la radiación con la materia.
2. Conceptos y unidades de radiación.
3. Termoluminiscencia.
4. Fluorescencia y Fosforescencia.

CAPITULO II

CARACTERISTICAS DE LOS FOSFOROS TERMOLUMINISCENTES.

- A. Curva de luminiscencia.
- B. Sensibilidad.
- C. Curvas de respuesta a la dosis.
- D. Independencia de la rapidez de dosis.
- E. Independencia de la energía.
- F. Estabilidad.
- G. Supralinealidad y tribetermoluminiscencia.

CAPITULO III

CARACTERISTICAS PARTICULARES DE ALGUNOS DOSIMETROS TL.

- A. LiF
- B. $\text{CaF}_2:\text{nat}$
- C. $\text{CaF}_2:\text{Mn}$
- D. $\text{CaSO}_4:\text{Mn}$
- E. $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7:\text{Mn}$
- F. $\text{CaF}_2:\text{Ly}$
- G. $\text{CaSO}_4:\text{Tm}$
- H. $\text{SrSO}_4:\text{Dy}$, $\text{BaSO}_4:\text{Dy}$
- I. $\text{CaSO}_4:\text{Dy}$

CAPITULO IV

PARTE EXPERIMENTAL

OPTIMIZACION DEL METODO DE OBTENCION DEL TLD $\text{CaSO}_4:\text{Dy}$

- A. Temperatura de incorporación del Dy al CaSO_4 .
- B. Temperatura en la mufla.
- C. Tiempo en la mufla.
- D. Concentración de Dy_2O_3 con respecto al $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.
- E. Cantidad de H_2SO_4 conc.
- F. Diferente tipo de reactivo.

CAPITULO V

CARACTERIZACION DEL DOSIMETRO OBTENIDO.

- A. Respuesta comparativa del $\text{CaSO}_4:\text{Dy}$ y LiF(TLD-100) a radiación γ .
- B. Pérdida de información observada en el CaSO_4 preparado.
- C. Respuesta del $\text{CaSO}_4:\text{Dy}$ a rayos- γ de ^{60}Co .
- D. Respuesta del $\text{CaSO}_4:\text{Dy}$ a rayos-X de 120 K.V.
- E. Respuesta del $\text{CaSO}_4:\text{Dy}$ a diferentes dosis de radiación gamma de cebalte-60.
- F. Curva de calibración para $\text{CaSO}_4:\text{Dy}$ irradiado con rayos γ de ^{60}Co .

CAPITULO VI

INTERPRETACION DE RESULTADOS.

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.

BIBLIOGRAFIA.

INTRODUCCION.

En esta tesis se presentan los resultados experimentales obtenidos en la optimización de las variables que influyen en la -- preparación del CaSO_4 activado con disprosio, material que por -- sus cualidades termoluminiscentes se utiliza cada vez más.

Las posibilidades amplias que la energía nuclear ofrece para solucionar problemas serios de nuestra época, tales como las necesidades energéticas, así como las múltiples aplicaciones que tienen los radioisótopos y las radiaciones, hacen que el número de -- personas que intervienen en el conocimiento y desarrollo de nuevas técnicas nucleares sea cada vez mayor, lo cual exige medidas rigurosas en lo que a protección radiológica se refiere. Lo anterior ha traído como consecuencia el desarrollo de técnicas diversas en dosimetría, cuyos objetivos principales han sido obtener -- un método para medir la radiación que sea sensible, exacto, accesible económicamente y que utilice materiales fáciles de preparar y de manipular.

La dosimetría termoluminiscente es uno de los métodos más eficaces para medir la cantidad de radiación recibida en un momento dado o en un intervalo de tiempo largo. Los dosímetros termoluminiscentes son sólidos cristalinos que después de ser expuestos a la radiación proporcionan información acerca de la energía depositada, por medio del mecanismo de termoluminiscencia.

La radiación provoca que los electrones del material pasen a niveles de energía más altos y queden atrapados en sitios de la -- malla cristalina del sólido; al calentar los cristales irradiados las trampas son desocupadas, produciendo una cantidad de luz que puede ser relacionada con la dosis de radiación recibida.

Dos son los principales problemas que se encuentran en referencia a la utilización confiable y reproducible de los dosímetros termoluminiscentes: primero, el del usuario interesado en conocer las propiedades del dosímetro; diversas citas bibliográficas

cas dan diferentes propiedades al material; segundo, el investigador responsable de preparar un dosímetro: diferentes preparaciones, utilizando condiciones experimentales aparentemente iguales, resultan en materiales termoluminiscentes de propiedades fuertemente diferentes. Esto constituye una indicación de lo alterables que suelen ser las respuestas de los dosímetros a modificaciones, aunque éstas parezcan insignificantes, de los parámetros y condiciones seguidas al momento de prepararlos y de obtener tales resultados. Así pues, fué con el objeto de dejar claramente establecidas estas variables y condiciones que nos permitieran asegurar una óptima calidad del $\text{CaSO}_4 \cdot \text{Dy}$ obtenido, que llevamos a cabo este trabajo.

CAPITULO I

GENERALIDADES

1. INTERACCION DE LA RADIACION CON LA MATERIA (1)(2).

A continuación se hace una descripción muy breve, de la manera en que los diferentes tipos de radiación, importantes por el daño que causan a los seres vivos, interactúan con la materia.

a) Partículas alfa.

Las partículas alfa son núcleos de helio y debido a su gran tamaño resultan las más eficaces para ionizar la materia que atraviesan, pero al mismo tiempo les es difícil recorrer grandes distancias ya que unos cuantos centímetros de aire son suficientes para despojar a una partícula alfa de toda su energía. Estas partículas son emitidas con energías discretas y los núcleos que las emiten, tienen por lo general un número atómico mayor de 80.

La energía de una partícula alfa es transmitida al medio que atraviesa produciendo ionización o excitación en los átomos del mismo. La ionización puede ocurrir por: 1) interacción directa de una partícula alfa y un electrón orbital ó 2) por la interacción entre los campos electrostáticos de la partícula y de los electrones orbitales del medio en el cual penetra ; cuando la energía que la partícula cede al electrón no es suficiente para arrancarlo del átomo, éste queda excitado.

Una vez que la partícula alfa pierde toda su energía por algunos de los mecanismos mencionados, se transforma en un átomo neutro de helio, mediante la captura de dos electrones.

b) Partículas beta.

Se llama partículas beta tanto a los electrones como a los positrones emitidos por ciertas sustancias radiactivas; ambas partículas poseen cargas iguales pero de signo contrario y sus masas en reposo tienen el mismo valor. El espectro de energía que presentan estas partículas es continuo, con un máximo definido, característico de cada radionúclido.

Los tipos de interacciones más importantes mediante los cuales los electrones pierden su energía al penetrar en la materia, son las colisiones directas con los electrones orbitales produciendo ionización o la interacción con los campos electrostáticos de los mismos dejando a su paso átomos excitados. Cuando los electrones tienen suficiente energía la interacción puede darse con los núcleos de la materia absorbente.

c) Rayos-X y gamma.

Los rayos - X y gamma constituyen radiación electromagnética cuyas propiedades y comportamientos son los mismos. Se les llama de manera diferente porque no se originan de la misma forma; los rayos gamma son emitidos por núcleos inestables o producidos en reacciones nucleares; mientras que los rayos-X son una consecuencia de la interacción de partículas con los electrones de los átomos de la materia, a los cuales excitan, o bien, sufren una desacceleración en su recorrido por la misma emitiendo en ambos casos rayos-X.

La radiación electromagnética interacciona con la materia mediante tres procesos principales.

1) El efecto fotoeléctrico 2) Efecto Compton y 3) La producción de pares, en los cuales se crean electrones que a su vez, pueden ionizar o excitar otros átomos del mismo material.

d) Neutrones.

Los neutrones por ser partículas que no poseen carga, pierden su energía de manera diferente a las mencionadas anteriormente. Estas partículas que tienen una masa comparable a la del protón se producen por medio de reacciones nucleares y debido a que no tienen carga pueden llegar hasta el núcleo e interactuar directamente; para ser dispersados, reflejados o absorbidos dependiendo de su energía así como del material que atraviesan.

2. CONCEPTOS Y UNIDADES DE RADIACION.

La Comisión Internacional de Unidades Radiológicas y medidas (ICRU) es la encargada de definir las cantidades, unidades y nombres de los medios para medir la radiación. (3)

Esta organización define de la siguiente manera los conceptos fundamentales para cuantificar las radiaciones.

(están anotados en primer lugar los nombres y unidades conocidos comúnmente, enseguida y entre corchetes los nombres y unidades adoptados en la 15ª Conferencia General de Pesas y Medidas de mayo de 1975).

a) Actividad (A).

Es el número de desintegraciones nucleares por unidad de tiempo. Como unidad se ha escogido el Curie (Ci) el cual se define como la actividad de una masa radiactiva en la que se producen 3.7×10^{10} desintegraciones por segundo. Submúltiplos de éste son el mCi, μ Ci, nCi, fCi. [Bequerel (Bq) 1 des./seg.]

b) Exposición (X).

Es una medida de la capacidad de la radiación electromagnética para producir ionización en el aire. Estas radiaciones interactúan con las moléculas de aire y producen electrones los que a su vez ionizan el medio.

La unidad de exposición es el Roentgen (R) el cual es equivalente a $2.58 \times 10^{-4} \text{ C.Kg}^{-1}$ (1 e.s.u per 0.001293 g. de aire). [Coulomb/kg].

c) Dosis absorbida (D).

Es la energía absorbida por unidad de masa en un lugar específico de un material, su unidad es el Rad ($10^{-2} \text{ J.Kg}^{-1}$ o 100 erg.g^{-1}). [Gray (Gy) J/Kg] y se aplica a cualquier tipo de radiación.

d) Rapidez de dosis absorbida (D).

Es el cociente del incremento de la dosis absorbida en un intervalo de tiempo; sus unidades son Rad/unidad de tiempo. [Gray/u-

nidad de tiempo] .

e) Dosis Equivalente (DE).

El efecto biológico de una dosis absorbida dada depende del tipo de radiación y de las condiciones de irradiación. La dosis equivalente se define como el producto de la dosis absorbida y -- otros factores modificadores, su unidad es el Rem. [Sievert (Sv) J/Kg] .

f) Factor de calidad (Q).

Es el factor modificante más importante para el cálculo de la dosis equivalente. Para rayos-X, rayos- γ y electrones, Q tiene un valor de 1 y éste incluye emisores de rayos beta de menos de 30 KeV. El valor de Q para partículas alfa de 4-10 MeV es 10 y para átomos pesados en retroceso y neutrones 20. Este factor es adimensional y por lo tanto no tiene unidades.

3. TERMOLUMINISCENCIA

Se entiende por termoluminiscencia al fenómeno por el cual u na substancia que ha sido expuesta previamente a la radiación ionizante emite luz visible al ser estimulada térmicamente.

Cuando la radiación incidente posee la energía suficiente pa ra interactuar con los electrones del material de tal forma que la energía impartida a aquellos es la necesaria para que sean -- transferidos de su estado electrónico base a otro más energético, puede suceder que los electrones regresen inmediatamente a su estado fundamental o permanezcan en las trampas del cristal hasta - que térmicamente se les proporcione la energía necesaria para ser liberados, con la consiguiente emisión de luz.

Todos los sólidos cristalinos contienen imperfecciones es--- tructurales de diverso tipo, las cuales constituyen las trampas - donde son atrapados los electrones y los huecos que han sido libe- rados por el paso de la radiación. Algunas clases de posibles - trampas son las siguientes:

- a) Imperfecciones y vacancias en la estructura cristalina produci- das al tiempo que el cristal es formado o creadas luego por pre- sión mecánica o tratamiento térmico.
- b) Imperfecciones estáticas debidas a movimientos cinéticos y que son incrementadas a altas temperaturas.
- c) Distorsiones producidas por iones de impurezas de pequeño o -- gran tamaño que comprimen la estructura del cristal.

Todos estos defectos pueden convertirse en centros localiza- dos de carga positiva o negativa capaces de atraer carga de signo contrario, constituyéndose en centros de recombinación potencia - les para los electrones y los huecos que son liberados al momento de la excitación.

En la figura 1 se pueden apreciar esquemáticamente algunas de las imperfecciones mencionadas.

Una manera de explicar el fenómeno de termoluminiscencia es- utilizando un modelo de bandas de un sólido con respecto a sus ni

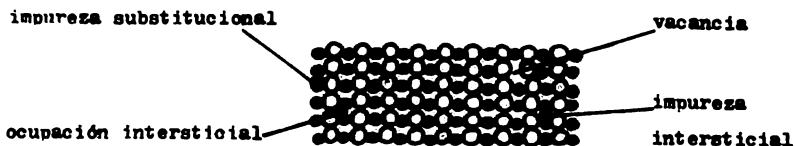


Fig. 1 Una representación bidimensional de un sólido cristalino simple, ilustrando algunos de los posibles defectos puntuales. Las esferas pequeñas representan a los cationes y las esferas grandes a los aniones. (4)

veles de energía como el que se describe en la fig. 2 donde se suponen una banda de valencia (BV) donde se encuentran localizados los electrones antes de ser excitados, una banda de conducción (BC) a donde pasan los electrones al ser excitados y permanecen en movimiento hasta recombinarse o ser capturados en un nivel energético metastable.

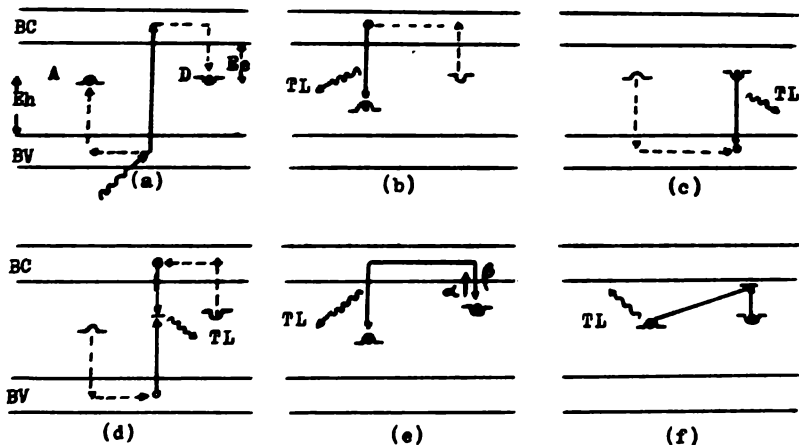


Fig. 2 Diagrama del modelo de banda para explicar el proceso de termoluminiscencia en un cristal aislado a) bajo radiación; b-f) procesos alternativos bajo calentamiento.

Si después de la irradiación y cuando cualquier emisión de luz ha cesado se eleva la temperatura al cristal en cuestión, la probabilidad de que un electrón abandone el estado metastable aumenta considerablemente. (5.)

Como puede observarse en la fig.2 los electrones localizados en la banda de valencia reciben de la radiación ionizante la energía necesaria (≥ 10 eV) para pasar a la banda de conducción.

Un buen número de los electrones liberados pueden regresar a su estado fundamental con la emisión o no de luz; así como otro tanto puede ser capturado al nivel de donador D con el correspondiente hueco al nivel acceptor A. Los niveles donador-acceptor son simplemente estados metastables asociados con defectos del cristal (incluyendo impurezas), cuando el cristal es calentado, el electrón, el hueco o ambos --según sea atrapado con menos energía-- serán liberados térmicamente y la temperatura aplicada será una medida de la energía de desactivación térmica necesaria para que el electrón sea liberado. El portador de carga liberado puede recombinarse con su parte opuesta todavía atrapada emitiendo termoluminiscencia como se muestra en b y c de la fig.2 . Puede suceder también que los electrones y los huecos sean liberados más o menos simultáneamente y recombinados en un sitio completamente --nuevo (d en fig.2) llamado el centro de luminiscencia o de recombinación.

La curva de luminiscencia podrá en estos casos representar la energía efectiva de activación térmica necesaria por el par electrón-hueco atrapado para vencer una barrera potencial entre la trampa y el centro de recombinación.

Un portador de carga atrapado tiene una probabilidad finita de ser reatrapado (e en fig.2).

Se pueden presentar situaciones en las que los portadores liberados se recombinan directamente sin ser excitados dentro de -- las bandas de conducción-valencia (fig.2,f).

En este trabajo no se tiene la intención de discutir con detalle los modelos matemáticos que pretenden explicar la creación y llenado de trampas, así como el cálculo de la intensidad de un píco luminiscente, sin embargo, se considera de interés hacer mención de una forma general para el cálculo de los mismos, conocido como modelo de Cameron y Zimmerman (6).

Creación y llenado de trampas.

$$L = \frac{\alpha N_0}{\alpha - \beta} (e^{-\beta R} - e^{-\alpha R}) + \frac{N_1}{\alpha - \beta} (1 - e^{-\alpha R}) - \beta (1 - e^{-\alpha R})$$

L= Número de trampas llenas a cualquier exposición.

α = Probabilidad de creación de trampas (constante).

β = Probabilidad de llenado de trampas (constante).

N_0 = Número de trampas antes de la irradiación.

R= Exposición (roentgens).

N_1 =Número máximo posible de trampas.

Intensidad luminiscente.(5)

$$I \approx n_0 s A \left[1 - \alpha \frac{e^{-\alpha R}}{\alpha} \left(\frac{1}{\alpha} - \frac{1}{\alpha} \right) \right]$$

$$\alpha = \frac{sE}{\beta K} \quad A = e^{-\left[\frac{E_0}{\beta} - \epsilon, \left(\frac{1}{\alpha} \right) \right]}$$

I = Intensidad luminiscente.

n_0 = Número de electrones en las trampas en el tiempo cero.

s = Constante asociada a un factor de frecuencia referido a la vibración del electrón en el cristal (seg^{-1}).

$$A = \frac{E}{K T}$$

4. FLUORESCENCIA Y FOSFORESCENCIA.

Como se había mencionado anteriormente una molécula excitada puede liberarse del exceso de energía mediante la emisión de un fotón, cuando este fenómeno es instantáneo se produce fluorescencia, cuando la emisión es más lenta se denomina fosforescencia.

En vista de la similitud de los últimos dos fenómenos con el de termoluminiscencia, ya que los tres tienen el mismo origen y solo difieren en la manera que se liberan de la energía que les impartió la radiación, resulta apropiado explicar con más detalle esos dos casos.

a. FLUORESCENCIA.

Una molécula activada electrónicamente puede permanecer un promedio de 10^{-8} seg. en su estado excitado; de no presentar colisiones con otras moléculas, vuelve a su estado fundamental con la emisión de un fotón de longitud de onda más grande que la de la radiación incidente. Cuando la radiación que se absorbe y la que se emite tienen la misma longitud de onda se dice que se presenta fluorescencia resonante.

El movimiento electrónico como se puede ver en la figura 3 es de un estado singulete excitado a un estado singulete base, (principio de Franck-Condon). (7)

b. FOSFORESCENCIA.

En este proceso se presenta excitación electrónica de la misma forma que en la fluorescencia, solamente que el regreso al estado fundamental no es tan rápido como en el primer caso. El regreso de la molécula a su estado base puede llevarse a cabo en el tiempo comprendido entre 10^{-2} y 100 seg.

La explicación a este retraso es que las moléculas pueden pasar de un estado singulete excitado a un estado triplete activado si las curvas de energía potencial de estos estados llegan a cru-

zarse fig 4. Es fácil que ésto suceda ya que en este punto tienen la misma energía potencial, la misma distancia internuclear y la misma energía cinética cero. Una vez lograda la ocupación indirecta del estado triplete, se produce una disipación de energía vibratoria por medio de transiciones no radiantes en los alrededores del nivel de vibración de punto cero del estado triplete. Este estado según la regla de selección, teóricamente, no puede emitir radiación para pasar al estado fundamental, ya que solo son posibles tránsitos entre estados de la misma multiplicidad, donde $\Delta S=0$; pero mecanismos de relajación permiten esta transición -- aunque con mucha mayor dificultad que en la fluorescencia. Por consiguiente el estado triplete persiste durante un tiempo relativamente largo y la velocidad de emisión de la fosforescencia es muy lenta. (8)

El acoplamiento espín-órbita, que es una perturbación magnética capaz de reinvertir espines, se considera como la principal fuente de transiciones fosforescentes para regresar al estado singulete normal.

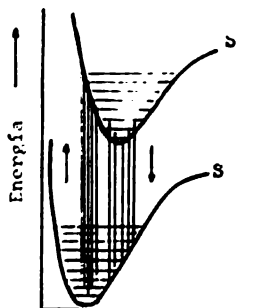


Fig 3 Activación electrónica y fluorescencia en una molécula.

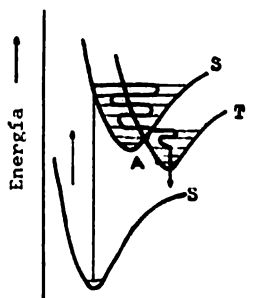


Fig 4 Formación de un estado activado triplete -- con conversión interna de un estado singulete.

CAPITULO II

CARACTERISTICAS DE LOS FOSFOROS TL

CARACTERISTICAS DE LOS FOSFOROS TERMOLUMINISCENTES

Cualquier fósforo que se pretenda sea útil en dosimetría en base al fenómeno de termoluminiscencia debe presentar ciertas características básicas; el grado en que éstas se cumplan dará una idea de qué tan adecuado resultará el material en estudio, considerando desde luego, el tipo de aplicación que se desee darle ya que son muchas las sustancias que presentan este fenómeno y muy diversas las finalidades para las que pueden ser usados.

La respuesta termoluminiscente de un fósforo es muy específica y así como sirve para clasificarlo, puede también servir para identificarlo en un momento dado. Desde este punto de vista, se puede intentar preparar un fósforo que reúna ciertas características o simplemente clasificarlo, después de establecer las que le son inherentes, como ocurre con algunos materiales naturales que pueden ser usados en dosimetría.

Los requisitos básicos para que un fósforo resulte útil en dosimetría son, entre otros, los siguientes:

- A) Curva de luminiscencia simple
- B) Buena sensibilidad
- C) Curvas de respuesta a la dosis
- D) Independencia de la rapidez de dosis
- E) Independencia de la energía
- F) Estabilidad de las trampas
- G) Supralinealidad y tribotermoluminiscencia
- H) Espectro de emisión termoluminiscente en el intervalo 3000 - 6000 Å.
- I) Fácil preparación, economía y factibilidad de usarse varias veces.

A) CURVA DE LUMINISCENCIA.

Se utiliza el término curva de luminiscencia para indicar la representación gráfica de la cantidad de luz emitida como una función

ción del tiempo o bien de la temperatura. El área bajo la curva luminiscente es una constante para un material y una dosis determinados.

La curva de luminiscencia de un fósforo es lo que mejor caracteriza al mismo; ésta presenta un número de máximos correspondientes al número y concentración de los distintos tipos de trampas.

Se llama trampas a las imperfecciones presentes en la estructura cristalina de la sustancia termoluminiscente donde son atrapados los electrones excitados por el paso de la radiación.

Cuando todas las trampas se han vaciado por calentamiento a una temperatura adecuada y durante un tiempo conveniente, la sustancia termoluminiscente, una vez enfriada, regresa a su condición inicial; esta reversibilidad hace posible que el material pueda volverse a utilizar para medir una nueva exposición a la radiación.

La aparición de picos en la curva termoluminiscente a bajas temperaturas, implica que existen trampas en el sólido que se desocuparán fácilmente a temperatura tan baja como la ambiente, por lo que estos sólidos resultan inadecuados para usarse en mediciones a largo plazo. Una curva de luminiscencia con picos a muy altas temperaturas también es inconveniente debido a que sería difícil discriminar entre termoluminiscencia y luz infrarroja a estas temperaturas, lo que ocasiona errores en las lecturas, convirtiéndose en un problema de instrumentación. Una curva de luminiscencia sin picos bien definidos hace difícil la selección del punto final apropiado para la integración, ya que la integral de la termoluminiscencia como una función del tiempo es proporcional a la termoluminiscencia total.

FACTORES QUE PUEDEN ALTERAR LA FORMA DE LA CURVA DE LUMINISCENCIA.

a) La velocidad de calentamiento y su uniformidad.

Aunque la profundidad de las trampas es una característica -

de una imperfección dada, la temperatura a la que aparece un determinado pico no es una magnitud fija ya que el hecho de introducir cambios en la velocidad de calentamiento de una misma muestra tiene pronunciados efectos en la curva. Ignorando otros factores, el duplicar la velocidad de calentamiento, duplica la altura de un pico y la curva es correspondientemente más estrecha. Fig 5 (g)

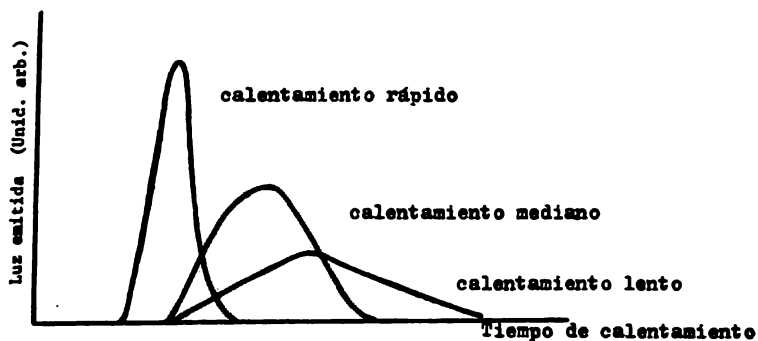


Fig 5 Efectos de la velocidad de calentamiento en las curvas TL

Por lo anterior todo informe de la temperatura a la cual aparece un pico debe considerarse en función de la velocidad de calentamiento usada.

Para determinar la dosis absorbida se mide la cantidad de luz emitida que corresponde al área total bajo la curva o una parte de la misma o bien se lee la altura de un determinado pico. En este último caso la velocidad debe ser reproducible para evitar fluctuaciones en la altura del pico al variar la misma.

b) Cantidad, forma y conductividad de la muestra.

En vista de que la muestra se calienta gradualmente empezando con la parte que se encuentra en contacto con la plancheta y el calor se conduce al resto de la muestra, una cantidad grande de la misma puede ocasionar que la parte más alejada de la fuente de calor se desplace en temperatura de tal manera que emita un pico luminiscente a baja temperatura mientras que la porción más ca

iente emita un pico a mayor temperatura que el anterior. Como resultado se pueden obtener las dos partes de la curva juntas, traducíéndose en una curva de luminiscencia confusa. Este efecto se acentúa a altas velocidades de calentamiento. (5)

Al trabajar muestras de polvo debe tenerse en cuenta que éste tiene menor conductividad que los cristales más grandes, por lo tanto, para obtener una exactitud razonable en las curvas de luminiscencia se debe considerar una misma cantidad de polvo para todas las lecturas de tal manera que constituya una capa delgada, así como aplicar una velocidad de calentamiento uniforme.

c) Nivel de exposición.

En algunos materiales termoluminiscentes las variaciones de los niveles de exposición producen cambios en la forma de las curvas ya que no todas las trampas se saturan a la misma exposición, en la fig 6 se observan las variaciones en la forma de la curva del $\text{CaF}_2:\text{Dy}$ a diferentes exposiciones. (10) En muchos otros fósforos se observan cambios similares.

Este fenómeno no tiene gran importancia cuando se usan los dosímetros en forma rutinaria, siempre que la respuesta del fósforo sea reproducible y constante, pero estos cambios sí resultan interesantes para la interpretación teórica del fenómeno.

d) Tipos de radiación.

Los diversos tipos de radiación pueden también producir diferentes curvas de luminiscencia, en la fig 7 se aprecia el cambio en la forma de la curva del LiF (TLD-100) al someterse a diferentes tipos de radiación. (9)

e) Historia de irradiación y calentamiento de la muestra.

Un calentamiento previo a la lectura modificará la curva del dosímetro en cuestión, generalmente se utiliza este tipo de calentamientos para eliminar picos a bajas temperaturas, así como para lograr efectos de sensibilización en los mismos. Fig 8 (resultado experimental obtenido en esta tesis).

liente emita un pico a mayor temperatura que el anterior. Como resultado se pueden obtener las dos partes de la curva juntas, traduciéndose en una curva de luminiscencia confusa. Este efecto se acentúa a altas velocidades de calentamiento. (5)

Al trabajar muestras de polvo debe tenerse en cuenta que éste tiene menor conductividad que los cristales más grandes, por lo tanto, para obtener una exactitud razonable en las curvas de luminiscencia se debe considerar una misma cantidad de polvo para todas las lecturas de tal manera que constituya una capa delgada, así como aplicar una velocidad de calentamiento uniforme.

c) Nivel de exposición.

En algunos materiales termoluminiscentes las variaciones de los niveles de exposición producen cambios en la forma de las curvas ya que no todas las trampas se saturan a la misma exposición, en la fig 6 se observan las variaciones en la forma de la curva del $\text{CaF}_2:\text{Dy}$ a diferentes exposiciones. (10) En muchos otros fósforos se observan cambios similares.

Este fenómeno no tiene gran importancia cuando se usan los dosímetros en forma rutinaria, siempre que la respuesta del fósforo sea reproducible y constante, pero estos cambios sí resultan interesantes para la interpretación teórica del fenómeno.

d) Tipos de radiación.

Los diversos tipos de radiación pueden también producir diferentes curvas de luminiscencia, en la fig 7 se aprecia el cambio en la forma de la curva del LiF (TLD-100) al someterse a diferentes tipos de radiación. (9)

e) Historia de irradiación y calentamiento de la muestra.

Un calentamiento previo a la lectura modificará la curva del dosímetro en cuestión, generalmente se utiliza este tipo de calentamientos para eliminar picos a bajas temperaturas, así como para lograr efectos de sensibilización en los mismos. Fig 8 (resultado experimental obtenido en esta tesis).

Si el fósforo se vuelve a usar sin el tratamiento térmico adecuado, la curva de luminiscencia puede variar; esto puede ocurrir también después de que el fósforo ha sido expuesto a cantidades muy grandes de radiación, apareciendo lo que se llama radiación indeseable.

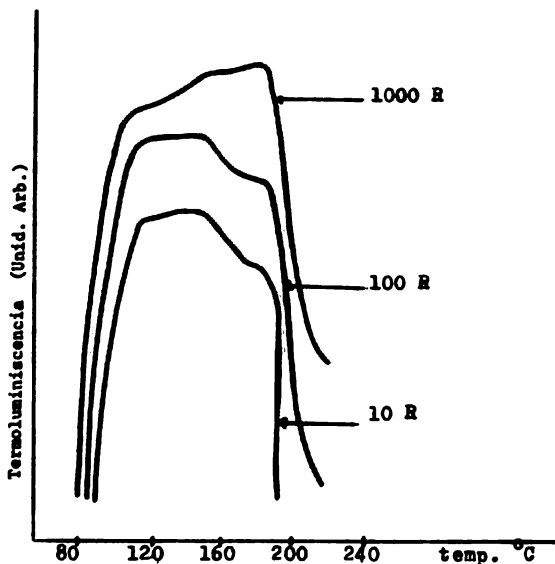


Fig. 6 Curvas de respuesta TL del CaF₂:Dy a diferentes exposiciones.

B) SENSIBILIDAD.

La sensibilidad de un material termoluminiscente puede definirse como la cantidad de luz liberada por el fósforo por unidad de exposición a la radiación. El límite más bajo de un intervalo de sensibilidad útil depende de las características del fósforo y del detector de termoluminiscencia. Con los lectores y dosímetros disponibles se pueden medir exposiciones menores de 1 mR.

En el caso de los dosímetros termoluminiscentes preparados -

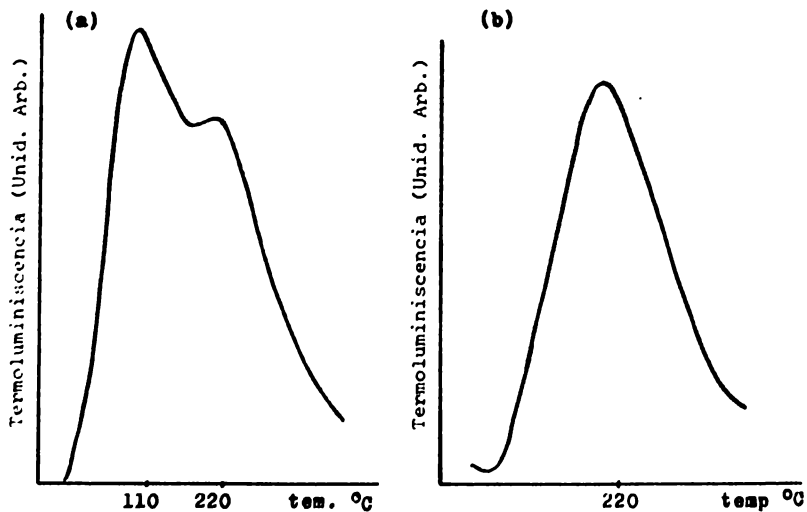
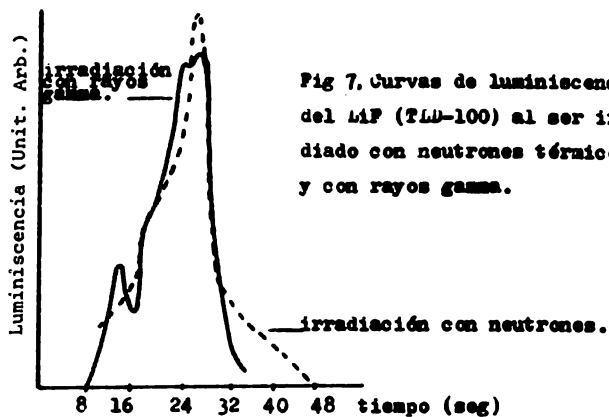


Fig. 8 Curvas termoluminiscentes del UaO_4Dy (a) leída sin precalentamiento (b) leída después de un precalentamiento de 10 minutos a 100°C .

en un laboratorio, la sensibilidad puede afectarse al variar las concentraciones de los reactivos y los tratamientos a que se someten antes de utilizarse.

La sensibilidad puede incrementarse al introducir un elemento extraño, llamado activador, a la estructura cristalina del compuesto original. Se ha observado que las tierras raras y los metales aumentan considerablemente la sensibilidad de ciertos materiales que aún en su forma original exhiben una buena termoluminiscencia.

C) CURVAS DE RESPUESTA A LA DOSIS.

La curva ideal de respuesta de un fósforo termoluminiscente vs dosis, debe ser lineal o bien producir una línea recta en escala logarítmica, en el intervalo útil de exposición para simplificar su calibración y uso. Algunos fósforos no responden linealmente y requieren de una cuidadosa calibración en el intervalo de dosis de interés aunque por lo general la desviación de la linealidad es gradual de tal manera que la respuesta puede ser aproximada como lineal en un intervalo limitado.

D) INDEPENDENCIA DE LA RAPIDEZ DE DOSIS.

Un buen dosímetro no debe presentar diferencia en su respuesta a una dosis dada, aunque se varíe el tiempo de exposición. Los dosímetros termoluminiscentes han demostrado en general no tener este problema en un amplio intervalo, lo cual los hace útiles para medir dosis acumuladas.

E) INDEPENDENCIA DE LA ENERGIA.

Se dice que un dosímetro tiene buena respuesta a la energía si su respuesta por unidad de dosis o exposición muestra solo un pequeño cambio con la energía de la radiación.

El efecto fotoeléctrico es el proceso de absorción a bajas energías del fotón (< 100 KeV). Esta interacción involucra los electrones más profundos y por tanto depende de la carga nuclear del átomo, es decir, el número atómico Z ; consecuentemente los detectores de radiación con valores grandes de Z ; muestran una res-

puesta incrementada a bajas energías del fotón.

Detectores con una Z efectiva aproximada a la del aire (7.64) muestran una buena respuesta a la energía, mientras que aquellos con una Z efectiva diferente exhiben respuesta pobre.

Este problema de la dependencia de la energía puede solucionarse en algunos fósforos mediante el diseño de filtros o blindajes apropiados, dependiendo de las características de cada uno.

F) ESTABILIDAD.

Se dice que un dosímetro termoluminiscente es estable cuando la energía absorbida durante una irradiación previa se libera a temperatura ambiente en cantidades insignificantes comparada con la cantidad total; esta pérdida se relaciona directamente con el nivel de energía al cual se encuentran localizadas las trampas en el dosímetro. Lo ideal es que éstas se concentren a la temperatura en que aparece el pico principal en la curva de luminiscencia del fósforo, pero como es común que algunos electrones queden atrapados en un nivel de energía más bajo, lo más conveniente es liberarlos mediante calentamientos previos a la lectura, con el objeto de tener respuestas reproducibles. Dicho precalentamiento se debe fijar con cuidado de tal manera que la información guardada por el dosímetro se conserve estable durante cierto periodo de tiempo.

G) SUPRALINEALIDAD Y TRIBOTERMOLUMINISCENCIA.

Estos dos fenómenos constituyen un factor negativo para el uso rutinario de los fósforos termoluminiscentes y es frecuente que se presenten en muchos de ellos.

Se dice que un dosímetro presenta una conducta supralineal cuando su respuesta a la radiación deja de ser lineal con respecto al tiempo o a la cantidad de luminiscencia liberada; por lo general existe un intervalo entre el momento en que la respuesta deja de ser lineal y el punto de saturación que puede ser útil para la dosimetría mediante algunos ajustes.

La tribetermoluminiscencia es considerada como la luz emitida cuando algunos materiales son sometidos a ciertos procesos mecánicos tales como molido, tamizado, frotamiento y manipulación. Ciertos materiales termoluminiscentes presentan este fenómeno y - al ser utilizados como detectores de radiación muestran sus lecturas alteradas con cantidades de luz espuria.

CAPITULO III

CARACTERISTICAS PARTICULARES DE ALGUNOS

DOSIMETROS TL

DESCRIPCIÓN DE ALGUNAS CARACTERÍSTICAS PARTICULARES DE LOS
DOSÍMETROS TERMOLUMINISCENTES MÁS COMUNES.

A. FLUORURO DE LITIO.

El LiF en su forma pura, exhibe relativamente poca termoluminiscencia, lo que hace necesario la presencia de impurezas para aumentarla. Cameron en colaboración con Harshaw Chemical Co. desarrolló dosímetros de LiF conteniendo los dos isótopos estables -- del Li (${}^6\text{Li}$ y ${}^7\text{Li}$) en diferentes proporciones: TLD-100 contiene 7.5% de ${}^6\text{Li}$ y 92.5% de ${}^7\text{Li}$, TLD-600 contiene 95.62% de ${}^6\text{Li}$ y 4.38% de ${}^7\text{Li}$ y TLD-700 contiene 0.007% de ${}^6\text{Li}$ y 99.993% de ${}^7\text{Li}$. La respuesta de ${}^6\text{LiF}$ y ${}^7\text{LiF}$ a radiación- γ es aproximadamente la misma, no así para neutrones debido a que las secciones transversales -- del ${}^6\text{Li}$ y ${}^7\text{Li}$ son muy diferentes; esta característica permite utilizar estos materiales solos o combinados para medir dosis en campos mixtos de radiación- γ y neutrones (25).

En la fig 9 se presenta la curva de luminiscencia típica del TLD-100. Los picos del 1 al 5 decaen a temperatura ambiente con vidas medias aproximadas de 5 minutos, 10 horas, 0.5 años, 7 años y 80 años respectivamente. En consecuencia los picos 4 y 5 son los más adecuados para dosimetría.

Esta curva resulta complicada, por lo que se hacen necesarias varias combinaciones con temperaturas pre y post-irradiación para eliminar los picos 1 y 2, así mismo requiere un cuidadoso tratamiento de desexcitación con calor para poderlo usar en otras ocasiones. El límite de detección más bajo reportado por Cameron (9) es 20 mR, con una pérdida de la información de 5% anual.

La respuesta del TLD-100 es lineal hasta $\sim 10^3\text{R}$, más allá de este valor resulta supralineal con meseta a $5 \times 10^5\text{R}$.

Su buena respuesta a la energía es ampliamente conocida como una de sus principales ventajas para su uso en dosimetría de la radiación. Otra ventaja del TLD-100 es su número atómico efectivo, equivalente al que para fotones poseen los tejidos vivos, sin

embargo presenta efectos espurios como resultado de su exposición al calor, fricción o a la atmósfera.

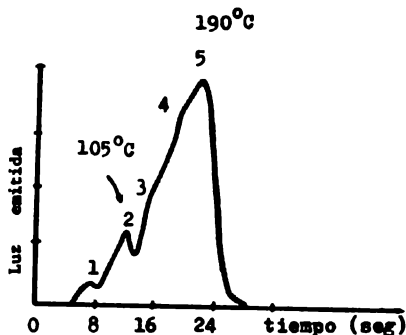
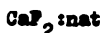


Fig 9 Curva típica del LiF (TLD-100)
irradiado a 100 R.

B. FLUORURO DE CALCIO NATURAL



El fluoruro de calcio aparece en la naturaleza como el mineral fluorita, el cual después de un tratamiento especial resulta apropiado para dosimetría.

Su curva de luminiscencia, la cual se ha encontrado que varía de muestra a muestra; presenta normalmente picos a 55, 155, 230, 250, 340 y otro arriba de los 500°C. Ver fig 10

Su espectro de emisión presenta un máximo a 3800 Å. Su respuesta a la radiación X o gamma es lineal en el intervalo de 10 mR hasta 3×10^4 R; arriba de esta dosis deja de ser lineal y presenta saturación.

C. FLUORURO DE CALCIO ACTIVADO CON MANGANESO



Mediante la adición de Mn al CaF_2 natural, Ginther y Kirk(11) lograron simplificar la curva luminiscente del fósforo, la cual-

presenta un solo pico a 260°C fig 11; este pico es bastante estable y presenta un máximo en su espectro de emisión a 5000 \AA . Debido a la profundidad de sus trampas la pérdida de la energía inducida es pequeña, aproximadamente 10% en el primer mes(12), esta pérdida depende de la velocidad de calentamiento usada(13). Prácticamente no se observa disminución después de 4 meses de almacenamiento si durante las lecturas se usan velocidades de calentamiento bajas, del orden de $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ y su respuesta muestra una gran dependencia de la energía.

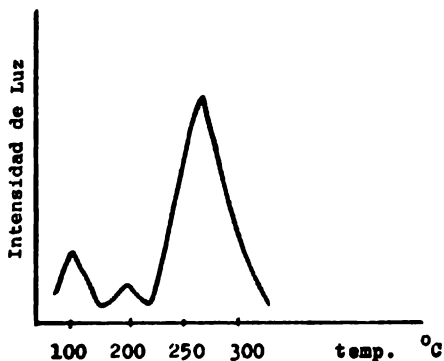


Fig 10 Curva de luminiscencia de una muestra de $\text{CaF}_2:\text{Nat}$.

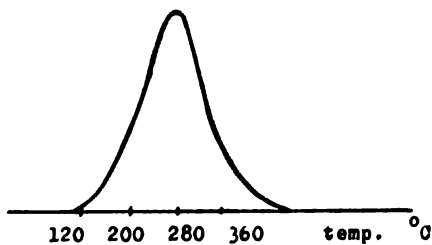


Fig 11 Curva típica del $\text{CaF}_2:\text{Mn}$.

D. SULFATO DE CALCIO ACTIVADO CON MANGANESO



El $\text{CaSO}_4:\text{Mn}$ es el dosímetro más sensible que se conoce hasta el momento. Lippert y Mejáhal(14) en 1965 midieron una exposición de $5 \mu\text{R}$ de radiación gamma de ^{60}Co con una desviación estandar de 10%. El fósforo se satura a $\sim 5 \times 10^4 \text{R}$ y es 60 veces más sensible - que el TLD-100.

Su curva de luminiscencia presenta un solo pico a 110°C , ver fig 12. El espectro de emisión de este fósforo presenta una longitud de onda principal a $\sim 5000 \text{Å}$.

El sulfato de calcio puede ser usado para medir la dosis absorbida en hueso, ya que su número atómico efectivo (15.3), tiene un valor semejante al del esqueleto (14.3).

Su principal desventaja, es su gran pérdida de la energía absorbida por irradiación, lo que restringe mucho su uso, ya que - pierde entre el 50 y 60% de la información durante las primeras - 24 horas. Una desventaja adicional es su sensibilidad a la luz, - así como su dependencia de la energía. Se sabe que exposiciones a la luz de día excitan al fósforo a una velocidad de $\sim 15 \mu\text{R}$ por minuto, lo cual lo hace también dependiente de la velocidad de do sis.

Estas desventajas lo hacen inapropiado para trabajo rutinario de dosimetría personal.

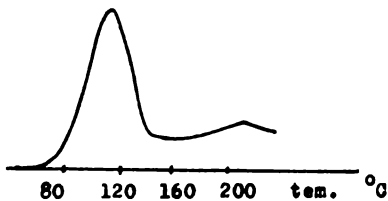
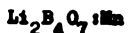


Fig 12 Curva TL del $\text{CaSO}_4:\text{Mn}$.

E. BORATO DE LITIO ACTIVADO CON MANGANESO



La curva de luminiscencia del $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7:\text{Mn}$ obtenida con una velocidad de calentamiento de $15^\circ\text{C}/\text{min}$ fig 13, presenta dos picos - lumineses; uno a $\sim 80^\circ\text{C}$ y otro a $\sim 200^\circ\text{C}$; este último consiste de más de un componente y su forma y la temperatura de su máxima cambian en función de la exposición. El máximo aparece aproximadamente a 180°C para exposiciones $< 10^3\text{R}$, a $\sim 210^\circ\text{C}$ para exposiciones del orden de 10^4R y para exposiciones de alrededor de 10^6R se vuelve a presentar a 180°C (9).

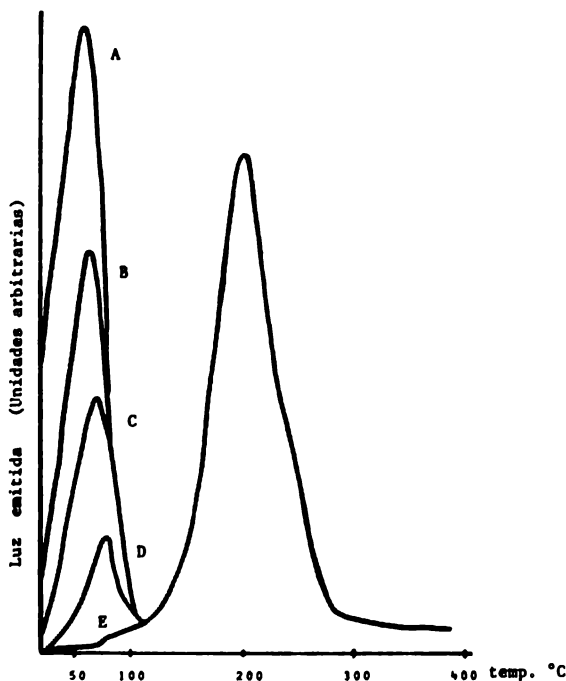


Fig 13 Curva típica del $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7:\text{Mn}$. Las alturas del pico a $\sim 80^\circ\text{C}$ fueron leídas a los siguientes tiempos después de la irradiación: A) 3.4 min, B) 8.6 min, C) 27.3 min, D) 69.2 min y E) 960 min (9).

Su respuesta es lineal con exposiciones hasta $\sim 150R$; arriba de este punto es supralineal. El límite superior del intervalo útil es $\sim 3 \times 10^5 R$; arriba de este punto se observa saturación. (9)

Con un calentamiento post-irradiación a $100^\circ C$ se tiene un comportamiento relativamente estable, observándose una pérdida de la señal almacenada de aproximadamente 8% en un mes.

Archundia et al (15) informan que la posición de los picos característicos depende tanto del método de preparación del dosímetro como del tipo de radiación utilizada, así como de la velocidad de calentamiento del equipo en uso.

F. FLUORURO DE CALCIO ACTIVADO CON DISPROSIO

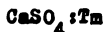


La curva de luminiscencia de este fósforo consta de los siguientes picos: 120, 140, 200, 240, 340 y $400^\circ C$ medidos a una velocidad de $6^\circ C/seg.$ (16)

Su espectro de emisión consiste de luz blanca a la vista con picos a 4600 \AA , 4835 \AA y 5765 \AA . †

Su respuesta es lineal hasta 600R, punto en el cual empieza a ser supralineal. Becker (17) informa que a temperatura ambiente tiene una pérdida de 20% en dos días y 50% en menos de un mes; esto limita el uso de este material en estudios a largo plazo.

G. SULFATO DE CALCIO ACTIVADO CON TULIO



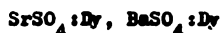
El $CaSO_4 : Tm$ presenta una curva luminiscente similar a la del $CaSO_4 : Dy$, con un máximo a $220^\circ C$ y protuberancias a 80 y $120^\circ C$. Su espectro de emisión consta de un pico principal a $450 m\mu$ con otros menores a 360, 470 y $520 m\mu$, cercanos a la luz violeta.

Su respuesta es lineal hasta 300R y supralineal arriba de esta cifra. Presenta dependencia a la energía a 50 KeV de rayos-X, ya que su respuesta es 10 veces mayor que frente a los rayos gamma del cobalto-60.

En general, sus características sobre pérdida de la informa-

ción, tribotermoluminiscencia y otras son bastante similares a las que exhibe el $\text{CaSO}_4:\text{Dy}$.

H. SULFATOS DE ESTRONCIO Y DE BARIO ACTIVADOS CON DISPROSIO



Las curvas de luminiscencia de los dos fósforos son iguales en su forma y difieren solo en su pico máximo; el de $\text{SrSO}_4:\text{Dy}$ aparece a 140°C y el $\text{BaSO}_4:\text{Dy}$ a 130°C . (18)

La sensibilidad del $\text{SrSO}_4:\text{Dy}$ es 90% la del $\text{CaSO}_4:\text{Dy}$ y para el $\text{BaSO}_4:\text{Dy}$ corresponde únicamente el 27% para las gammas de ^{60}Co .

En la tabla 1 se muestran las sensibilidades relativas de varios fósforos a dos diferentes energías de rayos-X.

Tabla 1 SENSIBILIDAD RELATIVA DE DIVERSOS FOSFOROS

Fósforo	Altura rel. del pico por unidad de vol. del fósforo	
	1.25 MeV	50 KeV
TLD-100	1.00	1.3
$\text{CaSO}_4:\text{Dy}$	12.0	120
$\text{CaF}_2:\text{Dy}$	12.0	160
$\text{SrSO}_4:\text{Dy}$	11.0	880
$\text{BaSO}_4:\text{Dy}$	3.0	350

El espectro de emisión para ambos fósforos consiste en dos líneas a longitudes de onda de 478 y 568 nm tabla 2.

Tabla 2 LINEAS DE EMISION DE Dy^{3+} EN VARIOS FOSFOROS TL.

Fósforo	Longitud de onda (nm)		Altura relativa de línea de emisión
	azul	amarillo	
$\text{SrSO}_4:\text{Dy}$	478	568	1.95
$\text{BaSO}_4:\text{Dy}$	478	568	1.74
$\text{CaSO}_4:\text{Dy}$	478	571	1.29
$\text{CaF}_2:\text{Dy}$	484	577	0.80

Se ha observado que con un calentamiento post-irradiación de 15 min. a 90°C la luz almacenada se pierde a razón de $5 \pm 1\%$ cuando el fósforo se guarda durante 10 días y su respuesta a temperatura ambiente y en la obscuridad, resulta lineal de 3 a 300 rads (19).

I. SULFATO DE CALCIO ACTIVADO CON DISPROSIO



La curva luminiscente del $\text{CaSO}_4:\text{Dy}$ presenta un pico principal a 220°C , su espectro de emisión consiste de dos picos; a 480- y 570 m μ .

Los fósforos expuestos a algunos cientos de roentgens muestran curvas de luminiscencia dominadas por un pico principal a 220°C ; arriba de unos miles de R aparece un nuevo pico a 250°C ; - el cual incrementa la supralinealidad y a 10^4R la curva está dominada por el pico a 250°C . Su respuesta es lineal hasta 10^3R y supralineal de esta exposición en adelante. A 10^5R aparecen signos de saturación (19). En este sentido Mc Deugall(20) reporta que la respuesta de este fósforo es lineal hasta 2000R y supralineal hasta 2 500R.

K. Becker(21) midió exposiciones de $\sim 0.3\text{ mR}$, con las siguientes desviaciones estándar: de 1 a 10 mR $\sigma = +4\%$ y $\sigma = +2\%$ en dosis que exceden los 20 mR.

La sensibilidad relativa del $\text{CaSO}_4:\text{Dy}$ se compara con la de otros dosímetros termoluminiscentes en las tablas 3 y 4.

Tabla 3 SENSIBILIDAD RELATIVA DE ALGUNOS FOSFOROS TL
A GAMMAS DE COBALTO-60.

Detector	Forma	Medida	Sensib. relativa
$\text{LiF}:\text{Mg},\text{Ti}(\text{TLD}-100)$	cristales	$3 \times 3 \times 1\text{ mm}^3$	1.00
$\text{CaF}_2:\text{Dy}$	"	"	20.0
$\text{LiF}:\text{Mg},\text{Ti}$	en teflón	6 mmOx.4 mm	0.25
$\text{CaSO}_4:\text{Dy}$	" "	"	10.0
$\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7:\text{Mn}$	" "	"	0.005

Según Yamashita(19) la respuesta de este fósforo a energías de 60 KeV es 1.4 veces la de la radiación gamma de cobalto-60.

Mc Dougall(20) encontró que para energías arriba de 10^3 KeV se tiene una respuesta constante, observando una dependencia fuer

te a bajas energías del fotón.

Tabla 4 RESPUESTA A RADIACION GAMMA DE FOSFOROS TLD.

Fósforo	Sensibilidad rel. a LiF	Fondo (mR- $\frac{1}{3}$ -equiv.)
LiF:Mg,Ti	1	2
CaF ₂ :Mn	4.3	2
CaF ₂ :Dy	30.5	1
CaSO ₄ :Dy	31.0	0.1
CaSO ₄ :Tm	38.0	0.2

Se ha observado que para radiación gamma el pico principal - pierde de 1 a 2% en un mes y de 5 a 8% en 6 meses, conservando - las muestras en la obscuridad y 5% mensual expuestas a la luz. El pico de 80°C se pierde en unas horas y el pico a 120°C en unos -- días.

Una hora de exposición a la luz del sol equivale a una exposición a los rayos- β de aproximadamente 10 mR. La tribotermo luminiscencia del CaSO₄:Dy es menor que la del LiF:Mg por un factor de cinco cuando se comparan las alturas de los picos de sus - curvas de luminiscencia y 30 cuando se comparan las sumas de luz. Este fósforo tiene una eficiencia constante para más de 100 irradiaciones después de repetidos calentamientos para borrar la do - sis previa (19).

Chandra(22) midió la respuesta del CaSO₄:Dy a la radiación - ultravioleta, encontrando que se puede medir entre 4×10^2 y 4×10^4 - erg/mm² linealmente; la curva resultante de la irradiación con ra - diación ultravioleta exhibe tres picos: a 145, 215 y 365°C, obser - vándose una dependencia al aumentar la sensibilidad 300 veces -- cuando la longitud de onda disminuye de 250 a 200 nm.

Con el objeto de solucionar el problema de manipulación del fósforo en polvo se ha optado por utilizarlo en una mezcla de 70% y 30% de teflón y polvo respectivamente, con esta nueva forma del dosímetro se pueden detectar 1 mR con una $\sigma = \pm 15\%$ (24). No se ob -

servan cambios apreciables en la respuesta a la energía de los - discos de teflón comparada con la del polvo a energías efectivas - abajo de 30 KeV. Para reusarlo se pueden hacer 30 lecturas de un - disco expuesto a 1 R sin observarse cambios en la sensibilidad.

Las principales ventajas del $\text{CaSO}_4:\text{Dy}$ sobre otros fósforos - son su alta sensibilidad y su poca pérdida de la energía absorbi - da, así como su estabilidad contra efectos espurios.

Sus desventajas consisten en su no-equivalencia a los teji - dos vivos y su dependencia a bajas energías del fotón, inconve - nientes que pueden ser eliminados siguiendo mecanismos especiales.

CAPITULO IV

PARTE EXPERIMENTAL

OPTIMIZACION DEL METODO DE OBTENCION DEL TLD $\text{CaSO}_4:\text{Dy}$.

Este trabajo surgió de la necesidad de contar con un dosímetro para ser utilizado con fines biológicos y ambientales capaz de medir dosis bajas. Simultáneamente se deseó determinar experimentalmente las condiciones óptimas de preparación de este dosímetro, condiciones no previamente conocidas y que este trabajo se a bocó a determinar.

De los diversos fósforos disponibles en el comercio se escogió el $\text{CaSO}_4:\text{Dy}$ debido a que entre sus características particulares presenta, entre otras, alta sensibilidad así como una pérdida insignificante de la energía adquirida por el material termoluminiscente debido al paso de la radiación, con respecto al tiempo.

1. METODO DE PREPARACION EMPLEADO EN LA TESIS.

Como base para la optimización del método de preparación del $\text{CaSO}_4:\text{Dy}$ se consideraron los trabajos previos de T. Yamashita(19) y K. Becker(21); estos investigadores prepararon el $\text{CaSO}_4:\text{Dy}$ con ciertas variantes; ambos métodos se describen enseguida.

METODO I.(19)

Se mezcla $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ con Dy_2O_3 de manera que la concentración de este último sea 0.1 mol % y se disuelven en H_2SO_4 . El ácido se evapora a 300°C y para que esta evaporación sea completa, se usa un tratamiento en la mufla a 700°C durante algunas horas. Los cristales son molidos en un mortero y posteriormente tamizados en mallas de 100-200.

METODO II.(21)

Se disuelven 75 mg de Dy_2O_3 en algunos cm^3 de H_2SO_4 diluido, agregando a la solución 250 cm^3 de H_2SO_4 concentrado. Se calienta a 250°C para agregar 34.4 g de $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ al ácido caliente. Se lleva a evaporación a 300°C por un tiempo aproximado de 5 horas. Después de un tratamiento en la mufla de 1 ó 2 horas a $700-750^\circ\text{C}$, se utilizan los cristales que sean retenidos entre mallas de 100-300.

Se reprodujeron los métodos I y II con el objeto de investigar si las diferencias marcadas en las técnicas se reflejaban en la respuesta de los dosímetros.

Para lo anterior se utilizó un cristizador de 20 centímetros de diámetro y 6 centímetros de alto, empleando para calentar una parrilla eléctrica.

En ambos casos se usaron los siguientes reactivos:

0.0186 g de Dy_2O_3

8.6 g de $CaSO_4 \cdot 2H_2O$

80 ml de H_2SO_4 conc.

Para establecer la diferencia entre los dos métodos se hizo la siguiente prueba de sensibilidad en la que se observan las respuestas de las preparaciones I y II a la radiación. Se pesaron cantidades iguales de ambas y se sometieron a radiación gamma de $Co-137$ a diferentes tiempos de exposición.

Los resultados obtenidos se encuentran en la tabla 5; éstos corresponden a la cantidad total de luminiscencia emitida por el fósforo y convertida en unidades de carga eléctrica (nano Coulombs o micro Coulombs) por el aparato detector de termoluminiscencia.

Tabla 5 RESPUESTA COMPARATIVA DEL $CaSO_4:Dy$ OBTENIDO POR LOS MÉTODOS I Y II, PRENTE A LA RADIACION- γ (μC).

Método	Tiempo de exposición (seg)									
	4.5	10	15	20	24.5	30	36.5	40	45	55
I	7.7	12	15	20	30	27	41	40	44	61
II	11	19	27	36	42	53	68	69	80	88

Los resultados señalan al procedimiento II como el más sensible. La respuesta TL de ambos con respecto al tiempo, resultó lineal.

Se utilizaron mallas de 80 y 180 para tamizar los cristales después de haber sido molidos en un mortero. Se hicieron pruebas de sensibilidad tanto con los que se quedaban en la malla de 180, como con los que se pasaban, encontrándose que los cristales más-

grandes son más sensibles que los más pequeños, lo que muestra la importancia de seleccionar el tamaño de los mismos.

En vista de que se presentaron problemas con el control de la temperatura, ya que llegaba el momento en que se tenía tan poco ácido en el cristizador que resultaba difícil conocer la temperatura exacta que se tenía en ese instante, se decidió utilizar un baño de aceite que permitiera fijar la temperatura durante todo el tiempo en que se llevaba a cabo la incorporación del Dy así como lograr que aquella fuese la misma tanto en el aceite como en el seno del matraz.

Bajo estas nuevas condiciones se ensayaron los dos métodos mencionados anteriormente. De los productos obtenidos se pesaron 10 muestras iguales de cada uno y se irradiaron con una fuente de rayes gamma de ^{60}Co a diferentes tiempos de exposición. Los resultados aparecen en la tabla 6.

Tabla 6 RESPUESTA A LA RADIACION GAMMA DEL $\text{CaSO}_4 \cdot \text{Dy}$ OBTENIDO POR LOS METODOS I Y II UTILIZANDO BAÑO DE ACEITE (μC).

Método	Tiempo de exposición (seg)								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
I	30	36	43	55	65	67	57	55	62
II	36	57	56	59	71	76	67	74	79

En vista de que el dosímetro obtenido por el procedimiento - II resultó nuevamente el más sensible, se decide considerar esta técnica como base para llevar a cabo la optimización.

2. DISEÑO DE EXPERIMENTOS PARA OBTENER EL DOSIMETRO OPTIMO.

Después de un análisis cuidadoso de los parámetros experimentales que pudieran influir en las propiedades finales del fósforo discutido en este trabajo, se llegó a la conclusión de que las variables experimentales más importantes que tenían que ser optimizadas son las siguientes:

VARIABLE.	INTERVALO ESTUDIADO.
A. Temperatura de incorporación de Dy al CaSO_4	De 200 a 300°C.
B. Temperatura en la mufla	De 400 a 900°C.
C. Tiempo en la mufla	De 20 minutos a 10 horas.
D. Concentración de Dy_2O_3 con respecto al $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	De 0.01 a 1 mol%.
E. Cantidad de H_2SO_4 conc.	De 65 a 165 ml para 8.6 g de $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ y 0.0186 g de Dy_2O_3 .
F. Diferente tipo de reactivo	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ marca Baker y Merck.

Para seleccionar la parte más adecuada u óptima del intervalo estudiado en cada una de las variables, el criterio que se utilizó en este trabajo para juzgar la calidad del fósforo obtenido fué que ésta es más alta cuando se cumplen las siguientes condiciones:

- a) La respuesta termoluminiscente debe ser la más alta posible (mayor sensibilidad).
- b) El pico principal de la curva de luminiscencia se debe encontrar a una temperatura entre 200 y 250°C.
- c) La pérdida de la energía absorbida con respecto al tiempo debe ser lo más baja posible.

A. VARIABLE: TEMPERATURA DE INCORPORACION.

La temperatura de incorporación es aquella a la cual se calienta la mescla formada por: $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{Dy}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$ para que se lleve a cabo la introducción del Dy^{137} a la red cristalina del-
 CaSO_4 .

Las temperaturas que se probaron fueron: 200,260,270,285,290 y 300°C; fijándose las demás condiciones de la siguiente manera:

Reactivos:

0.037 g de Dy_2O_3

17.21 g de $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

180 ml de H_2SO_4 conc.

tiempo en la mufla: 1 h 50 min.

temperatura en la mufla: 725°C.

Se tomaron muestras iguales de cada uno de los fósforos preparados a las temperaturas mencionadas y se expusieron a 0.5 roentgen de radiación gamma con una fuente de Cs-137. Los resultados obtenidos aparecen en la tabla 7. Ver gráfica 1.

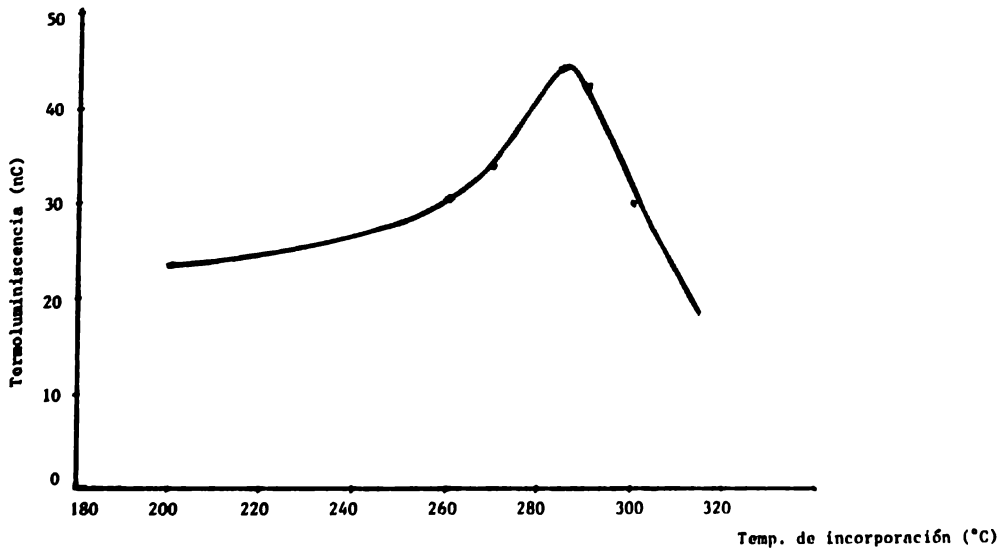
Tabla 7 MESPUESTA DE DIFERENTES PREPARACIONES DE $\text{CaSO}_4 \cdot \text{Dy}$ A GAMMAS DE ^{137}Cs EN LA QUE SE VARIO LA TEMPERATURA

DE INCORPORACION. (nC)

Temp. de incor- poración (°C)	Tiempo transcurrido post- irradiación (horas)		Pérdida de 24-96 h (%)
	24	96	
200	31.5	23.6	25.1
260	37.9	30.4	19.8
270	42.3	34.1	19.4
285	54.3	44.3	18.2
290	50.4	42.3	16.1
300	35.0	30.0	30.0

En la tabla 7 se puede observar como se incrementa la sensibilidad al aumentar la temperatura de incorporación; así mismo se muestra como la pérdida de la energía absorbida por el dosímetro-

**Gráfica 1. TL OBSERVADA EN MUESTRAS DE $\text{CaSO}_4 \cdot \text{Dy}$ PREPARADAS
A DIFERENTES TEMPERATURAS DE INCORPORACION.**



**Nota. Los valores graficados se encuentran en
la tabla 7. (columna de 96 hs.)**

es mayor cuando tal temperatura disminuye.

Las curvas de luminiscencia obtenidas muestran un pico más importante a $\sim 120^{\circ}\text{C}$ para los productos procesados a temperaturas de incorporación bajas, el cual disminuye al incrementarse éstas, al mismo tiempo que el pico a 220°C aumenta en tamaño. Fig 14

En vista de que a 290°C la mezcla se proyecta fuera del recipiente al momento de iniciarse la precipitación de los cristales, se decide que la temperatura apropiada para obtener un producto - que presente alta sensibilidad y baja pérdida de información, es de 285.5°C .

CONTROL DE LA TEMPERATURA DE INCORPORACION.

Se investigó si se alteraban las propiedades termoluminiscentes del dosímetro al ser eliminado el baño de aceite con el que - se controlaba la temperatura hasta el final de la evaporación del ácido sulfúrico. Fig. 15

Para tal efecto se probó la respuesta del $\text{CaSO}_4:\text{Dy}$ obtenido de las dos formas. Los resultados que se obtuvieron se encuentran en la tabla 8 .

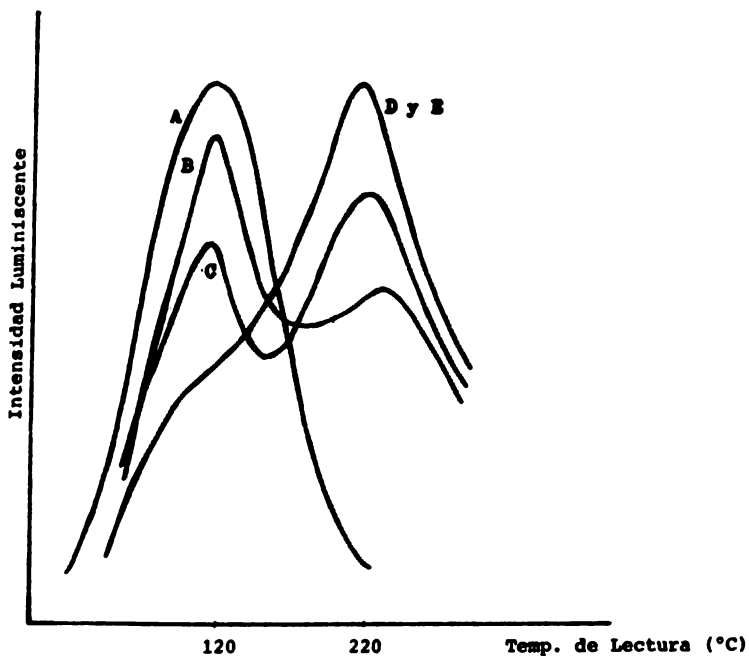
Tabla 8 RESPUESTA DE $\text{CaSO}_4:\text{Dy}$ A LA RADIACION GAMMA PREPARADO CON Y SIN BAÑO DE ACEITE (nC).

Preparación	Dosis (mRuds)		
	24	60	244
Con baño de aceite	5.2	11.0	33.7
Sin baño de aceite	6.3	12.4	34.3

Las respuestas obtenidas indican que es indistinto utilizar baño de aceite o no, lo importante es controlar la temperatura en la primera parte del proceso de incorporación del disprosio al CaSO_4 ; al final las variaciones en la temperatura de incorporación no traen consecuencias notables.

Las curvas de luminiscencia de las dos preparaciones resulta

Fig. 14 CURVAS OBTENIDAS DEL CaSO_4 : Dy PREPARADO
A DIFERENTES TEMPERATURAS DE INCORPORACION



Temperaturas de incorporación ensayadas (°C)

A	200
B	260
C	270
D	285
E	290

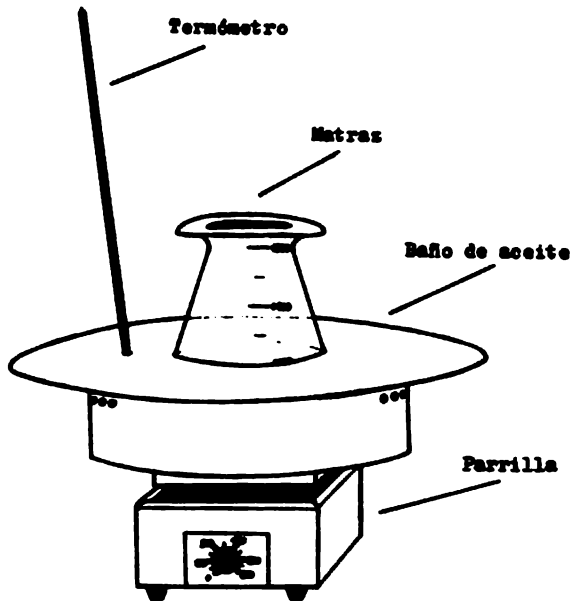


Fig.15 Baño de aceite utilizado en la optimización del método de preparación del $\text{CaSO}_4 \cdot \text{Dy}$.

ron idénticas, tanto en su forma como en la temperatura a la que aparece el máximo del pico principal.

B. VARIABLE: TEMPERATURA EN LA MUFLA.

Después de que se ha llevado a sequedad la mezcla formada por el sulfato de calcio, el óxido de disprosio y el ácido sulfúrico, los cristales obtenidos son colocados en un crisol y calentados en una mufla con el objeto de eliminar por completo el ácido sulfúrico.

Se aplicaron diferentes temperaturas en la mufla a cristales obtenidos bajo las mismas condiciones para encontrar la más adecuada.

Las diferencias encontradas se pueden observar en la tabla 9. Además, en la tabla 9(a) se anotan resultados semejantes de pruebas a otras temperaturas, efectuadas para precisar todavía más la temperatura óptima en la mufla.

Tabla 9 RESPUESTA TL DEL $\text{CaSO}_4 \cdot \text{Dy}$ A RADIACION GAMMA UTILIZANDO EN SU PREPARACION DIFERENTES TEMPERATURAS EN LA MUFLA (nC).

Temp. en la mufla ($^{\circ}\text{C}$)	Tiempo transcurrido post-irradiación (horas)				Pérdida de 5-120 horas (%)
	5	25	48	120	
400	86.0	76.0	72.5	64.8	24.6
450	93.6	75.4	70.0	65.4	30.1
500	95.6	83.7	80.0	73.7	22.9
600	108.7	97.3	90.8	85.7	21.1
700	104.4	89.6	82.0	76.4	26.8
800	100.4	93.1	76.6	69.4	30.8
850	89.0	70.5	61.7	57.2	35.7
900	86.4	65.0	56.1	48.2	44.2

Los cristales tratados a 600°C en la mufla presentaron la mejor respuesta a la radiación; así como una pérdida menor de la cantidad de termoluminiscencia presentada en la primera lectura, respecto al tiempo.

La respuesta gráfica de las magnitudes de la respuesta termo

luminiscente respecto a la temperatura aplicada en la mufla aparece en la gráfica 1b.

Las curvas de luminiscencia de cada uno de los productos obtenidos con distintos tratamientos en la mufla no presentan diferencia en su forma ni en la temperatura a la cual aparece el pico principal; todas presentaron un máximo a $\sim 220^{\circ}\text{C}$.

Tabla 9a RESPUESTA TL DEL $\text{CaSO}_4:\text{Dy}$ A RAYOS- γ PREPARADO UTILIZANDO DIFERENTES TEMPERATURAS EN LA MUFLA (nC).

Temp. en la mufla ($^{\circ}\text{C}$)	Tiempo transcurrido post-irradiación (horas)			Pérdida de 24-144 horas (%)
	24	36	144	
500	90.1	86.6	73.7	18.2
550	99.4	94.3	79.6	19.9
600	107.2	99.5	85.5	20.2
650	99.7	91.6	80.2	19.5
700	95.3	89.2	74.5	21.8
750	88.8	80.5	66.1	25.5
800	84.5	77.7	63.7	24.6

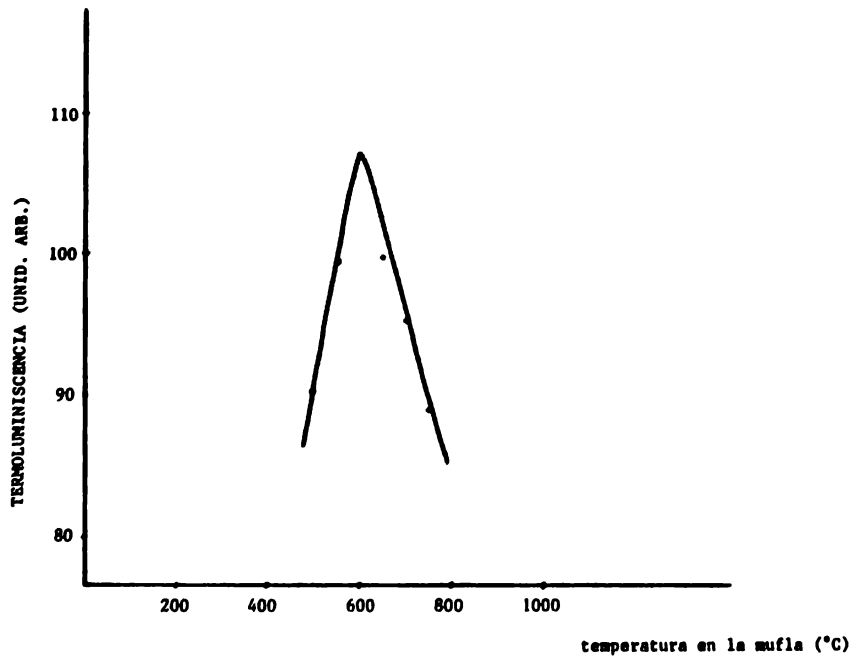
+ Todas las muestras fueron expuestas a 800 mR de radiación gamma utilizando para tal efecto una fuente de ^{137}Cs .

C. VARIABLE: TIEMPO EN LA MUFLA.

Después de que el producto ha sido retirado de la parrilla, se hace necesario someterlo a una temperatura más elevada, la cual ha sido establecida como 600°C , con el objeto de eliminar los restos de ácido que todavía permanecen en el $\text{CaSO}_4:\text{Dy}$.

Con la finalidad de estudiar si la respuesta del fósforo o su capacidad para conservarla a temperatura ambiente se altera al variar el tiempo de permanencia en la mufla a una misma temperatura, se procedió a ensayar diferentes tiempos de calentamiento conservando el resto de las condiciones constantes. El intervalo estudiado fué de 20 minutos a 10 horas en la mufla a 600°C .

Gráfica 1b RESPUESTA TL DEL CaSO_4 : Dy UTILIZANDO EN SU PREPARACION
DIFERENTES TEMPERATURAS EN LA MUFLA



Se tomaron muestras de cada uno de los dosímetros preparados a los diferentes tiempos y se expusieron a 450 mR de rayos gamma-utilizando una fuente de cobalto-60.

Tabla 10 RESPUESTA A RAYOS- γ DE $\text{CaSO}_4:\text{Dy}$ PREPARADO CON DIFERENTES TIEMPOS EN LA MUFLA A TEMP. CONSTANTE DE 600°C (nC).

Tiempo en la mufla(horas)	Tiempo post-irradiación (días)				Porcentaje de pérdida a los 7 días
	1	2	5	7	
0.333	55.1	53.1	47.5	41.2	25.2%
0.666	56.4	53.5	47.5	40.3	28.3
1.0	56.0	53.3	45.0	39.3	29.8
2.0	60.0	57.7	52.6	43.4	27.6
4.0	58.7	57.0	51.0	42.3	27.9
7.0	60.8	59.3	53.8	45.1	25.8
10.0	57.6	54.3	46.8	40.5	29.6

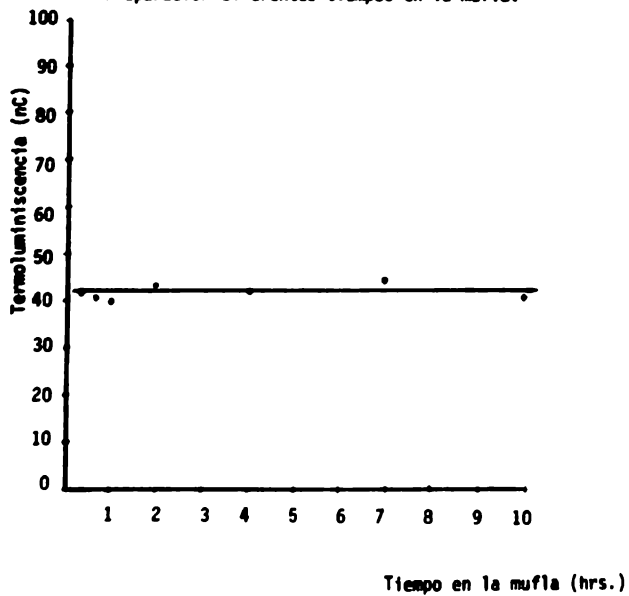
De acuerdo a los resultados de la tabla 10 se puede afirmar - que no hay diferencia en la respuesta termoluminiscente de los - fósforos preparados aplicando diferentes tiempos en la mufla; lo mismo puede decirse de las pérdidas presentadas por el dosímetro - con el transcurso del tiempo después de la irradiación. gráfica lo.

Se graficaron las lecturas de cada uno de los tiempos de calentamiento en la mufla, probados, no encontrándose diferencia en la forma de la curva de luminiscencia ni en la temperatura a la - que aparece el máximo del pico principal; éste se encuentra a - 220°C .

D. VARIABLE: CONCENTRACION DE DISPROSIO.

El efecto de la concentración de disprosio se estudió en el - intervalo comprendido entre 0.01 y 1.0 mol% de Dy_2O_3 con respecto al $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Gráfica 1C Respuesta TL de $\text{CaSO}_4 \cdot \text{Dy}$ utilizando en su Preparación diferentes tiempos en la mufla.



DAFOS:

Elemento	P.A.	REACTIVOS	P.M.
Dy	162.5	Dy ₂ O ₃	373
O	16.0	CaSO ₄ :2H ₂ O	172.1
S	32.0		
H	1.0		
Ca	40.0		

CALCULOS:

Para 0.01 mol% de Dy₂O₃

$$0.01 \text{ mol Dy}_2\text{O}_3 \times \frac{373 \text{ g Dy}_2\text{O}_3}{\text{mol Dy}_2\text{O}_3} = \frac{3.73 \text{ g Dy}_2\text{O}_3}{17210 \text{ g CaSO}_4:2\text{H}_2\text{O}}$$

$$100 \text{ mol CaSO}_4:2\text{H}_2\text{O} \times \frac{172.1 \text{ g CaSO}_4:2\text{H}_2\text{O}}{\text{mol CaSO}_4:2\text{H}_2\text{O}} = \frac{17210 \text{ g CaSO}_4:2\text{H}_2\text{O}}{17210 \text{ g CaSO}_4:2\text{H}_2\text{O}}$$

Por razones prácticas se decidió trabajar con 17.21 g de -- CaSO₄:2H₂O, entonces:

$$\frac{17210 \text{ g CaSO}_4:2\text{H}_2\text{O}}{17.21 \text{ g CaSO}_4:2\text{H}_2\text{O}} = \frac{3.73 \text{ g Dy}_2\text{O}_3}{x}$$

$$x = 0.00373 \text{ g Dy}_2\text{O}_3$$

Para la cantidad fija de 17.21 g de CaSO₄:2H₂O se presentan en la tabla siguiente las cantidades de Dy₂O₃ que se utilizaron para las diferentes concentraciones ensayadas:

Concentración de Dy ₂ O ₃ en el fósforo (mol%)	Cantidad de Dy ₂ O ₃ utilizada (g)
0.01	0.00373
0.05	0.0186
0.1	0.0373
0.5	0.1866
1.0	0.373

Se pesaron muestras de 0.25 g de cada una de las preparaciones con las concentraciones mencionadas y se irradiaron con rayos gamma de ^{60}Co . En la tabla 11 se presenta la respuesta de los dosímetros preparados a cinco diferentes concentraciones, así como la pérdida observada para cada uno después de haberlos guardado durante 8 días a temperatura ambiente.

Tabla 11 RESPUESTA DEL CaSO_4 :Dy A RAYOS GAMMA DE ^{60}Co CON DIFERENTES DOSIS: 2.3 Rads TRES CONCENTRACIONES DE Dy (nC).

Concentración de Dy (mol%)	Tiempo post-irradiación (días)			Pérdida de 0.75 a 8 días (%)
	0.75	4	8	
0.01	120	98.5	84.6	29.5
0.05	263	246	239	9.1
0.10	365	304	278	23.8
0.50	221	204	203	8.2
1.00	195	173	157	19.4

La prueba anterior revela que el fósforo más sensible es a aquel con una concentración de 0.1 mol%, aunque su porcentaje de pérdida sea de las mayores.

Se probaron dos nuevas concentraciones: 0.075 y 0.25 mol% cuyas respuestas se comparan en la tabla 12 con aquellas que presentaron resultados más altos en la última prueba.

Tabla 12 LECTURAS OBTENIDAS A DIFERENTES CONCENTRACIONES DE DOSIS: 3 Rads Dy PARA γ DE ^{60}Co (nC).

Concentración de Dy (mol%)	Tiempo post-irradiación(días)			Pérdida de 1 a 12 días (%)
	0.75	1	12	
0.05	328	329	227	31.1
0.075	433	422	308	27.1
0.10	456	429	308	28.2
0.25	349	346	279	19.4
0.5	307	281	218	22.5

Los resultados obtenidos indican que es indistinto utilizar una concentración de disprosio entre 0.075 y 0.1 mol% respecto al $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, ya que como se puede observar ambos productos manifiestan la misma sensibilidad, lo cual es importante para consideraciones prácticas.

La concentración tiene un efecto notable en la forma y la temperatura a la que aparece el pico principal en la curva de luminiscencia del fósforo. A medida que la concentración se aproxima a 0.1 mol% la temperatura del pico principal aumenta, disminuyendo cuando se aleja de la misma, lo cual parece indicar que la concentración de disprosio es importante para establecer el número de trampas que se forman y la profundidad a la que éstas se crean.

En la gráfica 2 se puede ver como varía la respuesta TL del dosímetro respecto a la concentración de Dy.

E.VARIABLE: CANTIDAD DE H_2SO_4 .

La siguiente variable que se estudió fué la cantidad de ácido sulfúrico necesaria para lograr una incorporación óptima del disprosio a la estructura cristalina del sulfato de calcio.

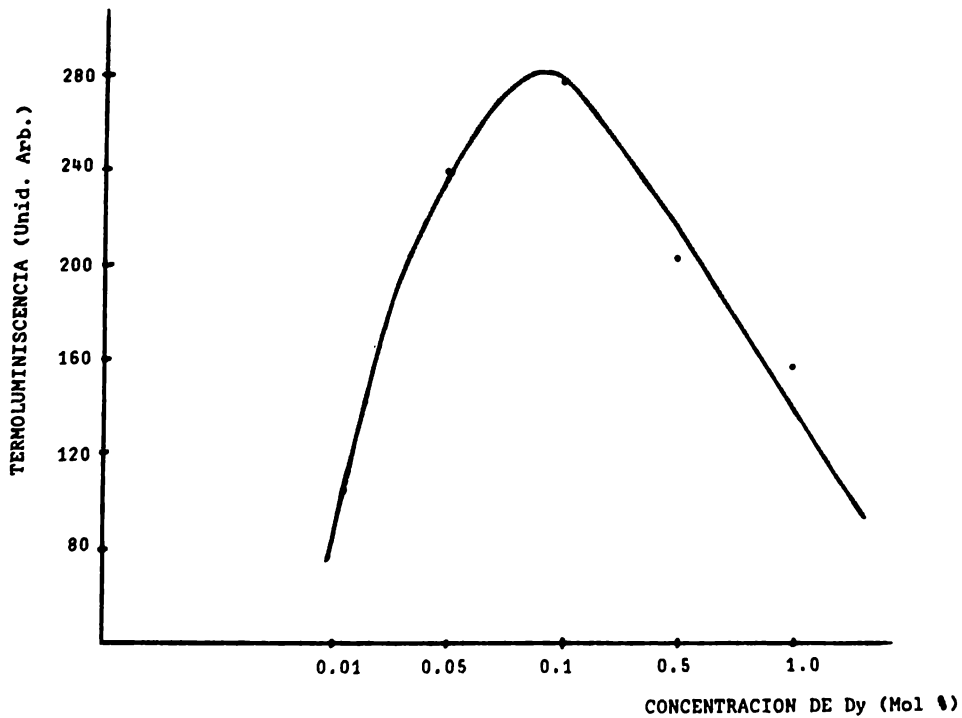
Considerando fija la concentración de disprosio como 0.1 mol% de Dy con respecto al CaSO_4 ; se utilizaron 8.6086 g de $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ en cada una de las siguientes preparaciones en las que se consideraron: 65, 90, 115, 140 y 165 ml de H_2SO_4 concentrado.

Se pesaron muestras conteniendo 0.2 g de cada una de las preparaciones anteriores a las cuales se les aplicaron diferentes dosis de radiación gamma con una fuente de ^{60}Co de 0.55 Ci de actividad.

De las muestras irradiadas se tomó una lectura 24 horas después de haber sido expuestas a la radiación y otra 17 días después.

A continuación se presentan los resultados de las lecturas obtenidas a los dos tiempos diferentes así como de la pérdida ob-

Gráfica 2. RESPUESTA TL DEL CaSO_4 : DY A DIFERENTES
CONCENTRACIONES DE DISPROSIO.



servada en este intervalo. Ver tablas 13 A, 13 B y 13 C.

Tabla 13 A RESPUESTA DEL CaSO_4 A GAMMAS DE ^{60}Co , PREPARADO
CON DIFERENTES CANTIDADES DE H_2SO_4 .

Lecturas tomadas 24 horas después de la exposición (nC)

Cantidad de H_2SO_4 (ml)	Exposición (R)			
	0.18	0.73	1.14	2.03
65	16.4	60.4	98.9	169.9
90	29.0	110.9	189.0	318.6
115	31.7	118.0	194.8	333.9
140	32.0	115.5	195.8	329.6
165	33.6	118.8	198.6	342.0

Tabla 13 B LECTURAS TOMADAS 17 DIAS DESPUÉS DE LA EXPOSICION (nC).

Cantidad de H_2SO_4 (ml)	Exposición (R)			
	0.18	0.73	1.14	2.03
65	12.0	41.1	66.4	112.4
90	21.9	81.9	126.9	220.5
115	23.4	84.2	139.4	243.3
140	23.6	83.65	135.4	245.5
165	23.6	83.05	136.3	250.8

Tabla 13 C PERDIDA DE LA INFORMACION EN EL PERIODO DE 1 A 17 DIAS
DE LOS VALORES DE LAS TABLAS A Y B (%).

Cantidad de H_2SO_4 (ml)	Exposición (R)			
	0.18	0.73	1.14	2.03
65	26.0	31.9	32.8	33.8
90	24.4	26.1	32.8	30.7
115	26.1	28.6	28.4	27.1
140	26.2	27.5	30.8	25.5
165	29.7	30.1	31.3	26.6

De las tablas 13 A, B y C se puede deducir que existe un intervalo amplio en la cantidad de ácido sulfúrico que se puede utilizar para obtener la misma respuesta a una determinada exposición. Para 8.6086 g de $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ son suficientes 115 ml de ácido sulfúrico para lograr una respuesta alta y una pérdida respecto al tiempo de las menos altas.

F. VARIABLE: TIPO DE REACTIVO.

Una vez optimizados los distintos parámetros que intervienen en la preparación del $\text{CaSO}_4 \cdot \text{Dy}$ se investigó si la respuesta del fósforo se alteraba al usar para su preparación $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ elaborado por una casa comercial diferente a la de Merck que era el que hasta el momento se había estado utilizando. La razón del interés por estudiar este factor es clara, ya que se sabe que diferentes métodos de preparación de los reactivos analíticos, así como sus diferencias aparentemente pequeñas en cantidades de impurezas químicas pueden afectar notablemente la naturaleza y tipo de las trampas termoluminiscentes. Se decidió probar el reactivo de marca Baker porque comparado con el de Merck es comercialmente más fácil de conseguir. Así pues, se preparó el fósforo con ambos reactivos y se sometieron a distintas pruebas cuyas respuestas se muestran en las gráficas y resultados siguientes, donde puede apreciarse que el reactivo analítico de Merck induce en el fósforo un pico a baja temperatura lo cual provoca que aquél pierda la energía almacenada en cantidades considerablemente mayores que el fósforo obtenido con reactivo Baker. En las gráficas 3 y 4 cuyos valores anarecen en la tabla 14 se puede observar lo anterior. En la figura 16 se ven las curvas obtenidas para los fósforos preparados con reactivos de Merck y Baker en nuestro laboratorio. La respuesta comparativa de los fósforos así obtenidos fué diferente principalmente al medir la rapidez con que aquellos perdían su energía almacenada, de tal forma que el fósforo preparado con reactivo Merck presentó una pérdida de $\sim 30\%$ en la primera semana, es decir ~ 7 veces más que la obtenida para $\text{CaSO}_4 \cdot \text{Dy}$ preparado con reactivo analítico Baker.

Durante el período de elaboración de esta tesis, se publicaron resultados semejantes a los nuestros, por Prokic(23), encontrándose una pérdida de energía bastante más elevada en fósforos elaborados con reactivo Merck que para los preparados con reacti-

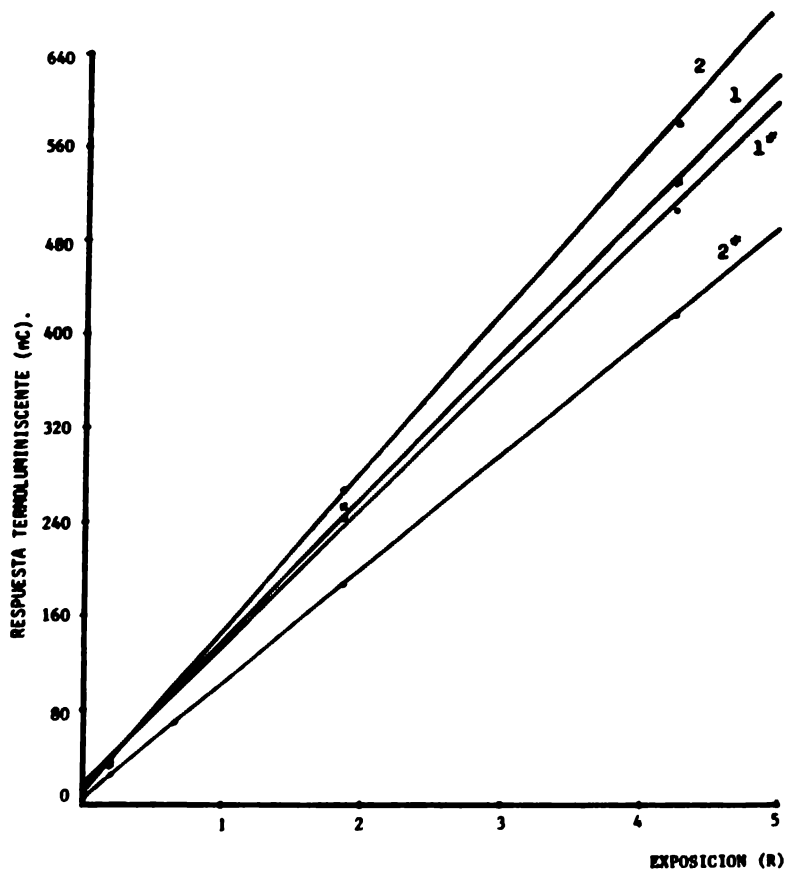
verse en la figura 17 el dosímetro termoluminiscente elaborado en este trabajo con reactivo de Merck es de mejor calidad que el reportado por aquel autor, ya que como puede deducirse de las curvas termoluminiscentes nuestro método de preparación logró la formación de un número bastante más grande de trampas en el fósforo a la temperatura a la que se presenta el pico adecuado para dosimetría ($\sim 220^{\circ}\text{C}$).

Cabe mencionar que la intención de esta parte del trabajo es únicamente señalar que el comportamiento del dosímetro varía con el tipo de reactivo con que se prepara y no hacer un estudio exhaustivo de la respuesta del fósforo con todas las marcas de reactivos que se conocen.

**Tabla 14 RESPUESTA DEL CASO₄ DE PREPARADO CON REACTIVO ANALITICO
CASO₄:2H₂O DE DOS CASAS COMERCIALES DIFERENTES, A
RADIACION GAMMA DE Co-60.**

Exposición	Reactivo	Tiempo transcurrido post-irradiación (días)			Pérdida de 0 a 34 días (%)
		0	3	34	
4.257	Baker	527.35	525.4	506.6	3.93
	Merck	581.76	460.96	414.57	28.73
1.892	Baker	252.8	249.76	242.47	4.08
	Merck	264.7	208.36	185.28	30.0
0.681	Baker	97.33	99.43	96.78	0.56
	Merck	99.26	81.20	70.21	29.26
0.21	Baker	33.36	34.03	34.73	-
	Merck	34.43	29.26	26.86	21.98

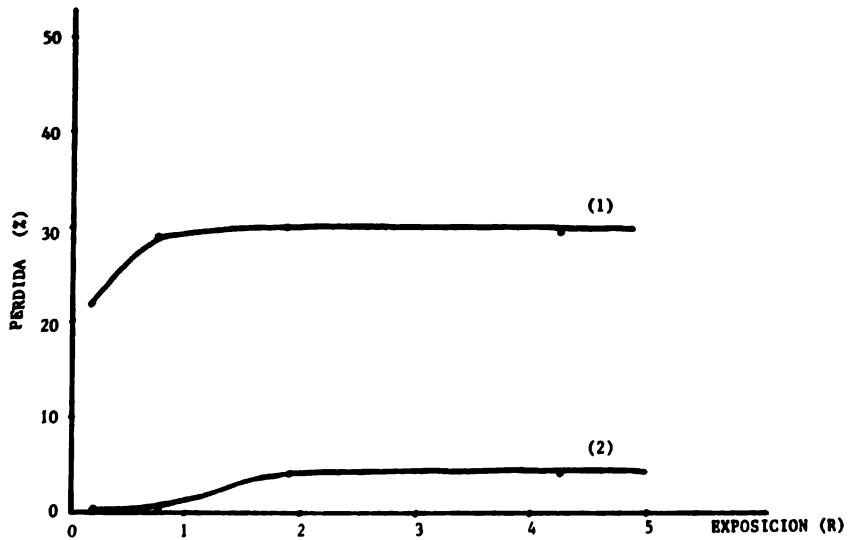
Gráfica 3. RESPUESTA A RADIACION GAMMA DEL $\text{CaSO}_4 \cdot \text{Dy}$
PREPARADO CON REACTIVOS DE BAKER (1,1^o) Y MERCK (2,2^o)



1 Y 2 LECTURAS TOMADAS INMEDIATAMENTE DESPUES DE IRRADIAR.

1° Y 2° LECTURAS LLEVADAS A CABO 34 DIAS DESPUES DE LA IRRADIACION.

Gráfica 4. PERDIDA DE INFORMACION OBSERVADA EN $\text{CaSO}_4 \cdot \text{Dy}$
PREPARADO CON $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ DE MERCK (1) Y BAKER (2)



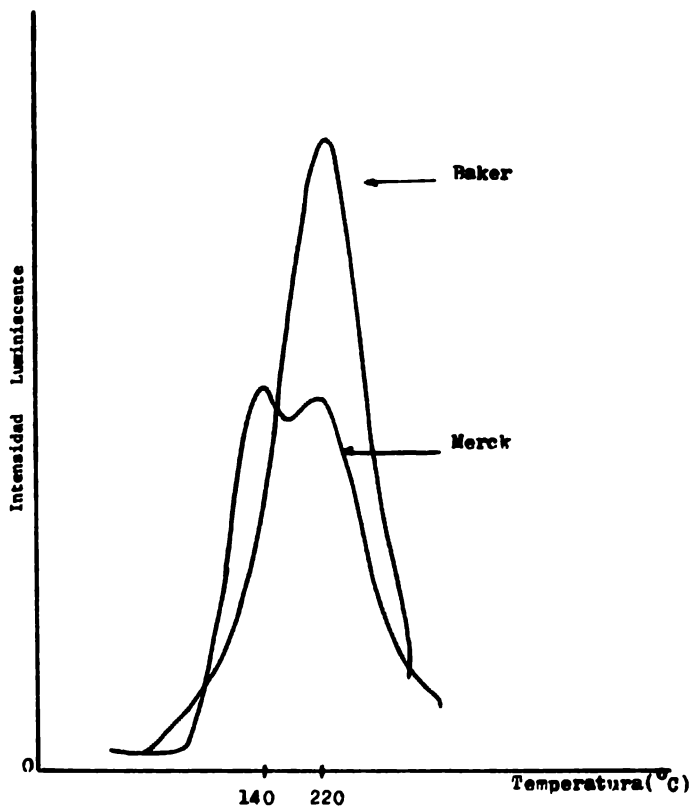


Fig 16 Curvas luminiscentes de $\text{CaSO}_4:\text{Dv}$ preparado con $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ de Merck y de Baker.

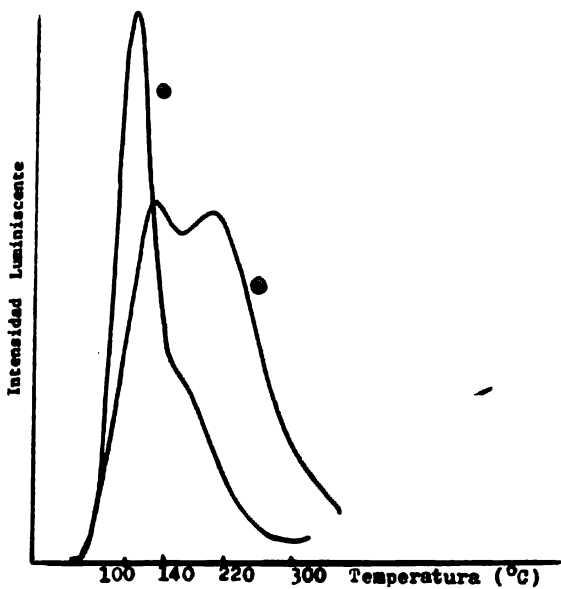


Fig 17 Curvas TL para $\text{CaSO}_4:\text{Dy}$
preparado con $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ de
Merck ① obtenida por Prokic (2)
② obtenida en esta tesis.

CAPITULO V

CARACTERIZACION DEL DOSIMETRO OBTENIDO

A. RESPUESTA COMPARATIVA DE $\text{CaSO}_4:\text{Dy}$ y LiF (TLD-100) A
RADIACION GAMMA DE ^{60}Co .

TERMOLUMINISCENCIA OBSERVADA (UNID. ARB)

Dosis (R)	LiF (TLD-100)	$\text{CaSO}_4:\text{Dy}$
0.21	4.0	32.0
4.26	22.4	527.5

INTENSIDAD RELATIVA DEL $\text{CaSO}_4:\text{Dy}$ PREPARADO, RESPECTO AL
 LiF (TLD-100).

FOSFORO	DOSIS	
	0.21R	4.26R
LiF (TLD-100)	1	1
$\text{CaSO}_4:\text{Dy}$	8	23.5

B. PERDIDA DE INFORMACION OBSERVADA EN EL CASO₄ PREPARADO.

Se estudió la respuesta del dosímetro haciendo lecturas del polvo irradiado desde un tiempo cero (inmediatamente después de que el fósforo ha sido expuesto a la radiación) hasta 8 semanas después, con lecturas intermedias.

El polvo no fué sometido a ningún tratamiento térmico previo a las lecturas.

Los valores obtenidos a los diferentes tiempos se anotan enseguida. Considerándose cada uno como el promedio de tres lecturas de una misma muestra sometida en una cápsula de gelatina a 1.2 R de radiación gamma de Co-60.

Tiempo (sem)	0	1	2	3	4	6	8
TL (nC)	147.8	149.4	144.5	145.3	140.9	136.4	137.7

Para el fosforo preparado con reactivo Baker no se observa pérdida hasta la tercera semana, en la cuarta semana se tuvo 4.0% y -- 6.2% en la octava semana con una $\sigma_{\pm} = 2.1\%$.

El fósforo preparado con reactivo de Merck presenta una pérdida del $\approx 27\%$ en las primeras 96 hrs.

C. RESPUESTAS DE CASOS DE APLICACIÓN DE CO_2 :

EX. 1. 4. = COMPU... APLICACIÓN DE CO_2 EN PULPERÍA

NUMERO DE DATOS : 14

GRADO DE LIBERTAD AJUSTADA : 1

DATOS EXPERIMENTALES : (CORRESPONDIENTES A GRADOS)

X(1) = 10.000000000000000000	Y(1) = 3.317000000000000000
X(2) = 20.000000000000000000	Y(2) = 3.816000000000000000
X(3) = 30.000000000000000000	Y(3) = 4.214000000000000000
X(4) = 40.000000000000000000	Y(4) = 4.532000000000000000
X(5) = 50.000000000000000000	Y(5) = 4.824000000000000000
X(6) = 60.000000000000000000	Y(6) = 5.096000000000000000
X(7) = 70.000000000000000000	Y(7) = 5.340000000000000000
X(8) = 80.000000000000000000	Y(8) = 5.527000000000000000
X(9) = 90.000000000000000000	Y(9) = 5.660000000000000000
X(10) = 100.000000000000000000	Y(10) = 5.748000000000000000
X(11) = 30.000000000000000000	Y(11) = 3.314000000000000000
X(12) = 50.000000000000000000	Y(12) = 3.963000000000000000
X(13) = 70.000000000000000000	Y(13) = 4.649000000000000000
X(14) = 90.000000000000000000	Y(14) = 5.371000000000000000

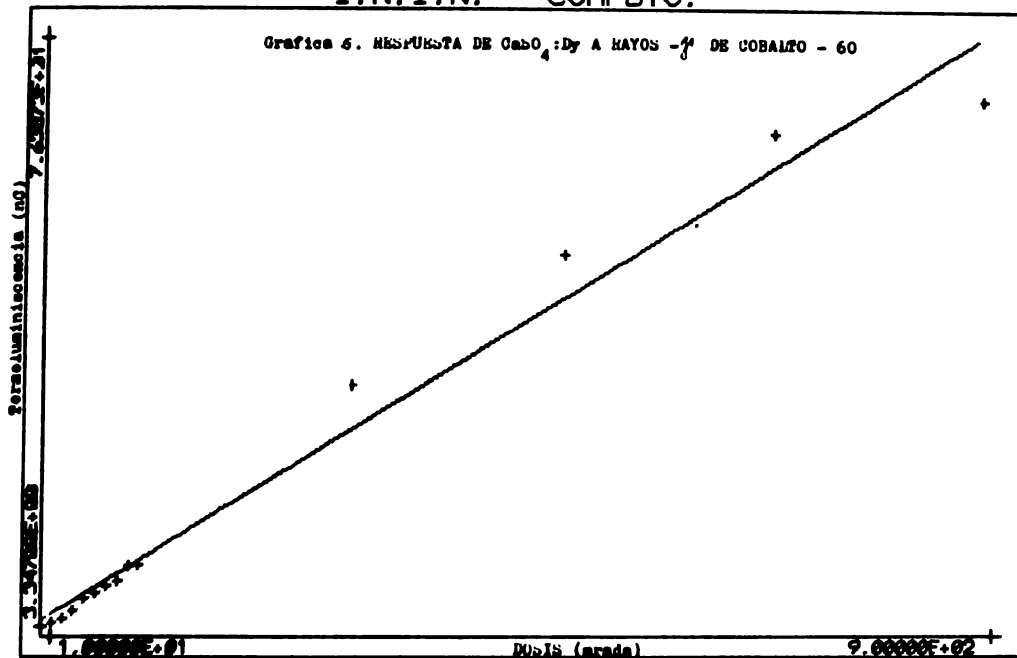
CORRELACIONES ENTRE DATOS AJUSTADOS :

- A(2) = 3.26743135041920700000
- A(1) = 4.81042943715119500000

DEVIACIONES ESTÁNDAR DE DATOS : 10.54321011751011000000

I.N.I.N. - COMPUTO.

Grafico 5. RESPUESTA DE Co^{60} a RAYOS γ DE COBALTO - 60



$$F(x) = 3.3E+01 + 0.2E-02x$$

AJUSTE MINIMOS CUADRADOS.

METODO EMPLEADO : M.C.

$$DCP = 1.05432E+01$$

$$EX: 1PULG. = 9.232E+01$$

$$EY: 1PULG. = 1.246E+01$$

D. MATEMATICAS APLICADAS.

U. R. 971574 N. C. 60, 100 A MAYO 2 DE 1974 E. V.

INSTRUMENTO - COMPUESTO

ACTIVIDAD POR REALIZAR CURSOS

NUMERO DE DATOS : 17

GRADO DEL POLINOMIO DE AJUSTE : 1

DATOS EXPERIMENTALES : (CURRUCUMBIENTES A GRAFICA 6)

X(1) = 5.8949498564188340400

X(2) = 17.7899999418538300000

X(3) = 29.7894999414538300000

X(4) = 44.6999999572284600000

X(5) = 62.5999999525878900000

X(6) = 84.199999949116973000000

X(7) = 74.5999999980000000000

X(8) = 86.5999999980000000000

X(9) = 89.7999999413227500000

X(10) = 101.3999999413227800000

X(11) = 114.399999941907349000000

X(12) = 131.299999976243950000000

X(13) = 144.199999938116970000000

X(14) = 208.749999941527300000000

X(15) = 298.299999978117700000000

X(16) = 590.5999999378990000000

X(17) = 1044.9999999980000000000

Y(1) = 5.730000001907140000000

Y(2) = 13.210000001407349000000

Y(3) = 20.670000000762959500000

Y(4) = 30.670000001444692000000

Y(5) = 41.360000001335144000000

Y(6) = 46.870000001716613000000

Y(7) = 53.400000001525878900000

Y(8) = 58.700000001716613000000

Y(9) = 64.0000000000000000000

Y(10) = 75.4000000000000000000

Y(11) = 90.454999965007125000000

Y(12) = 29.770000045716367000000

Y(13) = 144.900000050517580000000

Y(14) = 151.000000048956484000000

Y(15) = 225.300000058964640000000

Y(16) = 458.240000167816680000000

Y(17) = 817.440000214146620000000

CORRACIONES DEL MÓDULO AJUSTADO :

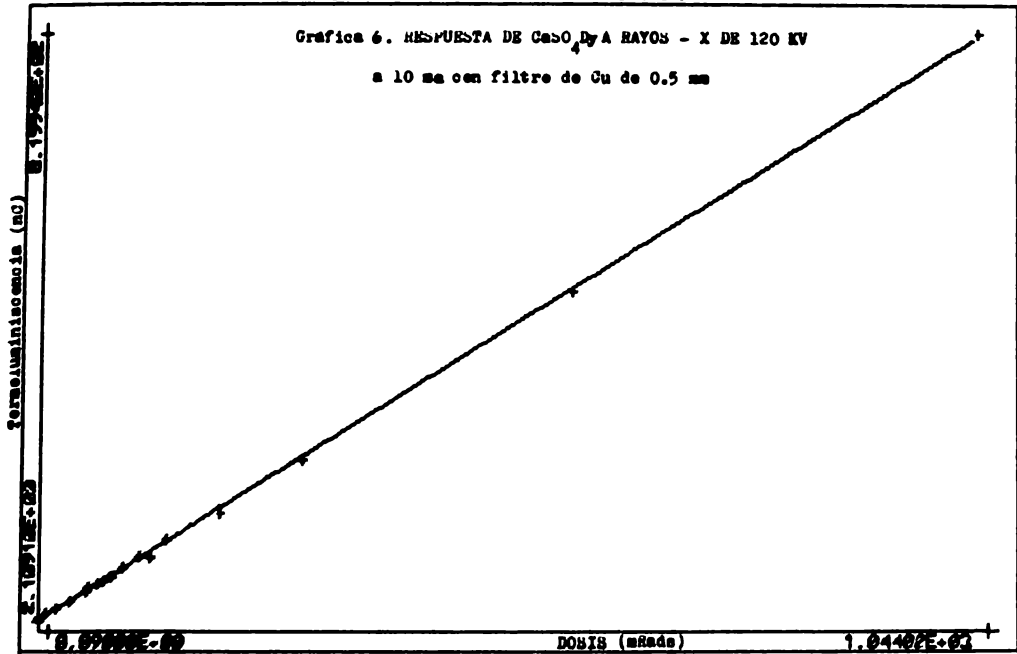
A(0) = -4.960000040551782000000

A(1) = 0.784000031070710000000

COEFICIENTES CURVA DE AJUSTE : 15.2701252574183300000

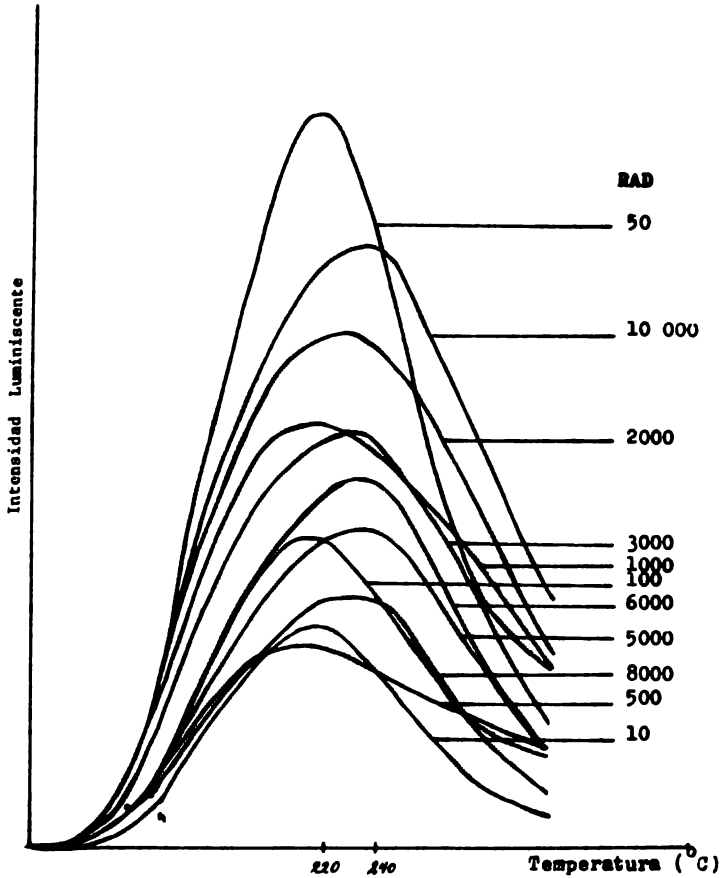
I.N.I.N. - COMPUTO.

Gráfica 6. RESPUESTA DE CASO D₄ A RAYOS - X DE 120 KV
a 10 ma con filtro de Cu de 0.5 mm



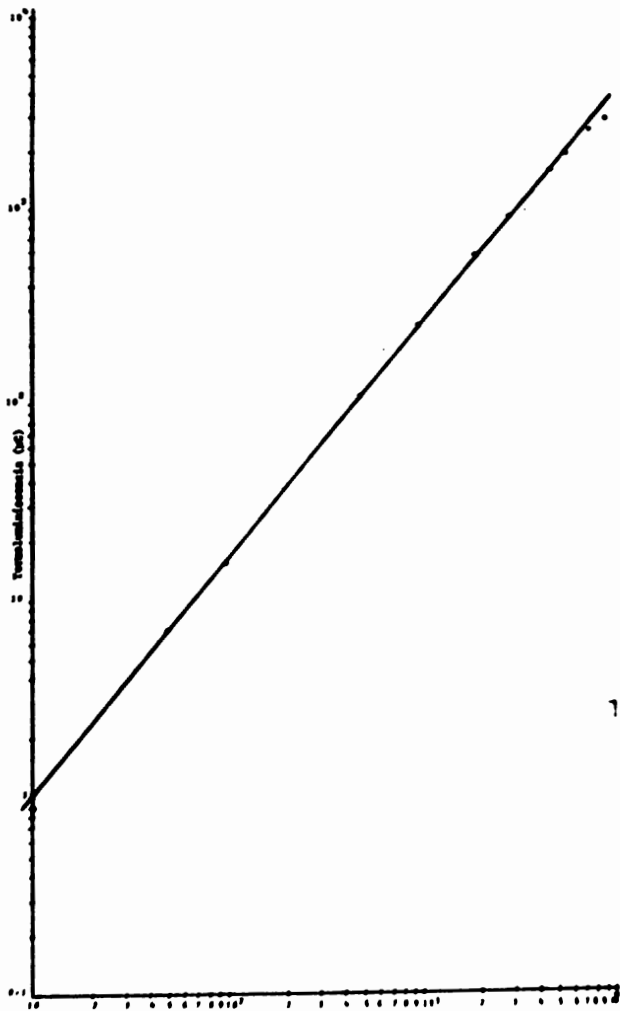
$F(X) = 4.9E-09X^2 + 7.8E-01X$			A. LISTE MINIMOS CUADRADOS.	
DCP = $1.52701E+01$			M. TODO EMPLEADO : H.G.	
EX: $1.1110E-02$	EY: $1.1110E-02$	EY: $1.1110E-02$	D. MATE.MATICAS APLICADAS.	

E. RESPUESTA DEL $\text{CaSO}_4:\text{Dy}$ A DIFERENTES DOSIS DE
RADIACION GAMMA.



B. Fig. 18 Curvas de luminiscencia del $\text{CaSO}_4:\text{Dy}$ irradiado a diferentes dosis con γ de cobalto-60.

F. CURVA DE CALIBRACION PARA Co^{60} BY
IRRODIAO CON RAYOS γ DE ^{60}Co .



CAPITULO VI
RESULTADOS, CONCLUSIONES Y
BIBLIOGRAFIA

INTERPRETACION DE RESULTADOS.

En este trabajo hemos presentado las curvas de optimización de las variables que influyen en la capacidad de respuesta a la radiación, de los fósforos que se han preparado, por medio de gráficas sensibilidad del fósforo vs. variable, encontrándose en general curvas que presentan un máximo a condiciones definidas de preparación.

A. TEMPERATURA DE INCORPORACION DE DISPROSIO.

Es la temperatura a la que se lleva la mezcla formada por $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ y disprosio, disueltos en H_2SO_4 concentrado, para propiciar la colocación correcta del Dy en la malla cristalina del sulfato de calcio, de tal manera, que cuando el ácido sulfúrico ha sido evaporado casi en su totalidad y los cristales del fósforo preparado son llevados a la mufla, los iones del Dy^{3+} alcancen los sitios acecuados en la estructura de la red, para la formación de los centros terroluminiscentes.

Puede observarse en la tabla 7 y figura 14 que a medida que se incrementa la temperatura de incorporación aumenta la formación del número de centros de terroluminiscencia y la profundidad a la que éstos se forman, lo cual se refleja en el aumento en la sensibilidad de los fósforos y en el crecimiento progresivo del pice a $\sim 220^\circ\text{C}$, lo cual indica que una cantidad más grande de electrones han sido retenidos en trampas más profundas.

La temperatura óptima encontrada (285°C) fué la que logró un mayor número de trampas a una profundidad tal que al momento de desexcitar al fósforo, previamente irradiado, utilizando un detector de terroluminiscencia, se desocupen a $\sim 220^\circ\text{C}$.

A temperaturas menores de 285°C la colocación del Dy^{3+} en la matriz, además de ser deficiente, induce la formación de trampas a baja temperatura, lo cual se refleja en la pérdida que a temperatura ambiente presentan estos fósforos. Tabla 7.

A temperaturas mayores de los 290°C no es posible llevar a cabo la incorporación correctamente, ya que la energía suministrada es tan alta que al momento de iniciarse la precipitación de los cristales de $\text{CaSO}_4:\text{Dy}$, la mezcla es proyectada fuera del matraz.

B. TEMPERATURA EN LA MUFLA.

Esta es la temperatura a la cual el material, todavía con cantidad apreciable de H_2SO_4 , es sometido en la mufla con el objeto de difundir los iones Dy^{3+} hasta los lugares más adecuados de la red cristalina del CaSO_4 ; lo que posteriormente le dará a estos cristales mejores propiedades termoluminiscentes. El intervalo en que fué estudiada esta variable fué entre 400 y 900°C , encontrándose a 600°C el punto óptimo para alcanzar lo anterior.

Cuando el fósforo es sometido a menos de 600°C en la mufla, la energía proporcionada con esa temperatura no es suficiente para que todos los iones alcancen las trampas adecuadas, lo cual puede constatarse en los resultados más bajos, obtenidos en la tabla 9 para los fósforos preparados bajo esas condiciones.

Así mismo, temperaturas superiores a 600°C corresponden a energías tan altas que se fuerza a los enlaces atómicos a vibrar tan enérgicamente, que los iones del activador (Dy^{3+}) no pueden retenerse en las trampas óptimas, siendo atrapados en trampas menos profundas, lo cual puede apreciarse en los resultados de la tabla 9, donde los fósforos tratados a temperaturas más altas de 600°C en la mufla muestran, a temperatura ambiente, una pérdida más grande de la energía almacenada que los tratados a temperaturas menores en la mufla.

C. TIEMPO EN LA MUFLA.

Este es el tiempo que se mantienen los cristales de $\text{CaSO}_4:\text{Dy}$ recién preparado, en la mufla, a la temperatura óptima del inciso anterior.

Los resultados obtenidos a lo largo del intervalo estudiado, de 0.3 a 10 horas, no señalan una diferencia significativa, tabla 10, por lo que la línea horizontal que se obtiene al graficar sensibilidad del fósforo vs tiempo de permanencia en la mufla, gráfica 10, muestra inequívocamente que la difusión y el acomodo del disprosio dentro de la malla cristalina del CaSO_4 a 600°C , son tan rápidas, que son más que suficientes 20 minutos para lograrlo, lo cual además es importante definir cuando se trata de cuestiones económicas.

D. CONCENTRACION DE DISPROSIO.

Por ésta se entiende, la cantidad en mol%, que se tiene del elemento activador (Dy^{3+}) en la matriz del sólido, CaSO_4 , en el fósforo preparado.

El intervalo de concentraciones estudiado, fué entre 0.01 y 1.0 mol% de Dy_2O_3 .

Se encontró que los fósforos preparados con cantidades comprendidas entre 0.075 y 0.1 mol% de Dy_2O_3 , presentaron una respuesta máxima a la radiación. Concentraciones menores son insuficientes para agotar la capacidad del CaSO_4 para la formación de centros de luminiscencia; concentraciones mayores al intervalo señalado como óptimo provocan distorsiones en la malla cristalina del sulfato de calcio, de tal manera, que un número considerable de los iones del activador, quedan ocupando lugares en la red que no corresponden a aquellas que dan buenas características termoluminiscentes al sólido; puede observarse en la tabla 12 que el efecto anterior aumenta con la concentración de Dy_2O_3 . Ver gráfica 2.

E. CANTIDAD DE H_2SO_4 .

El resultado de la optimización de esta variable tiene, esencialmente implicaciones económicas ya que del intervalo, de 65 a 165 ml de ácido para una cantidad fija de 8.6g de CaSO_4 y Dy_2O_3 , se encontró que 115 ml son suficientes para tener una respuesta -

alta como la obtenida con mayores cantidades de ácido, lo cual señala que lo importante al momento de preparar el féosforo es colocar una cantidad de H_2SO_4 suficiente para lograr una mezcla homogénea que permita una movilidad eficiente de los iones al momento de la incorporación.

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.

En este trabajo se ha llevado a cabo la optimización de las variables experimentales que de una manera determinante influyen en las propiedades dosimétricas del fósforo $\text{CaSO}_4:\text{Dy}$, uno de los materiales termoluminiscentes más utilizados en la actualidad para dosimetría de la radiación.

Se pretende que la optimización efectuada sea una contribución importante para el conocimiento exhaustivo de este dosímetro, ya que a ese respecto no se tiene información en la literatura; además puede considerarse útil para aquellas personas que dedican sus esfuerzos a este campo de la ciencia.

La respuesta de los fósforos obtenidos en este trabajo se compara favorablemente con los mejores resultados publicados. Simultáneamente a la buena calidad lograda es de recalcar el buen grado de reproducibilidad que se obtuvo en la respuesta de los fósforos obtenidos en diferentes lotes, lo cual representa una ventaja ya que es bien conocido que la falta de esa reproducibilidad constituye un serio problema en el uso rutinario de la mayoría de los materiales termoluminiscentes.

Las variables experimentales que se estudiaron en este trabajo son:

- A) Temperatura de incorporación (de 200 a 300°C)
- B) Temperatura en la mufla (de 400 a 900°C)
- C) Concentración de Dy_2O_3 con respecto al $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (de 0.01 a 1 mol%)
- D) Cantidad de H_2SO_4 conc. (de 65 a 165 ml para 8.6 g de $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ y 0.0186 g de Dy_2O_3)
- E) Tipo de reactivo ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ marcas Baker y Merck).

De las mencionadas, las variables más importantes son: La temperatura de incorporación, la temperatura en la mufla y la concentración de Dy_2O_3 con respecto al $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Se desea hacer énfasis en la importancia que tiene el hecho-

de utilizar diferentes tipos de reactivos en la preparación del -
fósforo deseado; en esta tesis se estudiaron dos de ellos y se de-
tectaron sus efectos. Como una sugerencia para investigaciones fu-
turas se marca la necesidad de realizar un estudio más completo -
de esta variable, así como de las razones que la hacen influir en
las propiedades termoluminiscentes del producto obtenido.

BIBLIOGRAFIA

- 1.- Price J. William, Nuclear Radiation Detection, Mc Graw Hill - 2nd Ed. 1964.
- 2.- Tanarro S. Agustín, Instrumentación Nuclear, Ed. J.E.N. Madrid 1970.
- 3.- Gibson J.A.B., Measurement of short-range radiations IAEA No. 150, 1973.
- 4.- Moffatt G. W, Pearsall W.G., Wilff J., La ciencia de los materiales Vol 1 Estructura, Ed. Limusa Wiley, 1968.
- 5.- Shambon, A., Evaluation of $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ and $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ TLD for low-measurement USAEC Report HASL-270, Dec. (1972).
- 6.- Cameron J.R. Zimmerman D.W and Bland H.W. " A proposed Mathematical Model Luminiscence Dosimetry " Proc. Int. Conf. Stanford 1965. CONF-650637.
- 7.- Barrow M.G., Química Física, Ed. Reverté 2da Edición 1968.
- 8.- Daniels P. y Alberty A.R., Fisicoquímica, Cfa. Ed. Continental 11a. Ed. 1971.
- 9.- Cameron J.M. Thermoluminescence Dosimetry. Univ. of Wisconsin. London (1968).
- 10.- Sukis R. Daniel, IEEE Transactions on nuclear Energy NS-18 - (1971).
- 11.- Ginther, H.J, Kirk H.D. The Thermoluminescence of $\text{CaF}_2 \cdot \text{Mn}$, J. Electrochem. Soc. 104 (1957) 365.
- 12.- Shulman, J.H. Luminiscence Dosimetry. Proc. Int. Conf., Stanford, 1965. CONF-650637.
- 13.- Intercomparison procedures in the dosimetry of photon Radiation technical Reports Series No. 182 (1978).
- 14.- Liepert, J., and Mejdhal, V., 1965. Thermoluminescence readout instrument for measurement of small doses. Luminiscence dosimetry, 1967 (Proc. Int. Conf., Stanford 1965).
- 15.- Archundia C., Moreno A, Navarrete M., Alva S. Optimización del método de obtención del borato de litio activado con Mn para-

- su use en la dosimetria TL, Dosimetry in Agriculture, Industry, Biology and Medicine. pp 187-198. Vienna (1973).
- 16.- Binder W., Desimetric properties of CaF_2 , CONF. 680920 - Sept (1968).
 - 17.- Becker Klaus, Heng-Wei R. and Weng P. Environmental and Personnel Dosimetry in Tropical Countries, Third International-Conf. on Luminiscence Dosimetry Risø, Denmark, Oct. 11 to 14, 1971.
 - 18.- M.L. Dixon, and K.E. Ekstrand. Phys. Med. Biol. 19 (2) 196. 205 (1974).
 - 19.- Yamashita T., Nada N., Onishi H. and Kitamura S. Calcium Sulfate activated by Thulium or dysprosium for Thermoluminescence dosimetry. Health Physics vol 21 No. 2 Aug. (1971).
 - 20.- Deugall Mc. A preliminary Evaluation of CaSO_4 Thermoluminescence Dosimeters. Health Physics 25 (6) 612-613 Dec 1973.
 - 21.- Becker K., Environmental monitoring with TLD, Nuclear instrum. and methods 104 (1972) 405-407.
 - 22.- Chandra, B., Preceeding Nat. Symposium on TL and Appl (1975) Bombay India.
 - 23.- Prokic M., Nuclear Instruments and Methods 151 (1978) 603 -- 608.
 - 24.- Webb G., Dauch J. and Bevin G. Operational evaluation of a - New High sensitivity thermoluminescent dosimeter. Health Physics 23 (1972) 89-94.
 - 25.- Furuta Y. and Tanaka S., Response of ^6LiF and ^7LiF thermoluminescence dosimeters to fast neutrons, nuclear instruments and Methods 104 (1972) 365-374.