



INSTITUTO DE ENGENHARIA NUCLEAR

RT-IEN-05/2007

**Determinação de Radionuclídeos Naturais por Espectrometria
Gama com Detector de Alta Resolução**

por

Luis F. Bellido

Dezembro/2007

NOTA
ESTE RELATÓRIO É PARA USO EXCLUSIVO DO INSTITUTO DE
ENGENHARIA NUCLEAR

O direito a utilização de informações relacionadas ao trabalho de pesquisa realizado no IEN é limitado aos servidores da CNEN e pessoal de organizações associadas, nos limites dos termos contratuais que regem os respectivos convênios. O conteúdo dos relatórios não pode ser separado ou copiado sem autorização escrita do IEN.



Título: Determinação de radionuclídeos naturais por espectrometria gama com detector de alta resolução.				
Autor: Luis F. Bellido				e-mail: lbellido@cnen.gov.br
Identificação: RT-IEN-05/2007	Nº de páginas: 17	Tipo de Divulgação: Irrestrita (X) Restrita ()	Divulgar para: IEN	Localização: Intranet.ien
Publicação externa associada (congresso/periódico):				
Palavras chave: Espectrometria gama, Radionuclídeos naturais, Urânio, Tório, Rádio, Séries de desintegração radioativa, Detector de Ge.				
Resumo: Apresenta-se a metodologia para a determinação de radionuclídeos naturais em amostras sólidas, através da medida dos raios gama dos núclídeos filhos das séries de desintegração do U-238 e Th-232, na qual levaram-se em conta interferências espectrais e efeito de auto-absorção da matriz. Para o raio gama de 911 keV do Ac-228 as correções devido ao efeito de atenuação foram entre 20 a 50%.				
Abstract: A methodology for determination of natural radionuclides in solid samples by gamma-ray spectrometry and measuring daughter activities of the decay series chain of U-238 and Th-232 is presented. Spectral interference and self-absorption effects were considered. For the 911 keV gamma-ray of Ac-228 attenuation corrections were in the range of 20 to 50%.				
Emissão		Nome	Rubrica	Data
Data:	Elaboração:	Luis F. Bellido		05/12/2007
Divisão:	Revisão:			
Serviço:	Aprovação :	Júlio Cesar Suita		17/12/2007
Instituto de Engenharia Nuclear: Via 5 s/n, Cidade Universitária, Ilha do Fundão, CEP 21945-970, CP 68.550, Rio de Janeiro – RJ – Brasil . Tel.: 00 55 21 2209-8080 Internet: www.iem.gov.br				

1. Introdução

Dos vinte e dois radioelementos primordiais os principais são o urânio e tório que dão lugar a suas respectivas séries de decaimento radioativo. Dessas séries o Ra-226, da série do U-238, é o que tem recebido bastante atenção principalmente por ser o precursor do Rn-222, que é responsável por aproximadamente 50% da dose total efetiva. Normalmente, a concentração de urânio encontrada na natureza é muito baixa, menor que 5 µg/g (0,0625 Bq/g), o que dificulta a sua detecção e/ou determinação [1-3].

O limite quantitativo para a determinação de urânio, por espectrometria gama do radionuclídeo formado Np-239, através da técnica nuclear não destrutiva de análise por ativação com nêutrons epitérmicos (AANE), para um fluxo de nêutrons da ordem de 10^{11} n.cm⁻².s⁻¹, é de 0,15 µg/g; sendo que o limite de detecção, calculado segundo Currie [4] para um nível de confiança de 95%, é de 0,05 µg/g. Para o tório nessas mesmas condições experimentais e medida através do radionuclídeo Pa-233, os limites são de 0,08 e 0,025 µg/g respectivamente [5]. Com a mesma técnica, mas medindo o U-239 em amostras de alimentos, se obteve limites de detecção da ordem de 0,001 µg/g (em amostra com baixo teor de cloro) [6].

Por espectrometria alfa podem-se também determinar os referidos elementos, com o inconveniente da necessidade de realizar a abertura da amostra, separação e purificação química de cada elemento, sendo necessário ainda a utilização de traçadores para determinar o rendimento do processo de separação, além da preparação de uma fonte fina, normalmente por eletrodeposição, o que torna este método muito laborioso e demorado.

Outros métodos tais como medida de nêutrons retardados [7] emitidos durante a irradiação do material num reator nuclear, e/ou usando detectores sólidos (plásticos) de traços nucleares [8] também podem ser utilizados, entretanto é necessário contar com um reator com um fluxo de nêutrons térmicos de pelo menos de 10^{11} n.cm⁻².s⁻¹.

Medidas radiométricas das amostras com detectores de cintilação e/ou detectores semicondutores (Ge) também são empregadas em análise de amostras ambientais. Detectores inorgânicos de cintilação de NaI(Tl) foram empregados para prospecção e em análise, pela técnica *energy band analysis*, mas não são mais usados devido ao inconveniente da baixa resolução desses detectores (60-90 keV para o raio gama de 1332 keV do Co-60). Os detectores de germânio hiperpuro (GeHP) oferecem uma alta resolução (<2 keV para o referido raio gama) e hoje em dia há detectores disponíveis com elevada eficiência (apesar do

elevado custo) e confeccionados com material com baixa emissão de radiação de fundo o que possibilita realizar adequadas análises com baixo limite de detecção.

Neste trabalho apresentam-se resultados e considerações sobre as análises realizadas em amostras sólidas por espectrometria gama, dando ênfase aos problemas de interferências e fatores de correção empregados para compensar as atenuações dos fótons pelas matrizes, mesmo para raios gama de alta energia.

2. Series de Desintegração Radioativa

As series de decaimento do U-238 e Th-232 estão apresentadas nas figuras 1 e 2. Nessas figuras constam os diversos modos de decaimento dos radionuclídeos com suas respectivas meias vidas.

O U-238 emite apenas dois raios gama de baixa energia que são de 49,55 e 113,5 keV com probabilidades de emissão de 0,062 e 0,0102 % respectivamente [9]. Os raios-X de interesse neste trabalho, em função da energia, são apenas os K_{α} e K_{β} , conforme Tabela 1. O Th-232 também emite dois raios gama de 63,81 e 140,88 keV com probabilidades de emissão muito baixas de 0,27 e 0,043 % respectivamente. As energias dos raios-X correspondentes estão apresentadas na Tabela 2.

Em vista das baixas probabilidades de emissão dos fótons do U-238 e Th-232, torna-se inviável a determinação direta desses radionuclídeos por espectrometria gama. Entretanto, se o material a ser analisado se encontra em equilíbrio secular é possível determinar a concentração desse nuclídeo pelas medidas das atividades dos filhos.

Assim, a atividade do U-238 pode ser determinada indiretamente medindo seu filho Th-234, através do raio gama de 63,3 keV, com um detector apropriado e baixa radiação de fundo. É de suma importância realizar a correção para compensar o efeito de atenuação desse fóton de baixa energia [10].

A série de decaimento do isótopo de U-235 não foi considerada neste trabalho devido a baixa abundância natural que é de 0,72%. Outro radionuclídeo natural que sempre está presente nas medidas é o K-40, cuja abundância é de 0,0117%. Ele é um emissor beta (87,3%) e emite um raio gama de 1460,8 keV com probabilidade de emissão de 10,67%, mas como este não requer maiores considerações, não será abordado neste trabalho. A concentração média normalmente encontrada do K-40 é de 0,6 Bq/g [2].

3. Sistema de Espectrometria Gama

O sistema empregado está resumido na figura 3, e já foi amplamente descrito anteriormente [11]. Basicamente consiste em um detector coaxial de germânio hiperpuro (HPGe) da Canberra com 30% de eficiência relativa e resolução de 2,0 keV para o raio gama de 1332 keV do Co-60, que está conectada a uma cadeia de instrumentação nuclear da Canberra que consiste em uma fonte de tensão NIM Bin Modelo 2100, fonte de alta tensão Modelo 3106D e um amplificador Modelo 2022. Outros módulos que fazem parte do analisador multicanal de 8192 canais são: um ADC de 8k Modelo 8701, um multiplexador AMX Modelo 8224 e um controlador RPI Modelo 554 que estão associados a um módulo de interface de aquisição AIM Modelo 556A que está acoplado, através de uma placa de rede, a um computador pessoal tipo IBM-AT para o controle e aquisição de dados.

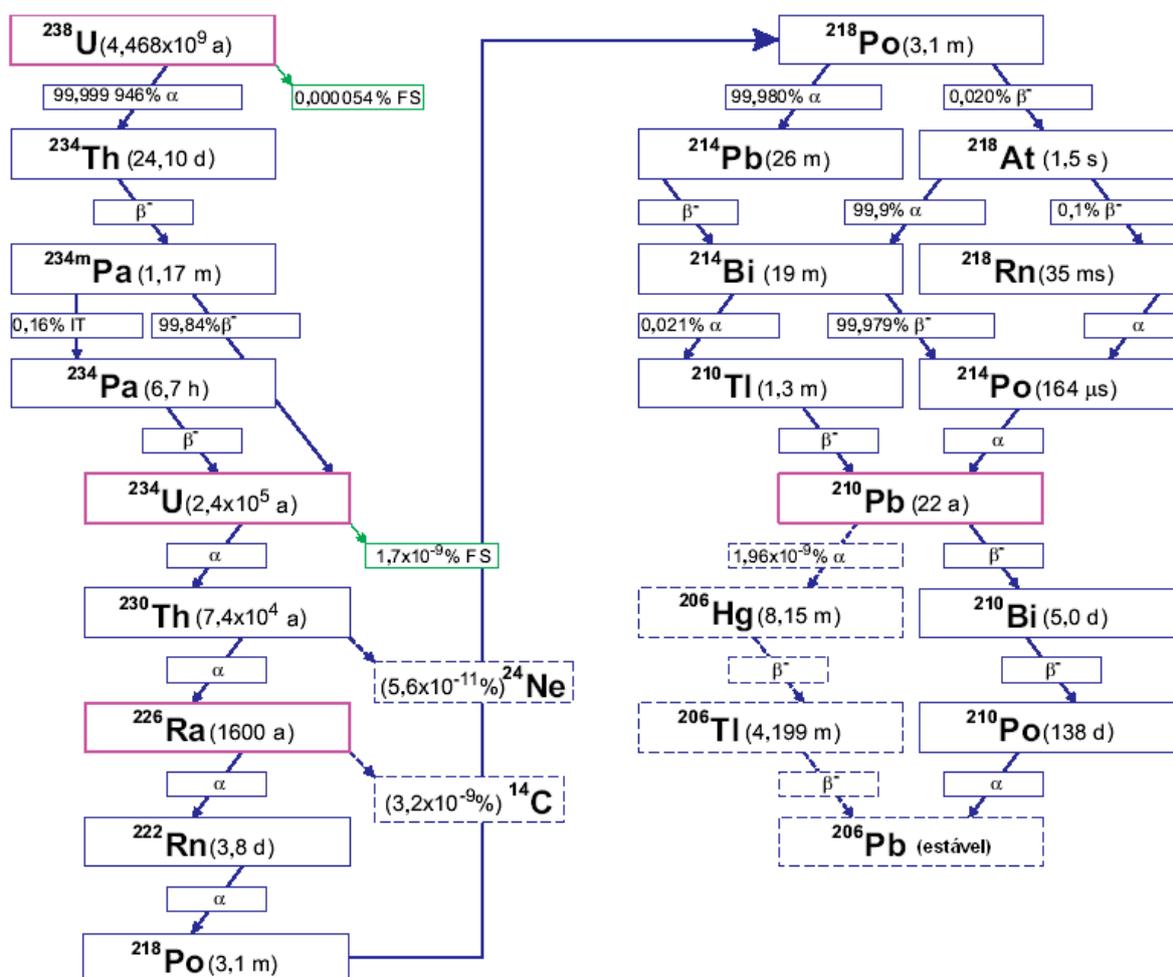


Figura 1. Série de desintegração do U-238.

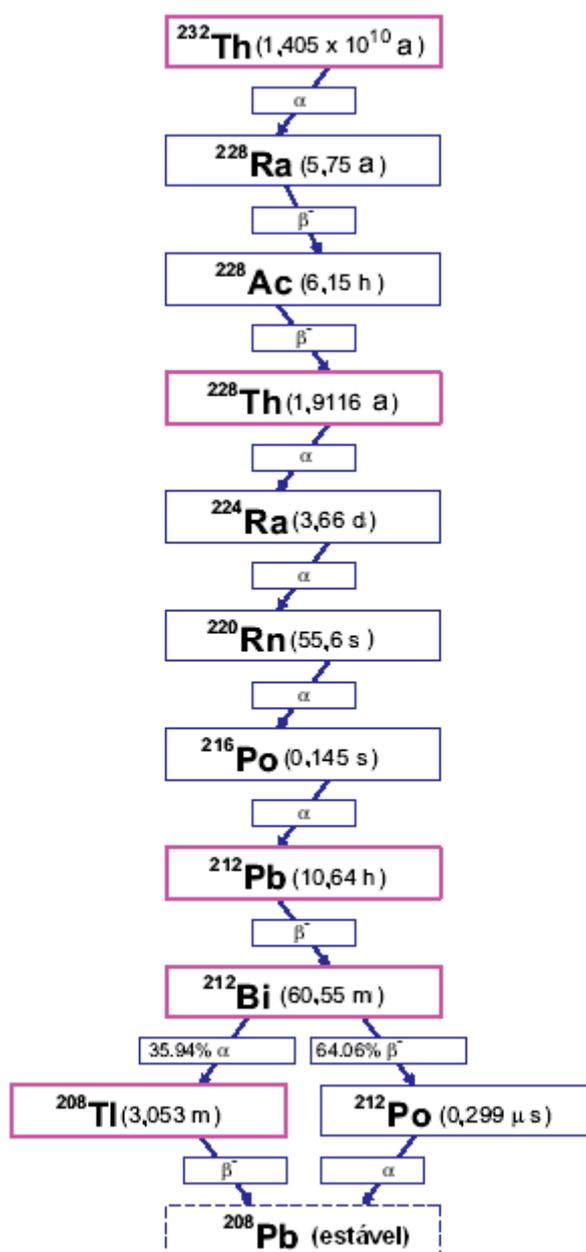


Figura 2. Série de desintegração do Th-232.

Tabela 1. Emissão de raios-KX do U-238 [9].

		Energia (keV)	Prob. Relativa	Fótons / desintegração (%)		
K-L2	$K\alpha_2$	89,954	61,82	0,00067	(10)	} $K\alpha$
K-L3	$K\alpha_1$	93,351	100	0,00108	(17)	
K-M2	$K\beta_3$	104,819	} 35,58	} 0,00038	} (6)	} $K'\beta_1$
K-M3	$K\beta_1$	105,604				
K-M4	$K\beta_5''$	106,239				
K-M5	$K\beta_5'$					
K-N2,3	$K\beta_2$	108,509	} 11,99	} 0,000129	} (20)	} $K'\beta_2$
K-N4,5	$K\beta_4$	108,955				
K-O2,3	$K\gamma_{2,3}$	109,442				

Tabela 2. Emissão de raios-KX do Th-232 [9].

		Energia (keV)	Prob. Relativa	Fótons / desintegração (%)		
K-L2	$K\alpha_2$	85,43	61,22	0,0017	(4)	} $K\alpha$
K-L3	$K\alpha_1$	88,47	100	0,0028	(6)	
K-M2	$K\beta_3$	99,432	} 35,08	} 0,0010	} (2)	} $K'\beta_1$
K-M3	$K\beta_1$	100,13				
K-M4	$K\beta_5''$	100,738				
K-M5	$K\beta_5'$					
K-N2,3	$K\beta_2$	102,89	} 11,51	} 0,0003	} (1)	} $K'\beta_2$
K-N4,5	$K\beta_4$	103,295				
K-O2,3	$K\gamma_{2,3}$	103,74				

O programa utilizado na aquisição dos espectros gama foi o *Genie 2000 spectroscopy software* da Canberra [12]. As calibrações do sistema de espectrometria de raios gama foram realizadas com o aplicativo, *Gamma Acquisition & Analysis V.2.1, 2002*, utilizando fontes padrões de referência fornecidas pelo Laboratório Nacional de Metrologia das Radiações Ionizantes do Instituto de Radioproteção e Dosimetria (LNMRI-IRD/CNEN).

O detector normalmente empregado para este tipo de análise, é o Ge1, pois este se encontra dentro de uma blindagem de chumbo com 5 cm de espessura que está revestido internamente com folhas de cádmio e cobre para reduzir substancialmente a radiação de fundo, “background”, (BG) e a fluorescência de raios-X da blindagem de chumbo.

O programa adotado para as análises dos espectros gama foi o APTEC [13], assim os espectros obtidos pelo Genie 2000, com formato binário e extensão “CNF”, foram convertidos para ASCII segundo o procedimento já descrito anteriormente [11].

No cálculo final das atividades absolutas utilizou-se uma planilha especialmente confeccionada em EXCEL-MS, para levar em consideração os fatores de correção devido à atenuação dos fótons, a eficiência de detecção e a subtração da radiação de fundo.

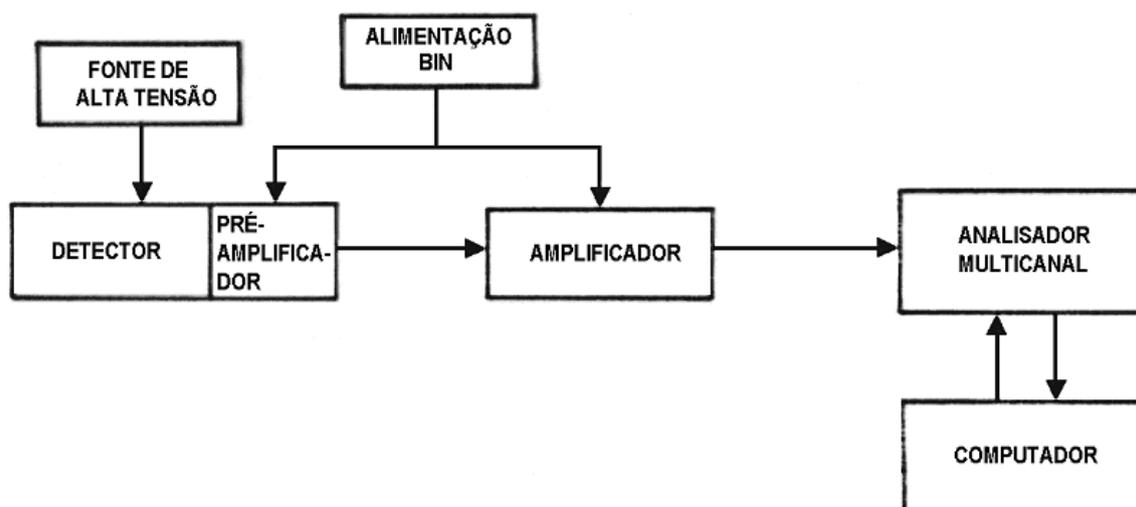


Figura 3. Diagrama em bloco do sistema de espectrometria gama.

4. Metodologia

Como normalmente as amostras recebidas para análise no Laboratório de Espectrometria Gama são sólidas e já vem previamente tratadas, i.e., moídas, secas e homogeneizadas, o procedimento adotado neste Laboratório é confinar as amostras em potes de 25 mL de capacidade por um período de pelo menos 28 dias. Isto é necessário porque se tratando de amostras de origem desconhecida é provável que os radionuclídeos filhos não estejam mais em equilíbrio secular, assim os filhos não apresentam mais a mesma atividade do pai.

Tratando-se de um material proveniente de uma formação geológica bastante antiga (de pelo menos 10^6 anos - ver apêndice), onde não tenha ocorrido nenhum processo químico ou físico que levasse a uma perda de radônio, pode-se assumir que as atividades dos filhos correspondem às atividades do U e Th. Caso contrário, as atividades medidas por espectrometria de raios gama corresponderiam às atividades do Ra-226 e Ra-228 respectivamente, não sendo possível confirmar categoricamente a presença de urânio e tório na amostra. Havendo a necessidade de se determinar as concentrações de urânio e tório recomenda-se a realizá-las por espectrometria alfa ou ainda por análise por ativação com nêutrons. O método por fluorescência não se aplica a amostras com baixo teor de urânio.

O período de 4 semanas é necessário para que, no caso da série do urânio, o Pb-214/ Bi-214 tenham atingido pelo menos 99 % da atividade do Ra-226. Se o tempo de confinamento for de 20 dias a atividade corresponderia a 97%. No caso da série do tório, para a determinação do Ra-228, é necessário apenas um período de 3,3 dias para que o Ac-228 entre em equilíbrio. Não se deve determinar a atividade através do Bi-212 ou Pb-212, pois em 60 dias, por exemplo, corresponderia apenas a 5,2 % da atividade do Ra-228.

Após o período de espera as amostras foram levadas ao detector e medidas por pelo menos 60.000 segundos para amostras com baixa atividade. Para avaliação do efeito de atenuação dos fótons pela matriz da amostra empregou-se o método de Cutshall [14]. Assim, ao termino da contagem colocou-se na parte superior da amostra uma fonte de 1 μ Ci de Ra-226 e contou-se pelo tempo necessário para obter-se um adequada incerteza nas contagens.

Foram realizados periodicamente as calibrações do sistema e o levantamento da radiação de fundo, contando por mais de 200.000 segundos.

Os espectros obtidos, tanto para as amostras como para as amostras com fonte de Ra-226, foram analisados pelo programa APTEC e os resultados das áreas líquidas dos fotopicos transportados para a planilha elaborada com o programa Microsoft Excel, conforme indicado anteriormente.

5. Interferências Espectrais

Realizou-se um estudo detalhado para avaliar o grau de interferência na presença das duas séries de decaimento do urânio e tório. Inicialmente, na figura 4, apresenta-se um espectro de raios gama obtido com uma amostra de nitrato de uranila, obviamente este sofreu tratamento químico, portanto pode-se observar a ausência dos descendentes do Ra-226. Os filhos do urânio Th-234 e Pa-234m estão marcados com as cores verde e azul respectivamente, e os fótons do U-235 em vermelho. Cabe ressaltar de que por se tratar de uma amostra de urânio puro podem se observar todos os fotopicos do U-235. E, pela intensidade do fotopico de 1001 keV do Pa-234m, este pode ser usado para evidenciar a presença do U-238 na amostra, mesmo considerando que a probabilidade de emissão (P.E.) é de apenas 0,84%. Nesse espectro indica-se, através de setas, a localização dos fótons dos radionuclídeos de Pb-214 e Bi-214.

Normalmente o tório na natureza se encontra em concentrações menores que 20 µg/g, variando a concentração em função do tipo de rocha. Na superfície da crosta continental a concentração encontrada é em torno de 10 µg/g [1].

Na análise do Pb-212, através do seu raio gama mais intenso de 238,63 keV (P.E.: 43,5%) seria aparentemente uma escolha natural, ver figura 5, Mas, este fóton está sujeito a interferência do Pb-214, que também emite um raio gama muito próximo de 238,48 keV com baixa probabilidade de emissão (0,015%). Entretanto, se a atividade do Pb-214 é acentuada, o que pode ser facilmente constatado (figura 6) pelo outro raio gama de 241,98 keV (probabilidade de emissão de 7,41%), então se deve proceder para a avaliação e subtração da contribuição do Pb-214.

Na medição do Pb-214, o raio gama mais apropriado é de 351,92 keV, pois possui uma adequada probabilidade de emissão de 35,8%, e se encontra praticamente livre de interferências (a menos do Th-227 da série do U-235 com P.E. de 0,11%). Haveria também a interferência do fóton de 351 keV do Bi-211, também da série do U-235, porém esse fóton não consta na Tabela adotada neste trabalho que é a Nucléide [10]. Há ainda um outro fóton do Bi-214 de 295,21 keV, que tem uma probabilidade de emissão de 18,7%, mas está próximo do raio gama de 300 keV do Pb-212.

Na determinação o Ra-228, através do Ac-228 que emite um total de 260 raios gama, os principais fótons são: 338 (11%), 911,20 (P.E.: 25,8%), 964,77 (4,99%) e 968,97 (15,8%). Na figura 7 apresentam-se apenas os fótons de alta energia do Ac-227, que são os mais indicados para realizar as medições e onde pode ser visto também o fóton de 904,20 keV (0,77%). A presença do Bi-214 que emite pouco mais de 170 fótons, pode interferir mas neste caso através do fóton de 964,08 keV, e desde que a concentração seja apreciável já que a probabilidade de emissão é de apenas 0,38%.

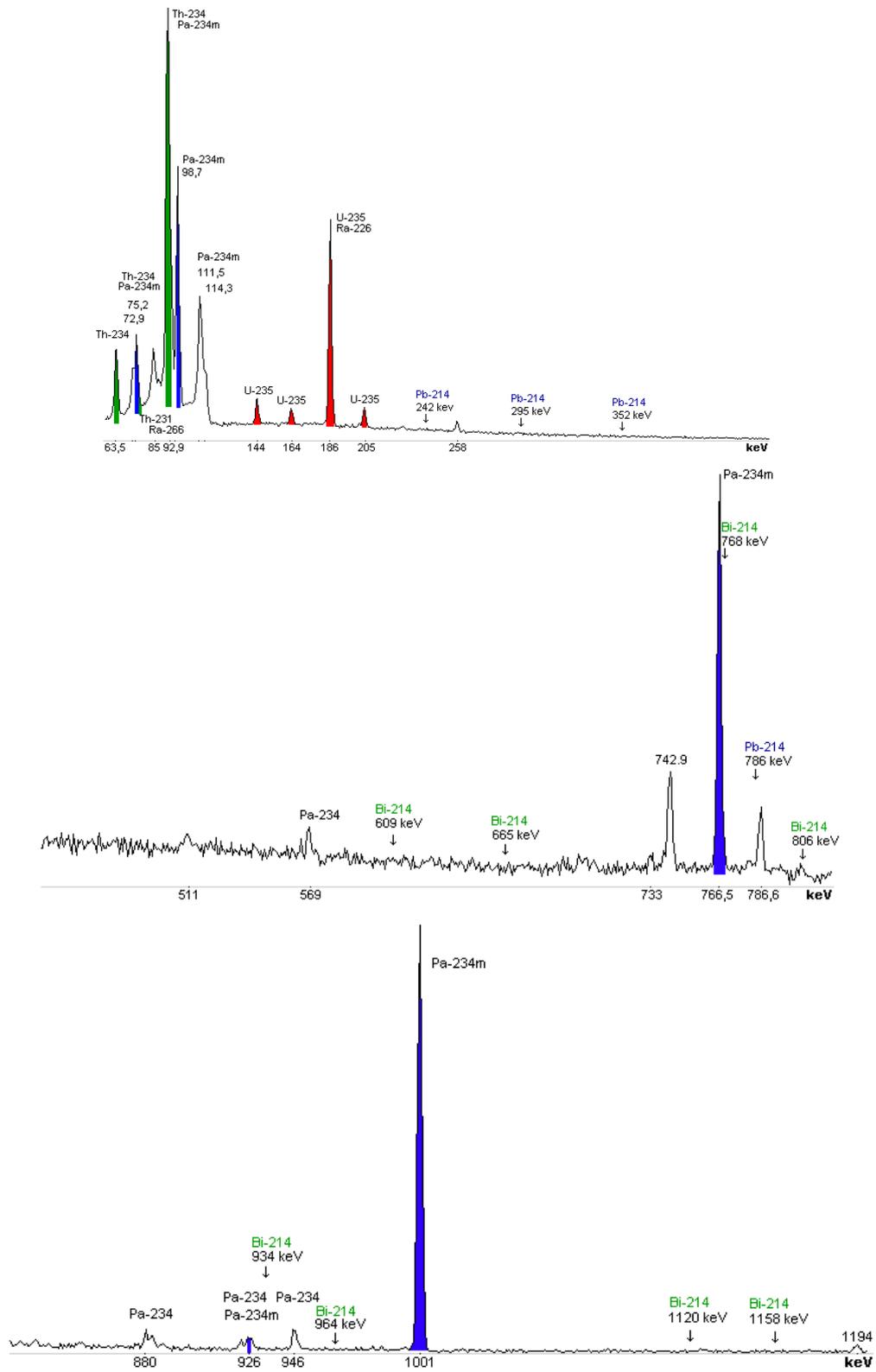


Figura 4. Espectro de raios gama de uma amostra de nitrato de uranila.

O Ra-226 emite quatro fótons de muita baixa probabilidade de emissão (<0,005%). Este nuclídeo ao decair emitindo uma partícula alfa transformasse no Rn-222 e há a emissão de um raio gama de 186,21 keV (P.E.: 3,533 %) [15]. Entretanto, considerando a baixa probabilidade de emissão e a interferência do fóton do U-235 com energia de 185,71 keV, não se recomenda sua utilização. O Ra-226 quando em equilíbrio com todos seus descendentes (ver Fig. 1) emite 224 fótons no intervalo entre 9 e 3184 keV [9].

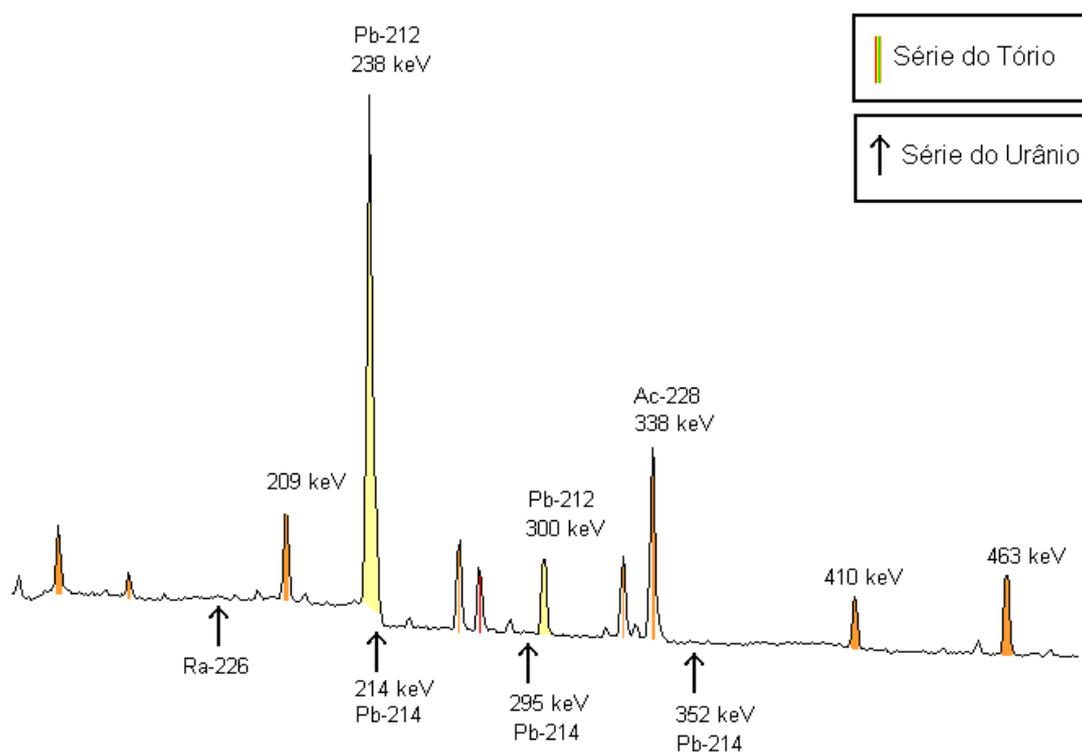


Figura 5. Espectro gama de uma amostra com alto teor de tório.

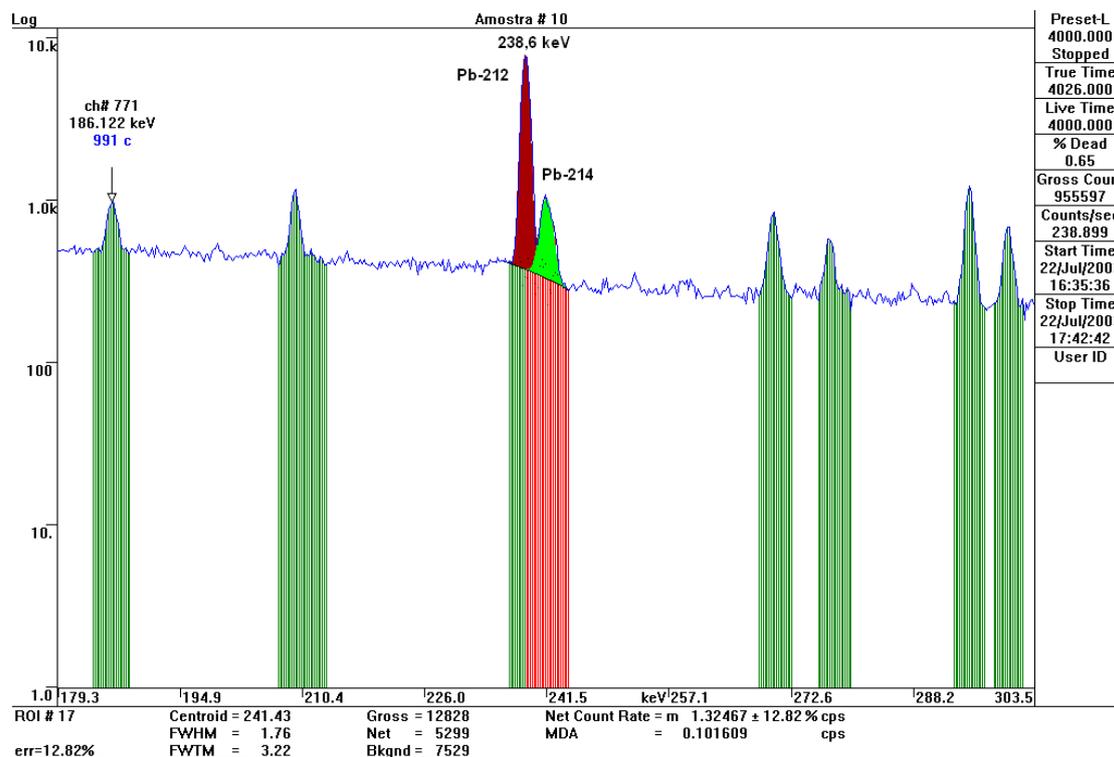


Figura 6. Interferência do Pb-214 no fotopico 238,6 keV do Pb-212.

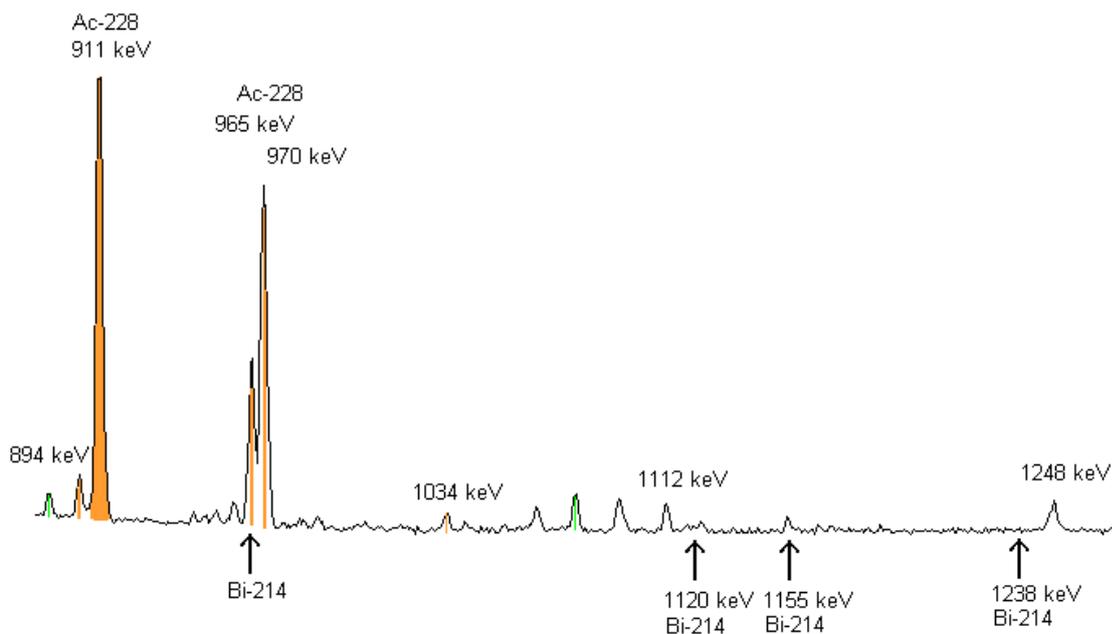


Figura 7. Região do espectro gama indicando os fotopicos do Ac-228.

6. Efeito da matriz

Como mencionado anteriormente aplicou-se o método de CUTSHALL para obter o fator de correção da atenuação que os fótons sofrem ao atravessar o material analisado. Este método baseia-se na medida da fração dos raios gama emitidos pela fonte de Ra-226 que passam pela amostra e incidem no detector. A utilização do Ra-226 neste trabalho mostrou-se bastante apropriada, e cobre bem a região normalmente usada em espectrometria gama (186-2204 keV).

Na figura 8 os fatores de correção, que foram obtidos da análise de dezoito amostras sólidas de variada composição, estão plotados em função da densidade do material para três fótons: 352 keV (Pb-214), 911 keV (Ac-228) e 1764,5 keV (Bi-214). Ao contrario do que consta na literatura, de que correções para atenuação são apenas relevantes para fótons com energias inferiores a 100 keV, pode se observar que houve correções entre 20 e 50 % para o raio gama de 911 keV do Ac-228 e, para a energia de 1764 keV, maiores que 20% nas amostras com densidade acima de 2 g/cm³.

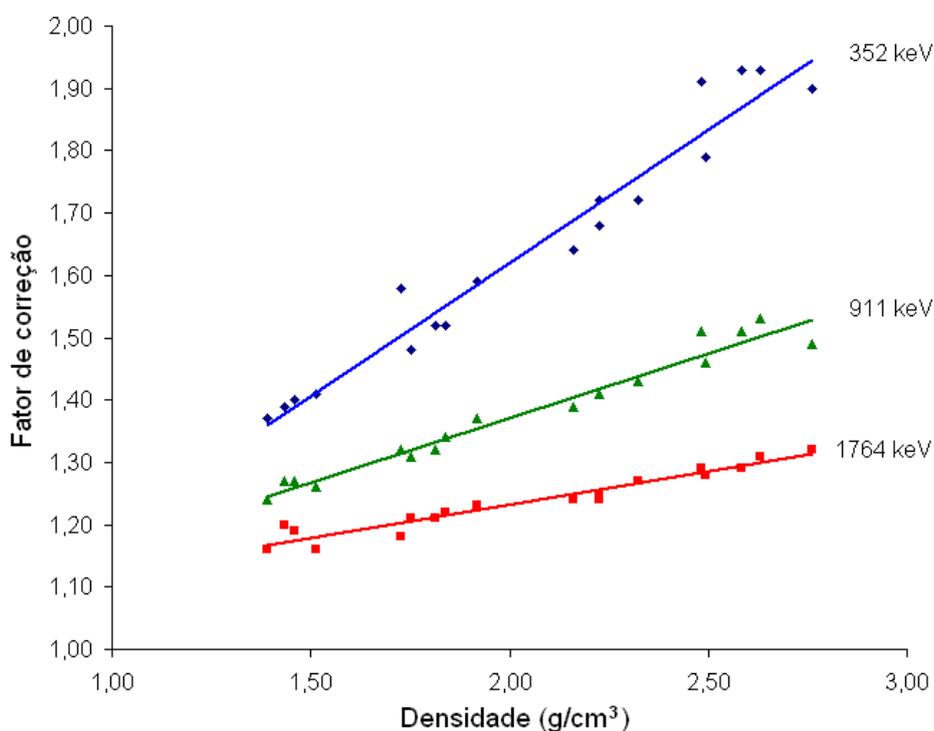


Figura 8. Fator de correção empregado em função da energia do fóton e da densidade da amostra.

7. Outros radionuclídeos

A presença de outros radionuclídeos como os de *fallout*, de origem antropogênica, como Cs-137 e Am-241 também podem ser detectados em amostras ambientais, principalmente em amostras de testemunhos (“*cores*”), para profundidades correspondentes ao início da década de sessenta, quando foram banidos os testes nucleares na superfície da terra. Outro nuclídeo como o Be-7 (477 keV), também pode ser encontrado nesse mesmo tipo de material, só que nas camadas superiores porque a sua meia vida é de 53,2 dias. Este último radionuclídeo é de origem cosmogênica, assim como são o H-3, C-14 e Na-22.

Agradecimentos

Sinceros agradecimentos ao pessoal do Laboratório Nacional de Metrologia das Radiações Ionizantes do Instituto de Radioproteção e Dosimetria, pelo fornecimento das fontes padrões, e a Sra. Enneite Souza Pereira da CSPR/ IEN pela preparação das amostras.

Referências

1. Araújo, G. S., Estudo dos níveis de emissão do ^{222}Rn de alguns materiais de construção civil e áreas públicas. Tese M.Sc. COPPE-UFRJ, Rio de Janeiro, Março de 2003.
2. Bellido, L.F., Recomendações a respeito do problema de contaminação radioativa de ocorrência natural – CRON. Nota Técnica 01/2000, COREJ/CNEN, Rio de Janeiro, Março de 2000.
3. Dragovic S., Jankovic, Lj., Onjia, A., Bacic, G., Distribution of primordial radionuclides in surface soils from Serbia and Montenegro. Radiat. Meas. 41 (2006) 611-616.
4. Currie, L.A., Limits for qualitative detection and quantitative determination – Application to Radiochemistry. Anal. Chem., 40 (1968) 586-593.
5. Bellido, L.F., Determinação de urânio e tório em carvões minerais brasileiros utilizando análise por ativação com nêutrons epitérmicos. Tese M.Sc. COPPE-UFRJ, Rio de Janeiro, Agosto de 1981.
6. Zikovsky, L. Determination of uranium in food in Quebec by neutron activation analysis. J. Radioanal. Nucl. Chem., 267 (2006) 695-697.

7. AMIEL, Saadia - Analytical Applications of Delayed Neutron Emission in Fissionable Elements. *Anal. Chem.*, 34 (1962) 1683-1692.
8. Morales, R.K., Determinação da concentração de urânio em cinzas de carvão de usinas termoelétricas do sul do Brasil, pela técnica de registro de traços de fragmento de fissão. Tese MSc. IME, Rio de Janeiro, 1981.
9. Nucléide CD-Rom, Nuclear and Atomic Decay Data, Version 5 2003 -Table de Radionucléides – BNM–CEA/LNHB, 23-mai-2003.
10. Huy, N.Q., Luyen, T.V., A method to determine ^{238}U activity in environmental soil samples by using 63.3 keV photopeak-gamma HPGe spectrometer. *Appl. Radiat. Isot.* 61 (2004) 1419-1424.
11. Bellido, L.F., Implantação do sistema de medidas e análise por espectrometria gama na Divisão de Segurança e Radioproteção. Relatório Técnico IEN/CNEN, RT-IEN-48, Rio de Janeiro, 2002.
12. Genie-2000 Spectroscopy System – Operations. S500-POR 10-97. 9230846B V1.1 Canberra Industries, 1997.
13. APTEC MCA, Application Multichannel Analyzer, Version 6.31 Release 16. APTEC Instruments Limited, 1999.
14. Cutshall, N.H., Larson, I.L., Olsen, C.R., Direct analysis of Pb-210 in sediments samples: Self-absorption correction. *Nucl. Instrum. Methods* 206 (1983) 309-312.
15. Bé, M.M, Chiste, V., Dulieu, LE RADIUM 226 ET SES DECENDANTS – Tables et commentaires, Laboratoire National Henri Becquerel, Note technique LNHB/04-04, Bureau National de Metrologie - BNM/CEA, Janvier 2004.

APÊNDICE
