

Comparação de dois métodos em espectrometria de raios gama para análise de radioatividade de baixo nível

F. L. Melquiades

Departamento de Física - UNICENTRO
85015-430 Guarapuava, PR
fmelquiades@unicentro.br.

C. R. Appoloni

Departamento de Física - UEL
86051-990 Londrina-PR
appoloni@uel.br

(Recebido: 29 de agosto de 2002)

Resumo: A atividade dos elementos determinada pela espectrometria de raios gama depende do número de contagens no pico de energia da linha gama de interesse. O método convencional, que considera a área sob o pico, é comparado com uma técnica alternativa que considera o número de contagens na altura máxima do canal central do pico. A radioatividade de baixo nível deve ter precisão suficiente de acordo com as normas nacionais e internacionais, por isso métodos gráficos são utilizados na estimativa da resolução e da ordenada máxima com baixos valores de erros sistemáticos. Ambas as técnicas foram empregadas e comparadas na análise da linha gama de 1460,8keV do ^{40}K em leite em pó usando um detector de GeHP.

Palavras-chave: radioatividade, espectrometria gama, leite

Abstract: Activity of elements determined by gamma ray spectrometry depends on the total number of counts in the full energy peak of the gamma line. The conventional method that considers the area under the peak is compared with an alternative technique that considers the number of counts at the maximum height of the central channel. The activity of low level radioactivity must have sufficient precision according to national and international norms.

Graphical methods are employed for estimating the resolution and the maximum ordinate with low values of systematic errors. Both techniques were applied and compared for the analyses of the 40K gamma line of 1460.8 keV in powdered milk samples with a HPGe detector.

Key words: *gamma ray spectrometry, radioactivity, milk*

1 Introdução

A espectrometria de raios gama é uma técnica poderosa para determinação qualitativa e quantitativa da radiação de baixo nível em amostras ambientais, geológicas e alimentares, através da emissão de raios gama. A atividade dos elementos presentes na amostra depende da taxa de contagem dos raios gama emitidos. Efeitos que influenciam a detecção de raios gama são: auto-absorção da amostra, interferência de fundo, deformação do espectro e outros efeitos relacionados à eficiência de detecção.

O objetivo deste trabalho é comparar duas metodologias para redução de dados e apresentar um método alternativo para determinar a atividade dos radionuclídeos em uma amostra. O primeiro método, o convencional, está baseado na taxa de contagem no pico de interesse, o qual é obtido calculando a área sob o pico. O outro método é uma técnica específica [1] que considera o número de contagens na altura máxima do canal central do pico, onde uma análise da resolução e das contagens líquidas na ordenada máxima do pico deve ser realizada previamente.

A técnica convencional é praticamente aceita universalmente como o método mais apropriado de análise para determinar o nível de radioatividade em qualquer tipo de amostra. Entretanto, de acordo com especificações e padrões, qualquer medida requer métodos analíticos que produzam os mesmos resultados com técnicas distintas ou em laboratórios diferentes. Os mesmos, no caso não significam idênticos, mas estatisticamente equivalentes, pois uma característica de qualquer processo de medida é que a repetição não produz resultados idênticos.

2 Metodologias para redução de dados na espectrometria de raios gama

2.1 Método Convencional

O método convencional para cálculo da atividade, de acordo com as normas da Agência Internacional de Energia Atômica (IAEA) [2], utiliza a área sob o pico, isto é, o número de contagens sob o pico de interesse. A atividade do radionuclídeo pode ser calculada de acordo com a equação [2]

$$A = \frac{N_L}{\varepsilon P_\gamma m t} \quad (1)$$

onde A é a atividade da amostra em Bq/kg, N_L é o número de contagens líquidas medidas sob o pico, e ε é a eficiência de detecção do sistema ($\varepsilon \leq 1$), P_γ é a

probabilidade de transição absoluta para o decaimento de raios gama através da energia selecionada ($P_\gamma \leq 1$), m é a massa líquida em quilogramas e t é o tempo de contagem em segundos.

2.2 Método Alternativo

O método alternativo [1] leva em conta o número de contagens no canal de altura máxima do pico. Este método baseia-se num estudo analítico e computacional dos dados. A calibração, neste caso, considera que a distribuição dos pulsos sob o pico de interesse é gaussiana e dada por

$$Y = Y_0 \exp \left[-\frac{(X - X_0)^2}{2\sigma^2} \right] \quad (2)$$

e resolução [1]

$$\rho = \frac{2,35\sigma}{X_0} \quad (3)$$

onde σ é o desvio padrão, Y é o número de contagem no canal X e Y_0 o número de contagens máxima no canal X_0 .

Para uma curva gaussiana com área S sob o pico, a ordenada máxima é dada por [1]

$$Y_0 = \frac{S}{\sigma\sqrt{2\pi}} \quad (4)$$

e a atividade correspondente é dada por [1]

$$A = \frac{\sqrt{2\pi} X_0 Y_0 \rho}{2,35 P_\gamma m t} \quad (5)$$

A acuidade no cálculo da atividade depende da análise da área sob o pico. Este é influenciado pela distorção na forma do pico e pelo deslocamento da ordenada máxima Y_0 , devido à taxa de contagem do fundo e outros distúrbios, tais como: efeitos Compton e de retro-espalhamento, produção de pares e soma de picos. Os resultados desses fatores originam erros sistemáticos no cálculo do FWHM (largura máxima do pico a meia altura) e do Y_0 .

O procedimento proposto para redução de erros sistemáticos na estimativa da resolução (FWHM) está baseado na linearização da curva gaussiana descrevendo a forma do pico de energia selecionado. Para tanto, faz-se necessário um ajuste gaussiano no pico de interesse.

Foi utilizado um método gráfico para estimar a resolução, dividindo a curva gaussiana em dois lados, o ascendente e o descendente, ambos com a equação

$$Y = Y_0 \exp \left(-\frac{Z^2}{2\sigma^2} \right) \quad (6a)$$

ou equivalentemente,

$$\log Y = \log Y_0 - 0,4343 \frac{Z^2}{2\sigma^2} = \log Y_0 - \alpha Z^2 \quad (6b)$$

onde $Z^2 = (X - X_0)^2$ e

$$\alpha = \frac{0,4343}{2\sigma^2} \quad (7)$$

Fazendo um gráfico de $\log Y$ versus Z^2 para a Equação (6.b), foram obtidas as inclinações $-\alpha$ dessas curvas.

Comparando a Equação (3) com a (7), a resolução ρ pode ser escrita como

$$\rho = \frac{1,097}{X_0} \frac{1}{\sqrt{\alpha}} \quad (8)$$

Se os espectros são muito complicados e existem outras linhas gama na vizinhança dos picos de interesse, decorrentes do efeito Compton, a forma do pico será distorcida e a ordenada máxima Y_0 será influenciada. Para estimar a ordenada máxima Y_0 no pico de energia selecionado, uma técnica baseada na consideração de que a forma do pico, próximo a seu ponto máximo, não é muito distorcida pelo espalhamento Compton, consiste em interceptar o pico por uma linha paralela através da abscissa em uma altura próxima a linha do FWHM, a fim de obter uma estimativa de Y_0 . Isso foi calculado usando a equação [1]

$$Y_0 = \frac{\Delta Y_0}{1 - \exp \left[-0.693 \left(b_x - b_{1/2} \right)^2 \right]} \quad (9)$$

na qual ΔY_0 é a altura a uma distância abaixo do máximo, b_x é a largura na distância ΔY_0 e $b_{1/2}$ é o FWHM.

3 Materiais e métodos

As duas metodologias descritas foram aplicadas no cálculo do nível de radioatividade em amostras de leite em pó. Duas marcas diferentes produzidas na região de Londrina-PR foram analisadas por espectrometria gama de alta resolução. Para medida, foi utilizado um detector coaxial de germânio hiper-puro (GeHP) com 10% de eficiência relativa, acoplado a uma eletrônica nuclear padrão e a um multicanal de 8K. A resolução em energia total medida foi 1,95 keV para a linha de 1408,12 keV e 1,39 keV para a linha de 344,28 keV, ambos do ^{152}Eu .

As duas marcas de leite analisadas, Leite em pó integral Cativa e Leite em pó integral Polly, foram colocadas em béqueres Marinelli de 2,1 litros com massa variando entre 1130 e 1230g. Após uma inferência estatística, o número de amostras para cada marca a ser medida foi determinado como 6. Três medidas de dois dias (172800 s) foram realizadas para cada amostra e para o fundo. Também foi medido, com certa periodicidade, o espectro da fonte de ^{152}Eu por 24 h, com o objetivo de

monitorar o sistema de calibração. A melhor blindagem empregada para a região de energia de interesse foi a seqüência de chumbo (100 mm), ferro (4 mm) e alumínio (2 mm).

4 Resultados e discussão

As atividades de ^{40}K para as amostras de leite em pó Cativa e Polly foram determinadas por ambas as metodologias. No método convencional [3, 4], as atividades foram calculadas utilizando a Equação (1).

Para calcular a atividade do ^{40}K pela Equação (5), foi necessário inicialmente obter os valores de resolução ρ e o número de contagens Y_0 . As resoluções para os leites Cativa e Polly foram calculadas aplicando-se a Equação (6) na curva gaussiana de cada pico, obtida através de um ajuste na forma do pico realizado no *Software Origin 4.10* [5].

Foi traçado um gráfico em semi-log de $\log Y$ versus Z^2 para cada lado da curva gaussiana, de todas as 18 medidas de cada marca de leite. A Figura 1 mostra uma curva para uma dada medida de leite Cativa. A partir dessas retas foram obtidas as inclinações ascendente e descendente de cada pico. O valor de resolução foi encontrado por meio da Equação (8). A Tabela 1 apresenta os dados utilizados nesse cálculo.

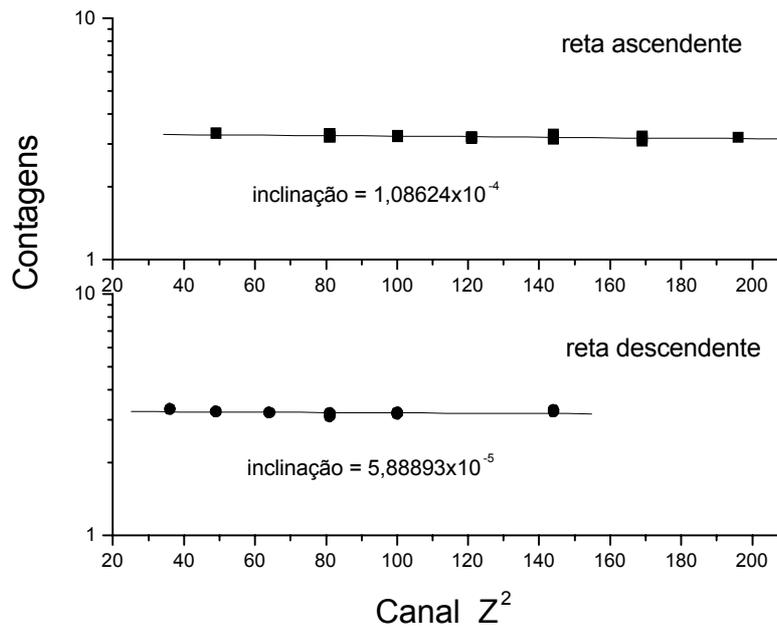


Figura 1. Estimativa gráfica da resolução para a linha gama de 1460,8 keV do ^{40}K . Curva $\log Y$ versus Z^2 mostrando a inclinação de cada lado do ajuste gaussiano. Dados de uma das 18 medidas das amostras de leite Cativa.

Os valores médios obtidos para a resolução (Eq. 8) foram $0,72 \pm 0,10$ e $0,82 \pm 0,05$ para os leites Cativa e Polly, respectivamente. O desvio padrão para a resolução do leite Cativa foi maior do que para o leite Polly devido a uma maior variação nos valores de inclinação, visto que a forma e altura dos picos variaram muito durante as medidas. A Tabela 2 mostra valores de resolução determinados por métodos e autores diferentes. Pode ser visto que os resultados do presente trabalho estão próximos dos obtidos por Zimmerman [5].

Nome da amostra	Inclinação ascendente	Inclinação descendente	Canal central	Resolução ascendente	Resolução descendente
lcat1 1li	$1,50 \times 10^{-7}$	$1,50 \times 10^{-7}$	4340	0,65307	0,65307
lcat1 2li	$1,15 \times 10^{-7}$	$1,15 \times 10^{-7}$	4340	0,74601	0,74601
lcat1 3li	$1,25 \times 10^{-7}$	$1,25 \times 10^{-7}$	4340	0,71579	0,71579
lcat2 1li	$1,68 \times 10^{-7}$	$1,68 \times 10^{-7}$	4340	0,61613	0,61613
lcat2 2li	$9,56 \times 10^{-8}$	$9,56 \times 10^{-8}$	4341	0,81744	0,81744
lcat2 3li	$1,15 \times 10^{-7}$	$1,15 \times 10^{-7}$	4341	0,74454	0,74454
lcat3 1li	$1,31 \times 10^{-7}$	$1,31 \times 10^{-7}$	4339	0,69959	0,69959
lcat3 2li	$7,09 \times 10^{-8}$	$7,09 \times 10^{-8}$	4339	0,94956	0,94956
lcat3 3li	$1,10 \times 10^{-7}$	$1,10 \times 10^{-7}$	4341	0,76056	0,76056st
lcat4 1li	$1,16 \times 10^{-7}$	$1,16 \times 10^{-7}$	4340	0,74150	0,74150
lcat4 2li	$7,97 \times 10^{-8}$	$7,97 \times 10^{-8}$	4340	0,89528	0,89528
lcat4 3li	$1,18 \times 10^{-7}$	$1,18 \times 10^{-7}$	4340	0,73708	0,73708
lcat5 1li	$2,05 \times 10^{-7}$	$2,05 \times 10^{-7}$	4340	0,55772	0,55772
lcat5 2li	$6,41 \times 10^{-7}$	$6,41 \times 10^{-7}$	4340	0,31576	0,31576
lcat5 3li	$1,08 \times 10^{-7}$	$1,08 \times 10^{-7}$	4341	0,77003	0,77003
lcat6 1li	$1,30 \times 10^{-7}$	$1,30 \times 10^{-7}$	4340	0,70185	0,70185
lcat6 2li	$9,71 \times 10^{-8}$	$9,71 \times 10^{-8}$	4340	0,81133	0,81133
lcat6 3li	$1,03 \times 10^{-7}$	$1,03 \times 10^{-7}$	4340	0,78874	0,78874

Tabela 1 - Dados para cálculo da resolução do leite Cativa.

Número de referência	Valor de resolução
El-Assaly [1]	0,0975
Zimmerman [6]	0,832
Ono [7]	0,0985
Press e Escarbail [8]	0,0982
Boekelheide [9]	0,103
Presente trabalho	0,72 e 0,82

Tabela 2. Valores de resolução para diferentes métodos.

Nome da amostra	$b_{1/2}$	ΔY_0	b_x	Y_0 do cálculo ΔY_0	ΔY_0 do ajuste gausiano
lcat1 1li	7,29800	720	7,23	1459,09	1972,68
lcat1 2li	6,58775	720	5,98	1654,94	1667,86
lcat1 3li	6,53946	720	6,07	1601,49	1604,76
lcat2 1li	7,97998	720	8,11	1408,497	1394,29
lcat2 2li	6,13781	720	5,21	1831,78	1817,86
lcat2 3li	6,57362	720	5,98	1649,69	1665,18
lcat3 1li	7,35100	720	6,94	1562,49	1570,24
lcat3 2li	5,37574	945	5,01	2089,61	2090,77
lcat3 3li	6,24146	720	5,69	1644,47	1698,66
lcat4 1li	7,39223	720	7,42	1432,75	1420,65
lcat4 2li	5,12367	945	4,91	2007,18	2014,88
lcat4 3li	6,34158	720	5,78	1645,00	1648,81
lcat5 1li	9,31331	547,5	8,2	1317,28	1270,48
lcat5 2li	5,11779	945	4,62	2190,05	2192,26
lcat5 3li	6,24382	720	5,59	1689,36	1718,75
lcat6 1li	6,86455	720	6,43	1580,39	1575,44
lcat6 2li	5,71143	720	5,01	1742,08	1804,46
lcat6 3li	5,96466	720	5,21	1753,32	1757,59

Tabela 3. Dados para cálculo do Y_0 . A última coluna mostra valores de Y_0 obtido diretamente do ajuste gaussiano.

A determinação das contagens na altura máxima do pico Y_0 foi obtida de duas maneiras diferentes, pelo fato de o espectro das amostras medidas ter poucas linhas de raios gama e não existirem interferências de picos vizinhos. Primeiramente, o valor de Y_0 foi verificado diretamente no canal de altura máxima do ajuste gaussiano. O segundo modo empregou a Equação (9). Neste caso, o valor de Y_0 foi obtido considerando uma distância fixa ΔY_0 a partir do ponto de altura máxima do ajuste gaussiano e, nesse ponto, a largura (b_x) foi medida. A distância fixa ΔY_0 foi determinada após várias estimativas de ΔY_0 e b_x no mesmo pico, até o valor de Y_0 resultar em um número de acordo com o nível de variabilidade. O valor de Y_0 foi obtido para cada uma das medidas realizadas nas duas marcas de leite. A Tabela 3 apresenta dados para o leite em pó Cativa.

Resultados de atividades do ^{40}K para ambas as metodologias estão resumidos na Tabela 4.

Marca do leite	Método	Atividade (Bq/kg)	Desvio padrão
Cativa	Eq. (1) Área sob o pico	489	13
Cativa	Eq. (5) com Y_0 do ajuste gaussiano	275	39
Cativa	Eq. (5) com Y_0 da Eq. (9)	270	37
Polly	Eq. (1) Área sob o pico	475	12
Polly	Eq. (5) com Y_0 do ajuste gaussiano	337	22
Polly	Eq. (5) com Y_0 da Eq. (9)	335	22

Tabela 4. Resultados das atividades de leite em pó para o ^{40}K (em massa seca).

Para o método alternativo, os resultados das atividades nas duas marcas de leite são equivalentes. Nesse método existe uma diferença nos valores de atividade, devido ao fato de que os valores de resolução (Eq. 8) são diferentes para as amostras de leite Cativa ($0,72 \pm 0,10$) e de leite Polly ($0,82 \pm 0,05$). Os desvios padrão do primeiro método estão em torno de 3%. Para o método alternativo, o desvio padrão do leite Cativa (14%) é mais acentuado do que para o leite Polly (7%), pois o valor de Y_0 variou muito durante as 18 medidas (veja Tabela 3).

Analisando o valor médio de cada método, 482 Bq/kg para o método convencional e 304 Bq/kg para o alternativo, fica claro que o segundo método tem um desvio relativo maior e uma diferença considerável entre os valores de atividade.

A Tabela 5 mostra alguns resultados da literatura para leite em pó (todos eles empregaram a metodologia convencional) e é possível verificar que os valores da técnica convencional para o ^{40}K apresentam resultados em melhor concordância com os demais.

Marca do leite	Atividade do ^{40}K (Bq/kg)
Itambé [10]	492,89
Duleit [10]	490,52
Glória [10]	514,28
Klim [10]	362,16
La Campiña [11]	329 ± 20
La Pradera [11]	401 ± 40
Indosa [11]	440 ± 30
Popular 1 [11]	423 ± 40
Popular 2 [11]	398 ± 30
Camprolac [11]	421 ± 20
Rika [11]	400 ± 20
Leite de Hong Kong [12]	408 ± 9
Cativa (Método convencional)	489 ± 13
Polly (Método convencional)	475 ± 12
Cativa (Método alternativo)	275 ± 39
Polly (Método alternativo)	337 ± 18

Tabela 5. Resultados de atividade do ^{40}K obtidos por espectroscopia de raios gama em amostras de leite em pó.

5 Conclusões

Para confirmar qual dos métodos aplicados está mais próximo do valor real de atividade para o ^{40}K , seria necessário fazer novas medidas com uma outra técnica independente, ao invés de utilizar somente a espectrometria gama.

Por outro lado, o método alternativo, que é baseado em cálculos computacionais e gráficos, é mais indicado e interessante quando aplicado a espectros complexos, os quais apresentam muitas linhas gama próximas umas das outras ou quando existe deformação ou deslocamento de picos. Como neste trabalho o espectro foi muito simples e não existia a influência de outros picos próximos ao pico do ^{40}K , o método convencional apresentou resultados melhores, prevalecendo sobre a metodologia alternativa para os dados estudados.

Referências

- [1] F. M. El-Assaly. *Methods of calibrating a gamma spectrometer for qualitative and quantitative analysis of low level radioactivity in geological and environmental samples*. Proceedings of an international symposium on methods of low level counting and spectrometry organized by the international atomic energy agency. Berlin (West): 1981, p. 41.
- [2] IAEA 295 - International Atomic Energy Agency. *Measurements of radionuclides in food and the environment*, Technical Reports Series 295, Viena: 1989.
- [3] F. L. Melquiades e C. R. Apploni. Self Absorption correction on gamma spectrometry of powdered milk samples using Marinelli beaker, *Appl. Radiat. Isot.*, v. 55, n. 5, 2001, p. 697.
- [4] F. L. Melquiades e C. R. Apploni. ^{40}K , ^{137}Cs and ^{232}Th activities in Brazilian milk samples measured by gamma ray spectrometry, *Indian Journal of Pure and Applied Physics*, v. 40, 2002, p. 5.
- [5] *Origin - Microcal Software*, Microcal Origin, Version 4.10, Inc 1991-1996.
- [6] H. Zimmerman. *Rev. Sci. Instrum.*, v. 32, 1962.
- [7] P. Ono. *Rev. Sci. Instrum.*, v. 32, 1961.
- [8] L. G. Press e J. P. Escarbail. *Nucl. Instrum. Methods*, v. 9, 1960.
- [9] F. Boekelheide. *Rev. Sci. Instrum.*, v. 31, 1960.
- [10] E. A. de Nadai, E. S. B. Ferraz, L. C. R. Pessenda, V. F. Nascimento Filho. *Resumo Anual do II Congresso Geral de Energia Nuclear*, (ABEN) Associação Brasileira de Energia Nuclear. Rio de Janeiro: 1988.
- [11] J. J. Labrecque, P. A. Rosalles, O. Carias. *Nuclear Instruments and Methods*. In: *Physics Research*, v. A312, 1992, p. 217.
- [12] K. N. Yu e S. Y. Mao. *Appl. Radiat. Isot.*, v. 45, n. 10, 1994, p. 1031.