

Estudo comparativo entre os detectores HPGe e NaI(Tl) na determinação de ^{238}U , ^{232}Th e ^{40}K em amostras de solo

J. A. S. Júnior; R. S. Amaral; C. M. Silva; R. S. C. Menezes; J. D. Bezerra

Grupo de Estudos em Radioecologia (RAE), Departamento de Energia Nuclear (DEN), Universidade Federal de Pernambuco (UFPE), 50740-540, Recife-PE, Brasil
jaraujo@ufpe.br

(Recebido em 31 de janeiro de 2009; aceito em 25 de abril de 2009)

Atualmente é de fundamental interesse a certificação de métodos analíticos em busca de maior grau de precisão e exatidão nas análises dos dados. O desenvolvimento da tecnologia de novos detectores tem proporcionado a otimização no processo analítico, fornecendo parâmetros cada vez mais confiáveis para a prática da instrumentação nuclear. A disponibilidade e utilização de técnicas de análises não destrutivas têm sido difundidas mundialmente, como é o caso da espectrometria gama, por ser um método bastante eficiente na determinação de radionuclídeos naturais. Neste contexto, a instrumentação mais utilizada tem sido os detectores NaI(Tl) e principalmente os HPGe, este último, devido à sua alta resolução. A análise de ^{238}U , ^{232}Th e ^{40}K em amostras ambientais proporcionaram obter parâmetros necessários para qualificação e quantificação de radionuclídeos naturais. A alta resolução do HPGe associada à alta eficiência do NaI(Tl) e o uso de parâmetros estatísticos, permitiram estabelecer critérios de maior confiabilidade nos procedimentos analíticos.

Palavras-chave: Radioquímica, técnicas analíticas, radioecologia.

Nowadays, it is of fundamental interest that analytical methods are certified in search of greater precision and accuracy in data analyses. Statistics have produced models for optimization and for supplying more reliable parameters for the field of nuclear instrumentation. The availability and utilization of non destructive methods of analysis have spread throughout the world. One example of these methods is gamma spectrometry, which is very efficient for determination of radionuclides. In this context, NaI(Tl) and HPGe detectors have been the most utilized for gamma spectrometry, especially HPGe due to its high resolution. This work has the objective of carrying out a comparative study between HPGe and NaI(Tl) detectors for analyses of ^{238}U , ^{232}Th e ^{40}K in environmental samples.

Keywords: Radiochemistry, analytical techniques, radioecology.

1. INTRODUÇÃO

O conhecimento dos níveis de radioatividade do meio-ambiente é de grande importância na avaliação da contribuição da dose de radiação gama no ser humano. Em relação aos radionuclídeos naturais, a fonte de exposição externa mais importante, provém dos descendentes das séries do ^{238}U e ^{232}Th como também do ^{40}K [1].

Na quantificação de radionuclídeos naturais, é de fundamental importância a escolha do detector para cada tipo de análise. Sendo assim, é possível obter maior precisão e exatidão nos resultados. Atualmente existem diversas técnicas utilizadas para avaliar as concentrações de radionuclídeos em amostras oriundas dos sistemas bióticos e abióticos. Para tais finalidades, as técnicas mais utilizadas são: espectrometria alfa, cintilação líquida, espectrometria de massa e análise por ativação neutrônica. Por outro lado, todas essas técnicas utilizam métodos radioquímicos convencionais, que geralmente, são trabalhosos, de custos elevados e normalmente destroem as amostras. A técnica de espectrometria gama tornou-se uma excelente alternativa na análise de radionuclídeos em amostras ambientais. Essa técnica radioanalítica encontra-se bastante difundida e utilizada pela maioria dos laboratórios que trabalham com certificação de concentração de radionuclídeos em diversos tipos de amostras [2,3,4,5]. Uma das principais vantagens desta técnica é a quantidade de informações obtidas em uma única análise. Além disso, é uma técnica de análise rápida, multielementar e não destrutiva.

Para o uso da técnica de espectrometria gama, os detectores mais utilizados são do tipo inorgânicos sólidos e os semicondutores. Esses detectores permitem obter informações e tirar conclusões sobre os níveis de radiação presentes na matéria. Com as medidas realizadas por

esses detectores, é possível calcular as concentrações dos radionuclídeos presentes em uma amostra, estimando os parâmetros de radioproteção responsáveis pela garantia do princípio ALARA que estabelece as condições necessárias para proteger o homem dos efeitos causados pelas radiações ionizantes [6].

A maior preocupação dos órgãos de controle de radiação ionizante, entre eles, a Agência Internacional de Energia Atômica (IAEA - International Atomic Energy Agency) e a Comissão Nacional de Energia Nuclear (CNEN), tem sido com a exposição externa devido à radiação gama. Neste contexto, os detectores utilizados nos estudos de qualificação e quantificação dos níveis de radiação gama, tem sido o iodeto de sódio ativado com tálio - NaI(Tl) e principalmente, o germânio hiperpuro - HPGe.

A principal característica do HPGe é baseada na sua alta resolução em determinar a energia da radiação gama, proporcionando assim, uma menor incerteza na medida. Em relação aos detectores cintiladores, estes apresentam a característica de emitirem luz quando expostos à radiação ionizante. Este é o caso do NaI(Tl) que é considerado mais eficiente na medida da radiação gama, pois, apresenta alta capacidade de registrar os fótons incidentes, o que o torna muito sensível à variação da tensão da fotomultiplicadora e dos ruídos eletrônicos.

Cada tipo de detector apresenta alguma vantagem operacional. Entretanto, para métodos absolutos é preferível utilizar os detectores que apresentem maior definição em termos de resolução. Apesar da limitação do HPGe em relação ao resfriamento, sua maior resolução os tornam os detectores mais utilizados na análise por espectrometria gama.

Os principais parâmetros a serem considerados numa análise por espectrometria gama para garantir um bom desempenho dos detectores e um aumento na confiabilidade dos resultados são: a eficiência de contagem por energia do fóton, pois, a determinação exata da eficiência de contagem é o problema chave para medidas de radiação gama [7]; boa calibração do sistema de medidas; alta resolução do sistema por fotopico; baixo limite de detecção; um sistema que forneça o cálculo da área líquida do fotopico; um arranjo experimental que permita validar os resultados experimentais com a utilização de padrões certificados; minimização da auto-absorção pelo uso de padrões com densidades semelhantes às amostras analisadas e padronização das massas das amostras analisadas, dos padrões e do tempo de aquisição.

Diante da necessidade da escolha de um detector que forneça uma boa resposta na detecção da radiação gama emitida por radionuclídeos naturais, o presente trabalho teve como objetivo realizar uma comparação dos parâmetros espectrométricos dos detectores NaI(Tl) e HPGe na medida das concentrações de ^{238}U , ^{232}Th e ^{40}K em amostras ambientais.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

Nos procedimentos analíticos foram utilizados dois sistemas de medidas de espectrometria gama, o HPGe de alta resolução e o NaI(Tl), ambos da marca Canberra[®]. As condições laboratoriais, tais como, temperatura e umidade, foram padronizadas. Ambos os detectores foram envolvidos por uma blindagem de Pb de aproximadamente 6,5 cm de espessura e uma superfície interna delgada constituída de cobre e zinco, proporcionando assim, uma baixa radiação de fundo. O programa utilizado na análise dos espectros foi o Genie[®]-2000 fornecido pela empresa Canberra[®].

Para calibração dos sistemas de medidas foram utilizadas fontes radioativas padrões de ^{60}Co , ^{137}Cs e ^{133}Ba . Os padrões de ^{241}Am e ^{152}Eu foram utilizados para determinação das curvas de eficiências e certificação do método analítico utilizado. Também foram realizados ensaios analíticos com quinze amostras de solo com a finalidade de verificar o comportamento intrínseco de cada detector na determinação das concentrações de ^{238}U , ^{232}Th e ^{40}K em amostras ambientais, e intercomparar os resultados obtidos.

2.1. Características do sistema de medidas HPGe

Este sistema de medidas é composto por um detector HPGe, cilíndrico e coaxial com janela de Be, 4,54 cm de diâmetro externo e volume ativo de 41,1 cm³. O detector apresenta uma resolução de 1,77 keV para a energia de 1.332 keV do ⁶⁰Co e eficiência relativa intrínseca de 27,7%. O detector foi montado em um criostato com capacidade máxima para 30 L de nitrogênio líquido e apresenta um consumo de 1,8 L de nitrogênio por dia. O arranjo experimental para coleta dos espectros inclui o detector com ponto de operação da fotomultiplicadora ajustado para 3.000 V e um sistema de amplificação modelo 2002 CSL com 8.192 canais.

2.2. Características do sistema de medidas NaI(Tl)

Esse sistema apresenta um detector NaI(Tl), com um cristal 2"x2". Sua resolução é de 8,5% para a energia de 662 keV do ¹³⁷Cs e está interligado a um MCA EAGLE Plus Canberra® com 4.096 canais. O ponto de operação da fotomultiplicadora foi ajustado para trabalhar a 1.000V e o MCA com 2.096 canais.

3. PADRONIZAÇÃO DA METODOLOGIA

3.1. Curvas de eficiência

Para a utilização das metodologias propostas, foram construídas curvas de eficiência utilizando-se fontes radioativas padrões de ²⁴¹Am e ¹⁵²Eu certificadas pelo Instituto de Radioproteção e Dosimetria (IRD), com atividades de 78,13 kBq.kg⁻¹ e 3,78 kBq.kg⁻¹ em 17.10.2007, respectivamente. Estes radionuclídeos apresentam amplos espectros de energias bem definidas, permitindo a obtenção de uma boa estatística de contagem, e conseqüentemente, uma boa curva-padrão. Para o ²⁴¹Am foi utilizada a energia de 59,54 keV com 36,00% de probabilidade de emissão ($\gamma_{\%}$). Na análise dos fotopicos do ¹⁵²Eu foram utilizadas as energias de 121,78 keV ($\gamma_{\%} = 28,37\%$); 244,70 keV ($\gamma_{\%} = 7,53\%$); 344,28 keV ($\gamma_{\%} = 26,57\%$); 411,13 keV ($\gamma_{\%} = 2,4\%$); 443,96 keV ($\gamma_{\%} = 3,12\%$); 778,90 keV ($\gamma_{\%} = 12,97\%$); 867,39 keV ($\gamma_{\%} = 4,21\%$); 964,06 keV ($\gamma_{\%} = 9,64\%$); 1.085,84 keV ($\gamma_{\%} = 10,13\%$); 1.112,09 keV ($\gamma_{\%} = 13,54\%$); 1.212,97 keV ($\gamma_{\%} = 1,41\%$); 1.299,15 keV ($\gamma_{\%} = 1,63\%$) e 1.408,02 keV ($\gamma_{\%} = 20,85\%$). Tais energias encontram-se sugeridas no documento técnico n°. 619 da Agência Internacional de Energia Atômica [8].

A correção das atividades das fontes padrões foram calculadas pela seguinte equação:

$$A_{Eip} = A_{Eip0} \times e^{-\lambda \cdot t} \quad (1)$$

onde A_{Eip} é a atividade a ser corrigida, com base na atividade inicial A_{Eip0} e na constante de decaimento radioativo, λ .

O gráfico que representa as curvas de eficiência tem como parâmetro as eficiências de contagens, determinadas em função do radionuclídeo emissor gama e das energias características. Essas curvas são consideradas o ponto de partida na determinação das eficiências de contagens dos radionuclídeos em estudo, e com base nestas, as atividades específicas dos radionuclídeos estudados.

3.2. Eficiência de contagem dos padrões

Para os cálculos das eficiências de contagens foram estabelecidos alguns critérios que permitiram obter maior confiabilidade dos resultados, são eles: quantidade de amostra utilizada na análise, utilização de padrões certificados (devidamente adequados para as faixas de energias em estudo), diluição dos padrões diretamente em matrizes com densidades aproximadamente

iguais às densidades das amostras analisadas, padronização dos recipientes, padronização da geometria de contagem (posicionamento no detector) e o tempo de contagem.

Com a utilização desses parâmetros, da curva de eficiência que foi determinada experimentalmente e o uso da Equação 2 [6], foram calculadas as eficiências de contagens das energias específicas para cada radionuclídeo estudado.

$$\varepsilon_E = \frac{N_{Ei}}{A_{Eip} \times t \times \gamma_d \times V_p} \quad (2)$$

ε_E é a eficiência de contagem, determinada pela curva de eficiência; N_{Ei} é a área líquida de cada fotopico, determinada experimentalmente em contagens; A_{Eip} a atividade específica gama atual do padrão; t o tempo de contagem (s); γ_d a abundância gama do padrão para a energia em consideração e V_p o volume do padrão (mL).

3.3. Determinação da área líquida

A medida da radiação de fundo (background, BG) é muito importante em instrumentação nuclear, pois mede o nível de radioatividade do ambiente no qual estão sendo realizadas as medidas radiométricas.

Para a contagem do BG, foi usado um recipiente vazio com a mesma geometria dos recipientes utilizados nas contagens das amostras [3]. Essas contagens obedeceram também, o mesmo tempo de contagem das amostras. No final, cada contagem de BG foi subtraída da contagem de cada amostra analisada [10, 11], calculando-se assim, a contagem líquida da área do fotopico pela Equação 3 [12].

$$N_{Ei} = \int_{a=u}^v X_a - BG \quad (3)$$

N_{Ei} é a área total líquida do fotopico de interesse (número total de impulsos por segundo); u é a região de interesse (ROI) do canal inicial da área do fotopico; v é a (ROI) do canal final da área do fotopico; X_a é a contagem em cada canal e BG é a contagem da radiação de fundo (background).

3.4. Cálculo das atividades

Para os cálculos das atividades específicas, foi utilizada a Equação 4 sugerida pela IAEA, 1989 [9]:

$$A_{Ei} = \frac{N_{Ei}}{\varepsilon_E \times t \times \gamma_d \times M_s} \quad (4)$$

onde A_{Ei} é a atividade específica ($Bq \cdot kg^{-1}$) calculada para um determinado fotopico; N_{Ei} é a área líquida do fotopico na energia E, calculada pela equação 3; ε_E é a eficiência detectada para a energia E ($\varepsilon_E \leq 1$); t é o tempo de contagem (s); γ_d é o número de gamas por desintegração para o radionuclídeo na transição de energia E ($\gamma_d \leq 1$); e M_s é a massa em kg da amostra analisada.

3.5. Limite de detecção

O limite mínimo de detecção para um espectrômetro gama representa a sua capacidade de detectar um fóton gama na presença de interferentes, tais como: radiação de fundo, espalhamento Compton, ruídos do sistema de medidas, entre outros. O LD dependerá do tipo de amostra a ser analisada, da energia da radiação, da geometria de contagem, do tipo de detector,

do fundo do sistema e do tempo de contagem [13]. Para calcular o limite de detecção (**LD**), utilizou-se uma amostra de solo de uma área sem alterações radioecológicas. Neste caso, a massa e o tempo de contagem também foram padronizados. O valor do LD foi calculado usando a Equação 5 [13, 14]:

$$LD = \frac{4,66\sqrt{N_{Ei}}}{\epsilon_E \times \gamma_d \times Ms \times t} \quad (5)$$

N_{Ei} é a contagem líquida; ϵ_E é a eficiência de contagem; γ_d é abundância gama percentual do radionuclídeo em consideração; Ms a massa (kg); t o tempo de contagem (s) e 4,66 é o fator constante correspondente a um nível de confiança de 95%.

Para obtenção da área líquida, N_{Ei} , foi realizada a subtração do espectro bruto (representado pela contagem da amostra, do recipiente e da radiação de fundo) com o espectro de fundo (representado pela contagem da radiação de fundo e do recipiente vazio), realizada com auxílio do software Genie-2000[®].

3.6. Resolução

A resolução em energia é considerada o parâmetro mais importante para definir a função resposta do detector, sendo por definição, calculada em relação à medida da largura do fotopico à metade da altura máxima (FWHM: Full Width at Half Maximum). Neste caso, considera-se que a altura dos pulsos tendem a uma distribuição normal em torno de um valor médio. O valor da resolução em energia é calculada pela Equação 6 [14, 15].

$$R = \frac{FWHM}{E} \times 100 \quad (6)$$

R é a resolução em energia; FWHM a medida da largura do fotopico a metade da altura máxima e E a energia média do fotopico. Quanto menor o valor de R , melhor a resolução do sistema em energia, de forma que energias mais próximas possam ser separadas. As interferências do sistema, tais como, ruídos, fótons de baixa energia, e outros, influenciam no alargamento do fotopico, diminuindo a resolução.

A medida da largura total do fotopico a metade da altura máxima, $FWHM_T$, pode ser calculada pela Equação 7 [14].

$$(FWHM)_T^2 = (FWHM)_D^2 + (FWHM)_X^2 + (FWHM)_E^2 \quad (7)$$

onde: $(FWHM)_D^2$ representa a flutuação estatística no número de carregadores de cargas geradas no detector; $(FWHM)_X^2$ é a contribuição devido à coleta incompleta de carga, sendo mais significativa em detectores de volume grande e campo elétrico baixo. $(FWHM)_E^2$ representa os efeitos de borda em todos os componentes eletrônicos que cercam o detector, ou seja, é a contribuição do ruído eletrônico.

4. RESULTADOS

4.1. Retas de calibração

As Figuras 1 e 2 apresentam as retas de calibração (canal x energia) construídas para os detectores HPGe e NaI(Tl), respectivamente, com base nos padrões de ^{133}Ba ($E_\gamma = 81,0$ e $356,0$ keV), ^{137}Cs ($E_\gamma = 661,7$ keV) e ^{60}Co ($E_\gamma = 1.173,2$ e $1.332,5$ keV).

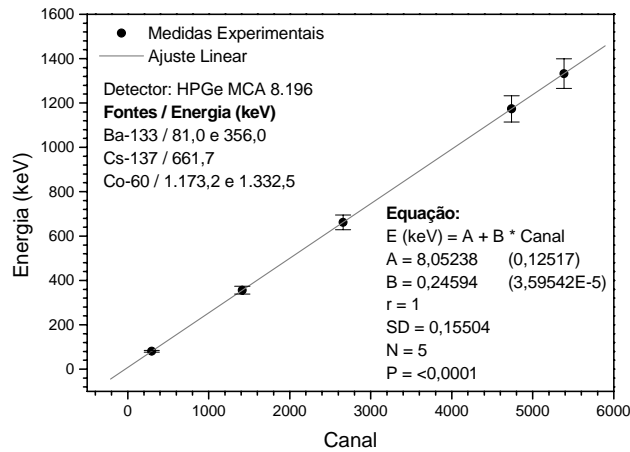


Figura 1: Curva de calibração para HPGe com MCA 8.196 canais.

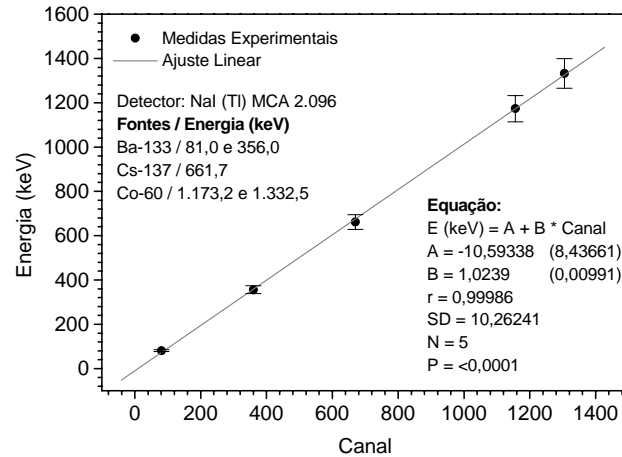


Figura 2: Curva de calibração para NaI (Tl) MCA 2.096 canais.

A partir das medidas experimentais foi realizado o ajuste linear para cada reta. Para um número total de medidas, $N = 5$, utilizadas na calibração dos sistemas de medidas (Figuras 1 e 2), os ajustes lineares, observados com base nos coeficientes de correlação linear, r , foram excelentes ($r = 1,00000$ para o HPGe e $r = 0,99986$ para o NaI(Tl)). Nestas figuras, são apresentadas as equações de ajuste linear, para um intervalo de energia variando de valores próximos de 0,0 a aproximadamente 1.500 keV. Os parâmetros obtidos para a calibração do HPGe e do NaI(Tl) mostraram que os sistemas de medidas estão prontos para realização de medidas experimentais. As diferenças nas posições das energias com os canais se devem ao uso de multicanais com capacidades diferentes, ou seja, para o HPGe foi utilizado um MCA com 8.196 canais e para o NaI(Tl) um MCA com 4.096 canais com disponibilidade para 2.096 canais, uma diferença apenas nos posicionamentos dos fotopicos, uma vez que os padrões utilizados e as respectivas energias foram mantidas constantes.

4.2. Resolução em energia

A Tabela 1 apresenta a resolução média para cada fotopico utilizado na determinação do ^{238}U , ^{232}Th e ^{40}K . Neste caso, foram utilizadas quinze amostras, cujos valores representativos foram às médias aritméticas obtidas das contagens de cada fotopico. Escolheu-se a média aritmética como medida de tendência central, porque não houve discrepância no conjunto de dados analisados. Foi adotado o valor médio como medida de tendência central, uma vez que não houve divergências significativas para os dados analisados.

Tabela 1: Resolução em energia para HPGe e NaI(Tl).

RADIONUCLÍDEO	E_γ (keV)	R (%)_HPGe	R (%)_NaI(Tl)
^{238}U	63	1,28	5,83
^{232}Th	338	0,36	8,40
	911	0,16	3,34
	969	0,16	2,85
	1.461	0,12	5,00
^{40}K	1.461	0,12	5,00

A Figura 3 apresenta o comportamento da resolução em energia (R%) para os detectores HPGe e NaI(Tl). Para o HPGe, o comportamento da resolução em função da energia é definido por uma função exponencial, onde a resolução aumenta com o aumento da energia, tendendo a zero porém não tocando a reta $x = E$ (keV), onde $E \rightarrow \infty$ e $R \rightarrow 0$. O comportamento para o NaI(Tl) é totalmente diferente, onde ocorre variação da resolução em função da energia, ou seja, algo muito impreciso, não tendo como prever a função resposta para o estudo desse comportamento nas medidas realizadas. No intervalo entre aproximadamente 63 keV e 340 keV ocorre uma diminuição da resolução. A partir dessa última energia até nas proximidades de 985 keV, a resolução melhora e volta a diminuir dessa energia até aproximadamente 1.470 keV. Isto mostra que o comportamento do detector NaI(Tl) é bastante diferente do detector HPGe. É importante destacar que essa grandeza é uma característica unicamente do detector e que esse comportamento está de acordo com o estabelecido pela literatura [14], ou seja, os detectores do tipo NaI(Tl) apresentam intrinsecamente menor resolução que os detectores HPGe.

Considerando que uma faixa maior de canais foi trabalhada para o detector HPGe, enquanto que para o NaI(Tl) foi utilizado uma faixa mais estreita, 2.096 canais disponíveis, e levando em consideração as diferenças entre as resoluções dos dois sistemas (Figura 3), observa-se que na prática o detector HPGe apresenta um melhor poder de discriminar intervalos de energia, o que proporciona e justifica sua melhor resolução. Observa-se que, para o detector NaI(Tl), os fotopicos são mais abertos, o que caracteriza uma baixa resolução. Neste caso, quando se trabalha com NaI(Tl), não é possível distinguir nitidamente os fotopicos, em decorrência das superposições de energias que estão muito próximas. Sendo assim, as análises tornam-se trabalhosas e às vezes impossíveis de serem realizadas. A Figura 4 mostra os espectros obtidos da análise de uma amostra de solo medida nos detectores HPGe e NaI(Tl).

De acordo com a Figura 4, observa-se que os fotopicos são melhores definidos no detector HPGe (praticamente linhas verticais). No caso do espectro do NaI(Tl), os fotopicos são abertos, mostrando uma clara diminuição da resolução em energia (maior FWHM).

4.3. Curvas de eficiência

As Figuras 5 e 6 apresentam respectivamente, as curvas de eficiência em energia, obtidas para os detectores HPGe e NaI(Tl).

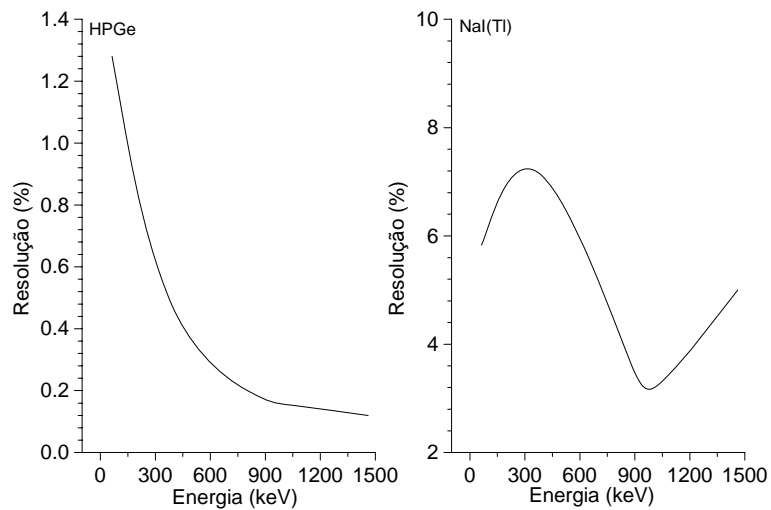


Figura 3. Comportamento da resolução em função da energia para os detectores HPGe e NaI(Tl).

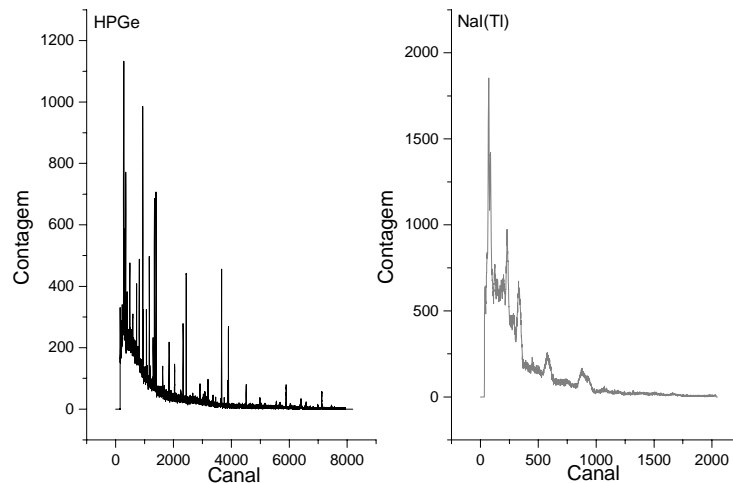


Figura 4. Espectros obtido para análises gama no HPGe e NaI(Tl) usando uma mesma amostra ambiental.

Para um nível de confiança de 95%, foi observado que os ajustes das curvas foram excelentes. Os coeficientes de ajuste linear (r) e quadrático (r^2) se ajustaram perfeitamente com valores de 0,99694 e 0,99389 para o HPGe e de 1,00000 para as duas situações no NaI(Tl). Pela curva estabelecida para detector HPGe (ver Figura 5), o ajuste abrange energias baixas e altas, com melhor concordância dos dados teóricos com os dados experimentais observados para energias mais altas. No caso mostrado na Figura 6, verifica-se grande discrepância entre os valores teóricos e os valores experimentais na região de baixa energia. Uma das razões para a explicação deste fenômeno é a baixa resolução em energia atribuída aos detectores cintiladores, o que proporciona sobreposição de alguns fotopicos. A alta eficiência dos detectores NaI(Tl) promove uma maior sensibilidade a interferentes na faixa de baixa energia, pois, para energias inferiores a 100 keV ocorrem efeitos devido aos raios X característicos, Compton contínuo e ruídos eletrônicos. Alteração na temperatura ambiental pode causar interferências nos detectores sólidos inorgânicos.

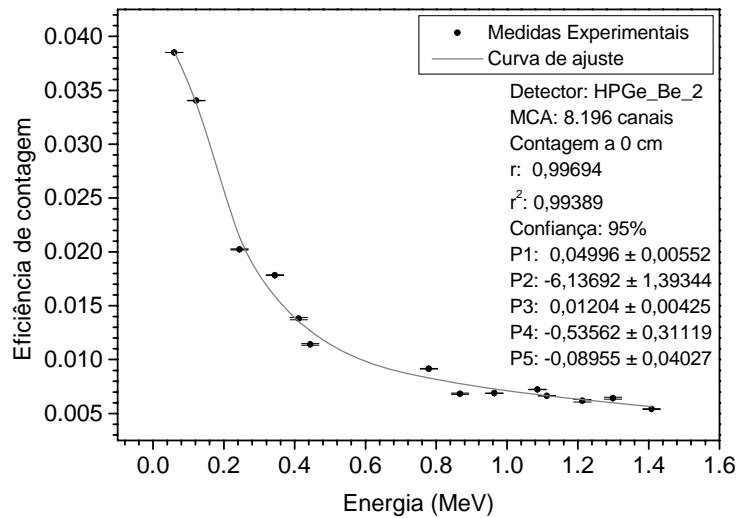


Figura 5. Curva de eficiência para contagens realizadas a 0 cm no detector HPGe MCA 8.196 canais.

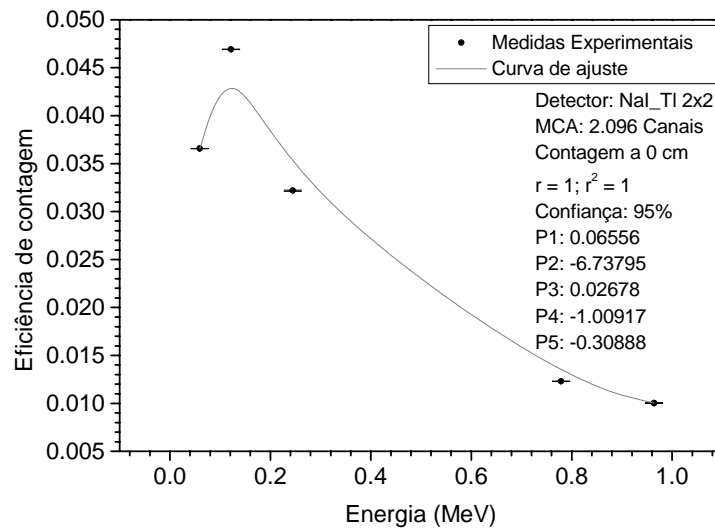


Figura 6. Curva de eficiência para contagens realizadas a 0 cm no detector NaI(Tl) MCA 2.096 canais.

Os ajustes das curvas foram realizados com base em um software, que possibilitou estabelecer os parâmetros utilizados nas correções das eficiências de contagens. Com os parâmetros obtidos a partir desse software, foi deduzida a Equação 8, que permite calcular as eficiências de contagens ajustadas para os diferentes fotopicos utilizados, estabelecendo-se com base nesta, os cálculos das atividades dos radionuclídeos propostos.

$$\varepsilon = (p_1 \cdot e^{E \cdot p_2} + p_3 \cdot e^{E \cdot p_4}) \cdot e^{-(a_1 \cdot E^{a_2} + a_3 \cdot E^{a_4}) \cdot p_5} \quad (8)$$

onde: ϵ é a eficiência de contagem; p_1, p_2, p_3, p_4 e p_5 , são os parâmetros definidos pelo software para o ajuste da curva; E é a energia para a qual deseja-se calcular a eficiência de contagem; a_1, a_2, a_3 e a_4 são os parâmetros utilizados na caracterização do detector.

4.4. Limites de detecção

Como apresentado no item 3.5, observou-se que o limite mínimo de detecção depende dos parâmetros calculados pela Equação 5, sendo imprescindível para medidas de baixo nível de detecção na faixa de emissão em estudo. A Equação 5 foi utilizada para determinar os limites de detecção (LDs) para as energias utilizadas na análise do ^{238}U , ^{232}Th e ^{40}K . Os valores dos LDs foram ajustados conforme os parâmetros de correção fornecidos pelos modelos matemáticos apresentados nas Figuras 7 e 8. Para os detectores HPGe (ver Figura 7) e NaI(Tl) (ver Figura 8), a função Sigmoidal Boltzman foi a que apresentou o melhor ajuste para os dados experimentais. Neste caso, os valores dos limites de detecção corrigidos (LDC) foram calculados usando a Equação 9. Onde: A_1, A_2, x_0 e dx representam os parâmetros de correção fornecidos pelo software.

$$LD_C = \frac{A_1 - A_2}{1 + e^{(x-x_0)/dx}} + A_2 \quad (9)$$

A Tabela 2 apresenta os valores dos limites de detecção calculados pela Equação 5 e corrigidos com o uso da Equação 9, para os fotopicos utilizados na determinação das concentrações do ^{238}U , ^{232}Th e ^{40}K , em termos de atividades específicas (Bq.kg^{-1}).

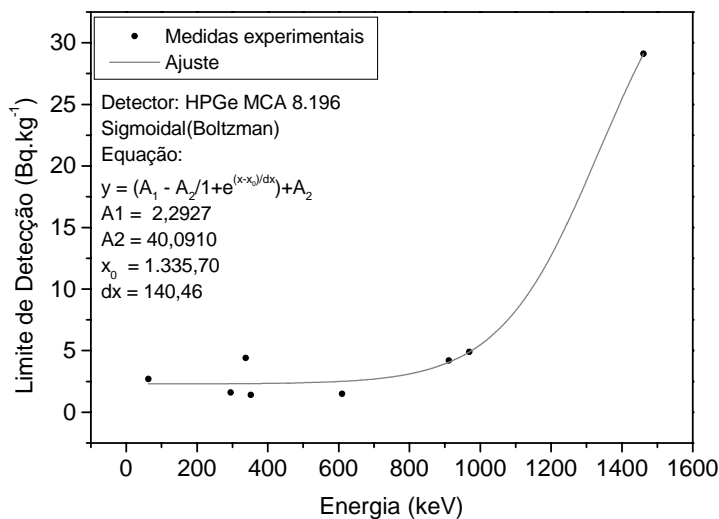


Figura 7: Correção dos limites de detecção dos fotopicos para o HPGe.

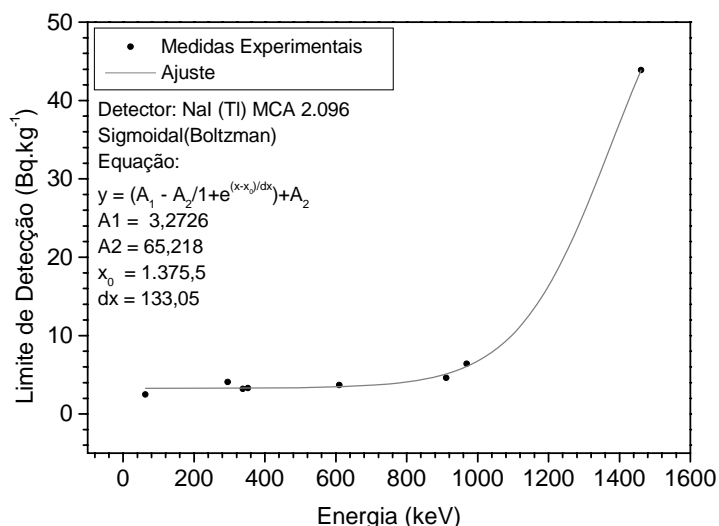


Figura 8: Correção dos limites de detecção dos fotopicos para NaI(Tl).

Tabela 2. Limites de detecção e limites de detecção corrigidos para o ²³⁸U, ²³²Th e ⁴⁰K (Bq.kg⁻¹).

RADIONUCLÍDEO	HPGe		NaI(Tl)	
	LD (Bq.kg ⁻¹)	LDc (Bq.kg ⁻¹)	LD (Bq.kg ⁻¹)	LDc (Bq.kg ⁻¹)
²³⁸ U	2,7	2,3	2,5	3,3
²³² Th	4,5	3,8	4,7	4,8
⁴⁰ K	29,1	29,1	43,9	43,9

LD: Limite de detecção; LD_c: Limite de detecção corrigido.

A Figura 9 mostra o comportamento dos valores do LDc para os detectores HPGe e NaI(Tl). De acordo com o teste t-Student, em relação aos radionuclídeos ²³⁸U e ²³²Th, não houve diferença significativa entre os valores de LD e LDc medidos nos detectores HPGe e NaI(Tl) (ver Tabela 2). Por outro lado, usando também o t-Student, observa-se diferença significativa nos valores LD e LDc na medida do ⁴⁰K. No presente trabalho, foram utilizados os limites de detecção corrigidos como os valores mais representativos.

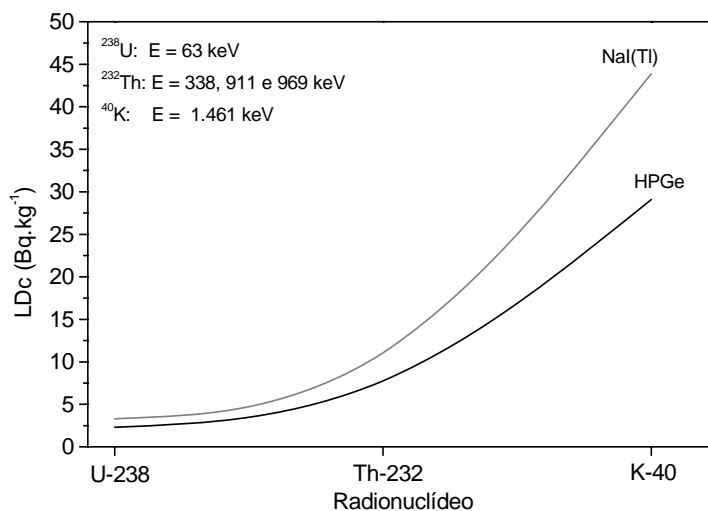


Figura 9. LDc para o HPGe e o NaI(Tl) no cálculo do ²³⁸U, ²³²Th e ⁴⁰K.

4.5. Validação da resposta dos detectores HPGe e NaI(Tl)

Para certificar os procedimentos metodológicos, visando obter um alto grau de precisão nos cálculos das atividades específicas, avaliou-se a resposta dos detectores para energias baixas e altas, utilizando para tanto, fontes padrões de ^{241}Am e ^{152}Eu . Para minimizar o efeito da auto-absorção, foram preparados padrões com adição de atividades conhecidas de ^{241}Am e ^{152}Eu . Neste caso, as amostras padrões tinham as mesmas composições das amostras analisadas, e também, passaram pelos mesmos procedimentos de padronização, tais como: massa, volume, tempo de contagem e geometria. A Tabela 3 apresenta os valores das atividades dos padrões certificados, chamadas de atividades referência (A_{ref}) e seus valores obtidos experimentalmente em função das curvas de eficiência (A_{exp}). Para o ^{241}Am utilizou-se o fotopico gama de 59,54 keV com 36,00% de probabilidade de emissão, ou seja, o fotopico de maior abundância. No caso do ^{152}Eu foram utilizadas as linhas gamas de 121,78 keV (28,37%); 344,28 keV (26,57%); 1.408,02 keV (20,85%) e 1.112,09 keV (13,54%), seguindo as recomendações do TECDOC 619 da IAEA [8].

Tabela 3: Atividades específicas médias dos padrões de ^{241}Am e ^{152}Eu .

PADRÃO	HPGe		NaI(Tl) 2x2	
	$A_{\text{ref.}} (\text{kBq.kg}^{-1})$	$A_{\text{exp.}} (\text{kBq.kg}^{-1})$	$A_{\text{ref.}} (\text{kBq.kg}^{-1})$	$A_{\text{exp.}} (\text{kBq.kg}^{-1})$
^{241}Am	78,20	80,02	78,08	21,86
^{152}Eu	3,91	3,90	3,70	3,59

Como mostra a Tabela 3, para o detector HPGe, não houve diferença significativa (usando o teste t-Student) entre os valores de referências e os valores experimentais, respectivamente, para os padrões de ^{241}Am e ^{152}Eu . Para o ^{241}Am em baixa energia, o desvio padrão foi de aproximadamente 1,29 kBq.kg⁻¹ com erro padrão média de 1,63%. No caso do ^{152}Eu (energias superiores a 100 keV), houve excelente concordância entre a atividade de referência e a atividade experimental. Neste caso, o desvio padrão associado foi apenas 0,0071 kBq.kg⁻¹, que para as condições radioecológicas, tal valor pode ser considerado desprezível.

Para o detector NaI(Tl), no caso do ^{241}Am (energia de 59,54 keV), observa-se grande discrepância entre o valor de referência e o valor experimental, cujo desvio padrão associado foi de 39,75 kBq.kg⁻¹, com erro médio de aproximadamente 51% (considerado extremamente elevado para os padrões radioecológicos). No caso do ^{152}Eu (energia superior a 100 keV), não houve diferença significativa (usando o teste t-Student) entre os valores referência e experimental. O desvio padrão associado foi de 0,078 kBq.kg⁻¹, com erro médio de aproximadamente 2%. Comparando os valores de referência e experimental para ambos os detectores, no caso dos padrões de ^{152}Eu , esses valores podem ser considerados estatisticamente iguais, segundo o teste t-Student.

4.6. Medidas das atividades específicas de ^{238}U , ^{232}Th e ^{40}K em amostras de solo

Para verificar o comportamento real das medidas obtidas pelos detectores HPGe e NaI(Tl), utilizou-se quinze amostras de solo. A Tabela 4 apresenta os valores das atividades específicas de ^{238}U , ^{232}Th e ^{40}K determinadas pelos detectores HPGe e NaI(Tl). O comportamento gráfico dessas atividades é apresentado nas Figuras 10, 11 e 12. Na determinação do ^{238}U foi utilizada a energia de 63 keV do ^{234}Th , considerando o equilíbrio radioativo secular. O ^{232}Th foi determinado utilizando-se as energias de 338, 911 e 969 keV do ^{228}Ac . O ^{40}K foi determinado diretamente pelo seu fotopico gama de 1.461 keV.

Tabela 4: Atividades específicas médias de ^{238}U , ^{232}Th e ^{40}K em amostras de solo.

CÓDIGO	ATIVIDADE ($\text{Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$) HPGe			ATIVIDADE ($\text{Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$) NaI(Tl)		
	U-238	Th-232	K-40	U-238	Th-232	K-40
01	3,9 ± 0,3	5,2 ± 0,2	105,5 ± 1,2	1,8 ± 0,2	3,6 ± 0,2	93,8 ± 1,1
02	15,6 ± 0,7	60,3 ± 0,6	540,8 ± 2,0	7,1 ± 0,3	40,6 ± 0,4	480,7 ± 1,8
03	< LD	59,9 ± 0,7	610,3 ± 2,3	< LD	40,4 ± 0,5	542,5 ± 2,1
04	< LD	78,8 ± 0,6	138,2 ± 1,5	< LD	53,1 ± 0,4	122,8 ± 1,3
05	16,0 ± 0,6	195,6 ± 0,7	157,4 ± 1,4	7,3 ± 0,3	131,3 ± 0,5	139,9 ± 1,2
06	10,4 ± 0,5	191,9 ± 0,7	173,5 ± 1,3	4,7 ± 0,2	129,0 ± 0,4	154,2 ± 1,2
07	16,9 ± 0,6	241,5 ± 0,7	175,1 ± 1,4	7,7 ± 0,3	162,6 ± 0,5	155,6 ± 1,2
08	25,4 ± 0,7	218,2 ± 0,7	172,2 ± 1,4	11,6 ± 0,3	146,9 ± 0,5	153,1 ± 1,2
09	10,9 ± 0,7	257,5 ± 0,7	168,3 ± 1,4	5,0 ± 0,3	173,3 ± 0,5	149,6 ± 1,2
10	23,5 ± 0,6	284,1 ± 0,7	171,2 ± 1,4	10,7 ± 0,3	190,7 ± 0,5	152,1 ± 1,3
11	29,5 ± 1,0	197,3 ± 1,0	647,4 ± 2,7	13,4 ± 0,4	132,9 ± 0,5	575,5 ± 2,4
12	35,7 ± 0,8	219,8 ± 0,8	537,5 ± 2,1	16,2 ± 0,4	147,9 ± 0,5	477,8 ± 1,8
13	24,8 ± 0,9	275,6 ± 0,8	490,9 ± 2,1	11,3 ± 0,4	185,0 ± 0,6	436,3 ± 1,9
14	15,6 ± 0,6	21,1 ± 0,5	359,5 ± 1,9	7,1 ± 0,3	14,4 ± 0,3	319,6 ± 1,6
15	103,1 ± 1,1	1.761,0 ± 1,2	331,4 ± 2,2	46,9 ± 0,5	1.183,0 ± 0,8	294,6 ± 1,9

LD = Limite de detecção.

De acordo com as Figuras 10, 11 e 12, observa-se que, a maior discrepância entre os valores das atividades específicas medidas com os detectores HPGe e o NaI(Tl), ocorreram para o ^{238}U , enquanto que as menores discrepâncias para o ^{40}K . Observou-se também discrepância nas medidas das atividades específicas do ^{232}Th . Entretanto, menos acentuada do que no caso do ^{238}U . Tal como ocorreu no comportamento das amostras padrões de ^{241}Am e ^{152}Eu , em relação a respostas dos detectores HPGe e NaI(Tl), verificou-se também para as medidas das atividades específicas do ^{238}U , ^{232}Th e ^{40}K nas amostras de solo analisadas. Isto mostra que, quanto menor for a energia emitida pelo radionuclídeo, maior será a discrepância das atividades calculadas para os detectores, e conseqüentemente, o erro associado será elevado. Comparando as medidas dos valores dos desvios padrões das atividades específicas para os detectores HPGe e NaI(Tl), em relação aos radionuclídeos ^{238}U , ^{232}Th e ^{40}K , foram obtidos os seguintes erros: 53,0%, 27,7% e 8,3%, respectivamente. Sendo assim, as atividades específicas do ^{40}K e do ^{232}Th apresentaram menores flutuações do que o ^{238}U .

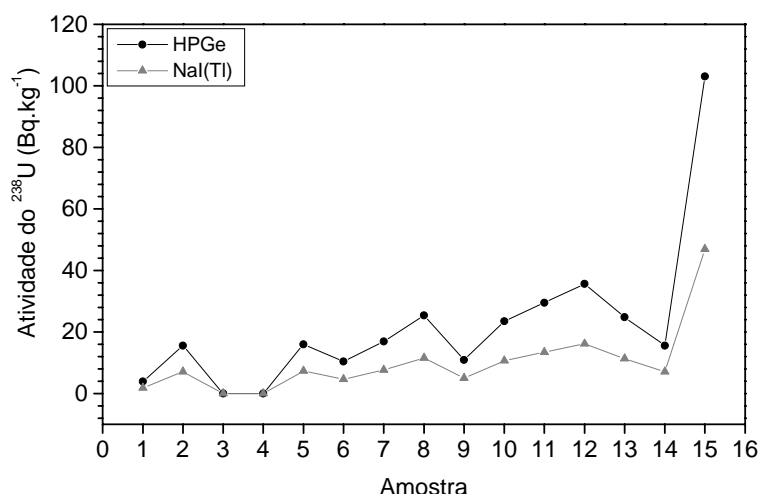


Figura 10: Comportamento das atividades específicas do ^{238}U em amostras de solo medidas pelos detectores HPGe e NaI(Tl).

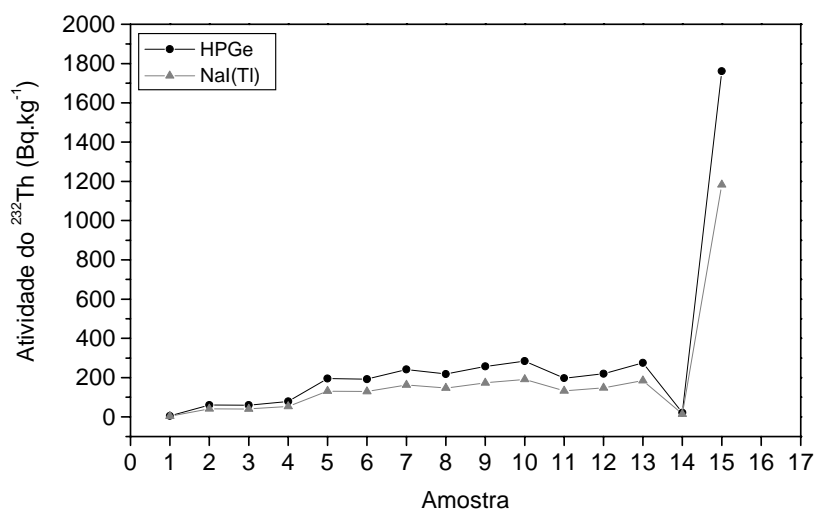


Figura 11: Comportamento das atividades específicas do ^{232}Th em amostras de solo medidas pelos detectores HPGe e NaI(Tl).

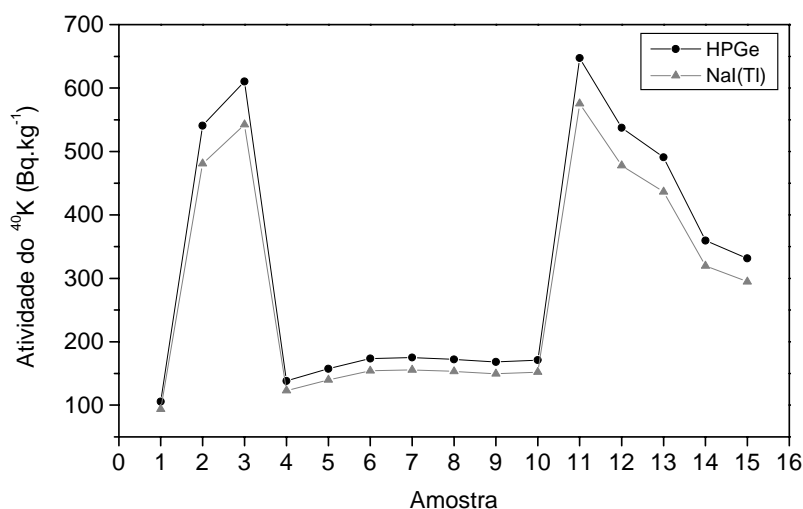


Figura 12: Comportamento das atividades específicas do ^{40}K em amostras de solo medidas pelos detectores HPGe e NaI(Tl).

4.7. Estabilidade do sistema de medidas

A Tabela 5 apresenta as flutuações dos sistemas de medidas, HPGe e NaI(Tl) com base na identificação dos fotopicos pelo canal central. O coeficiente de variação (CV) de Poisson foi utilizado para estimar a estabilidade (flutuações) dos sistemas de medidas. O valor do CV foi calculado em função do desvio padrão e do valor médio da posição dos canais centrais nos fotopicos. Neste caso, os valores de CV foram calculados para os fotopicos de 63, 338, 911, 969 e 1.461 keV (utilizados para os cálculos das atividades experimentais das quinze amostras de solo).

Pode-se observar na Tabela 5, que as maiores flutuações foram observadas em todas as medidas realizadas com o detector NaI(Tl). Isto sugere que, o detector NaI(Tl) é mais instável que o detector HPGe. Verifica-se também que, as flutuações diminuem à medida que aumenta a energia do fóton, ou seja, as maiores interferências encontram-se localizadas para as baixas energias, conforme apresentado na literatura científica [14]. Apesar de tudo isso, para os padrões radioecológicos, os valores dos coeficientes de variação de Poisson apresentados na Tabela 5 mostraram que, as flutuações em relação ao canal central para as amostras de solo analisadas, foram considerados desprezíveis, tanto para o HPGe, quanto para o NaI(Tl).

Tabela 5: Coeficientes de variação de Poisson nos canais centrais do HPGe e NaI(Tl).

ENERGIA (keV)	COEFICIENTE DE VARIAÇÃO (%)	
	HPGe	NaI(Tl)
63	0,33188	1,38228
338	0,02991	1,20548
911	0,02753	0,16478
969	0,02775	0,21722
1.461	0,03226	0,15515

5. CONCLUSÃO

Nas medidas das atividades específicas dos radionuclídeos ^{238}U e ^{232}Th , o detector HPGe apresentou resposta muito superior aquelas apresentadas pelo detector NaI(Tl). Em estudos de espectrometria gama de baixa energia, o detector NaI(Tl) deve ser utilizado apenas para avaliações qualitativas. Na determinação das atividades específicas do ^{40}K não foram verificadas grandes discrepâncias nos valores das concentrações. Admite-se a utilização quantitativa do detector NaI(Tl) em espectrometria gama, desde que os emissores sejam de energias gama elevadas. Os resultados obtidos no presente estudo mostraram que o detector HPGe deve ser mais indicado do que o detector NaI(Tl) em pesquisas envolvendo espectrometria gama dos radionuclídeos ^{238}U , ^{232}Th e ^{40}K em amostras ambientais.

1. O. B. FLORES, A. M. ESTRADA, J. T. ZERQUERA. Natural radioactivity in some building materials in Cuba and their contribution to the indoor gamma dose rate. *Radiat Prot Dosimetry*. 113:218;222 (2005).
2. C. A. PAPACHRISTODOULOU, P. A. ASSIMAKOPOULOS, N. E. PATRONIS, K. G. IOANNIDES. Use of HPGe γ -ray spectrometry to assess the isotopic composition of uranium in soils. *J Environ Radioact*. 64:195-203 (2003).
3. A. MALANCA, V. PESSINA, G. DALLARA. Assesment of the natural radioactivity in the Brazilian State of Rio Grande do Norte. *Health Phys*. 65:298-302 (1993).
4. J. RÓDENAS, A. PASCUAL, I. ZARZA, V. SERRADELL, J. ORTIZ, L. BALLESTEROS. Analysis of the influence of germanium dead layer on detector calibration simulation for environmental radioactive samples using the Monte Carlo method *Nucl Instr and Meth in Phys Research*. 496:390-399 (2003).
5. L. C. SUJO, M. E. M. CABRERA, L. VILLALBA, M. R. VILLALOBOS, E. T. MOYE, M. G. LEÓN, R. GARCIA-TENORIO, F. M. GARCÍA, E. F. H. PERAZA, D. S. AROCHE. Uranium-238 e thorium-232 series concentrations in soil, radon-222 indoor and drinking water concentrations and dose assessment in the city of Aldama, Chihuahua, Mexico. *J Environ Radioact*. 77:205-219 (2004).
6. H. CEMBER. *Introduction to Health Physics*. 3 ed. McGraw-Hill, New York (1996).
7. J. P. BOLIVAR; R. GARCÍA-TENORIO ; M. GARCÍA-LEÓN. A method for the determination of counting efficiencies in γ -spectrometric measurements with HPGe detectors. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A*. v. 382, p. 495-502 (1996).
8. INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY (IAEA). X ray and gamma-ray standards for detector calibration. IAEA publication, technical report: *TECDOC 619*, INSS 1011-4289, Vienna, 157p (1991).

9. M. TZORTZIS; H. TSERTOS; S. CHRISTOFIDES; G. CHRISTODOULIDES. Gamma-ray measurements of naturally occurring radioactive samples from Cyprus characteristic rocks. *Radiation Measurements*. 37:221-229 (2003).
10. I. R. MCAULAY; D. MORAN. Natural radioactivity in soil in the republic of Ireland. *Radiation Protection Dosimetry*. 24:47-49 (1988).
11. R. N. SANTOS; L. S. MARQUES. $^{226}\text{Ra}/^{238}\text{U}$ and $^{228}\text{Ra}/^{232}\text{Th}$ activity ratios of Cameroon volcanic line: investigation of secular radioactive disequilibrium in the ^{238}U and ^{232}Th decay series. In: South American Symposium on Isotope Geology, 4., 2003, Salvador. *Anais*. Salvador: CBPM; IRD, p. 675-678 (2003).
12. CANBERRA. *The system 100 user's manual*. Version 3.0. [S.I.]: Canberra, Paginação irregular (1990).
13. V. SCHEIBEL; C. R. APPOLONI. Medida de traços radioativos em alimentos de exportação do Paraná. In: International Nuclear Atlantic Conference - INAC, IV National Meeting on Nuclear Applications, 2002, Rio de Janeiro, RJ, Brazil. *CD ROM*. São Paulo: ABEN – CNEN – IPEN – Fábrica da Imagem Interativa (2002).
14. G. F. KNOLL. *Radiation Detection and Measurement*. John Wiley & Sons, New York (1989).
15. F. de CAMARGO. *Fatores que influenciam a resolução em energia na espectrometria de partículas alfa com diodos de Si*. Dissertação de Mestrado em Pesquisas Energéticas e Nucleares, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 124 p (2005).