

ANÁLISE DE ^{238}U E ^{210}Pb EM AMOSTRAS AMBIENTAIS POR ESPECTROMETRIA GAMA DE BAIXA ENERGIA

J.M. Godoy, A.H. Mendonça e I. Sachet.

*Departamento de Proteção Radiológica Ambiental – Instituto de Radioproteção e Dosimetria;
C. Postal 37025; 22.600 – Rio de Janeiro (RJ).*

recebido em 13/11/86 – cópia revisada recebida em 9/6/87

ABSTRACT

To reduce the value of detection limit for determination of ^{238}U and ^{210}Pb in environmental samples using a low energy gamma spectrometry, the influence of sample geometry in the counting efficiency was carried out.

For a sediment sample, the Marineli geometrie was the best of the three used in this study.

The change of a 15% efficiency intrinsic germanium detector by another of 30% not reduced the detection limit.

The values obtained for the detection limits for a sediment sample (111,6g) were 1.0 pCi/g for ^{210}Pb and 1.4 pCi/g for ^{238}U , using Marineli geometry, intrinsic Ge(15%) and 200 minutes of counting.

RESUMO

Visando otimizar o método de determinação de ^{238}U e ^{210}Pb em amostras ambientais por espectrometria gama de baixa energia, foi estudada a influência da geometria da amostra na eficiência de contagem. Das três geometrias estudadas, a que apresentou melhores resultados, quando aplicada a uma amostra de sedimento, foi aquela com uma configuração cilíndrica tubular envolvendo o detector (Marineli).

O uso de um detector de germânio intrínseco de maior eficiência relativa (30%) no lugar do anteriormente utilizado (15%), não representou uma melhoria em termos de limite de detecção.

O limite de detecção alcançado para ^{210}Pb e ^{238}U em uma amostra de sedimento (116,6g) foi 1,0 pCi/g e 1,4 pCi/g, respectivamente, para a geometria Marineli, detector de Ge – intrínseco (15%) e um tempo de contagem de 200 minutos.

INTRODUÇÃO

Diversos radionuclídeos relevantes do ponto de vista do controle ambiental de instalações nucleares são emissores gama de baixa energia, como por exemplo ^{210}Pb (47 KeV) e ^{241}Am (60 KeV). Tais radionuclídeos tem sido determinados por métodos radioquímicos, na maior parte deles longos e dispendiosos (1-4).

Atualmente é cada vez maior o emprego da espectrometria gama de baixa energia (<100 KeV) na medida direta desses radionuclídeos, motivado principalmente pela melhoria de qualidade dos detetores de germânio (5-12).

Anteriormente devido ao fato das concentrações de atividade de tais radionuclídeos, no meio-ambiente, encontrarem-se na faixa de pCi/g ou menos, o uso de grande quantidade de amostra se fazia necessário. Por outro lado, a necessidade de se avaliar para cada amostra o fator de auto-absorção, restringia o uso da espectrometria gama de baixa energia a uns poucos casos, nos quais as características da matriz eram mantidas aproximadamente constantes (5-7).

Cutshall e outros desenvolveram um método simples para a determinação do fator de auto-absorção, utilizando uma fonte externa (11). Tal método foi aplicado, com sucesso, na determinação de ^{210}Pb em sedimentos (11) e de ^{241}Am em solos (12).

Num trabalho anterior, estudou-se a determinação de ^{238}U e ^{210}Pb em amostras ambientais pelo mesmo método (13). O ^{210}Pb emite raios gama de 47 KeV em aproximadamente 4% dos decaimentos. O ^{238}U não é em si um emissor gama, mas decai para o ^{234}Th ($t_{1/2} = 24$ d), cujos raios gama de 63 KeV e 3,9% de intensidade, podem ser utilizados na determinação do ^{238}U (2-6).

Embora, no trabalho anterior (13), tenha sido determinada a concentração de ^{238}U e ^{210}Pb em diversos materiais, ficou claro que no caso de amostras de origem biológica os limites de detecção atingidos não satisfariam as necessidades atuais como, por exemplo, nos programas de monitoração ambiental de instalações nucleares. Na tentativa de baixar o limite de detecção, procurou-se otimizar a geometria de medida, não só para aumentar a eficiência de contagem, como também para minimizar a influência da auto-absorção.

Uma vez escolhida a melhor geometria, procurou-se trabalhar com um detector de maior eficiência relativa na tentativa de diminuir ainda mais os limites de detecção alcançados.

PRINCÍPIO

Para um feixe de raios gama mono-energético a absorção em um meio material segue a equação:

$$I = I_0 e^{-\mu x} \quad (1)$$

na qual I e I_0 são as intensidades do feixe atenuado e não atenuado, μ é o coeficiente de absorção total do meio (cm^{-1}) e x é a espessura do absorvedor (cm).

No caso da medida de uma amostra de espessura x com a atividade homogeneamente distribuída, e levando-se em conta o fator da correção devido a auto-absorção, teremos (14):

$$R_0 = R \frac{\mu \cdot x}{1 - e^{-\mu \cdot x}} \quad (2)$$

onde R_0 e R são as taxas de contagem não atenuada e atenuada respectivamente.

Pela substituição de (1) em (2), e sabendo-se que $R_I/R_{I_0} = I/I_0$, onde R_I e R_{I_0} são as taxas de contagem obtidas pelo uso de uma fonte externa com emissão gama na energia de interesse; irradiando-se o detector sem e com a presença da amostra a ser medida, respectivamente, obtém-se:

$$\frac{R_0}{R} = \frac{\ln(R_I/R_{I_0})}{(R_I/R_{I_0}) - 1} \quad (3)$$

A concentração de atividade da amostra foi determinada a partir da equação (4) abaixo:

$$A/(pCi/g) = \frac{R_n}{2,22 \cdot E_a \cdot m \cdot f} \quad (4)$$

onde:

E_a = eficiência de contagem para a amostra

m = massa da amostra (g)

f = percentagem de emissão

R_n = taxa de contagem líquida na região do pico do ^{210}Pb (47 KeV) ou do ^{234}Th (63 KeV) (cpm)

$E_a = [E_p \cdot p(R_0/R)] / [(R_0/R)_a]$ (5)

E_p = eficiência de contagem para o padrão

$(R_0/R)_p$ e $(R_0/R)_a$ são obtidos pela aplicação da equação (3) para o padrão e a amostra respectivamente.

O cálculo do limite de detecção foi feito utilizando-se as equações (6) e (7) abaixo (15):

$$L_D/(cpm) = 2,71/T + 4,65R_b/T \quad (6)$$

L_D = taxa de contagem mínima observável

T = tempo de contagem (min)

R_b = taxa de contagem da radiação de fundo na região de interesse (cpm)

$$LD/(pCi/g) = \frac{L_D/(cpm)}{2,22 \cdot E_a \cdot m \cdot f} \quad (7)$$

LD = Atividade mínima detetável.

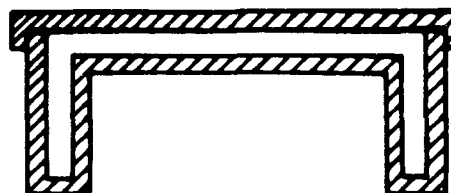
MATERIAL E MÉTODOS

Foram utilizados dois detectores de germânio intrínse-

co ORTEC GAMMA-NPGe. Os cristais possuíam dimensões de 46,8 mm de diâmetro por 44,5 mm de altura e 55,2 mm de diâmetro por 62,6 mm de altura.

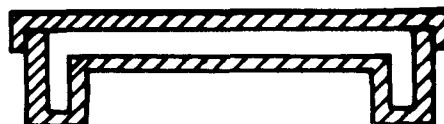
As eficiências relativas a um detector de NaI(Tl) (com cristal de 7,5 X 7,5 cm) eram de 15% e 30% respectivamente. Os detectores possuíam uma blindagem de 5 cm de espessura de chumbo e 1 mm de espessura de cobre.

As geometrias de contagem escolhidas aparecem na figura 1. As dimensões das geometrias (a) e (b) foram tais que o volume útil em ambos os casos fossem aproximadamente aquele da geometria (c), 120 ml. Geometria esta de uso comum em nossos laboratórios.

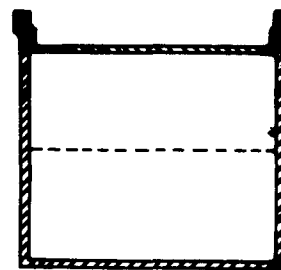


(a)

Marinelli



(b)



(c)

Pote 3 cm

Figura 1. Geometrias Utilizadas na Espectrometria Gama de Baixa Energia.

Os detectores foram calibrados utilizando-se padrões de ^{210}Pb (47 KeV) e ^{241}Am (60 KeV) (Amersham International, Inglaterra). Os padrões foram diluídos com 3 M HNO_3 , a fim de obter-se as diversas geometrias. A incerteza total dos padrões era de 3%. Como fontes externas foram usados um disco contendo 0,5 μCi de ^{210}Pb e um outro contendo 10 μCi de ^{241}Am . Tanto a eficiência dos detectores como os fatores de auto-absorção para a energia de 63 KeV do ^{234}Th foram supostas igual àquelas do ^{241}Am (60 KeV).

Foram analisadas amostras de solo, sedimentos de rios, cinza de vegetais e concentrado fosfático. As amostras de planta foram calcinadas a 450°C e reduzidas a pó em grau de porcelana. As amostras de solo, sedimento e concentrado fosfático foram usadas na granulometria < 80 mesh. Antes de serem montadas na geometria desejada, as amostras foram levadas a peso constante a 105°C. Após a medida, (100-100 minutos) o valor de R_1 foi determinado colocando-se a fonte sobre o recipiente com a amostra. O valor de R_{10} foi obtido sobre um recipiente de igual geometria vazio. O tempo de contagem com as fontes foi ajustado de tal forma a obter-se no mínimo 20.000 contagens na região do fotopico de interesse.

A determinação de ^{210}Pb , por via radioquímica, baseou-se na contagem beta de seu descendente radioativo ^{210}Bi , após separação química do chumbo e precipitação como PbCrO_4 . O ^{238}U , por sua vez, foi determinado fluorimetricamente em pastilhas de NaF-LiF fundidas à 1000°C, após a extração do urânio com 0,2 M Tri-n-octilfosfina/ciclohexano (1).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

As eficiências do detetor de Ge-intrínseco (15%) para as diversas geometrias, obtidas com os padrões em solução aquosa, assim como os respectivos valores de (Ro/R) são apresentados na Tabela 1.

Tabela 1. Valores de eficiência e (Ro/R) para ^{210}Pb (47 KeV) e ^{241}Am (60 KeV) para as diferentes geometrias estudadas, detetor de Ge-intrínseco (15%), para as amostras líquidas.

Geometria	^{210}Pb		^{241}Am	
	E (%)	Ro/R	E (%)	Ro/R
Porta-amostra	(3,97 ± 0,14)	1,315	(4,08 ± 0,15)	1,280
Marinelli	(4,42 ± 0,14)	1,089	(4,70 ± 0,12)	1,091
"b"	(3,95 ± 0,13)	1,049	(4,33 ± 0,11)	1,045

De modo a verificar qual das três geometrias tinha uma menor influência sobre a razão (Ro/R), quando aplicada à uma amostra de maior coeficiente de absorção total (μ) foi medida uma amostra de sedimento. Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 2.

Tabela 2. Estudo da variação do Ro/R, eficiência de contagem e limite de detecção em função da mudança de geometria de contagem para uma amostra de sedimento de 111,6 g, detetor de Ge-intrínseco (15%).

Geometria	^{210}Pb			^{241}Am		
	Ro/R	E (%)	AMD (pCi/g)	Ro/R	E (%)	AMD (pCi/g)
Porta-amostra	1,935	(2,72 ± 0,09)	1,5	1,536	(3,50 ± 0,11)	1,6
Marinelli	1,208	(3,98 ± 0,14)	1,0	1,090	(4,70 ± 0,12)	1,2
"b"	1,208	(3,45 ± 0,11)	1,2	1,080	(4,18 ± 0,15)	1,3

Verificou-se que, apesar das diferenças observadas nas eficiências para os padrões em água, serem pequenas ($\leq 13\%$), Tabela 1, a geometria Marinelli foi aquela que apresentou uma menor diminuição na eficiência quando aplicada a uma amostra de μ mais elevado, Tabela 2. Tal fato foi atribuído a uma menor espessura da amostra nesta geometria (Figura 1).

Empregando esta geometria estudou-se a variação do limite de detecção para a mesma amostra de sedimento, quando do uso do detetor de Ge-intrínseco de 30% no lugar do detetor de Ge-intrínseco de 15%. Os resultados da Tabela 3 mostram que, embora as eficiências de contagem sejam até 25% melhor com o detetor de Ge-intrínseco de 30%, os limites de detecção são iguais ou maiores do que aqueles obtidos com o detetor de 15%. Isto se deve ao aumento verificado na radiação de fundo nas regiões de ^{210}Pb e ^{238}U (Tabela 3).

Tabela 3. Variação do limite de detecção para uma amostra de sedimento de 111,6 g em função do detetor de Ge-intrínseco empregado. Geometria Marinelli. Tempo de contagem de 200 minutos.

	Ge(30%)	Ge(15%)
Radiação de fundo ^{210}Pb , cpm	4,59	1,81
E (^{210}Pb), %	4,83	3,98
LD (^{210}Pb), pCi/g	1,4	1,0
Radiação de fundo ^{238}U , cpm	4,16	3,07
E (^{238}U), %	5,94	4,70
LD (^{238}U), pCi/g	1,1	1,2

Na Tabela 4 são apresentados os resultados de ^{210}Pb e ^{238}U em diferentes tipos de amostras, obtidos tanto por espectrometria gama de baixa energia como por método radioquímico e fluorimétrico, respectivamente. O tempo de contagem utilizado foi de 100 minutos para a amostra de concentrado fosfático e de 1000 minutos para as demais amostras.

Verifica-se desvios significativos entre dois métodos para os valores de concentração de ^{238}U nas amostras de aveia e trevo. Tais desvios são atribuídos ao fato das concentrações de ^{238}U , nestas amostras estarem próximos aos limites de detecção alcançados com a espectrometria gama de baixa energia. Os demais resultados mostram uma boa

Tabela 4. Resultados da análise de ^{238}U e ^{210}Pb em diversos materiais por espectrometria gama de baixa energia e por método radioquímico e fluorimétrico, respectivamente. Geometria Marinelli. Detetor de Ge-intrínseco (15%).

Amostra	^{210}Pb espectr.	^{210}Pb radioq.	^{238}U espectr.	^{238}U fluorim.
Solo WHO 477	$(0,89 \pm 20) \text{ pCi/g}$	$(0,95 \pm 0,08) \text{ pCi/g}$	$(1,02 \pm 0,24) \text{ pCi/g}$	$(0,95 \pm 0,08) \text{ pCi/g}$
Cinza Trevo	$(8,14 \pm 0,73) \text{ pCi/g}$	$(8,7 \pm 1,1) \text{ pCi/g}$	$(2,47 \pm 0,74) \text{ pCi/g}$	$(0,67 \pm 0,16) \text{ pCi/g}$
Cinza Aveia	$< 1,4 \text{ pCi/g}$	$(1,12 \pm 0,11) \text{ pCi/g}$	$(1,47 \pm 0,81) \text{ pCi/g}$	$(0,30 \pm 0,03) \text{ pCi/g}$
Cinza Cenoura	$< 1,5 \text{ pCi/g}$	$< 0,17 \text{ pCi/g}$	$< 1,7 \text{ pCi/g}$	$(0,061 \pm 0,008) \text{ pCi/g}$
Cinza Ração	$(10,1 \pm 1,2) \text{ pCi/g}$	$(11,0 \pm 1,4) \text{ pCi/g}$	$< 2,7 \text{ pCi/g}$	$(0,31 \pm 0,04) \text{ pCi/g}$
Conc. fosfático	—	—	$(140 \pm 11) \text{ ppm}$	$(150 \pm 8) \text{ ppm}$

concordância entre os métodos. Os problemas de limite de detecção observados nas amostras de cinza de material biológico são atribuídos à baixa densidade do material que permitia o uso de apenas 30-40 g de amostra. Em consequência disto, um limite de detecção de 1,5 pCi/g ou maior era alcançado, enquanto para amostras de solo, por exemplo, o limite de detecção era de 0,3 pCi/g, devido aos 190 g de amostras utilizados.

CONCLUSÕES

O estudo realizado visando otimizar a determinação de ^{238}U e ^{210}Pb em amostras ambientais por espectrometria gama de baixa energia abrangeu as variáveis geometria e eficiência intrínseca do detetor. Das três geometrias estudadas, a que apresentou melhores resultados foi a de configuração tipo Marineli, enquanto o uso de um detetor de germanio de maior eficiência intrínseca (30%) não apresentou melhoria em termos de limite de detecção em relação ao detetor originalmente usado (15%).

A melhoria alcançada de 50% no limite de detecção para ^{210}Pb e 25% para ^{238}U não justificam, no entanto, o uso da geometria Marineli no lugar do porta-amostra, em face dos custos advindos da construção de um grande número de bequeres Marineli.

Em virtude dos resultados alcançados pode-se concluir que uma diminuição do limite de detecção só será alcançada através da redução da radiação de fundo. Isto poderá ser atingido otimizando-se, por ex., a construção da blindagem do detetor.

REFERÊNCIAS

¹ Departamento de Proteção Radiológica Ambiental — Instituto de Radioproteção e Dosimetria (CNEN) —

Manual de Procedimentos. Em publicação como nota técnica IRD/CNEN.

² Harley, J.M. (ed) — "HASL Procedures Manual" HASL — 300 — Health and Physics Lab., 376 Hudson Street, NY 10014 (1972).

³ Smithson, G.L. (ed) — "Radiochemical Procedures for Determination of Selected members of the Uranium and Thorium Series" CANMET — Report 78-22 — Jan. 1979. Canada Center for Mineral and Energy Technology, Ontario, Canada.

⁴ Joshi, L.U.; KU, T.L.; J. Radioanal. Chem. (1979) 52, 329.

⁵ Bergerioux, C.; Rapin, F.; Haerdi, V.; Radiochem. Radioanal Letters (1980) 45, 241.

⁶ Kim, K.H.; Burnett, W.C.; Anal. Chem. (1983) 55, 1796.

⁷ Lindeken, C.L.; Coles, D.G.; Meadocos, J.W. "Ge(Li) Spectrometric Measurements of Isotopic Uranium Ratios in Soil Treated with Apatite-Derived Fertilizers" em Isotope Ratio as Pollutants Source and Behaviour Indicators — Proceedings of a Symposium, Viena 18-22 Nov 1974, IAEA-SM-191.

⁸ Smith, A.R.; Wollengerg, H.A. "High-Resolution Gamma Ray Spectrometric for Laboratory Analysis of the Uranium and Thorium Decay series". Proceedings of the Second International Symposium on Natural Radiation Environment Houston 7-11, Setembro 1972 CONF 720805-02.

⁹ Sill, C. — "Direct Measurements of Radionuclides in Uranium Mill Tailings, Ore and Dust" "Workshop of Methods of Measuring Radiation in and around Uranium Mills, Albuquerque 25-26 maio 1977, Atomic Industrial Forum Inc., Washington, MSS 1964/3-09, p. 257-274.

¹⁰ Philippot, J.C.; Bovard, P.; Pametier, R. — "Analysis of Uranium Isotopic Abundances by Fina Gamma Spectrometry" em Proceedings of the 8th IMKO Congress 21-27 maio 1979, Moscou, North Holland Publishing Company, Amsterdam (1980).

- ¹¹ Cuthall, N.H.; Larsen, H. e Olsen, C.R.; Nucl. Instr. Methods (1983) 206, 309.
- ¹² Larsen, H.L.; Lee, S.Y.; J. Radioanal. Chem. (1983) 79, 169.
- ¹³ Godoy, J.M.; Mendonça, A.H.; Sachet, I.; Quim. Nova (1985) 8, 239.
- ¹⁴ Watt, D.E.; Ramsden, D. – "High Sensitivity Counting Techniques" – International Series of Monographs on Electronics and Instrumentation Vol. 20. Pergamon Press, 1964.
- ¹⁵ Curie, L.A.; Anal. Chem. (1968) 40, 586.

ARTIGO

BEHAVIOR OF n-BaTiO₃ SINGLE CRYSTAL ELECTRODES IN A PHOTOELECTROCHEMICAL CELL

J.F. Julião

*Departamento de Física – Universidade Federal do Ceará
C. Postal 3003; 60000 – Fortaleza (CE)*

M. Abramovich

*Instituto de Física – Universidade Estadual de Campinas
C. Postal 1170; 13100 – Campinas (SP)*

(recebido em 07/08/86 – cópia revisada recebida em 01/07/87)

ABSTRACT

We have observed that BaTiO₃ semiconductor electrodes can photoelectrolyse water without any applied potential for incident radiation greater than the band gap energy ($E_G = 3.15\text{eV}$). By photocurrent measurements the flatband potential was determined as being -1.3V vs SCE in an aqueous solution of NaOH 1M. A conversion efficiency of 2.5% and 1.0% was obtained for the cell operating under UV monochromatic irradiation in the photoelectrolytic and photovoltaic modes respectively. Under solar irradiation of 77 mW/cm^2 the conversion efficiency for the photovoltaic mode was 0.16%.

1. INTRODUCTION

Photoelectrochemical effects on n-BaTiO₃ electrodes have been studied in the last few years by several researchers [1-7]. It presents a relative interest as a chemically stable material during the photoelectrolysis process as well as by its photoelectrochemical capability for different uses as has been done for SrTiO₃, another member from the perovskite family.

However, a comparative study of the efficiencies of photoelectrochemical cells (PEC's) based on BaTiO₃, working with photoelectrolytic and photovoltaic modes, is lacking.

* This work is a detailed analysis of the chapter nine of the Doctor of Science Thesis by J.F. Julião, Instituto de Física – UNICAMP, 1980.

A complete disagreement has also been noted between the experimental condition of the decomposition of water without any external polarization [4] and the flatband potential determinations, for single and polycrystalline electrodes [3, 5, 6].

In this paper we discuss the BaTiO₃ behavior, using it as a semiconductor electrode in a photoelectrochemical cell, operating both in the photoelectrolytic and photovoltaic mode in basic solution. The flatband potential is determined from photocurrents measurements and its value compared with those reported in the literature. We also have determined characteristic parameters of the cell operating under sun and UV-monochromatic light.

2. EXPERIMENTAL PROCEDURE

2.1 Sample anode preparation

The sample of BaTiO₃ were kindly donated by Dr. J.P. Remeika (Bell Tel. Labs). They were flux grown which yields thin single crystal plates of self-polished surfaces, the *C* axis being perpendicular to them. The large crystal faces were used as electrode surfaces. The dielectric starting materials were submitted to heat treatments at 800°C from 5 to 15 minutes in a reducing atmosphere (8% H₂, 92% N₂) and then rapidly cooled to room temperature. This resulted in dark coloured samples with resistivities varying from 2.4×10^2 to $5.0\ \Omega\text{-cm}$. Ohmic contact was provided by rubbing a Ga-In (10% Ga, 90% In) alloy on the back crystal surface prior to attaching a Cu wire by means of Ag paste.