

CONSTRUÇÃO DE UM ESPECTRÔMETRO ALFA DE CINTILAÇÃO EM MEIO LÍQUIDO E SUA APLICAÇÃO NA DETERMINAÇÃO DE ISÓTOPOS DE TÓRIO EM ÁGUAS SUPERFICIAIS

J.M. Godoy e A.W. Nóbrega

Instituto de Radioproteção e Dosimetria – Comissão Nacional de Energia Nuclear
Av. das Américas, km 11,5 – Cx. Postal 37.025 – 22600 – Rio de Janeiro – (RJ)

Recebido em 12/3/86. Cópia revista recebida em 22/4/87

1. INTRODUÇÃO

Embora o uso da cintilação em meio líquido ainda se restrinja predominantemente à determinação de emissores beta de baixa energia, há mais de vinte anos foram realizados com êxito contagens de partículas alfa por esta técnica (1) e foi demonstrado que uma resolução aceitável podia ser obtida (2). No entanto, foram reduzidas as aplicações práticas dos métodos então propostos uma vez que os detectores e a eletrônica associada necessários eram obtidos com dificuldades, bem como em virtude dos problemas encontrados na incorporação dos radionuclídeos ao cintilador.

Presentemente, desde que se construa um detector apropriado, análises por Espectrometria Alfa de Cintilação em Meio Líquido (EACMI) podem ser realizadas com relativa facilidade, em laboratórios onde determinações analíticas por espectrometria gama ou espectrometria alfa com detectores de barreira de superfície são realizadas rotineiramente.

O projeto e a fabricação de um detector adequado à determinação analítica de radionuclídeos emissores alfa por EACML são relatados a seguir.

O emprego daquele detector na montagem de um espectrômetro alfa de cintilação em meio líquido e o estudo das características relevantes do espectrômetro, são descritos em continuação.

Acredita-se que, por tratar-se de uma técnica relativamente recente e que permite a preparação de amostras para contagens por métodos inéditos e comparativamente simples, a EACL encontrará inúmeras aplicações em laboratórios nacionais.

2. DETECTOR

O detector construído para a realização dos estudos aqui relatados é mostrado em corte esquemático na Figura 1.

Como podem ser constatados (Fig. 1), o detector em questão é formado pelo encaixe de quatro peças distintas. Os "O-rings" mostrados na figura são de Buna-N e possuem as seguintes dimensões:

- nº 13: diâmetro interno =
9,2 mm; espessura = 1,6 mm
- nº 30: diâmetro interno =
40,7 mm; espessura = 1,6 mm
- nº 136: diâmetro interno =
51,8 mm; espessura = 2,2 mm

A peça nº 1 pode ser designada como módulo de cintilação. Da mesma forma que as Peças nºs 2 e 3, aquele componente do detector foi fabricado em alumínio. Os estudos realizados por Torngate *et al* (3) orientaram o projeto daquele componente do detector, o qual se caracteriza por apresentar uma cavidade refletora semi-esférica, preenchida com óleo de silicone. O orifício de maior diâmetro, na parte superior do módulo de cintilação, destina-se à introdução do tubo de contagem (tubo de ensaio 75 mm x 10 mm) no mesmo; o orifício de menor diâmetro, destina-se ao fluxo de óleo de silicone da cavidade refletora para o pequeno reservatório na parte superior da unidade, quando da introdução do tubo de contagem naquela cavidade.

As características ópticas desejadas para a cavidade refletora semi-esférica, foram obtidas aplicando-se camadas sucessivas de uma tinta branca à base de óxido de titânio (Coralit Spray) até que se obtivesse um recobrimento uniforme da cavidade. A cavidade foi lavada com uma solução diluída de detergente e diversas vezes com água destilada, antes de ser utilizada.

A Peça nº 2 do detector funciona como uma guia para acoplamento mecânico da fotomultiplicadora ao módulo de cintilação. A pressão exercida pela peça nº 3 sobre a fotomultiplicadora e os anéis de borracha posicionados como indicado na Fig. 1, asseguram a estanqueidade do módulo de cintilação, permitindo, assim, o seu preenchimento com óleo de silicone (Carlo Erba, para cromatografia).

A escolha de um formato semi-esférico para a cavidade interna do módulo de cintilação, o recobrimento da cavidade com uma película branca e fosca e o seu preenchimento com óleo de silicone, visam otimizar a forma, a resolução e a altura dos pulsos gerados pelo detector quando em uso (3).

Finalmente, a Peça nº 4 na Fig. 1 é a fotomultiplicadora, componente indispensável de um detector para EACML.

Na escolha da fotomultiplicadora a ser empregada, é necessário levar em consideração, além da eficiência quântica dos fotocátodos bialcalinos na faixa 380-400 nm, as diferenças existentes (2) na resolução para partículas alfa entre fotomultiplicadoras de um mesmo fabricante e modelo. Diferenças de até 30% na resolução para partículas alfa já foram constatadas (3) quando fotomultiplicadoras de um mesmo modelo e fabricante foram comparadas. Este fato deverá, portanto, ser levado em conside-

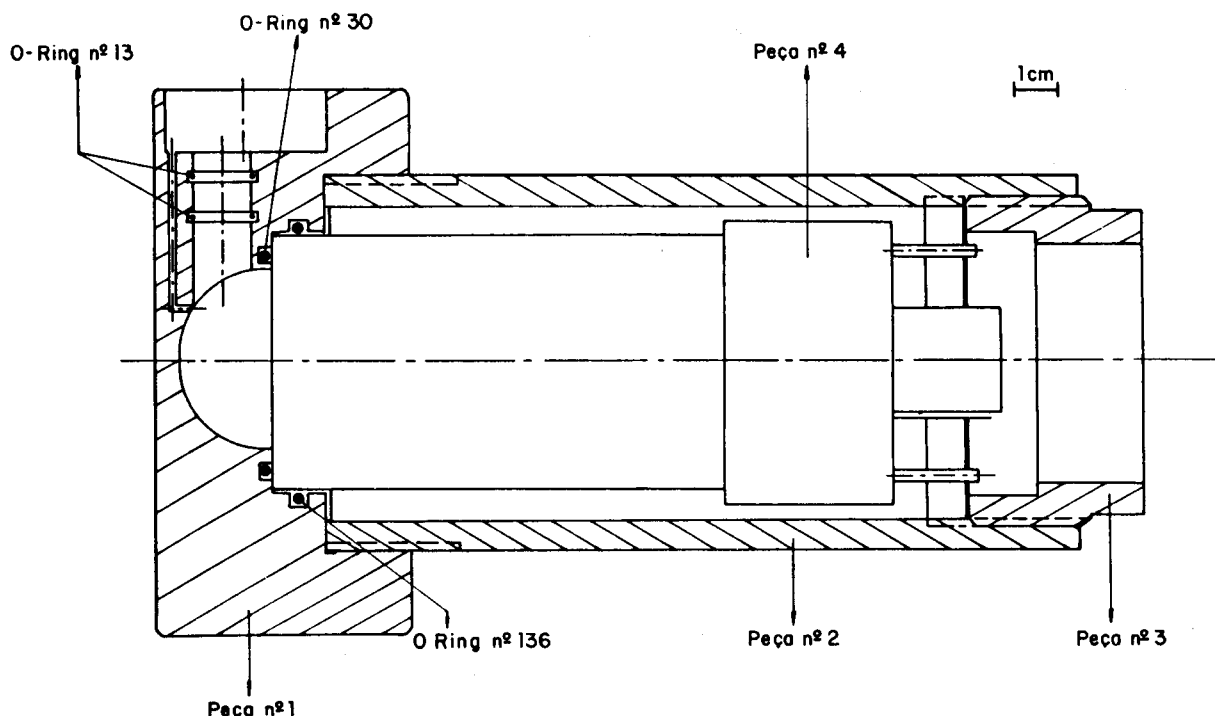


Figura 1: Detetor para EACML construído

ração na seleção da fotomultiplicadora a ser empregada na montagem do detetor.

Uma foto multiplicadora DuMont 6292 de duas polegadas foi empregada na montagem do detetor aqui descrito. A fim de evitar os efeitos indesejáveis da exposição direta da fotomultiplicadora à luz ambiente, o detetor foi acondicionado no interior de uma caixa de madeira forrada com feltro negro a qual somente era aberta uma vez reduzida a tensão aplicada à fotomultiplicadora.

3. MONTAGEM DO ESPECTRÔMETRO

Um diagrama em bloco do Espectrômetro para EACML montado com o emprego do detetor descrito anteriormente é mostrado na Fig. 2.

Com exceção do detetor para EACML, os demais componentes do espectrômetro são comumente encontrados em laboratórios onde análises radiométricas são realizadas rotineiramente.

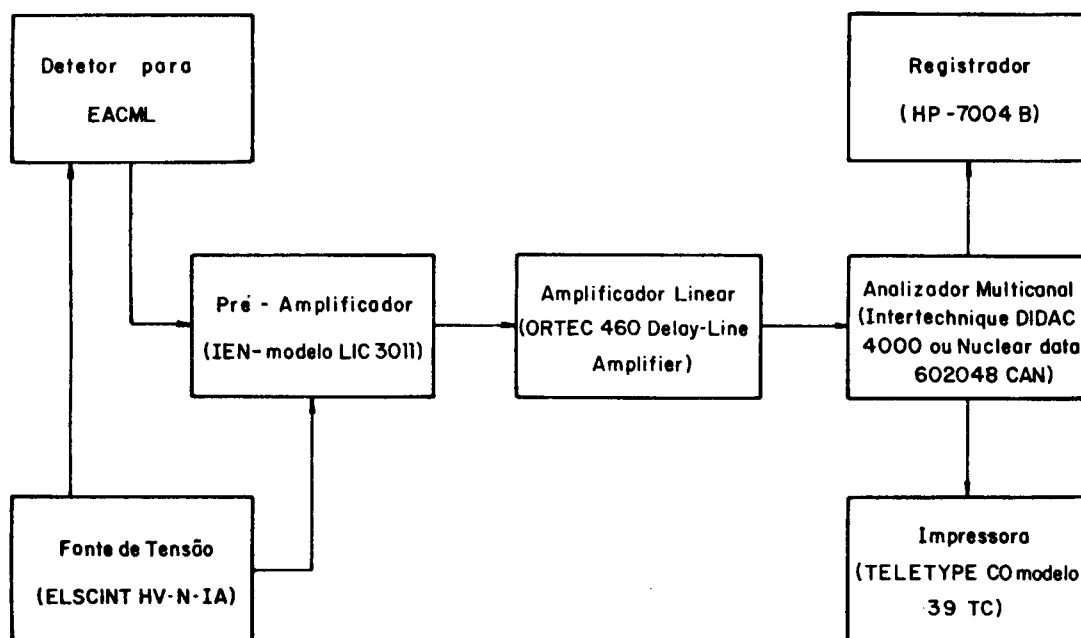


Figura 2: Diagrama em bloco do espectrômetro alta de cintilação em meio líquido.

4. CARACTERÍSTICAS DO ESPECTRÔMETRO

Como esperado, em virtude dos diversos mecanismos de amortecimento ("quenching") atuantes na cintilação em meio líquido (4), alturas de pulsos e resoluções observadas com o espectrômetro construído, mostraram-se fortemente dependentes da composição final das amostras apresentadas ao detector. Este fato é ilustrado pelos resultados apresentados nas Tabelas 1 e 2.

Os resultados na Tabela 1 demonstram o efeito da presença de ácido nítrico no cintilador-extrator (5) ("coquetel de cintilação") sobre espectros de cintilação em meio líquido de ^{232}Th e ^{228}Th .

As amostras utilizadas na obtenção dos resultados citados (Tabelas 1 e 2) foram preparadas por extração líquido-líquido, onde a fase orgânica consistia de 1,5 ml do cintilador-extrator e a fase aquosa uma solução ácida (30 ml) contendo os radionuclídeos de interesse.

Os efeitos do volume da amostra apresentada ao detector, sobre as características de espectros de cintilação em meio líquido obtidos com os espectrômetros, são demonstrados pelos resultados mostrados na Tabela 3. Aqueles resultados foram obtidos colocando-se no detector de volumes sucessivamente crescentes do cintilador-extrator contendo isótopos de Tório e registrando-se as contagens por trinta minutos para cada volume estabelecido.

TABELA 1

Influência do procedimento^{a, b} adotado na preparação das amostras para contagem sobre resposta do espectrômetro:
Efeito de ácido nítrico no cintilador-extrator

Concentração de HNO_3 na fase aquosa (M)	Concentração de ions NO_3^- , na fase aquosa, devido a $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, (M)	Máximo do pico do ^{232}Th (canal)	RESOLUÇÃO (c)	
			(%)(KeV)	
1,00	— X —	177	12,7	510
0,50	0,50	206	10,5	420
0,25	0,75	241	8,7	350
0,03	1,00	292	7,0	280

a) As amostras foram preparadas por extração líquido-líquido:

Fase orgânica: (1,5 ml): cintilador-extrator contendo TOPO, Naftaleno e Scintimix-4 em Tolueno.

Fase aquosa: (30 ml): Solução aquosa contendo ácido nítrico e nitrato de alumínio, nas concentrações indicadas na tabela, ^{232}Th e ^{228}Th .

b) Oxigênio dissolvido nas amostras foi removido por saturação com nitrogênio à temperatura e pressão ambientes.

c) A resolução foi calculada tomando-se como base o pico de ^{232}Th .

TABELA 2

A influência do procedimento adotado na preparação da amostra para contagem sobre a resposta do espectrômetro:
Efeito de oxigênio dissolvido no cintilador-extrator

Tempo de borbulhamento de N_2 (minutos)	Máximo do pico do ^{238}U (canal)	Máximo do pico do ^{234}U (canal)	Resolução (%)(Kev)	
0	279	330	9,2	390
10	300	375	7,6	320
20	302	374	7,6	320

a) As amostras foram preparadas por extração líquido-líquido:

Fase Orgânica (1,5 ml) — cintilador - extrator contendo TOPC, Naftaleno e Scintimix -4, em Tolueno.

Fase aquosa (30 ml) — Solução 0,3 M de HNO_3 , contendo ^{238}U e ^{234}U .

b) A resolução foi calculada tomando-se como base o pico ^{236}U .

Os resultados na Tabela 3 demonstram que o uso do espectrômetro construído propicia uma economia bastante significativa no consumo de dispendiosos reagentes especialmente fabricados para análise por cintilação em meio líquido. Adicionalmente, é evidente que, adotando-se o procedimento descrito acima na preparação das amostras para contagem, isto é, extração líquido-líquido onde a fase orgânica é um volume extremamente reduzido do cintilador-extractor, fatores de pré-concentração consideráveis podem ser facilmente atingidos na etapa de preparação da amostra. Os resultados nas Tabelas 1 e 2, por exemplo, foram obtidos após uma pré-concentração razoável dos radionuclídeos de interesse ... 30:1,5 = 20X). Esta característica do espectrômetro está presentemente sendo explorada no sentido de torná-lo apto a trabalhar com volumes da ordem de alguns microlitros de amostra para contagem.

Finalmente, a linearidade da resposta do espectrômetro é demonstrada pelos resultados apresentados na Tabela 4 e Figura 3. Os resultados da Tabela 4 foram obtidos a partir do espectro mostrado na Figura 4.

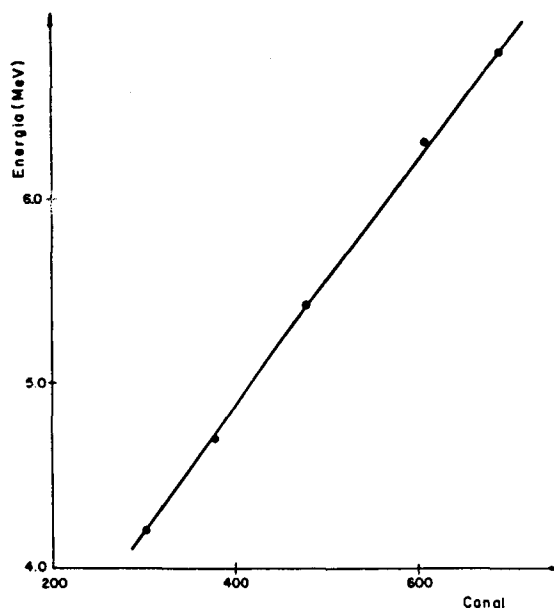


Figura 3: Linearidade da resposta do espectrômetro.

TABELA 3

Influência do volume da amostra sobre a resposta do espectrômetro

Volume (ml)	Máximo do pico do ^{232}Th (canal)	Resolução		$C_v/C_{0,5}$ (b)
		(%)	(Kev)	
0,5	266	5,3	210	1,00
0,6	266	6,5	260	1,00
0,7	265	6,3	250	0,96
0,8	265	5,6	220	0,98
0,9	260	6,1	240	0,97
1,0	261	7,3	290	0,94
1,1	263	5,8	230	0,99
1,2	261	6,1	240	1,01
1,3	261	6,1	240	0,98
1,4	262	6,3	250	1,00
1,5	261	7,5	300	0,98

a) A resolução foi calculada tomando-se como base o pico do ^{232}Th .

$$b) \quad \frac{C_v}{C_{0,5}} = \frac{\text{Taxa de contagem por unidade de volume obtida com (v) ml do cintilador (cpm/ml)}}{\text{Taxa de contagem por unidade de volume obtida com 0,5 ml do cintilador (cpm/ml)}}$$

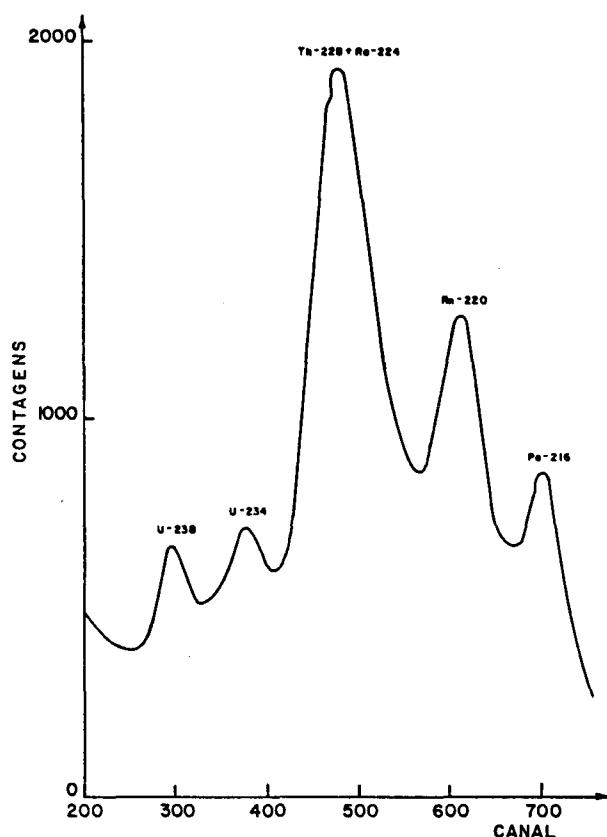


Figura 4: Espectro obtido com o EACLAR.

Os resultados referentes à linearidade da resposta foram obtidos empregando-se uma amostra preparada por extração líquido-líquido, na qual a fase orgânica (1,5 ml) era o cintilador-extrator descrito anteriormente e fase aquosa uma solução (30 ml) contendo nitrato de uranila (0,8 ppm, U_3O_8), ^{228}Th (100pCi), nitrato de alumínio (0,3M), e ácido nítrico (0,03M). A remoção de oxigênio dissolvido na amostra a ser contada, foi feita borbulhando-se nitrogênio da mesma, através de um capilar, por cerca de 10 minutos.

TABELA 4

Linearidade da resposta do espectrômetro: Radionuclídeos presentes na amostra utilizada na obtenção dos resultados na Figura 3

Nuclídeo	Energia (MeV)	Máximo do pico canal
^{238}U	4,20	300
^{234}U	4,77	380
$^{228}Th + ^{224}Ra$	5,42 + 5,68	485
^{220}Rn	6,30	613
^{216}Po	6,80	697

Na Tabela 2, os resultados apresentados evidenciam os efeitos de oxigênio dissolvido no cintilador-extrator, sobre espectros de cintilação em meio líquido de misturas de ^{238}U e ^{234}U .

Em ambos os casos citados acima, o cintilador-extrator consistiu de uma mistura preparada dissolvendo-se 8 g de óxido de trioctilfosfina (TOPO, P.A., Merck) 10 g de naf-taleno para cintilação em meio líquido (Merck), 0,77 g de Scintimix-4 (90% de PPO e 9% de dimetil-POPOP, Knoch-Light Lab.), em um volume, suficiente para 100 ml de tolueno para análises espectrofotométricas (Merck).

5. APLICAÇÕES

O espectrômetro construído foi utilizado na determinação simultânea de isótopos de Tório em amostras de efluentes líquidos de uma usina de produção de concentrados de urânio, bem como em águas de galeria de uma exploração subterrânea de minérios contendo urânio, em Poços de Caldas.

Frente às características já comentadas do espectrômetro, mostrou-se necessário desenvolver um método de separação dos isótopos de Tório de outros radionuclídeos presentes na amostra, notadamente isótopos de urânio (^{238}U e ^{234}U), de forma a evitar interferências espectrais.

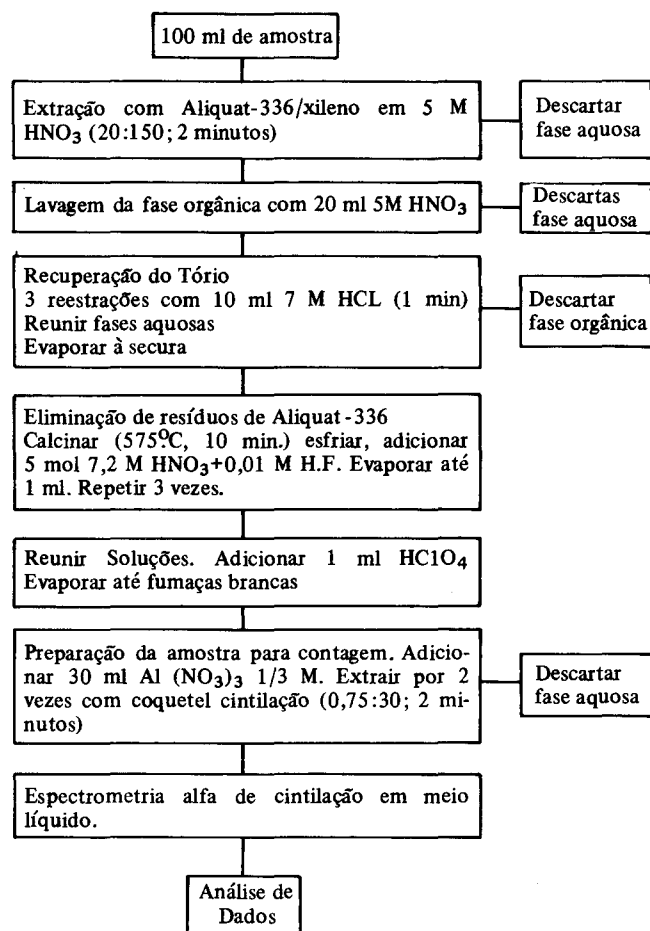


Figura 5: Método de análise de Tório em águas por EACML

Sumariamente, o método de separação estabelecido (Fig. 5) consistiu na extração líquido-líquido dos isótopos de Tório e Urânio empregando-se Aliquat-336 em xileno, seguindo-se uma separação por troca iônica dos mesmos e, finalmente, a preparação da amostra para contagem através de uma extração líquido-líquido dos isótopos do Tório, na qual a fase orgânica era o cintilador-extractor contendo TOPO, descrito anteriormente.

TABELA 5

Rendimento Químico do Método de Análise

²²⁸ Th adicionado (dpm)	²²⁸ Th recuperado (cpm)	Rendimento (%)
44,4	33,5	75,4
44,4	32,0	72,0
44,4	32,1	72,4
Média	32,5	73,3

Uma reprodutibilidade aceitável na recuperação de Tório seguindo-se o método de separação estabelecido é demonstrado pelos resultados na Tabela 5.

Na Tabela 6, são relatados os limites de detecção atingidos na determinação dos isótopos de Tório empregando-se o espectrômetro construído.

Os limites de detecção na Tabela 6, foram determinados fazendo-se uma análise em triplicata de uma amostra "branco" de acordo com o procedimento analítico estabelecido, contando-se por cem e mil minutos os pulsos obtidos na região de cada um dos picos de interesse e calculando-se a atividade mínima detectável (M.D.pCi/l), com um grau de confiança de 95%, através da Equação⁽⁶⁾:

$$M.D. = \frac{1}{V} \times \frac{1}{E} \times 2 \times 1,65 \sqrt{BG/t_c}$$

Onde, V é o volume da amostra (= 100 ml); E é o rendimento ou recuperação do método analítico (0,733, tabela 5), BG é o "Backgroud" (cpm) e t_c o tempo de contagem (minutos):

Os resultados da Tabela 7 demonstram que os limites de detecção para ²³⁰Th obtidos com o espectrômetro construído permitem o seu emprego na determinação daquele radionuclídeo em efluentes líquidos da exploração e processamento de minérios de urânio.

TABELA 6

Atividade Mínima Detectável (M.D.)

Isótopo	"Background" (cpm)	M.D. para 100 min. de contagem (pCi/l)	M.D. para 1000 min. de contagem (pCi/l)
²³² Th	3,5	3,8	1,2
²³⁰ Th	3,3	3,7	1,2
²²⁸ Th	2,0	2,9	0,9

TABELA 7

Resultados de análise de ²³²Th, ²³⁰Th e ²²⁸Th em efluentes provenientes da mineração de Urânio

Amostra	²³² Th (pCi/l)	²³⁰ Th (pCi/l)	²²⁸ Th (pCi/l)	Rendimento (%)
A	ND *	25,90 ± 0,14	ND	73,6
B	ND	3,10 ± 0,08	ND	58,2
C	ND	4,30 ± 0,07	ND	77,5
D	ND	5,40 ± 0,08	ND	74,9
E	ND	ND	ND	67,3

* Não detetado

Os resultados apresentados nas Tabelas 5 a 6 demonstram que empregando-se volumes bastante reduzidos de amostra (= facilidade de coleta e tempos de contagem relativamente curtos (= maior disponibilidade dos equipamentos e maior produtividade do laboratório), isótopos de Tório, de interesse na produção radiológica ambiental de instalações nucleares, particularmente ^{230}Th , podem ser determinados eficazmente, empregando-se o espectrômetro cuja montagem é aqui descrita.

Referências

- ¹ Basson, J.K.; Steyn J.; "Absolute Alpha Standardization with Liquid Scintillators", *Proc. Phys. Society (London)* (1954) *A67*, 297-298.
- ² Horrocks, D.L.; "Alpha Particle Energy Resolution in a Liquid Scintillator", *The Review of Scientific Instruments*, (1964) *35* (3) 334-340.
- ³ Thorgate J.H.; Chistian D.J.; "Optimization of the Detector and Associated Electronics used for High-resolution on liquid-scintillation Alpha Spectrometry", *Health Physics*, (1977) *33* 443-448.
- ⁴ Birks, J.B.; "Organic Scintillators and Liquid Scintillation Counting", D.L. Horrocks and C.T. Peng, (Ed.) Academic Press, N.Y., 1971, pp. 3-23.
- ⁵ Perde, P.T.; Christian, D.J.; Thorgate, J.J.; McDowell, W.J.; Case, G.N.; "Advances in the Sample Preparation and Detector for a Combined Solvent Extraction-Liquid Scintillation Methods of Low-Level Plutonium Measurements", ORNL/TM/5166.
- ⁶ Borowsky, D.L.; "Liquid Scintillation Counting for Plutonium in Environmental Samples", *American Industrial Hygiene Association Journal*, (1974) 333-344.