INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES

Autarquia associada à Universidade de São Paulo

MEDIDA ABSOLUTA DA ATIVIDADE DE ^{14}C PELOS MÉTODOS
CIEMAT/NIST, TDCR E EM SISTEMA DE COINCIDÊNCIA $4\pi\beta\text{-}\gamma$

MARIA KUZNETSOVA

Dissertação apresentada como parte
dos requisitos para obtenção do grau
de Mestre em Ciências na Área de
Tecnologia Nuclear – Aplicações.

Orientadora:

Profa. Dra. Marina Fallone Koskinas

SÃO PAULO

2016

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Autarquia associada à Universidade de São Paulo

MEDIDA ABSOLUTA DA ATIVIDADE DE ^{14}C PELOS MÉTODOS
CIEMAT/NIST, TDCR E EM SISTEMA DE COINCIDÊNCIA $4\pi\beta\text{-}\gamma$

MARIA KUZNETSOVA

Dissertação apresentada como parte
dos requisitos para obtenção do grau
de Mestre em Ciências na Área de
Tecnologia Nuclear – Aplicações.

Orientadora:

Profa. Dra. Marina Fallone Koskinas

Versão Corrigida

Versão Original disponível no IPEN

SÃO PAULO

2016

Dedico este trabalho ao Éder Gonçalves

Agradecimentos

- Primeiramente à Deus, por tudo que tem me dado durante este período todo de mestrado.
- Ao Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares pela oportunidade, especificamente ao Laboratório de Metrologia Nuclear e à Gerência de Rejeitos Radioativos do IPEN.
- À minha orientadora Dra. Marina Fallone Koskinas pela oportunidade, apoio, entendimento e conhecimentos transferidos. Eu realmente amadureci muito durante este período de mestrado adquirindo técnicas necessárias para ser uma boa pesquisadora e também uma pessoa crescida tanto profissionalmente como também pessoalmente.
- Ao Dr. Mauro S. Dias pelo auxílio na aplicação do programa ESQUEMA de simulação por Monte Carlo.
- Ao Dr. Ademar J. Potiens Junior pela disponibilidade do uso dos sistemas de cintilação líquida TRICARB e HIDEX.
- Ao Dr. Julio T. Marumo gerente da GRR por autorizar a utilização dos sistemas de cintilação líquida.
- À Sra. Vera Lucia Keiko Isiki pelo auxílio nas medidas no sistema de cintilação líquida.
- Aos meus pais e outros familiares próximos que sempre acreditaram que eu conseguiria concluir mais uma etapa de minha vida e me deram apoio necessário para não desanimar no meio de caminho devido às dificuldades ocorridas.

- Aos meus colegas Leandro, Levi, Ana, Cauê, Ladyjane, André, Bianca e Rodrigo que demonstraram compreensão durante o curso e nunca deixaram de me incentivar.

- Às minhas amigas Lívia, Lígia, Maria Ângela, Cintia e Thais que mesmo nos momentos difíceis conseguiram me fazer uma companhia que era necessária naquele exato momento para eu poder continuar seguindo em frente com este trabalho. E nos momentos de dúvida me deram dicas importantes tanto no plano profissional, como no plano pessoal.

- Ao Prof. Éder Gonçalves, pelo apoio durante a realização do trabalho.

- Aos pesquisadores do CRPq, GMR e da GRR que ajudaram na elaboração deste trabalho.

- À Comissão Nacional de Energia Nuclear pela concessão de bolsa de estudos.

- Aos demais professores com os quais tive oportunidade de ter aula e receber os conhecimentos úteis que serviram como base para elaboração deste trabalho.

“ A dor é inevitável, mas o sofrimento é opcional”

Sidharta Gautama – O Buda

“Cada sonho que você deixa para trás,
é um pedaço do seu futuro que deixa de existir”

Steve Jobs

“Se você pode sonhar, você pode fazer”

Walt Disney

MEDIDA ABSOLUTA DA ATIVIDADE DE ^{14}C PELOS MÉTODOS CIEMAT/NIST, TDCR E EM SISTEMA DE COINCIDÊNCIA $4\pi\beta\text{--}\gamma$

Maria Kuznetsova

RESUMO

Neste trabalho foi padronizada uma solução de ^{14}C emissor beta puro com energia máxima de 156 keV, por meio de três diferentes métodos: CIEMAT/NIST e TDCR (triple-to-double coincidence ratio) em sistemas de cintilação líquida e pelo método do traçador, em sistema de coincidências $4\pi\beta\text{--}\gamma$. O sistema de cintilação líquida TRICARB, equipado com dois tubos fotomultiplicadores, foi usado para aplicação do método CIEMAT/NIST, usando um padrão de ^3H emissor beta puro com energia máxima de 18,7 keV como traçador de eficiência. O sistema de cintilação líquida HIDEX 300SL, equipado com três tubos fotomultiplicadores, foi utilizado para as medidas pelo método TDCR. As amostras de ^{14}C e ^3H , medidas nos sistemas de cintilação foram preparadas usando-se três coquetéis cintiladores comerciais Ultima Gold, Optiphase Hisafe3 e InstaGel-Plus a fim de comparar seu desempenho nas medidas. Todas as amostras foram preparadas com 15 mL de coquetel cintilador, em frascos de vidro com baixa concentração de potássio. Alíquotas conhecidas de solução radioativa foram depositadas nos coquetéis cintiladores. Para a variação do parâmetro indicador de *quenching*, foram utilizados: um carregador de nitro metano e 1 mL de água destilada. Para a padronização pelo método do traçador no sistema de coincidências $4\pi\beta\text{--}\gamma$, foi utilizado ^{60}Co como emissor beta gama. As medidas foram feitas no sistema de coincidências por software SCS, usando discriminação eletrônica para alterar a eficiência beta. O comportamento da curva de extrapolação foi predito por meio do código Esquema, que utiliza a técnica de Monte Carlo. Os resultados da atividade da solução de ^{14}C obtida pelos três métodos utilizados mostraram uma boa concordância dentro da incerteza experimental.

PRIMARY STANDARDIZATION OF C-14 BY MEANS OF CIEMAT/NIST, TDCR AND $4\pi\beta\text{--}\gamma$ METHODS

Maria Kuznetsova

ABSTRACT

In this work, the primary standardization of ^{14}C solution, which emits beta particles of maximum energy 156 keV, was made by means of three different methods: CIEMAT/NIST and TDCR (triple-to-double coincidence ratio) methods in liquid scintillation systems and the tracing method, in the $4\pi\beta\text{--}\gamma$ coincidence system. TRICARB LSC (Liquid Scintillator Counting) system, equipped with two photomultiplier tubes, was used for CIEMAT/NIST method, using a ^3H standard that emits beta particles with maximum energy of 18.7 keV, as efficiency tracing. HIDEX 300SL LSC system, equipped with three photomultiplier tubes, was used for TDCR method. Samples of ^{14}C and ^3H , for the liquid scintillator system, were prepared using three commercial scintillation cocktails, UltimaGold, Optiphase Hisafe3 and InstaGel-Plus, in order to compare the performance in the measurements. All samples were prepared with 15 mL scintillators, in glass vials with low potassium concentration. Known aliquots of radioactive solution were dropped onto the cocktail scintillators. In order to obtain the quenching parameter curve, a nitro methane carrier solution and 1 mL of distilled water were used. For measurements in the $4\pi\beta\text{--}\gamma$ system, ^{60}Co was used as beta gamma emitter. SCS (software coincidence system) was applied and the beta efficiency was changed by using electronic discrimination. The behavior of the extrapolation curve was predicted with code ESQUEMA, using Monte Carlo technique. The ^{14}C activity obtained by the three methods applied in this work was compared and the results showed to be in agreement, within the experimental uncertainty.

Sumário

1.	INTRODUÇÃO	1
2.	OBJETIVOS	3
3.	FUNDAMENTOS TEÓRICOS	4
3.1	Interação da radiação beta com a matéria	5
3.1.1	Alcance para elétrons mono energéticos	5
3.1.2	Atenuação das partículas beta	6
3.1.3	Alcance das partículas beta	6
3.2	Interação da radiação gama com a matéria	7
3.2.1	Efeito fotoelétrico	7
3.2.2	Efeito Compton	8
3.2.3	Formação de pares	9
4.	MATERIAIS E MÉTODOS	11
4.1	Mecanismo de cintilação líquida	11
4.2	Sistemas de cintilação líquida	12
4.2.1	Tubo fotomultiplicador	13
4.2.2	Tipos de <i>quenching</i>	14
4.2.3	Características das soluções cintiladoras	15
4.2.3.1	Ultima Gold	17
4.2.3.2	OptiPhase Hisafe3	18
4.2.3.3	InstaGel Plus	18
4.3	Esquemas de desintegração	19
4.4	Métodos de Medida em Sistema de Cintilação Líquida	22
4.4.1	Método CIEMAT/NIST	22
4.4.2	Método TDCR	25
4.4.3	Método do traçador em sistema de coincidência $4\pi\beta-\gamma$	27
4.4.4	Método coincidência $4\pi\beta-\gamma$	28
4.4.5	Simulação pelo método de Monte Carlo	33

4.5	PARTE EXPERIMENTAL	34
4.5.1	Contador de cintilação líquida LSC-TRICARB 2100 R.....	34
4.5.2	Contador de cintilação líquida LSC-HIDEX 300 SL.....	35
4.5.3	Preparação de amostras para os sistemas de cintilação líquida.....	36
4.5.4	Sistemas de coincidência $4\pi\beta-\gamma$	37
4.5.5	Preparação de amostras para sistema de coincidências $4\pi\beta-\gamma$	40
5	RESULTADOS	41
5.1	Comparação das eficiências das soluções cintiladoras.....	41
5.2	Padronização da solução de ^{14}C em sistemas de cintilação líquida	45
5.2.1	Método CIEMAT/NIST	45
5.2.2	Método TDCR	52
5.3	Medidas pelo método do traçador	57
5.4	Comparação dos resultados obtidos por cintilação líquida e pelo método do traçador.....	63
6	CONCLUSÃO	66
7	REFERÊNCIAS	68

Lista de tabelas

TABELA 1. Composição em porcentagem dos elementos dos cintiladores utilizados neste trabalho, densidade a 20 ⁰ C e preço por litro	19
TABELA 2: Eficiência das amostras de ³ H medidas no sistema TRICARB com solução cintiladora Ultima Gold.....	42
TABELA 3: Eficiência das amostras de ³ H medidas no sistema TRICARB com solução cintiladora Optiphase.....	42
TABELA 4: Eficiência das amostras de ³ H medidas no sistema TRICARB com solução cintiladora InstaGel	43
TABELA 5: Eficiência das amostras de ³ H medidas no sistema HIDEX com solução cintiladora Ultima Gold	43
TABELA 6: Eficiência das amostras de ³ H medidas no sistema HIDEX com solução cintiladora Optiphase	44
TABELA 7: Eficiência das amostras de ³ H medidas no sistema HIDEX com solução cintiladora InstaGel.....	44
TABELA 8: Eficiência das amostras de ³ H com nitro metano e com nitro metano + H ₂ O medidas no sistema TRICARB com as soluções cintiladoras utilizadas	48
TABELA 9: Atividade das amostras de ¹⁴ C com nitro metano e com nitro metano + H ₂ O medidas no sistema TRICARB com as soluções cintiladoras utilizadas	49
TABELA 10: Incertezas parciais em porcentagem consideradas para o cálculo da eficiência das amostras de ³ H com nitro metano e nitro metano + H ₂ O medidas no sistema TRICARB com as soluções cintiladoras utilizadas, com respectivas correlações.....	50

TABELA 11: Incertezas parciais em porcentagem consideradas para o cálculo da atividade da solução de ^{14}C com nitro metano e nitro metano + H_2O medidas no sistema TRICARB com as soluções cintiladoras utilizadas, com respectivas correlações.....	51
TABELA 12: Eficiência TDCR das amostras de ^3H sem QIP, com nitro metano e nitro metano + H_2O medidas no sistema HIDEX com as soluções cintiladoras utilizadas.....	53
TABELA 13: Atividade das amostras de ^{14}C sem quenching, com nitro metano e com nitro metano + H_2O medidas no sistema HIDEX com as soluções cintiladoras utilizadas.....	55
TABELA 14: Incertezas totais e parciais em porcentagem consideradas para o cálculo da eficiência das amostras de ^{14}C com nitro metano e nitro metano + H_2O medidas no sistema HIDEX com as soluções cintiladoras utilizadas, com respectivas correlações.....	56
TABELA 15: Resultados da atividade para a fonte 1 obtida pela curva de extrapolação da simulação de Monte Carlo, nível de discriminação, eficiência $\mathbf{Nc/N\gamma}$, ineficiências $\mathbf{(1-Nc/N\gamma)/Nc/N\gamma}$ e MC correspondentes da curva de Monte Carlo.....	59
TABELA 16: Resultados da atividade para a fonte 2 obtida pela curva de extrapolação da simulação de Monte Carlo, nível de discriminação, eficiência $\mathbf{Nc/N\gamma}$, ineficiências $\mathbf{(1-Nc/N\gamma)/Nc/N\gamma}$ e MC correspondentes da curva de Monte Carlo.	60
TABELA 17: Resultados da atividade para a fonte 3 obtida pela curva de extrapolação da simulação de Monte Carlo, nível de discriminação, eficiência $\mathbf{Nc/N\gamma}$, ineficiências $\mathbf{(1-Nc/N\gamma)/Nc/N\gamma}$ e MC correspondentes da curva de Monte Carlo.....	61
TABELA 18: Atividade das fontes de ^{14}C	62
TABELA 19: Incertezas totais e parciais de uma das fontes de ^{14}C medidas no sistema de coincidências $4\pi\beta-\gamma$	63

TABELA 20: Comparação das atividades entre as medidas nos sistemas de cintilação líquida TRICARB, HIDEX e desvio relativo ao método

do traçador 64

TABELA 21: Comparação das incertezas parciais típicas na atividade para os três sistemas de medidas empregados neste trabalho, em porcentagem ($u=1$).....65

Lista de figuras

FIGURA 1. Modos de interação da radiação com a matéria.....	4
FIGURA 2. Representação do efeito fotoelétrico	7
FIGURA 3. Representação do efeito Compton	8
FIGURA 4. Representação da formação de pares.....	10
FIGURA 5. Ilustração do processo de colisão	12
FIGURA 6. Esquema básico de um contador de cintilação líquida	13
FIGURA 7. TFM com indicação de suas partes principais.....	14
FIGURA 8. Tipos de <i>quenching</i>	15
FIGURA 9. Fórmula estrutural do 2,5 – Difeniloxazol.....	15
FIGURA 10. Fórmula estrutural do 1,4–bis–2-(5-feniloxazol)benzeno, também chamado como POPOP	16
FIGURA 11. Fórmula estrutural do Bis-MSB - p-bis-(o-metilsteril)benzeno .	16
FIGURA 12. Fórmula estrutural do 2,6 – diisopropilnaftaleno (DIPN)	17
FIGURA 13. Fórmula estrutural do Etoxilato de nonifenol	18
FIGURA 14. Fórmula estrutural do Pseudocumeno.....	18
FIGURA 15. Fórmula estrutural do Etoxilado de alquilfenol	19
FIGURA 16. Esquema de desintegração do ^3H	20
FIGURA 17. Esquema de desintegração do ^{14}C	20
FIGURA 18. Esquema de desintegração do ^{60}Co	21
FIGURA 19. Diagrama de bloco do método CIEMAT/NIST	24

FIGURA 20. Diagrama de blocos de um sistema típico TDCR	27
FIGURA 21. Diagrama de blocos do sistema de coincidências	29
FIGURA 22. Sistema TRICARB modelo 2100 TR	35
FIGURA 23. Sistema HIDEX modelo 300 SL.....	36
FIGURA 24. Diagrama de blocos do sistema de coincidências por software (SCS)	37
FIGURA 25. Espectro beta do ^{60}Co , proveniente do detector proporcional 4π , medido no sistema SCS, reconstituído pelo programa SCTAC6	38
FIGURA 26. Espectro gama do ^{60}Co , proveniente da soma das contagens nos dois cristais de NaI(Tl), medido no sistema SCS, reconstituído pelo programa SCTAC6	39
FIGURA 27. Espectro de coincidências do ^{60}Co , determinado pelo programa SCTAC6, neste espectro são mostradas as contagens totais N_β , N_γ e N_c ...	39
FIGURA 28. Curva teórica do ^3H obtida pelo código CN 2001 para amostras de Ultima Gold com nitro metano mais H_2O	46
FIGURA 29. Curva teórica do ^{14}C obtida pelo código CN 2001 para amostras de Ultima Gold com nitro metano e H_2O	46
FIGURA 30. Curva universal da Figura de Mérito versus parâmetro indicador de <i>quenching</i> para amostras de Ultima Gold mais nitro metano e H_2O	47
FIGURA 31. Espectros típicos obtidos pelo sistema HIDEX 300SL para uma amostra de ^{14}C sem <i>quenching</i> , com <i>quenching</i> de nitro metano e nitro metano + H_2O	54
FIGURA 32. Curva de extrapolação que foi determinada pelo programa.....	
ESQUEMA	58
FIGURA 33. Curva de extrapolação obtida com o programa ESQUEMA e os valores experimentais das três fontes medidas.....	62

1. INTRODUÇÃO

O campo da metrologia tem apresentado um grande avanço nos últimos anos, com a implantação de sistemas de controle de qualidade, promovendo a criação de laboratórios certificados e a necessidade de dados determinados com boa exatidão e referenciados aos órgãos de controle, assegurando a confiabilidade e a rastreabilidade das medidas nos diversos campos de aplicação. (Iwahara, 2001).

No campo específico da metrologia nuclear o foco principal está voltado na padronização de radionuclídeos de uso nas ciências da vida, nas calibrações e nas verificações dos diversos sistemas de medida da radioatividade, uma vez que, estes estão diretamente relacionados à qualidade dos resultados finais (Pomme, 2007 e Sahagia, 2010).

Do ponto de vista metrológico, o uso de sistemas de cintilação líquida para padronização de radionuclídeos emissores beta puro, tem tido um grande avanço com o desenvolvimento de dois métodos primários de medida: o método CIEMAT/NIST e o método TDCR (Triple to Double Coincidence Ratio) (Broda, 2010).

O sistema de cintilação líquida é um sistema prático e de fácil utilização, principalmente para medidas de radionuclídeos emissores alfas e betas puros, por apresentar alta eficiência de detecção, uma vez que a solução radioativa é dissolvida diretamente na solução cintiladora (Kaiohla, 1991). A preparação das amostras é simples, bastando apenas colocar um volume conhecido de solução cintiladora em um frasco e adicionar o material radioativo com massa conhecida e agitar o composto exaustivamente.

Cintiladores líquidos são normalmente compostos de um ou mais solutos fluorescentes em um solvente orgânico. A energia emitida é subsequentemente transferida para o soluto e é reemitida como fótons com comprimento de onda na faixa ultravioleta e violeta (Zimmerman, 2006). A detecção destes fótons é feita por meio de tubos fotomultiplicadores que enviam o sinal para um amplificador conectado a um contador ou multicanal para registro do sinal.

Dentro do projeto de desenvolvimento de metodologias de padronização de radionuclídeos, para o aprimoramento do Laboratório de Metrologia Nuclear

(LMN) do IPEN, está a implantação da padronização de radionuclídeos em sistema de cintilação líquida com a aplicação dos métodos citados.

Neste trabalho, é apresentada a medida absoluta do ^{14}C , por meio de três diferentes métodos: CIEMAT/NIST e TDCR (Triple To Double Coincidence Ratio) em sistemas de cintilação líquida e pelo método do traçador, em sistema de coincidência $4\pi\beta-\gamma$.

Os contadores de cintilação líquida (LSC) utilizados foram: LSC TRICARB 2100 TR da PACKARD para aplicação do método CIEMAT/NIST e o LSC HIDEX 300SL da HIDEX para o método TDCR.

O sistema $4\pi\beta-\gamma$, é um sistema já consolidado na padronização de emissores betas puros pelo método do traçador (Dias, 2002, Ferreira, 2004, Koskinas, 2008) e será utilizado para validação das medidas nos cintiladores líquidos.

O ^{14}C foi o emissor beta puro selecionado para ser padronizado em virtude de ser um dos radionuclídeos mais suscetíveis à variação da eficiência de detecção, por emitir partículas beta de baixa energia, sendo sua energia máxima de 156 keV.

Nas medidas nos sistemas de cintilação líquida foram utilizadas três soluções cintiladoras comerciais, Ultima Gold, Optiphase Hisafe3 e InstaGel-Plus a fim de comparar seu desempenho na padronização de ^{14}C .

O desempenho destas soluções foi também, verificado por meio das medidas do padrão de ^3H utilizado como traçador no método CIEMAT/NIST. O ^3H emite partículas beta com energia máxima de 18,7 keV, sendo, portanto, muito sensível aos efeitos de *quenching*.

2. OBJETIVOS

O objetivo deste trabalho é realizar medida absoluta da atividade de ^{14}C pelos métodos CIEMAT/NIST, TDCR em sistema de cintilação líquida, e em sistema de coincidência $4\pi\beta\text{-}\gamma$.

O objetivo específico é empregar três soluções cintiladoras comerciais, Ultima Gold, Optiphase HiSafe3 e Insta Gel-Plus para verificar seu desempenho em termos de eficiência de detecção e resistência ao *quenching*.

3. FUNDAMENTOS TEÓRICOS

Interação de radiação com a matéria.

Quando interagem com a matéria, as radiações podem provocar efeitos de excitação atômica ou molecular, ionização do núcleo entre outros (Annunziata, 2012).

Excitação atômica ou molecular é a interação na qual os elétrons são deslocados de seus orbitais de equilíbrio. Quando retornam aos orbitais, emitem a energia excedente sob a forma de luz ou raios-X característicos.

O processo de ionização é a interação na qual os elétrons são removidos dos orbitais pelas radiações, tendo como resultado elétrons livres de alta energia, íons positivos ou radicais livres quando ocorrem quebras de ligações químicas.

Na FIG. 1 estão ilustrados os modos de interação com a matéria.

FIGURA 1. Modos de interação da radiação com a matéria (Tauhata, Salati, Di Prinzio, 2003)

No processo de transferência de energia de uma radiação incidente na matéria, as radiações que têm carga (elétrons, partículas α e fragmentos de fissão) atuam principalmente por meio de seu campo elétrico transferindo sua energia para uma quantidade grande de átomos ao mesmo tempo. São denominadas radiações diretamente ionizantes. As radiações que não possuem

carga (radiações eletromagnéticas como gama, raios-X e os nêutrons) são chamadas radiações indiretamente ionizantes, pois elas interagem individualmente transferindo sua energia para elétrons que provocam novas ionizações. Este tipo de radiação pode percorrer espessuras consideráveis dentro de um material, sem interagir. (Knoll, 2010)

Neste trabalho serão discutidos 2 tipos de interação da radiação com a matéria: interação da radiação gama com a matéria (indiretamente ionizante) e interação da radiação beta com a matéria (diretamente ionizante).

3.1 Interação da radiação beta com a matéria

Como no trabalho utilizamos radionuclídeos emissores betas puros, a discussão de como a interação beta ocorre é de grande importância.

Os elétrons perdem energia principalmente pelas ionizações que causam no meio material e também pela produção de radiação de freamento (*bremsstrahlung*). Como elétrons são partículas leves, sua trajetória é irregular e eles podem ser defletidos para a direção de origem.

3.1.1 Alcance para elétrons mono energéticos

Se um feixe colimado de elétrons mono energéticos incidir em um material absorvedor, mesmo pequenos valores de espessura de absorvedor irão levar à perda de elétrons do feixe detectado, uma vez que o espalhamento de elétrons efetivamente os removerá da direção do fluxo que atinge o detector.

Dessa forma, a representação gráfica do número de elétrons detectado versus espessura do absorvedor irá decrescer imediatamente desde o início, atingindo gradualmente o valor nulo para espessuras maiores do absorvedor. Os elétrons que mais penetram no absorvedor são aqueles cujas trajetórias foram menos alteradas com as interações.

O conceito de alcance é menos definido para elétrons rápidos que para partículas pesadas, uma vez que o caminho total percorrido pelos elétrons é consideravelmente maior que a distância de penetração na direção do seu movimento incidente. Normalmente o alcance para os elétrons é obtido pelo alcance extrapolado, quando se prolonga a parte linear inferior da *curva de*

penetração versus espessura, até interceptar o eixo das abscissas. Essa distância é suficiente para garantir que quase nenhum elétron ultrapasse a espessura do absorvedor.

3.1.2 Atenuação das partículas beta

Quando o alcance é expresso em *distância vs. densidade* (densidade superficial ou espessura em massa), os seus valores, para a mesma energia do elétron, praticamente não se alteram, apesar da grande diferença entre os materiais.

As partículas beta são atenuadas exponencialmente na maior parte de seu percurso num meio material, e o coeficiente de atenuação apresenta uma dependência com a energia máxima do espectro beta. A atenuação exponencial é o resultado de uma combinação do espectro contínuo em energia da radiação beta, com a atenuação isolada de cada elétron. A determinação da atenuação da radiação beta por um absorvedor conhecido serve como modo preliminar de determinação de sua energia máxima.

3.1.3 Alcance das partículas beta

Apesar das partículas beta não possuírem um alcance preciso, existem várias relações semi-empíricas para sua determinação em função da energia, tais como:

$$R = 0,542.E - 0,133 \text{ (g/cm}^2\text{) para } E > 0,8 \text{ MeV}$$

$$R = 0,407.E - 1,38 \text{ (g/cm}^2\text{) para } 0,15 < E < 0,8 \text{ MeV}$$

$$R = 0,530.E - 0,106 \text{ (g/cm}^2\text{) para } 1 < E < 20 \text{ MeV}$$

3.2 Interação da radiação gama com a matéria

A radiação gama, tanto como Raios-X, é considerada radiação eletromagnética.

Devido ao seu caráter ondulatório, ausência de carga e massa de repouso, essa radiação pode penetrar em um material onde percorre grandes espessuras antes de sofrer a primeira interação. Este poder de penetração depende da

probabilidade (ou secção de choque) de interação para cada tipo de evento que pode absorver ou espalhar a radiação incidente. A penetrabilidade da radiação gama é muito maior que a das partículas carregadas e a probabilidade de interação depende do valor de sua energia. (Attix, Roesch, Tochilin, 1966).

Os principais modos de interação são o *efeito fotoelétrico*, o *efeito Compton* e a *produção de pares*.

3.2.1 Efeito fotoelétrico

A interação entre um fóton e um elétron ligado a um átomo é chamada efeito fotoelétrico, ou seja, aquela que só ocorre com elétrons fortemente ligados ao átomo, não com o fóton interagindo com o elétron livre.

No efeito fotoelétrico ocorre transferência total da energia da radiação gama a um elétron orbital. Sendo assim, o fóton é absorvido e o elétron, chamado fotoelétron, é ejetado com energia cinética E_c definida como (Knoll, 2010):

$$E_c = h\nu - B_e$$

Onde h é a constante de Planck, ν é a frequência da radiação e B_e é a energia de ligação do elétron orbital. Assim, $h\nu$ seria energia do fóton.

Na FIG. 2 é mostrada uma representação de efeito fotoelétrico.

FIGURA 2. Representação do efeito fotoelétrico (Tauhata, Salati, Di Prinzio, 2003)

O efeito fotoelétrico pode ser considerado predominante para energias baixas e para elementos químicos de elevados números atômicos (Z). A probabilidade de ocorrência de efeito fotoelétrico aumenta com Z^4 e decresce com o aumento da energia.

3.2.2 Efeito Compton

A interação da radiação com a matéria chamada efeito Compton consiste na teoria de que o fóton interage com um elétron livre. Nesta interação outro fóton é produzido e o elétron, originalmente livre, é chamado de elétron de recuo.

O fóton espalhado continua sua trajetória, mas em outra direção e, conseqüentemente, com menor energia. A energia do fóton espalhado E'_γ depende da energia do fóton incidente E_γ e do ângulo de espalhamento θ , em relação à direção do fóton incidente e é dada pela expressão: (Knoll, 2010)

$$E'_\gamma = \frac{E_\gamma}{1 + \alpha(1 - \cos\theta)}$$

$$\text{Onde: } \alpha = \frac{E_\gamma}{m_0 c^2}$$

$m_0 c^2$ - energia do elétron em repouso (0,511 MeV)

O ângulo de espalhamento do fóton pode variar de $\theta = 0$ (espalhamento frontal) até $\theta = 180^\circ$ (retro espalhamento), e quando $\theta = 90^\circ$ o espalhamento é chamado lateral. O ângulo de espalhamento do elétron de recuo E_e é formado pelas linhas relativas à direção de incidência e a direção no qual o elétron se movimenta.

Na FIG. 3 é mostrada uma representação de efeito Compton.

FIGURA 3. Representação do efeito Compton (Tauhata, Salati, Di Prinzio, 2003)

O efeito Compton tem maior probabilidade de ocorrer quando a energia da radiação gama incidente aumenta de valor ou quando a energia de ligação do

elétron que sofre a incidência possui um valor comparativamente menor tanto que ela é considerada desprezível em relação à da radiação incidente.

3.2.3 Formação de pares

Formação de pares é considerada uma das formas predominantes de absorção da radiação eletromagnética de alta energia e só é possível quando o fóton incidente possui energia maior que 1022 keV ($2m_0c^2=1,022 \text{ MeV}$).

Consiste na interação do fóton com o campo elétrico do núcleo do átomo. Nesta interação toda a energia do fóton é transformada num par elétron-pósitron ($\beta^- - \beta^+$), que perdem energia cinética adquirida por meio de excitação e ionização.

Este efeito ocorre quando fótons de energia superior a 1,022 MeV passam perto de núcleos de número atômico elevado (Z) e interagem com o campo elétrico nuclear forte. O par elétron-pósitron é formado e pode ser explicado por meio da reação:

$$\gamma \rightarrow e^- + e^+ + E_c$$

As duas partículas transferem sua energia cinética para o meio. O pósitron volta a se combinar com um elétron do meio e dá origem a 2 fótons com energia de 511 keV.

A secção de choque atômica para a produção de pares no campo de um núcleo (ou pela interação com o campo elétrico de um elétron orbital) é dada por:

$$\alpha K = \alpha r_e^2 Z^2 P(h\nu, Z)$$

Onde

α é a constante de estrutura fina ($\alpha \approx 1/137$)

r_e é o raio clássico do elétron

Z é o número atômico do absorvedor

$P(h\nu, Z)$ é uma função da energia do fóton e do número atômico

O coeficiente de atenuação mássico para a produção de pares é calculado como:

$$\frac{k}{\rho} = \frac{N_A}{A} {}_aK$$

Na FIG. 4 é mostrada a representação da formação de pares.

FIGURA 4. Representação da formação de pares (Tauhata, Salati, Di Prinzio, 2003).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Mecanismo de Cintilação Líquida

As soluções cintiladoras, também chamadas coquetéis cintiladores, devem:

- Ser capazes de transferir eficientemente a energia entre o solvente e o soluto cintilador assim como garantir a coexistência das soluções radioativas aquosas com o solvente orgânico sem precipitação ou separação de fases, constituindo um sistema homogêneo de geometria 4π .
- Apresentar alta eficiência de detecção, estabilidade da solução e resistência aos agentes *quenching* (Annunziata, 2012).

As soluções de cintilação líquida são normalmente compostas de um ou mais solutos fluorescentes em um solvente orgânico. Na preparação de amostras para contadores de cintilação líquida, o material radioativo é colocado no composto e exaustivamente misturado. A energia emitida é subsequentemente absorvida pelo meio, isto é, pelas moléculas do solvente de três formas, calor, ionização e excitação.

Por meio da excitação das moléculas do solvente ocorre a transferência desta energia de excitação tanto para outras moléculas do solvente como para o soluto, o qual tem os seus elétrons orbitais excitados, os quais ao retornar em seu estado fundamental emitem fótons de luz cujo comprimento de onda corresponde à região de espectro visível ou próxima da região UV (ultravioleta) denominada luz de cintilação. (Annunziata, 2012)

Na FIG. 5 é ilustrado o processo de colisão das partículas beta nas moléculas do solvente e consequente excitação do soluto que ocorre no processo de cintilação líquida, onde S são moléculas de solvente, F – fótons emitidos e os círculos com cruz são moléculas excitadas (Kessler, 2015).

FIGURA 5. Ilustração do processo de colisão. (Kessler, 2015).

4.2 Sistemas de cintilação líquida

Os sistemas de cintilação líquida, mais utilizados, são constituídos de dois tubos fotomultiplicadores (TFM) operando em coincidência, entre os quais é introduzida a amostra contendo a solução cintiladora misturada com a solução radioativa.

As medidas num contador de cintilação líquida são efetuadas pela análise do espectro de energia, no entanto, algumas interferências ocorrem, as quais devem ser corrigidas, deslocando o espectro de energia medido para valores mais baixos, alterando a eficiência total. Esta interferência é denominada *quenching*, termo este usado para descrever vários processos físicos ou químicos que reduzem a saída de luz do cintilador (Kessler, 2015).

Os contadores de cintilação líquida permitem a quantificação do *quenching* por diferentes técnicas. A mais utilizada é a técnica em que uma fonte externa

emissora gama é aproximada da amostra posicionada para medida, esta técnica é denominada: índice espectral de padrão externo. A radiação gama por meio da interação Compton causará uma alteração no espectro. Esta alteração comparada com o espectro medido sem a presença da fonte gama é quantificado, fornecendo um fator denominado fator de *quenching* ou parâmetro indicador de *quenching* (QIP). QIP é um valor arbitrário que varia de zero a 1000 sendo que zero corresponde ao maior nível de *quenching* e 1000 a uma amostra sem *quenching*.

A emissão proveniente de solução cintiladora é detectada pelo tubo fotomultiplicador (TFM) e é convertida em sinal elétrico. A luz de cintilação, ao incidir no foto cátodo do TFM libera elétrons secundários que se multiplicam até um fator de 10^5 - 10^7 . Na FIG. 6 é apresentado um esquema básico de um sistema de cintilação líquida, onde TFM 1 e 2 são tubos fotomultiplicadores, AP - analisador de pulsos/multicanal.

FIGURA 6. Esquema básico de um contador de cintilação líquida (Kessler, 2015)

4.2.1Tubo Fotomultiplicador

O tubo fotomultiplicador é constituído de um fotocátodo sensível à luz, e que converte fótons de luz incidente em elétrons de baixa energia. Ao receber a radiação, o foto cátodo emite elétrons por efeito fotoelétrico. Os elétrons são atraídos pelo primeiro dinodo a um certo potencial. Este dinodo libera novamente um grupo de elétrons que incidem no segundo dinodo a um potencial 2 vezes maior, e assim sucessivamente. O processo continua até que no ânodo seja recolhida uma quantidade considerável de elétrons. Na FIG. 7 é mostrado um tubo fotomultiplicador típico.

FIGURA 7. TFM com indicação de suas partes principais (Azzi, 2006).

4.2.2 Tipos de *quenching*

Quenching é a perda de contagens devido às características da amostra ou do coquetel. Os principais *quenching* considerados são: *quenching* químico e de cor (Annunziata, 2012).

O *quenching* químico pode ser explicado como uma reação química que ocorre na molécula do solvente tendo como efeito a alteração da emissão de luz, afetando o número de fótons produzidos e, sendo assim, o rendimento de produção de luz chamada luz de cintilação.

O *quenching* de cor ocorre quando a amostra absorve luz no mesmo comprimento de onda emitido pelo cintilador. O número de fótons produzidos não é afetado, mas nem todos os fótons chegam ao tubo fotomultiplicador.

No esquema abaixo (FIG. 8) são mostradas as ocorrências de dois tipos de *quenching*.

FIGURA 8. Tipos de *quenching* (Annunziata, 2012)

4.2.3 Características das soluções cintiladoras

Uma solução cintiladora em geral possui dois tipos de cintiladores (solutos): cintilador primário e cintilador secundário.

As características que são consideradas quando se escolhe o cintilador primário são:

- Concentração ideal do mesmo numa solução cintiladora, já que um excesso causa efeito *quenching*
- O comprimento de onda que corresponde ao pico de fluorescência de um cintilador deve coincidir com a área mais sensível de foto cátodos
- Produto de fluorescência. É definido como uma fração de excitações que emitem os fótons: número de fótons/número de moléculas excitadas

O PPO (difenil-oxazol) é um dos cintiladores primários mais comumente utilizados por possuir alta eficiência de cintilação, boa solubilidade em solventes, custo relativamente baixo e também baixa reatividade com a maior parte das substâncias medidas por cintilação líquida. Na FIG. 9 é mostrada sua fórmula estrutural.

FIGURA 9. Fórmula estrutural do 2,5 – Difeniloxazol

Os cintiladores secundários são utilizados como corretores de comprimento de onda. Sua função consiste em absorver os fótons emitidos pelo cintilador

primário, por exemplo, 370 nm e reemitir fótons de maior comprimento de onda, por exemplo, 420 nm, melhorando assim a eficiência de transmissão de energia da radiação incidente, ajustando seu espectro de emissão para área mais sensível de fotocátodo.

Os cintiladores secundários são utilizados em baixas concentrações na solução cintiladora devido à sua baixa solubilidade e elevado custo, razões que os tornam não muito adequados para sua utilização como cintiladores primários.

O primeiro cintilador utilizado foi o POPOP (1,4-bis-2-(5-feniloxazol)benzeno) e até hoje é mais utilizado nas soluções cintiladoras preparadas em laboratório. Sua baixa solubilidade limita a quantidade incorporada, tendo também velocidade de dissolução porque lenta. Outra desvantagem que apresenta é a reatividade química. Na FIG. 10 está mostrada sua fórmula estrutural.

FIGURA 10. Fórmula estrutural do 1,4-bis-2-(5-feniloxazol)benzeno (POPOP)

O bis-MSB (p-bis-(o-metilsteril)benzeno) é o mais utilizado em soluções cintiladoras preparadas comercialmente. Possui boa solubilidade e alta taxa de dissolução nos solventes utilizados em cintilação líquida. Sua principal vantagem é poder ser utilizado em altas a altas concentrações ele pode atuar como cintilador primário, completado com PPO para aumentar a resistência ao *quenching*. Também não apresenta reatividade química. A fórmula estrutural está mostrada na FIG. 11.

FIGURA 11. Fórmula estrutural do Bis-MSB - p-bis-(o-metilsteril)benzeno.

Atualmente a utilização de cintiladores secundários não é tão necessária, já que certos equipamentos de cintilação líquida possuem TFM sensíveis ao comprimento de onda dos cintiladores primários. A utilização de um cintilador

secundário é recomendada quando as amostras apresentam um forte *quenching* de cor.

Solventes aromáticos são utilizados como solventes em cintiladores líquidos em função da alta densidade de elétrons. Estes elétrons quando reagem com as partículas beta, produzem uma grande quantidade de fluorescência.

A seguir serão apresentadas as principais características das três soluções cintiladoras utilizadas neste trabalho: Ultima Gold, Optiphase Hisafe3 e InstaGel-Plus.

4.2.3.1 Ultima Gold

Ultima Gold é um coquetel de cintilação líquida que é considerado universal para análise de amostras aquosas e não aquosas. Este coquetel possui alta eficiência de contagem e apresenta boa eficiência de detecção para amostras que possuem um alto fator *quenching*.

Utiliza como solvente orgânico o DIPN - 2,6 – diisopropilnaftaleno (ou 2,6 – DIPN), com fórmula molecular $C_{16}H_{20}$ um sólido com *ponto de fulgor* (menor temperatura na qual um combustível liberta vapor em quantidade suficiente para formar uma mistura inflamável por uma fonte externa de calor) por volta de 48-50 °C. A fórmula estrutural deste solvente é mostrada na FIG. 12.

FIGURA 12. Fórmula estrutural do 2,6 – diisopropilnaftaleno (DIPN)

Além de utilizar DIPN como solvente, na fabricação do coquetel é utilizado Etoxilato de nonifenol (FIG. 13), como surfactante.

Surfactantes são compostos que têm capacidade de alterar as propriedades superficiais e interfaciais de um líquido. São substâncias que diminuem a tensão superficial ou influenciam a superfície de contato entre dois líquidos.

FIGURA 13. Fórmula estrutural do Etoxilato de nonifenol

4.2.3.2 OptiPhase Hisafe3

OptiPhase Hisafe3 é um cintilador líquido que pode ser utilizado com uma ampla variedade de solutos pois possui uma boa eficiência de contagem.

Também utiliza como solvente orgânico o DIPN - 2,6 – diisopropilnaftaleno (ou 2,6 – DIPN), com fórmula molecular $C_{16}H_{20}$, um sólido com ponto de fulgor por volta de 48-50 °C.

O OptiPhase Hisafe3 difere do Ultima Gold pelo tipo de surfactante. O surfactante utilizado é o éster etoxilato de nonifenol de ácido dietanoaminofosfórico.

4.2.3.3 InstaGel Plus

InstaGel Plus é um coquetel à base de solvente orgânico pseudocumeno. O pseudocumeno (1,2,4 – trimetilbenzeno), com fórmula molecular C_9H_{12} , é um líquido incolor com ponto de fulgor de 44,4 °C. Este solvente orgânico apresenta odor penetrante e por causa dele toda a solução cintiladora apresenta o mesmo odor penetrante, sendo, portanto, considerado nocivo ao meio ambiente pois não é biodegradável. Na FIG. 14 é mostrada a fórmula estrutural do solvente orgânico pseudocumeno.

FIGURA 14. Fórmula estrutural do Pseudocumeno

Assim como nos coquetéis cintiladores citados anteriormente, este coquetel utiliza como surfactante etoxilado de alquilfenol, com estrutura estrutural mostrada na FIG. 15.

FIGURA 15. Fórmula estrutural do Etoxilado de alquilfenol

InstaGel Plus pode ser utilizado em uma grande variedade de aplicações. Ele se destaca dos demais porque consegue incorporar amostras à base aquosa e solúveis em água e é igualmente útil para amostras solúveis de origem orgânica. Devido à capacidade muito alta de retenção de amostra tendo a propriedade de formar um gel típico de cintilador.

InstaGel Plus é ideal para a contagem de amostras com grandes volumes de água e de amostras com sólidos suspensos.

Na TAB. 1 é apresentada a composição em porcentagem dos elementos dos cintiladores utilizados neste trabalho, a densidade à temperatura de 20 °C e também para uma comparação de custo benefício o preço por litro em dólares.

TABELA 1: Composição em porcentagem dos elementos dos cintiladores utilizados neste trabalho, densidade a 20°C e preço por litro.

Elementos	H	C	N	O	Na	P	S	g cm ⁻³	Preço/L US\$
UG	9,6	78,9	0,2	905	0,2	1,4	0,2	0,985	21,00
Optiphase	9,5	90,5	0	0	0	0	0	0,96	12,00
InstaGel	9,8	70,5	0	19,7	0	0	0	0,96	27,00

4.3 Esquemas de desintegração

Os esquemas de desintegração dos radionuclídeos ³H, ¹⁴C e ⁶⁰Co empregados neste trabalho são apresentados a seguir:

^3H

O trício ou trítio decai com uma meia-vida de 12,321(25) anos por emissão beta para ^3He , com energia máxima de 18,591 keV com 100% de probabilidade (Bé M. M. et al., 2006). Por emitir partículas beta com energias baixas, é o mais indicado para os sistemas de cintilação líquida, por apresentar alta sensibilidade aos efeitos de *quenching*. O esquema de decaimento é mostrado na FIG. 16.

FIGURA 16. Esquema de desintegração do ^3H (Bé M. M. et al., 2006)

 ^{14}C

O ^{14}C decai com probabilidade de 100% por emissão beta com energia beta máxima de 156,476 keV, com uma meia vida de 5700 (30) anos, seu esquema de decaimento é mostrado na FIG. 17 (Bé M. M. et al., 2006).

FIGURA 17. Esquema de desintegração do ^{14}C (Bé M. M. et al., 2006)

^{60}Co

O ^{60}Co decai com uma meia vida de 5,2711 (8) anos, emissor beta-gama, foi utilizado como traçador na medida no sistema de coincidências $4\pi\beta-\gamma$. Emite partículas beta com energia máxima de 317,32 keV em coincidência com dois fótons gama mais intensos de 1173,24 keV e 1332,51 keV, que foram selecionados para determinação da eficiência beta no método do traçador descrito no item 4.4.3. O esquema do ^{60}Co é mostrado na FIG. 18 (Bé M. M. et al., 2006).

FIGURA 18. Esquema de desintegração do ^{60}Co (Bé M. M. et al., 2006)

4.4 Métodos de Medida em Sistema de Cintilação Líquida

Os métodos CIEMAT/NIST e TDCR utilizados neste trabalho são descritos a seguir.

4.4.1 Método CIEMAT/NIST

CIEMAT/NIST é um método de padronização de radionuclídeos aplicado em sistemas de cintilação líquida equipados com dois tubos fotomultiplicadores operados em coincidência. Foi desenvolvido nos anos 80, nos laboratórios nacionais de metrologia CIEMAT (Centro de Investigaciones Energéticas Medioambientales y Tecnológicas da Espanha) e NIST (National Institute of Standards and Technology, dos Estados Unidos) (Calhoun, 1992). Por meio deste método é possível a padronização de qualquer radionuclídeo beta emissor, apenas em função de um padrão de ^3H , um emissor beta puro com energia máxima de 18,7 keV; o trítio foi escolhido como traçador por suas características: energia beta máxima baixa e ser obtido como solução aquosa ($^3\text{H}_2\text{O}$) o que o torna mais sensível aos efeitos dos agentes de *quenching*.

O princípio do método CIEMAT/NIST consiste na medida de amostras do radionuclídeo em estudo juntamente com a medida de amostras do padrão de ^3H preparadas com mesma quantidade de solução cintiladora e mesma quantidade de agente *quenching*, e do cálculo teórico das eficiências dos dois radionuclídeos em função de um parâmetro denominado fator de mérito.

As eficiências são relacionadas por meio do fator de mérito, também chamado de parâmetro livre ou figura de mérito, determinado teoricamente (Grau Charles, 2001).

A eficiência de contagem de um sistema LSC, que utiliza dois tubos fotomultiplicadores em coincidência, é dada pela expressão (Grau Malonda, 1982):

$$\varepsilon = \int_0^{E_{max}} N(E) \left\{ 1 - \exp \left[\frac{E \cdot X(E)}{2 \cdot M} \right] \right\}^2 dE \quad (1)$$

Onde

E_{max} é a energia máxima da partícula beta,

$N(E)$ é a distribuição de energia da partícula beta dada pela teoria de Fermi,

$X(E)$ é o fator de correção para o “quenching” de ionização e efeito de parede

M é a figura de mérito definida como a energia da partícula beta em keV necessária para produzir um fotoelétron no primeiro dinodo do tubo fotomultiplicador.

Esta eficiência teórica pode ser calculada por códigos de computador disponíveis na literatura, como por exemplo, o código EFFY (Garcia Torano, 1981) e o código CN 2001 (Gunther, 2001).

Estes códigos permitem calcular a eficiência como função da figura de mérito para vários radionuclídeos, para diversas condições de operação e diversos coquetéis cintiladores de uso comercial.

Neste método a figura de mérito ou parâmetro livre depende apenas do coquetel cintilador. Com o conhecimento da eficiência experimental do padrão de ^3H determinada para diferentes parâmetros indicadores de *quenching* (QIP) e da eficiência teórica do ^3H em função da figura de mérito, determina-se uma curva de figura de mérito em função de QIP, denominada curva universal, pois não depende do radionuclídeo em estudo.

A partir desta curva e da curva de eficiência teórica do radionuclídeo em estudo em função da figura de mérito, determinam-se os valores de eficiência para os valores de QIP medidos determinando-se assim a atividade da solução.

Na FIG. 19 é mostrado o diagrama de blocos do método CIEMAT/NIST a ser utilizado para padronização de um radionuclídeo X selecionado.

FIGURA 19. Diagrama de bloco do método CIEMAT/NIST (Grau Malonda, 1982)

A eficiência experimental das amostras de ^3H é dada por:

$$\varepsilon(QIP)_i = \frac{C(QIP)_i}{Am} \quad (2)$$

Onde

$\varepsilon(QIP)_i$	eficiência experimental relacionada ao i-esimo QIP
$C(QIP)_i$	taxa de contagem corrigida para radiação de fundo, relacionada ao i-esimo QIP
QIP	fator indicador de <i>quenching</i> fornecido pelo LSC tSIE
A	atividade específica do padrão na data da medida
m	massa de ^3H da amostra relacionada ao i-esimo QIP

A atividade das amostras do radionuclídeo em estudo (X) é dada por:

$$A(QIP)_i = \frac{C(QIP)_i}{\varepsilon(QIP)_i m} \quad (3)$$

A atividade da solução é dada pela média das atividades obtidas para cada QIP.

4.4.2 Método TDCR

O método TDCR (Broda, 2010) (Triple to Double Coincidence Ratio) utiliza três tubos fotomultiplicadores posicionados em um ângulo de 120° sendo coletadas as coincidências duplas entre os três tubos fotomultiplicadores, as taxas de contagem duplas para os três pares são N_{AB} , N_{BC} e N_{AC} e N_D e N_T são as somas lógicas das taxa de contagem dupla e tripla respectivamente. A relação aritmética entre estas taxas de contagem é dada por (Wanke, Kossert, Nahle, 2016):

$$N_D = N_{AB} + N_{BC} + N_{AC} - 2N_T \quad (4)$$

$$N_T = N_{ABC} \quad (5)$$

Onde

N_{AB} são as contagens de coincidência dos tubos fotomultiplicadores A e B

N_{BC} são as contagens de coincidência dos tubos fotomultiplicadores B e C

N_{AC} são as contagens de coincidência dos tubos fotomultiplicadores A e C

N_{ABC} são as contagens de coincidência dos tubos fotomultiplicadores A, B e C onde ε_D e ε_T são eficiências duplas e triplas e N_0 é a atividade.

Para um grande número de eventos detectados, a razão das taxas de coincidência tripla para taxa de coincidências duplas N_T/N_D converge para a razão das eficiências de contagem, sendo:

(8)

$$N_T/N_D = \varepsilon_{TDCR}$$

As taxas de coincidência dupla e tripla são definidas como:

$$N_D = N_0 \varepsilon_D \quad (6)$$

$$N_T = N_0 \varepsilon_T \quad (7)$$

O sistema HIDEX 300SL, utilizado neste trabalho, fornece as taxas de contagens em *cpm* (contagens por minuto), a eficiência TDCR e a atividade em *dpm* (desintegrações por minuto), sendo que esta atividade é dada pela a razão das contagens *cpm* pela eficiência TDCR. De acordo com (Wanke, Kossert, Nahle, 2012) o software do sistema HIDEX considera a eficiência TDCR igual a eficiência ε_D , e, portanto, a partir do conhecimento de N_D (eq. 2) pode ser determinada a atividade.

Na FIG. 20 é mostrado um diagrama de blocos de um sistema típico TDCR, onde os módulos indicados por letras correspondem a: AT - alta tensão, a, b e c são os três tubos fotomultiplicadores; P são os pré-amplificadores, A são os amplificadores; D são os discriminadores, C são as unidades lógicas de coincidência e S é o módulo somador das coincidências das três fotomultiplicadoras duas a duas coletadas em N_D , N_T é a coleção das coincidências triplas.

FIGURA 20. Diagrama de blocos de um sistema típico TDCR (Broda, 2003)

4.4.3 Método do traçador em sistema de coincidência $4\pi\beta\gamma$

O método do traçador em sistema de coincidência $4\pi\beta\gamma$ consiste na medida do emissor beta puro em estudo com um emissor beta-gama (traçador) previamente padronizado, sendo que a eficiência de detecção é obtida pelo emissor beta-gama de acordo com o método de coincidências descrito a seguir.

O emissor beta-gama selecionado deve apresentar a emissão de partículas beta com energia máxima próxima à energia beta máxima do emissor beta puro, apresentando o mesmo comportamento (ICRU, 1994).

4.4.4 Método coincidência $4\pi\beta\text{-}\gamma$

O método de Coincidências $4\pi\beta\text{-}\gamma$ é aplicado a nuclídeos que desintegram pela emissão de duas radiações tais como $\beta\text{-}\gamma$, $\alpha\text{-}\gamma$, captura eletrônica- γ , etc., que podem ser consideradas simultâneas se o tempo de transição for desprezível, quando comparado com os tempos de resolução eletrônicos (Moura, 1961).

A principal característica do método de coincidência é que, em primeira aproximação, o resultado obtido (taxa de desintegração ou atividade da amostra), não depende da eficiência de detecção nem dos parâmetros do esquema de desintegração. Faz-se uso de dois detectores, um para cada tipo de radiação, de tal forma que um tipo de radiação é detectado por um e apenas um dos detectores.

Para esquemas de desintegração complexos, aplica-se ao método de coincidência a técnica de extrapolação da eficiência (Baerg, 1973, Campion, 1959). Esta técnica, consiste na determinação da taxa de desintegração, estabelecendo-se uma relação funcional entre a razão das taxas de contagem medidas e a eficiência de detecção, de modo que se extrapolando a eficiência à 100% obtém-se o valor da atividade. Há vários métodos para variar a eficiência do detector β : alterando a autoabsorção pela adição da quantidade de carregador na solução de preparação das fontes, adicionando absorvedores externos ou variando o nível de discriminação eletrônica do espectro beta.

No método de coincidência o sistema mais utilizado é o sistema $4\pi(\text{PC})\beta\text{-}\gamma$ NaI(Tl), que emprega um detector proporcional em geometria 4π operado a pressão atmosférica com gás fluente, para detecção da radiação beta; acoplado a dois cristais cintiladores de NaI(Tl) para detecção da radiação gama coincidente.

Para um esquema de desintegração simples, com apenas um decaimento beta seguido por uma única transição gama, podem-se escrever as equações para este método como:

$$N_{\beta} = N_0 \varepsilon_{\beta} \quad (9)$$

$$N_{\gamma} = N_0 \varepsilon_{\gamma} \quad (10)$$

$$N_c = N_0 \varepsilon_{\beta} \varepsilon_{\gamma} \quad (11)$$

Onde

N_{β} , N_{γ} e N_c são as taxas de contagens das vias beta, gama e coincidência, corrigidas para radiação de fundo, tempo morto e decaimento. N_0 é a taxa de desintegração da fonte e ε_{β} e ε_{γ} são as eficiências dos detectores β e γ , respectivamente.

Multiplicando-se as equações (9) e (10) e dividindo pela (11), tem-se:

$$\frac{N_{\beta} N_{\gamma}}{N_c} = N_0 \quad (12)$$

Na FIG. 21 é mostrado o diagrama de blocos do sistema de coincidências.

FIGURA 21. Diagrama de blocos do sistema de coincidências

No caso real em que além da emissão beta-gama há a emissão de elétrons de conversão interna e um dos detectores é sensível a mais de um tipo de radiação, como no caso do contador proporcional, que além da detecção das partículas beta pode detectar também a radiação gama e os elétrons de conversão interna, a equação 12 é modificada e pode ser escrita como:

$$N_{\beta} = N_0 \left[\varepsilon_{\beta} + (1 - \varepsilon_{\beta}) \left(\frac{\alpha \varepsilon_{ec} + \varepsilon_{\beta\gamma}}{1 + \alpha} \right) \right] \quad (13)$$

$$N_{\gamma} = N_0 \varepsilon_{\gamma}' \quad (14)$$

$$N_c = N_0 \left[\varepsilon_\beta \varepsilon'_\gamma + (1 - \varepsilon_\beta) \varepsilon_{cr} \right] \quad (15)$$

Com $\varepsilon'_\gamma = \frac{\varepsilon_\gamma}{1 + \alpha}$

onde:

α é o coeficiente de conversão interna total

ε_{cr} é a eficiência para contagens de coincidência gama-gama,

ε_{ec} é a eficiência do detector beta para elétrons de conversão,

$\varepsilon_{\beta\gamma}$ é a eficiência do detector beta para a radiação gama.

Multiplicando-se as equações (13) e (14) e dividindo pela (15), tem-se:

$$\frac{N_\beta N_\gamma}{N_c} = N_0 \frac{\left[\varepsilon_\beta + (1 - \varepsilon_\beta) \left(\frac{\alpha \varepsilon_{ec} + \varepsilon_{\beta\gamma}}{1 + \alpha} \right) \right]}{\left[\varepsilon_\beta \varepsilon'_\gamma + (1 - \varepsilon_\beta) \varepsilon_{cr} \right]} \left[\varepsilon'_\gamma \right] \quad (16)$$

Quando a medida da via gama é feita considerando-se apenas as contagens no foto pico de absorção total, a eficiência para contagens de coincidência gama-gama é nula e a equação (16) pode ser reescrita como:

$$\frac{N_\beta N_\gamma}{N_c} = N_0 \left[1 + \frac{(1 - \varepsilon_\beta)}{\varepsilon_\beta} \left(\frac{\alpha \varepsilon_{ec} + \varepsilon_{\beta\gamma}}{1 + \alpha} \right) \right] \quad (17)$$

Sendo $N_c/N_\gamma = \varepsilon_\beta$ podemos reescrever a equação (17) como

$$\frac{N_\beta N_\gamma}{N_c} = N_0 \left[1 + \frac{(1 - \frac{N_c}{N_\gamma})}{\frac{N_c}{N_\gamma}} \left(\frac{\alpha \varepsilon_{ec} + \varepsilon_{\beta\gamma}}{1 + \alpha} \right) \right] \quad (18)$$

A atividade é determinada pelo ajuste linear da equação (18), sendo $\frac{N_{\beta}N_{\gamma}}{N_c}$ a

variável dependente, $\frac{(1 - \frac{N_c}{N_{\gamma}})}{\frac{N_c}{N_{\gamma}}}$ a variável independente, o termo $N_0 \left(\frac{\alpha \varepsilon_{ec} + \varepsilon_{\beta\gamma}}{1 + \alpha} \right)$

o coeficiente angular e N_0 o coeficiente linear da reta.

As equações que regem o método do traçador (Koskinas, 2008) pela técnica de extrapolação da eficiência são dadas por:

$$N_{\beta(P+T)} = \left\{ N_{0tr} \left[\varepsilon_{\beta tr} + \left(1 - \varepsilon_{\beta tr} \right) \left(\frac{\alpha_{tr} \varepsilon_{ce_{tr}} + \varepsilon_{\beta\gamma_{tr}}}{1 + \alpha_{tr}} \right) \right] \right\} + N_{0p} \varepsilon_{\beta p} \quad (19)$$

$$N_{\gamma} = N_{0tr} \varepsilon_{\gamma_{tr}} \frac{1}{1 + \alpha_{tr}} \quad (20)$$

$$N_c = N_{0tr} \varepsilon_{\beta tr} \varepsilon_{\gamma_{tr}} \frac{1}{1 + \alpha_{tr}} \quad (21)$$

Da combinação das equações (19), (20) e (21) resulta na equação:

$$\frac{N_{\beta(P+T)} N_{\gamma}}{N_c} = N_{0tr} \left\{ 1 + \frac{(1 - \varepsilon_{\beta tr})}{\varepsilon_{\beta tr}} \frac{(\alpha_{tr} \varepsilon_{ce_{tr}} + \varepsilon_{\beta\gamma_{tr}})}{1 + \alpha_{tr}} \right\} + N_{0p} \frac{\varepsilon_{\beta p}}{\varepsilon_{\beta tr}} \quad (22)$$

onde

$N_{\beta(P+T)}$ é a taxa de contagem beta (beta puro (P)+ traçador (T))

N_{γ} e N_c são as taxas de contagem gama e coincidência do traçador, respectivamente;

- N_{otr} é a taxa de desintegração do traçador;
- N_{op} é a taxa de desintegração do beta puro;
- $\varepsilon_{\beta tr}$ é a eficiência beta do traçador;
- $\varepsilon_{\beta p}$ é a eficiência beta do beta puro;
- $\varepsilon_{\gamma tr}$ é a eficiência gama ;
- $\varepsilon_{\beta \gamma tr}$ é a eficiência gama do detector beta;
- ε_{cetr} é a eficiência do detector beta para elétrons de conversão do traçador;
- α_{tr} é o coeficiente o coeficiente de conversão interna do traçador.

Sendo a taxa de desintegração do traçador conhecida previamente, a equação (22) pode ser escrita como:

$$\frac{N_{\beta(P+T)}N_{\gamma}}{N_c} - N_{otr} = N_{op} \frac{\varepsilon_{\beta P}}{\varepsilon_{\beta tr}} \quad (23)$$

Quando as fontes do nuclídeo emissor beta puro e do traçador são combinadas em uma única fonte, a relação entre as eficiências de detecção pode ser representada por uma função **G** da eficiência do traçador. Esta relação é definida por:

$$\left(\frac{1 - \varepsilon_{\beta P}}{\varepsilon_{\beta P}} \right) = G \left(\frac{1 - \varepsilon_{\beta tr}}{\varepsilon_{\beta tr}} \right) \quad (24)$$

Como a $\varepsilon_{\beta tr}$ é dada pelo parâmetro N_c/N_{γ} , a equação (23) pode ser reescrita como:

$$\frac{N_{\beta(P+T)}N_{\gamma}}{N_c} - N_{otr} = N_{op} \left(1 + G' \left(\frac{1 - N_c / N_{\gamma}}{N_c / N_{\gamma}} \right) \right) \quad (25)$$

A função **G'** é usualmente representada por um polinômio e tende a zero quando o $((1 - N_c/N_{\gamma}) / N_c/N_{\gamma})$ vai à zero. Neste trabalho a curva de extrapolação

foi fornecida por simulação por meio do código ESQUEMA (Dias, 2013, 2006) que utiliza a técnica de Monte Carlo, descrito a seguir.

4.4.5 Simulação pelo método de Monte Carlo

O código ESQUEMA (Dias, 2013) é um código desenvolvido no LMN para calcular a curva de extrapolação utilizada na padronização de radionuclídeos em sistema de coincidência $4\pi\beta-\gamma$, por meio da técnica de Monte Carlo. Este código faz uso de parâmetros do esquema de decaimento, geometria do sistema e características da fonte radioativa para simular todos os processos de detecção no sistema de coincidências predizendo o comportamento da curva de extrapolação. As curvas de resposta do detector são obtidas por meio do código de transporte de radiação MCNP5 (ORNL, 2006).

Para aplicação do método de Monte Carlo na técnica do traçador, o esquema de decaimento do traçador usado na simulação, é modificado, incluindo o esquema de decaimento do beta puro. Como resultado, todo o experimento de coincidência pode ser simulado. Deste modo, a equação (26) pode ser reproduzida por cálculo como uma função da eficiência beta, para os picos de absorção total da radiação gama selecionada, fornecendo a curva de extrapolação para cada condição experimental. Na presente experiência, a eficiência de beta foi variada por discriminação eletrônica (variação da altura de pulso).

Os resultados da atividade das fontes são obtidos minimizando o valor do χ^2

$$\chi^2 = (\vec{y}_{exp} - N_o \vec{y}_{MC})^T V^{-1} (\vec{y}_{exp} - N_o \vec{y}_{MC}) \quad (26)$$

onde

$\vec{y}_{exp}$ é o vetor experimental $\left(\frac{N_\beta N_\gamma}{N_c} - N_{otr} \right)_{exp}$,

$\vec{y}_{MC}$ é o vetor $\left(\frac{N_\beta N_\gamma}{N_c} - N_{otr} \right)_{MC}$ calculado por Monte Carlo pelo programa

ESQUEMA para uma atividade unitária;

- N_0 é a atividade da fonte radioativa beta puro;
- V é a matriz de covariância, incluindo as incertezas experimentais e as incertezas calculadas;
- T é a matriz transposta.

4.5 PARTE EXPERIMENTAL,

4.5.1 Contador de Cintilação Líquida LSC-TRICARB 2100 TR

O sistema de cintilação líquida LSC TRICARB modelo 2100 TR marca PACKARD, utilizado neste trabalho é constituído de dois tubos fotomultiplicadores (TFM) operando em coincidência. O parâmetro indicador de *quenching* QIP é obtido pelo método do índice espectral de padrão externo, denominado no sistema TRICARB, de tSIE (*transformed Spectral Index of the External standard*). A fonte emissora gama utilizada é uma fonte de ^{133}Ba , que é aproximada à amostra por um período de um minuto.

O controle do sistema é feito por meio de um código instalado em um computador dedicado, que controla tanto a troca automática das amostras como as medidas.

Para a medida das amostras deve ser montado um protocolo específico onde são selecionados: os intervalos de energia de interesse, os tempos de medida, o número de ciclos de medida e o tipo do método de medida do parâmetro de *quenching* (QIP).

A saída de dados é feita por meio de uma impressora matricial, onde são impressas as contagens integradas do espectro medido em contagens por minuto (cpm) de cada amostra. Neste trabalho foi utilizado o intervalo de energia máximo, de 0 a 2000 canais. O tempo de medida de cada amostra foi de 30 minutos com três ciclos de medida. Antes do início das medidas das amostras, foram colocadas amostras de ^3H , ^{14}C e Bg (branco) fornecidas pelo fabricante com um protocolo de medida específico que permite o ajuste da tensão dos tubos fotomultiplicadores e do sistema eletrônico de análise.

Na FIG. 22 é mostrada uma foto do sistema TRICARB 2100TR.

FIGURA 22. Sistema TRICARB modelo 2100 TR

4.5.2 Contador de Cintilação Líquida LSC HIDEX 300SL

O sistema HIDEX é um contador de cintilação automático modelo 300SL (Automatic Liquid Scintillator Counter) com trocador automático de amostras, que opera com 3 tubos fotomultiplicadores (TFM) alinhados a 120° (HIDEX, 2008), empregando o método TDCR.

Para medida das amostras utiliza o código MicroWin 2000 que controla tanto as operações do sistema como fornece as medidas e a eficiência TDCR. Por meio deste código é possível entre outras informações selecionar o tempo de medida, o número de ciclos de medida e também os intervalos de energia de interesse além de outras funções resposta.

As medidas no sistema HIDEX foram feitas utilizando o intervalo de canais máximo (0 a 1023). O tempo de medida de cada amostra foi de 10 minutos com um ciclo. A saída de dados consiste das contagens de cada amostra em contagens por minuto (cpm) e da eficiência TDCR correspondente. A FIG. 23 mostra uma foto do sistema HIDEX 300SL.

FIGURA 23. Sistema HIDEX modelo 300 SL

4.5.3 Preparação de amostras para os sistemas de cintilação líquida

As amostras de ^{14}C e de ^3H a serem medidas nos sistemas de cintilação líquida foram preparadas com os três tipos de soluções cintiladoras comerciais selecionadas. Para cada conjunto foram utilizados frascos de vidro com baixa concentração de potássio.

Todas as amostras foram preparadas com a mesma quantidade de solução cintiladora (15 mL) por meio de uma pipeta automática calibrada e a quantidade de material radioativo foi determinada por pesagem pelo método do picnômetro (Campion, 1975) em balança Mettler XP56. As amostras foram misturadas e agitadas para obtenção de uma solução homogênea.

A escolha da quantidade de solução cintiladora utilizada foi baseada no estudo feito por Leonardo (Leonardo, 2004). Uma solução carregadora de nitrometano (CH_3NO_2) foi utilizada para variação do fator de *quenching*.

Para cada tipo de solução cintiladora foram preparadas de 6 a 8 amostras com quantidades de solução carregadora variável, correspondente a diferentes fatores de *quenching*.

4.5.4 Sistemas de coincidência $4\pi\beta\gamma$

O sistema de coincidência $4\pi\beta\gamma$ utilizado é constituído por um contador proporcional a gás fluente (90% de argônio e 10% de metano) operado a uma pressão de 0,1 MPa, para detecção da radiação beta acoplado a dois cristais de NaI(Tl). A coleção dos pulsos detectados foi efetuada por meio do sistema de coincidências por software (SCS), desenvolvido no LMN (Toledo, 2008), que consiste do uso de uma placa modelo PCI-6132 da National Instruments com quatro canais independentes operado pelo software Labview 8.5 (National Instruments, 2014).

Este sistema registra os pulsos provenientes do amplificador conectado a cada detector do sistema de coincidências: contador proporcional e aos cristais cintiladores, de modo a registrar as informações referentes ao tempo e altura de pulso dos eventos ocorridos. Na FIG. 24 é mostrado o diagrama de blocos do sistema de coincidências por software (SCS), onde AT é alta tensão, Pré-amp é pré amplificador; Amp. é amplificador, Soma é o modulo que irá somar os pulsos enviados pelos amplificadores dos dois cristais de NaI(Tl), Painel Conec. é a placa de conexão e PC NI é a placa da National Instruments instalada no micro computador.

FIGURA 24. Diagrama de blocos do sistema de coincidências por software (SCS)

Um programa de computador, desenvolvido no LMN, denominado SCTAC6 (Dias, 2011), analisa os dados de altura de pulso, tempo de ocorrência, estabelece os níveis de discriminação das duas vias de detecção beta e gama, tempo de resolução e tempo morto, verifica as coincidências ocorridas dentro do tempo de resolução considerado e fornece posteriormente a atividade medida.

Para padronização do ^{14}C pelo método do traçador foi utilizado o ^{60}Co como emissor beta gama. A determinação da eficiência beta do detector proporcional foi feita pela seleção dos picos de absorção total de 1173 e 1332 keV da radiação gama emitida em coincidência com as partículas beta do ^{60}Co .

Nas FIG. 25, 26 e 27 são apresentados os espectros beta, gama e de coincidências reconstituídos pelo programa SCTAC6, para posterior cálculo da atividade.

FIGURA 25. Espectro beta do ^{60}Co , proveniente do detector proporcional 4π , medido no sistema SCS, reconstituído pelo programa SCTAC6

FIGURA 26. Espectro gama do ^{60}Co , proveniente da soma das contagens nos dois cristais de NaI(Tl), medido no sistema SCS, reconstituído pelo programa SCTAC6

FIGURA 27. Espectro de coincidências β - γ do ^{60}Co , determinado pelo programa SCTAC6, neste espectro são mostradas as contagens totais N_β , N_γ e N_c .

4.5.5 Preparação de amostras para o sistema de coincidências $4\pi\beta\text{--}\gamma$

As fontes radioativas foram preparadas a partir da deposição de alíquotas de massa conhecida de ^{14}C e de ^{60}Co em substratos de COLLODION (nitrato de celulose) bem finos, com densidade superficial de 10 a 20 $\mu\text{g cm}^{-2}$ metalizado com Au (densidade superficial de 10 $\mu\text{g cm}^{-2}$) para torná-los condutores. No método do traçador, as alíquotas do emissor beta-gama e do emissor beta puro em estudo, são depositadas uma (traçador) sobre a outra (beta puro).

As massas foram determinadas pelo uso do método do picnômetro em balança Mettler XP56. As fontes foram secas em dissecador.

5 RESULTADOS

A seguir serão apresentados os resultados obtidos para as eficiências do padrão de ^3H nos sistemas de cintilação líquida, com as três soluções cintiladoras utilizadas assim como os resultados da atividade específica da solução de ^{14}C empregando os métodos CIEMAT/NIST e TDCR, e os resultados obtidos com o sistema de coincidência $4\pi\beta-\gamma$ empregando o método do traçador.

5.1 Comparação das eficiências das soluções cintiladoras

Para avaliação das eficiências das soluções cintiladoras estudadas com relação ao uso de agente *quenching* de nitrometano, foram preparadas amostras com solução radioativa padrão de ^3H . Estas amostras foram medidas em diferentes datas.

Na TAB. 2 são apresentadas as eficiências de amostras de ^3H preparadas com a solução cintiladora Ultima Gold com quantidades distintas de nitrometano, medidas no sistema TRICARB em duas datas distintas: setembro e dezembro. Nas TAB. 3 e 4 são apresentados os resultados obtidos em 6 amostras preparadas com as soluções cintiladoras, Optiphase HiSafe3 e InstaGel Plus medidas em março e agosto no mesmo sistema TRICARB. As primeiras medidas foram feitas logo após a preparação, as medidas posteriores (após alguns meses) foram feitas para verificar se ocorria alguma alteração nas eficiências em função da presença do agente *quenching*. As eficiências foram calculadas pela equação 2 do item 4.4.1, correspondendo à média dos três ciclos considerados, a incerteza absoluta apresentada entre parênteses foi calculada pela soma quadrática das incertezas estatísticas e sistemáticas, de modo semelhante ao apresentado na tabela 10.

O desvio relativo se refere à comparação das eficiências das medidas feitas logo após a preparação com as medidas feitas após alguns meses.

A solução de ^3H utilizada foi uma solução padrão fornecida pelo LNMRI (Laboratório Nacional de Metrologia da Radiação Ionizante), com atividade

específica de 47,99 (0,74) kBq.g⁻¹. Todas as amostras continham 15 mL de solução cintiladora e alíquotas de aproximadamente 30 mg de material radioativo.

TABELA 2: Eficiência das amostras de ³H medidas no sistema TRICARB com solução cintiladora Ultima Gold

Amostra	Massa ³ H (mg)	Nitro Metano (μL)	Efic.* Set. (%)	Efic.* Dez. (%)	Desvio Relativo (%)
1	36,766	0	40,7 (7)	40,7 (7)	0
2	44,198	5	39,4 (7)	39,3 (7)	0,25
3	32,758	10	37,5 (7)	37,7 (7)	-0,53
4	33,709	15	36,2 (7)	36,6 (7)	-1,1
5	36,119	20	32,3 (7)	32,7 (7)	-0,4
6	40,399	25	34,4 (7)	34,0 (7)	1,2
7	35,673	30	32,9 (7)	32,9 (7)	0
8	42,957	35	32,0 (7)	32,1 (7)	-0,3

*O número entre parênteses corresponde à incerteza absoluta

TABELA 3: Eficiência das amostras de ³H medidas no sistema TRICARB com solução cintiladora Optiphase

Amostra	Massa ³ H (mg)	Nitro Metano (μL)	Efic.* Março (%)	Efic.* Agosto (%)	Desvio relativo (%)
1	39,995	0	38,3 (7)	38,0(7)	0,8
2	36,607	10	24,7(7)	23,7(7)	4,2
3	35,586	20	25,4(7)	24,2(7)	4,9
4	33,535	30	20,1(7)	19,0(7)	5,8
5	33,903	40	18,5(7)	17,4(7)	6,3
6	33,858	50	12,1(7)	11,2(7)	8,0

*O número entre parênteses corresponde à incerteza absoluta

TABELA 4: Eficiência das amostras de ^3H medidas no sistema TRICARB com solução cintiladora InstaGel

Amostra	Massa ^3H (mg)	Nitro Metano (μL)	Efic.* Março (%)	Efic.* Agosto (%)	Desvio relativo (%)
1	34,432	0	43,5 (7)	43,1 (7)	0,97
2	32,398	10	30,0(7)	27,8(7)	7,80
3	34,251	20	24,9(7)	22,5(7)	10,6
4	32,915	30	26,9(7)	23,7 (7)	13,4
5	35,197	40	17,9(7)	16,1(7)	10,9
6	32,924	50	15,6(7)	13,7 (7)	13,95

*O número entre parênteses corresponde à incerteza absoluta

Nas TAB. 5, 6 e 7 são apresentados os valores obtidos com o sistema HIDEX para as eficiências das amostras de ^3H preparadas com as três soluções cintiladoras em datas distintas, uma logo após a preparação e outro após decorridos alguns meses.

TABELA 5: Eficiência das amostras de ^3H medidas no sistema HIDEX com solução cintiladora Ultima Gold

Amostra	Massa ^3H (mg)	Nitro Metano (μL)	Efic.* Out. (%)	Efic.* Dez. (%)	Desvio Relativo (%)
1	36,766	0	51,8 (1)	51,7 (1)	0,19
2	44,198	5	50,2 (1)	50,1 (1)	0,20
3	32,758	10	48,8(1)	48,8(1)	0
4	33,709	15	47,5 (1)	47,6 (1)	-0,21
5	36,119	20	42,6 (1)	42,6 (1)	0
6	40,399	25	45,2 (1)	45,1 (1)	0,22
7	35,673	30	44,1 (1)	43,9 (1)	0,45
8	42,957	35	43,0 (1)	43,4 (1)	-0,93

*O número entre parênteses corresponde à incerteza absoluta

TABELA 6: Eficiência das amostras de ^3H medidas no sistema HIDEX com solução cintiladora Optiphase

Amostra	Massa ^3H (mg)	Nitro Metano (μL)	Efic.* Março (%)	Efic.* Agosto (%)	Desvio Relativo (%)
1	39,995	0	48,9 (1)	48,3 (1)	1,24
2	36,607	10	35,7 (1)	34,1 (1)	4,7
3	35,586	20	36,2 (1)	34,6 (1)	4,6
4	33,535	30	30,8 (1)	29,2 (1)	5,5
5	33,903	40	29,3 (1)	27,6 (1)	6,2
6	33,858	50	22,0 (2)	21,1 (2)	4,8

*O número entre parênteses corresponde à incerteza absoluta

TABELA 7: Eficiência das amostras de ^3H medidas no sistema HIDEX com solução cintiladora InstaGel

Amostra	Massa ^3H (mg)	Nitro Metano (μL)	Efic.* Março (%)	Efic.* Agosto (%)	Desvio Relativo (%)
1	34,432	0	53,9 (1)	53,4 (1)	0,93
2	32,398	10	40,7 (1)	37,7 (1)	7,96
3	34,251	20	35,4 (1)	32,3 (1)	9,60
4	32,915	30	36,7 (1)	34,7 (1)	5,76
5	35,197	40	28,4 (1)	25,8 (1)	10,1
6	32,924	50	26,0 (2)	23,4 (1)	11,1

*O número entre parênteses corresponde à incerteza absoluta

Como pode ser visto os resultados obtidos tanto no sistema TRICARB como no sistema HIDEX, para a solução Ultima Gold não apresentaram alterações significativas, após três meses, tanto na amostra sem *quenching* como nas amostras com *quenching*. No entanto, nas amostras das soluções cintiladoras Optiphase e InstaGel, apesar das amostras sem *quenching* não apresentarem

uma variação significativa, nas amostras com *quenching* a variação foi muito alta entre 4% e 14%, mesmo não apresentando nenhuma alteração visual.

5.2 Padronização da solução de ^{14}C em sistema de cintilação líquida

A seguir serão apresentados os resultados da padronização do ^{14}C em sistemas de cintilação líquida pelos métodos CIEMAT/NIST e TDCR. Para a padronização em sistema de cintilação líquida foram preparadas seis amostras de ^{14}C com cada uma das soluções cintiladoras, Ultima Gold, Optiphase e InstaGel e seis amostras com padrão de ^3H para cada solução cintiladora.

5.2.1 Método CIEMAT/NIST

Os resultados das medidas no sistema de LSC TRICARB foram analisados determinando-se as eficiências de detecção para o ^{14}C por meio do método CIEMAT/NIST. As curvas de eficiência teóricas do padrão ^3H e do ^{14}C foram obtidas pelo código CN 2001 (Gunther, 2001). Para determinação da eficiência do ^{14}C em função do parâmetro QIP, foi utilizado o programa LINFIT de ajuste pelo método de mínimos quadrados desenvolvido no LMN (Dias, 1999).

A variação do parâmetro indicador de *quenching* foi obtida pela adição de quantidades distintas de nitro metano e de nitro metano mais 1 mL de H_2O destilada, a adição de água foi feita para verificação de sua influência no fator indicador de *quenching* (Verrezen, 2008).

O padrão de ^3H utilizado foi o mesmo utilizado nas medidas anteriormente apresentadas.

Nas FIG. 28 e 29 são apresentadas, como exemplo, as curvas de figura de mérito versus eficiência teórica do ^3H e eficiência teórica do ^{14}C versus figura de mérito, calculadas pelo código CN 2001 para a solução cintiladora Ultima Gold para as amostras com nitrometano mais H_2O .

FIGURA 28. Curva teórica do ^3H obtida pelo código CN 2001 para amostras de Ultima Gold com nitro metano mais H_2O .

FIGURA 29. Curva teórica do ^{14}C obtida pelo código CN 2001 para amostras de Ultima Gold com nitro metano mais H_2O .

Na FIG. 30 é apresentada a curva universal de figura de mérito versus *quenching* das amostras do traçador, a partir da qual foram determinadas as eficiências das amostras de ^{14}C correspondentes as fatores de *quenching* experimentais para a condição Ultima Gold com nitro metano mais H_2O .

FIGURA 30. Curva universal da Figura de Mérito versus parâmetro indicador de *quenching* para amostras de Ultima Gold mais nitro metano mais H₂O.

Na TAB. 8 são apresentados os valores das massas e das eficiências experimentais das amostras de ^3H , assim como as quantidades de nitro metano e os valores de quenching. Após as medidas das amostras com nitro metano, foi adicionado 1 mL de H₂O destilada nas amostras medidas, para comparação das eficiências, com este outro agente *quenching*, para as soluções cintiladoras Ultima Gold, Optiphase e InstaGel, respectivamente.

TABELA 8: Eficiência das amostras de ^3H com nitrometano e nitrometano + H_2O medidas no sistema TRICARB com as soluções cintiladoras utilizadas

Sol. Cint.	Amostra	Massa ^3H (mg)	Nitro metano (μL)	QIP*	Efic.* c/Nitro (%)	QIP*	Efic.* c/Nitro + H_2O (%)	Desvio Relativo %
Ultima Gold	1	21,038	0	548 (4)	41,9 (6)	475 (2)	38,3 (6)	8,6
	2	29,563	10	424 (2)	34,4 (6)	378 (1)	31,7 (5)	7,9
	3	62,793	20	333 (1)	27,5 (4)	304 (1)	25,6(4)	6,7
	4	22,166	30	247 (1)	19,7 (4)	229 (2)	18,4 (3)	6,6
	5	38,291	50	187 (1)	13,4 (2)	175 (1)	12,9 (2)	3,5
	6	45,823	60	139 (1)	8,9 (2)	133 (1)	8,8 (2)	1,2
Opt.	1	39,347	0	520 (1)	38,1 (6)	425 (2)	32,9 (5)	13,6
	2	24,126	10	418 (1)	31,8 (5)	351 (1)	27,5 (4)	13,7
	3	38,780	20	334 (2)	26,6 (4)	289 (2)	23,1 (4)	13,3
	4	10,785	30	232 (2)	17,4 (4)	205 (1)	15,1 (3)	13,1
	5	11,715	50	177 (1)	12,0 (3)	159 (1)	10,8 (5)	9,9
	6	9,606	60	131 (1)	7,6 (4)	120 (1)	7,5 (3)	0,8
Inst. Gel Plus	1	28,841	0	566 (1)	41,0 (6)	435 (1)	34,8 (5)	15,2
	2	19,615	10	450 (1)	36,3 (6)	360 (2)	30,6 (5)	15,8
	3	24,745	20	365 (1)	29,0 (6)	300 (2)	24,5(4)	15,8
	4	16,951	30	266 (1)	22,0 (5)	222 (2)	18,4 (4)	16,1
	5	28,714	50	196 (1)	15,4 (2)	166 (2)	12,7 (3)	17,2
	6	16,862	60	163 (1)	12,5 (3)	140 (2)	10,4 (4)	17,3

*O número entre parênteses corresponde à incerteza absoluta

Comparando os comportamentos das três soluções cintiladoras usadas, conclui-se que a Ultima Gold apresentou menor desvio com relação a adição de H_2O .

Na TAB. 9 são apresentados os resultados obtidos para as amostras de ^{14}C preparadas com as três soluções cintiladoras, com *quenching* de nitro metano

e com nitrometano mais 1 mL H₂O medidos no sistema TRICARB e as médias aritméticas das atividades de cada amostra. O volume de solução cintiladora foi de 15 mL para todas as amostras. Amostras com quantidade de nitro metano de 50 µL e 60 µL não foram consideradas uma vez que o código CN2001 disponível não analisa valores de eficiência de ³H abaixo de 15%.

TABELA 9: Atividade das amostras de ¹⁴C com nitro metano e com nitro metano + H₂O medidas no sistema TRICARB com as soluções cintiladoras utilizadas

Sol. Cint.	Amostra	Massa ¹⁴ C (mg)	Efic. c/Nitro* (%)	Ativ. (kBq.g ⁻¹)*	Efic. c/Nitro +H ₂ O* (%)	Atividade (kBq.g ⁻¹)*
Ultima Gold	1	60,372	92,8 (5)	29,5 (5)	91,9 (5)	29,3 (5)
	2	42,007	91,5 (5)	29,4 (5)	90,8 (5)	29,2 (5)
	3	55,782	86,0 (4)	29,1 (5)	85,0 (5)	29,0 (5)
	4	57,398	86,1 (4)	29,2 (5)	85,1 (5)	29,1 (6)
	Média aritmética			29,30 (10)		29,14 (6)
Optiphase	1	48,978	91,9 (5)	29,7 (5)	90,1 (5)	29,5 (5)
	2	41,68	90,3 (5)	29,7 (5)	89,1 (5)	29,5 (6)
	3	55,502	88,5 (4)	29,5 (5)	87,0 (5)	29,3 (5)
	4	39,35	84,0 (4)	29,7 (5)	83,6 (5)	29,1 (6)
	Média aritmética			29,67(6)		29,3 (10)
InstaGel Plus	1	45,389	92,8 (5)	28,6 (4)	91,4 (5)	29,47 (47)
	2	39,840	91,3 (5)	28,8 (5)	89,9 (5)	29,45 (48)
	3	43,231	89,5 (5)	29,0 (5)	87,8 (5)	29,45 (52)
	4	52,980	86,2 (4)	28,3 (5)	84,5 (5)	29,23 (54)
	Média aritmética			28,67 (16)		29,40 (6)

*O número entre parênteses corresponde à incerteza absoluta

Na TAB. 10 são apresentadas as incertezas parciais em porcentagem consideradas para as eficiências do traçador em função do parâmetro indicador de *quenching*, medidas pelo método CIEMAT/NIST, com respectivas correlações.

TABELA 10: Incertezas parciais em porcentagem consideradas para o cálculo da eficiência das amostras de ^3H com nitro metano e nitro metano + H_2O medidas no sistema TRICARB com as soluções cintiladoras utilizadas, com respectivas correlações.

Sol. Cint.	Amostra	Nitro				Nitro + H_2O		
		$\sigma_{\text{sist.}}$ %	σ_{Total} %	σ_{QIP} %	σ_{est} %	σ_{Total}^* %	σ_{QIP} %	σ_{est} %
Ultima Gold	1	1,5	1,69	0,76	0,06	1,74	0,44	0,08
	2	1,5	1,65	0,49	0,46	1,75	0,26	0,54
	3	1,5	1,61	0,35	0,44	1,68	0,19	0,46
	4	1,5	1,71	0,47	0,66	2,08	0,91	0,75
	5	1,5	1,73	0,53	0,68	2,16	0,66	1,10
	6	1,5	1,91	0,42	1,10	2,56	0,87	1,47
Opt.	1	1,5	1,53	0,11	0,25	1,59	0,36	0,28
	2	1,5	1,61	0,24	0,51	1,73	0,33	0,56
	3	1,5	1,58	0,46	0,17	1,78	0,53	0,61
	4	1,5	2,17	0,66	1,42	2,70	0,56	1,50
	5	1,5	2,73	0,65	2,18	5,49	0,73	4,71
	6	1,5	4,77	0,88	4,44	6,46	0,96	4,25
Inst. Gel Plus	1	1,5	1,60	0,20	0,50	1,67	0,13	0,47
	2	1,5	1,58	0,22	0,44	1,72	0,56	0,37
	3	1,5	1,61	0,27	0,50	1,78	0,58	0,49
	4	1,5	2,11	0,43	1,42	2,60	0,78	1,29
	5	1,5	1,57	0,30	0,36	2,47	1,04	1,60
	6	1,5	2,34	0,35	1,76	4,41	1,24	3,52
Correlação		1		0	0		0	0

*O número entre parênteses corresponde à incerteza absoluta

Sendo: $\sigma_{\text{sist.}}$ a incerteza sistemática que corresponde à soma quadrática das incertezas na massa, atividade do ^3H e correção para decaimento, σ_{QIP} o desvio padrão dos valores de QIP referentes aos três ciclos medidos e $\sigma_{\text{est.}}$ o desvio padrão das medidas de ^3H referentes aos três ciclos medidos.

Na TAB. 11 são apresentadas as incertezas parciais em porcentagem consideradas para determinação da atividade da solução de ^{14}C medida pelo método CIEMAT/NIST, com respectivas correlações.

TABELA 11: Incertezas parciais em porcentagem consideradas para o cálculo da atividade da solução de ^{14}C com nitro metano e nitro metano + H_2O medidas no sistema TRICARB com as soluções cintiladoras utilizadas, com respectivas correlações.

Sol. Cint.	Amostr a	$\sigma_{\text{sist.}}$ %	σ_{Total} %	Nitro		Nitro + H_2O		
				σ_{QIP} %	σ_{est} %	σ_{Total}^* %	σ_{QIP} %	σ_{est} %
Ultima Gold	1	1,51	1,59	0,48	0,12	1,55	0,33	0,14
	2	1,58	1,60	0,23	0,01	1,74	0,64	0,37
	3	1,60	1,62	0,24	0,05	1,91	1,02	0,17
	4	1,59	1,61	0,23	0,04	1,96	1,10	0,34
Opt.	1	1,51	1,56	0,41	0,03	1,55	0,24	0,28
	2	1,58	1,63	0,29	0,29	1,89	0,77	0,69
	3	1,60	1,66	0,31	0,31	1,81	0,75	0,38
	4	1,59	1,71	0,45	0,45	2,04	1,05	0,73
Inst. Gel Plus	1	1,51	1,55	0,10	0,34	1,60	0,48	0,22
	2	1,58	1,67	0,48	0,27	1,62	0,28	0,19
	3	1,60	1,63	0,16	0,27	1,75	0,68	0,19
	4	1,59	1,83	0,84	0,36	1,86	0,95	0,16
Correlação		1		0	0		0	0

*O número entre parênteses corresponde à incerteza absoluta

Sendo: $\sigma_{\text{sist.}}$ a incerteza sistemática que corresponde à soma quadrática das incertezas na massa, eficiência do traçador e incerteza na eficiência teórica determinada pelo código CN 2001, σ_{QIP} o desvio padrão dos valores de QIP

referentes aos três ciclos medidos e σ_{est} , o desvio padrão das medidas de ^{14}C referentes aos três ciclos medidos.

5.2.2 Método TDCR

Na TAB. 12 são apresentados os resultados das eficiências TDCR obtidas para as amostras de ^3H medidas no sistema HIDEX 300 SL, para avaliação das soluções cintiladoras estudadas. Como as medidas pelo método TDCR não dependem do uso de um traçador, nesta tabela são apresentadas também as eficiências TDCR obtidas sem *quenching*.

Pela TAB. 12 verifica-se o desvio relativo das eficiências TDCR das amostras de ^3H sem *quenching* e com nitro metano variou num intervalo de 12% a 63% para as três soluções cintiladoras usadas, o que demonstra que as quantidades de 50 μL e 60 μL tem um efeito significativo no decréscimo das eficiências, indicando que menores quantidades de agente quenching devem ser utilizadas.

A variação das eficiências com nitro metano em relação a adição de H_2O foi da ordem de 3% a 7% para a solução Ultima Gold, da ordem de 1,6% a 11 % para a solução Optiphase e de 9% a 13% para InstaGel.

TABELA 12: Eficiência TDCR das amostras de ^3H sem QIP, com nitro metano e nitro metano + H_2O medidas no sistema HIDEX com as soluções cintiladoras utilizadas.

Solução Cintiladora	Amostra	Efic TDCR. sem QIP (%)	Efic.* TDCR c/Nitro (%)	Desvio Relativo entre sem QIP e c/nitro %	Efic. TDCR c/Nitro + H_2O * (%)	Desvio Relativo entre c/nitro e c/nitro + H_2O %
Ultima Gold	1	52,6 (1)	52,3 (1)	0,5	48,6 (1)	7,1
	2	51,4 (1)	44,9 (1)	12,7	41,9 (1)	6,9
	3	51,8 (1)	38,7 (1)	25,2	36,4 (1)	5,9
	4	50,7 (1)	30,7 (2)	39,5	28,5 (2)	7,2
	5	51,9 (1)	24,6 (2)	52,6	23,2 (2)	5,7
	6	51,7 (1)	18,9 (2)	63,6	18,2 (2)	3,2
Optiphase	1	49,8 (1)	49,5 (1)	0,6	43,9 (1)	11,3
	2	49,6 (1)	43,7 (1)	11,9	38,8 (1)	11,2
	3	49,2 (1)	37,8 (1)	23,2	34,0 (1)	10,1
	4	49,7 (2)	29,2 (3)	41,2	26,8 (3)	8,2
	5	50,4 (2)	24,0 (3)	53,4	21,7 (3)	7,7
	6	50,7 (2)	18,3 (4)	63,9	18,0 (4)	1,6
InstaGel Plus	1	54,1 (1)	53,7 (1)	0,8	46,6 (1)	13,2
	2	54,0 (1)	48,1 (1)	11,0	42,0 (2)	12,7
	3	54,2 (1)	42,4 (1)	21,7	37,3 (2)	12,0
	4	54,8 (1)	34,0 (2)	37,9	29,7 (2)	12,6
	5	54,2 (1)	26,6 (2)	50,9	23,5 (2)	11,7
	6	53,8 (1)	22,8 (3)	57,6	20,6 (3)	9,6

*O número entre parênteses corresponde à incerteza absoluta

Na TAB. 13 são apresentados os resultados obtidos para as amostras de ^{14}C preparadas com as três soluções cintiladoras, sem *quenching*, com *quenching*

de nitro metano e com nitro metano mais 1 mL H₂O medidos no sistema HIDEX.

O volume de solução cintiladora foi de 15 mL para todas as amostras, as quantidades de nitro metano adicionadas são iguais às adicionadas nas amostras de ³H, assim como a quantidade de água (1 mL). Neste caso as eficiências independem da eficiência do traçador. Sendo assim, consideramos também as 6 amostras sem *quenching* para determinação da atividade final que foi obtida pela média aritmética.

Na FIG. 31 são apresentados espectros típicos obtidos pelo sistema HIDEX 300SL para uma amostra de ¹⁴C sem *quenching*, com *quenching* de nitro metano e nitro metano + H₂O preparada com a solução cintiladora Ultima Gold.

FIGURA 31. Espectros típicos obtidos pelo sistema HIDEX 300SL para uma amostra de ¹⁴C sem *quenching*, com *quenching* de nitro metano e nitro metano + H₂O.

Nota-se na FIG. 31 que as curvas apresentam um pequeno deslocamento no espectro, ocasionando a variação nas áreas e nas eficiências TDCR conforme mostrado nos dados apresentados na TAB. 13.

TABELA 13: Atividade das amostras de ^{14}C sem quenching, com nitrometano e com nitrometano + H_2O medidas no sistema HIDEX com as soluções cintiladoras utilizadas

Sol. Cint.		Massa ^{14}C (mg)	Efic. Sem QIP. (%)	Atividade (kBq g^{-1})	Efic. c/Nitro (%)	Ativ. (kBq g^{-1})	Efic. c/Nitro + H_2O (%)	Atividade (kBq g^{-1})
Ultima Gold	1	60,372	94,2 (1)	30,0 (1)	94,2 (1)	29,8 (1)	93,4 (1)	29,7 (1)
	2	42,007	94,4 (2)	30,0 (1))	93,5 (2)	29,7(1)	92,6 (2)	29,7 (1)
	3	55,782	94,5 (1)	29,9 (1)	88,5 (1)	30,1 (1)	87,2 (1)	30,1 (1)
	4	57,398	94,5(1)	30,0 (1)	88,7 (1)	30,2 (1)	87,2 (1)	30,2 (1)
	5	45,603	94,5 (2)	29,8 (1)	84,7 (2)	30,8 (1)	82,8 (2)	30,8 (1)
	6	50,042	94,4 (2)	30,0 (1)	80,6 (1)	31,2 (1)	78,6 (1)	31,2 (1)
	Média aritmética			29,95 (2)		30,3 (3)		30,3 (3)
Opt.	1	48,978	94,2 (2)	30,1(1)	94,1 (2)	29,9 (1)	92,9 (2)	29,9 (1)
	2	41,68	94,2 (2)	30,1(1)	92,7 (2)	30,1 (1)	91,2 (2)	30,0 (1)
	3	55,502	94,2 (1)	30,1 (1)	91,0 (1)	30,0 (1)	89,4 (1)	30,0 (1)
	4	39,35	94,4 (2)	30,2 (1)	87,6 (2)	31,0 (1)	85,5 (2)	30,6 (1)
	5	48,602	94,0 (2)	30,2 (1)	83,7 (1)	30,8 (1)	81,6 (1)	31,0 (1)
	6	69,137	93,9 (1)	30,1 (1)	78,9 (1)	31,3 (1)	76,8 (1)	31,5 (1)
	Média aritmética			30,14 (4)		30,4 (2)		30,5 (3)
Inst. Plus	1	45,389	94,6 (2)	29,5(1)	94,0 (2)	29,0 (1)	93,4 (2)	29,7 (1)
	2	39,84	94,7 (2)	29,7 (1)	92,9 (2)	29,1 (1)	92,0 (2)	30,0 (1)
	3	43,231	94,8 (2)	29,8 (1)	91,8 (2)	29,2 (1)	90,6 (2)	29,8 (1)
	4	52,98	94,7 (1)	29,6 (1)	88,2 (1)	29,1 (1)	86,9 (1)	30,3 (1)
	5	42,129	94,6 (2)	29,4 (1)	85,0 (2)	29,2 (1)	83,2 (2)	30,7 (1)
	6	55,077	94,5 (4)	29,5 (1)	80,3 (1)	29,9 (1)	79,5 (1)	31,3 (1)
	Média aritmética			29,58 (6)		29,2 (1)		30,3 (3)

*O número entre parênteses corresponde à incerteza absoluta

Na TAB. 14 são apresentadas as incertezas totais e parciais em porcentagem consideradas para as medidas da atividade da solução de ^{14}C obtida pelo método TDCR com as três soluções cintiladoras utilizadas.

TABELA 14: Incertezas totais e parciais em porcentagem consideradas para o cálculo da eficiência das amostras de ^{14}C com nitro metano e nitro metano + H_2O medidas no sistema HIDEX com as soluções cintiladoras utilizadas.

		Sem QIP			Nitro			Nitro + H_2O		
Sol. Cint.	Amostra	$\sigma_{\text{Tot.}}\%$	$\sigma_{\text{efic}}\%$ TDCR	$\sigma_{\text{est}}\%$	$\sigma_{\text{Tot.}}\%$	$\sigma_{\text{efic}}\%$ TDCR	$\sigma_{\text{est}}\%$	$\sigma_{\text{Tot.}}\%$	$\sigma_{\text{efic}}\%$ TDCR	$\sigma_{\text{est}}\%$
Ultima Gold	1	0,36	0,14	0,31	0,36	0,14	0,31	0,36	0,14	0,32
	2	0,42	0,17	0,37	0,43	0,17	0,38	0,43	0,17	0,38
	3	0,37	0,15	0,32	0,38	0,15	0,34	0,39	0,16	0,34
	4	0,37	0,15	0,32	0,38	0,15	0,33	0,38	0,15	0,33
	5	0,41	0,16	0,36	0,43	0,18	0,38	0,43	0,18	0,38
	6	0,39	0,16	0,34	0,42	0,17	0,36	0,42	0,18	0,37
OPT.	1	0,39	0,16	0,35	0,40	0,16	0,35	0,40	0,16	0,35
	2	0,42	0,17	0,37	0,43	0,17	0,38	0,43	0,17	0,38
	3	0,37	0,15	0,33	0,38	0,15	0,33	0,38	0,15	0,34
	4	0,43	0,17	0,39	0,45	0,18	0,40	0,46	0,19	0,40
	5	0,39	0,16	0,35	0,42	0,17	0,36	0,42	0,17	0,37
	6	0,34	0,13	0,29	0,36	0,15	0,31	0,36	0,15	0,32
INT.	1	0,41	0,16	0,36	0,42	0,17	0,37	0,41	0,17	0,36
	2	0,43	0,17	0,39	0,44	0,18	0,39	0,44	0,18	0,39
	3	0,42	0,17	0,37	0,43	0,17	0,38	0,43	0,17	0,38
	4	0,38	0,15	0,33	0,40	0,16	0,35	0,39	0,16	0,35
	5	0,43	0,17	0,38	0,45	0,19	0,40	0,45	0,18	0,39
	6	0,38	0,15	0,33	0,40	0,17	0,35	0,40	0,17	0,35
Correlação			1	0	-	1	0		1	0

*O número entre parênteses corresponde à incerteza absoluta

Sendo: $\sigma_{\text{sist.}}$ a incerteza sistemática que corresponde à soma quadrática das incertezas na massa, na correção para decaimento, e na eficiência TDCR (σ_{EficTDCR}) que é dada pela incerteza na razão N_T/N_D , consideradas correlacionadas e $\sigma_{\text{est.}}$ é a raiz da contagem total no tempo de medida (600 segundos), não correlacionada.

5.3 Medidas pelo método do traçador

A atividade do traçador de ^{60}Co utilizado foi de 155,89(53) kBq g⁻¹ determinada previamente no sistema de coincidências $4\pi\beta\text{-}\gamma$.

Os resultados das medidas de ^{14}C mais ^{60}Co no sistema de coincidências $4\pi\beta\text{-}\gamma$, obtidos pelo sistema de coincidências por software SCS, foram analisados por meio do programa SCTAC6 (Dias, 2014).

As curvas de extrapolação da eficiência foram analisadas por meio do programa LINFIT e as incertezas foram tratadas pela metodologia de análise de covariância. A eficiência beta foi variada pelo método de discriminação eletrônica.

A determinação da atividade foi feita aplicando-se a previsão teórica do comportamento da curva obtida pela simulação de Monte Carlo à ineficiência experimental.

Na FIG. 32 é apresentada a curva de extrapolação fornecida pelo programa ESQUEMA (Dias, 2013) para atividade unitária. Analisando-se esta curva nota-se uma inflexão no intervalo de ineficiências de 0 a 0,051. Esta inflexão pode ser justificada pelo fato de que as eficiências do ^{14}C nesta região são maiores que as eficiências de ^{60}Co , e que na região medida experimentalmente ocorre uma inversão, e a eficiência do ^{60}Co é maior que a do ^{14}C .

FIGURA 32. Curva de extrapolação determinada pelo programa ESQUEMA

Os resultados da atividade obtida pela curva de extrapolação da simulação de Monte Carlo são apresentados nas TAB. 15, 16 e 17 para as três fontes de ^{14}C medidas, com os respectivos valores de: nível de discriminação considerado, eficiência N_C/N_γ , ineficiências $(1-N_C/N_\gamma)/N_C/N_\gamma$ e os valores MC correspondentes às eficiências experimentais na curva de Monte Carlo.

TABELA 15: Resultados da atividade para a fonte 1 obtida pela curva de extrapolação da simulação de Monte Carlo, nível de discriminação, eficiência N_c/N_γ , ineficiências $(1-N_c/N_\gamma)/N_c/N_\gamma$ e MC correspondentes da curva de Monte Carlo.

Nível de Discriminação	Eficiência* N_c/N_γ (%)	$(1-N_c/N_\gamma)/N_c/N_\gamma$	$N_{\beta P}N_\gamma/N_c$ (cps.g ⁻¹)*	MC	Atividade* (kBq.g ⁻¹)
255	80,5 (23)	0,2426	31,1 (2)	1,040	29,9 (2)
345	80,1 (3)	0,2478	31,0 (2)	1,038	29,9 (2)
437	79,8 (2)	0,2528	31,0 (2)	1,040	29,8 (2)
529	79,4 (2)	0,2595	31,0(2)	1,041	29,8 (2)
713	78,6 (2)	0,2730	31,0 (2)	1,053	29,8 (2)
805	78,0 (2)	0,2817	31,1 (3)	1,042	29,6 (2)
988	76,9 (6)	0,3004	31,1 (3)	1,048	29,6 (3)
1172	75,4 (3)	0,3255	31,4 (3)	1,053	29,6 (3)
1264	74,7 (3)	0,3394	31,5 (3)	1,058	30,0 (3)
1356	73,8 (3)	0,3551	31,62(27)	1,066	29,7 (3)
1447	72,8 (3)	0,3740	31,9 (3)	1,073	29,7 (3)
1539	71,8 (3)	0,3924	32,1 (3)	1,076	29,8 (3)
1631	70,7 (3)	0,4145	32,4 (3)	1,082	29,9 (3)
1723	69,7 (3)	0,4345	32,57(30)	1,088	29,9 (3)
1815	68,7 (3)	0,4562	32,79(31)	1,095	29,9 (3)
1907	66,5 (3)	0,4819	33,1 (3)	1,102	30,1 (3)
2000	66,5 (3)	0,5047	33,3 (3)	1,098	30,4 (3)
Média aritmética					29,82 (5)

*O número entre parênteses corresponde à incerteza absoluta

TABELA 16 Resultados da atividade para a fonte 2 obtida pela curva de extrapolação da simulação de Monte Carlo, nível de discriminação, eficiência N_c/N_γ , ineficiências $(1-N_c/N_\gamma)/N_c/N_\gamma$ e MC correspondentes da curva de Monte Carlo.

Nível de Discriminação	Eficiência* N_c/N_γ (%)	$(1-N_c/N_\gamma)/N_c/N_\gamma$	$N_{\beta P} N_\gamma / N_c^*$ (cps.g ⁻¹)	MC	Atividade* (kBq.g ⁻¹)
300	84,7 (2)	0,1802	29,7 (4)	1,011	29,4 (4)
599	83,0 (2)	0,2054	29,9 (5)	1,017	29,5 (5)
1199	75,8 (2)	0,3185	31,4 (6)	1,057	29,7 (5)
1499	71,3 (2)	0,4019	32,4 (7)	1,078	30,0 (6)
1799	66,5 (3)	0,5043	33,5 (7)	1,098	30,5 (7)
2099	61,7 (3)	0,6220	34,6 (8)	1,117	31,0 (8)
Média aritmética					30,0 (3)

*O número entre parênteses corresponde à incerteza absoluta

TABELA 17: Resultados da atividade para a fonte 3 obtida pela curva de extrapolação da simulação de Monte Carlo, nível de discriminação, eficiência N_c/N_γ , ineficiências $(1-N_c/N_\gamma)/N_c/N_\gamma$ e MC correspondentes da curva de Monte Carlo.

Nível de Discriminação	Eficiência* N_c/N_γ (%)	$(1-N_c/N_\gamma)/N_c/N_\gamma$	$N_{\beta P} N_\gamma / N_c^*$ (cps.g ⁻¹)	MC	Atividade* (kBq.g ⁻¹)
250	83,5 (2)	0,1973	30,8 (2)	1,012	30,4 (3)
430	83,2 (2)	0,2025	30,8 (2)	1,015	30,3 (3)
637	82,5(2)	0,2124	30,9 (2)	1,020	30,2 (2)
832	81,5 (2)	0,2266	31,0 (3)	1,028	30,1 (3)
1026	80,1 (2)	0,2479	31,2 (3)	1,038	30,1 (3)
1221	78,4 (2)	0,2757	30,6 (3)	1,044	30,3 (3)
1415	76,3 (2)	0,3114	31,1 (3)	1,058	30,9 (3)
1610	74,0 (2)	0,3514	32,6 (3)	1,065	30,9 (3)
1804	71,6 (2)	0,3963	33,2 (3)	1,077	30,4 (3)
Média aritmética					30,34 (8)

*O número entre parênteses corresponde à incerteza absoluta

Na TAB. 18 são apresentados os valores das massas de ⁶⁰Co e ¹⁴C e as atividades obtidas para as três fontes e a atividade final da solução de ¹⁴C sendo considerada incerteza pela massa 0,1%.

TABELA 18: Atividade das fontes de ^{14}C

Fonte	Massa ^{60}Co (mg)	Massa ^{14}C (mg)	Atividade* kBq g^{-1}
1	17,841	30,995	29,82 (5)
2	11,413	26,767	30,0 (3)
3	13,482	36,157	30,34 (8)
Média aritmética			30,1 (2)

*O número entre parênteses corresponde à incerteza absoluta

Na FIG. 33 é apresentada a curva de extrapolação obtida com o programa ESQUEMA com os valores experimentais, das três fontes medidas, normalizados.

FIGURA 33: Curva de extrapolação obtida com o programa ESQUEMA e os valores experimentais, das três fontes medidas, normalizados.

Na TAB. 19 são apresentadas as incertezas totais e parciais consideradas na eficiência N_C / N_{γ} , massa de ^{14}C , N_{β} , atividade do ^{60}Co e cálculo de Monte Carlo como suas respectivas correlações para uma das 3 fontes medidas.

TABELA 19: Incertezas totais e parciais de uma das fontes de ^{14}C medidas no sistema de coincidências $4\pi\beta-\gamma$.

Nível de Discriminação	σ_{Total} %	σ_{efic} N_{α}/N_{γ} %	$\sigma_{N\beta}$ %	σ_{Ativ} ^{60}Co %	σ_{massa} ^{14}C %	σ_{MC} %
250	0,82	0,22	0,61	0,42	0,10	0,15
430	0,79	0,20	0,62	0,42	0,10	0,15
637	0,79	0,21	0,61	0,42	0,10	0,15
832	0,83	0,22	0,65	0,42	0,10	0,15
1026	0,86	0,22	0,68	0,42	0,10	0,15
1221	0,89	0,24	0,77	0,42	0,10	0,15
1415	0,95	0,26	0,82	0,42	0,10	0,15
1610	0,97	0,27	0,80	0,42	0,10	0,15
1804	1,02	0,29	0,88	0,42	0,10	0,15
Correlação		0	0	1	1	0

5.4 Comparação dos resultados obtidos por cintilação líquida e pelo método do traçador

Na TAB. 20 são apresentados os valores da atividade final da solução de ^{14}C obtida para os sistemas TRICARB e HIDEX, considerando-se a média aritmética das atividades obtidas para cada sistema utilizado, o resultado obtido pelo método do traçador e o desvio relativo das atividades obtidas nos sistemas em relação ao resultado pelo método do traçador.

TABELA 20: Comparação das atividades entre as medidas nos sistemas de cintilação líquida TRICARB, HIDEX e desvio relativo ao método do traçador

Solução Cintiladora	Atividade (kBq.g ⁻¹)			
	TRICARB	Desvio Relativo %	HIDEX	Desvio Relativo %
Ultima Gold	29,22(8)	-2,8	30,2(1)	0,4
Optiphase	29,5 (2)	-1,9	30,4 (1)	1,0
InstaGel	29,0 (4)	-3,4	29,7 (3)	-1,2
	Método do Traçador		30,1 (2)	

*O número entre parênteses corresponde à incerteza absoluta

Analisando os valores da TAB. 20 é possível observar que os resultados obtidos nos sistemas de cintilação líquida TRICARB e HIDEX300 SL para as três soluções cintiladoras empregadas são concordantes entre si e com o valor obtido pelo método do traçador dentro da incerteza experimental, indicando que as soluções empregadas são equivalentes.

Na tabela podemos também verificar os desvios em relação ao método do traçador. Estes valores são um pouco menores para os dados obtidos pelo método TDCR no sistema HIDEX, demonstrando que, em função da simplicidade de preparação das amostras e do fato do sistema HIDEX não necessitar do uso de agente *quenching*, este último é adequado para padronização de emissores beta puros.

Valores de incerteza típicos considerados para determinação da incerteza nas atividades obtidas com os três sistemas de medida são apresentados na TAB. 21. Nesta tabela são indicadas as incertezas correlacionadas e as não correlacionadas.

TABELA 21: Comparação das incertezas parciais típicas na atividade para os três sistemas de medidas empregados neste trabalho, em porcentagem ($u=1$).

Componentes	Incerteza(%)			Correlação
	HIDEX	TRICARB	Traçador	
Estatística de contagem	0,5	0,3	0,3	0
Massa traçador $^3\text{H} / ^{60}\text{Co}$	-	0,1	0,1	1
Massa beta puro	0,1	0,1	0,1	1
Eficiência teórica /TDCR	0,5	0,5		1
Atividade traçador	-	1,5	0,41	1
Eficiência experimental ^{60}Co	-		0,5	0
Indicador de quenching	-	0,5	-	0
Curva de extrapolação da eficiência	-	-	0,15	1
Correção de decaimento do traçador		0,02	0,02	1
Soma quadrática	0,71	1,7	0,74	

6 CONCLUSÃO

Neste trabalho, como proposto, foi padronizada uma solução de ^{14}C , emissor beta puro, que emite partículas beta com energia máxima de 156 keV, utilizando-se dois sistemas de cintilação líquida: TRICARB 2100 da marca Packard por meio do método CIEMAT/NIST utilizando como traçador um padrão de ^3H ; e o sistema HIDEX 300SL que emprega o método TDCR. As amostras de ^{14}C medidas nos sistemas de cintilação foram preparadas com três soluções comerciais e nitrometano como agente *quenching*.

Para comparação dos resultados destas padronizações foi empregado o método do traçador em sistema de coincidências $4\pi\beta-\gamma$, com ^{60}Co como emissor beta gama. As medidas foram feitas no sistema de coincidências por software SCS usando discriminação eletrônica para alterar a eficiência beta. O comportamento da curva de extrapolação foi predito por meio do código Esquema, que utiliza a técnica de Monte Carlo.

O uso do sistema SCS e do código Esquema mostraram-se adequados para a padronização da solução de ^{14}C , este método de variação da eficiência é menos trabalhoso e demorado do que o método tradicional, em que as eficiências são variadas por meio de absorvedores externos colocados sobre as fontes.

O resultado da atividade obtida pelo método do CIEMAT/NIST e TDCR permitiu calibrar com boa exatidão este emissor beta puro, de um modo simples e rápido.

O método TDCR por meio do sistema HIDEX é o mais indicado para medidas de emissores beta puros por cintilação líquida, uma vez que não necessita o uso de agentes *quenching* e não faz uso de um padrão para determinação da atividade, o que simplifica o preparo das amostras.

No presente trabalho as eficiências do padrão de ^3H , emissor beta puro que emite partículas beta com energia máxima de 18,7 keV, mais adequado para este estudo, foram determinadas para as três soluções cintiladoras comerciais selecionadas: Ultima Gold, Optiphase HiSafe3 e Insta Gel-Plus. A variação do parâmetro indicador de *quenching* foi obtida pelo uso de alíquotas de uma solução de nitro metano e de nitro metano mais H_2O , como sugerido na literatura.

A solução cintiladora que apresentou melhores resultados nas medidas com ^3H foi a solução Ultima Gold, com maiores valores de eficiência e menor alteração da eficiência em medidas efetuadas após vários meses.

As atividades da solução de ^{14}C obtidas com as três soluções cintiladoras foram concordantes dentro da incerteza experimental, demonstrando que são adequadas para padronização de uma solução de ^{14}C como esperado.

Para trabalhos futuros, sugere-se a padronização dos emissores beta puros ^{32}P e ^{90}Sr - ^{90}Y , de interesse em medicina nuclear, pelos métodos do traçador em sistema de coincidências $4\pi\beta-\gamma$ e no sistema de cintilação líquida HIDEX 300SL para validação deste último na padronização deste radionuclídeos.

7 REFERÊNCIAS

ANNUNZIATA, M. L. Handbook of Radioactivity Analysis. 3a Ed., Academic Press, 2012.

ATTIX, F.H., ROESCH, W.C., TOCHILIN, E. Radiation Dosimetry, Ed. Academic Press, 1966

AZZI, G., Desenvolvimento de uma Fonte de Alta Tensão Chaveada para Tubos Fotomultiplicadores. CBPF, 2006

BAERG, A. P., The efficiency extrapolation method in coincidence counting. Nuclear Instruments and Methods.112, p: 143-150, 1973.

Bé, M.-M., Chisté V., Chechev, V. P. LNHB – Laboratoire National Henri Becquerel Recommended Data – Table de Radionucléides – ^{60}Co , ^{14}C e ^3H , Accessed at http://www.nucleide.org/DDEP_WG/DDEPdata.htm. 2006.

BIPM Monographie The application of liquid Scintillation Counting to Radionuclide Metrology no 3 (Sèvres: BIPM) 1980.

BRODA, R., CASSETTE, P., KOSSERT, K. Radionuclide metrology using liquid scintillation counting Metrologia 44 S36-S52 – 2007.

CAMPION, P.J., The standardization of radioisotopes by beta-gamma coincidence method using high efficiency detectors. *Int. J. Appl. Radiat. Isot.*, 4, p: 232-248, 1959.

CAMPION, P.J. “Procedures for accurately diluting and dispensing radioactive solutions,” *Bureau International des Poids et Mesures, Monographie BIPM – 1*, 1975.

CALHOUN, J.M., CESSNA, J.T., COURSEY, B.M. A system for intercomparing standard solutions of beta-particle emitting radionuclides Nucl. Instrum. Method in Phys. Res. A312 pp. 114-120, 1992.

DIAS, M.S., LINFIT: a code for linear least square fit with covariance analysis. Internal Report, IPEN-CNEN/SP, 1999.

DIAS, M.S., KOSKINAS, M.F. Standardization of a ^{204}Tl radioactive solution. Applied Radiation And Isotopes. p. 235-238. 1 Sep. 2002.

DIAS, M.S., TAKEDA, M.N., KOSKINAS, M.F. “Application of Monte Carlo simulation to the prediction of extrapolation curves in the coincidence technique,” *Appl. Radiat. Isot.*, 64, pp.1186-1192, 2006.

DIAS, M.S., SCTAC6: a code for activity calculation based on SCS system. Internal Report, IPEN-CNEN/SP, 2011.

DIAS, M.S., TAKEDA, M.N., TOLEDO, F., BRANCACCIO, F., TONGU, M.L.O., KOSKINAS, M.F. Improvements in the Monte Carlo code for simulating $4\pi\beta(\text{PC})$ - γ coincidence system measurements. Nuclear Instruments & Methods in Physics Research, 698, p: 177-184, 2013.

FERREIRA, C.R. P; KOSKINAS, M.F. Standardization of ^{45}Ca radioactive solution by tracing method. Brazilian Journal of Physics. São Paulo, p. 939-941. 2004.

GARCIA-TORANO, E., GRAU MALONDA, A. EFFY, A program to calculate the counting efficiency of beta-particles in liquid scintillators Computer Physics Communications 23 pp-385-391, 1981.

GRAU CARLES, P., GRAU MALONDA, A. Free parameter, figure of merit and ionization quench in liquid scintillation counting. Applied Radiation and Isotopes, v. 54, p. 447-454, 2001.

GRAU MALONDA, A., GARCIA-TORANO, E. Evaluation of counting efficiency in a liquid Scintillation counting of pure α -Ray emitters , Int. J. Appl. Radat. Isot. Vol 33, p 249-253, 1982

GUNTHER, E. CN2001A Code, PTB 6.11, Bundesallee 100, D-38 116 Braunschweig, Germany 2001.

HIDEX 300 SL 421-201 Automatic Liquid Scintillation Counter. Owner's Handbook, 2008

ICRU Report 52 Particles Counting in Radioactivity Measurements. 1994

IWAHARA, A., "Rastreabilidade e Garantia da Qualidade em Medições de Radionuclídeos Utilizados na Medicina Nuclear", Tese de Doutorado, COPPE/UFRJ, 2001.

KAIHOLA, L. Liquid Scintillation Counting Performance Using Glass Vials In the Wallac 1220 Quantulus TM. In: ROSS, H. Liquid Scintillation Counting and Organic Scintillators. 1ª Edição. ed. Bosa Roca: Taylor & Francis Inc, Cap. 43, p. 495-500, 1991.

KESSLER M. J. Liquid Scintillation Analysis – Science and Technology. www.perkinelmer.com/liquid scintillation em 04/11/2015.

KNOLL, G. F. Radiation detection and measurement, 4th ed. John Wiley & Sons, Inc. 2010.

KOSKINAS, M. F., PIRES, C. A., YAMAZAKI I. M., SILVA, E.A. DIAS, M.S. , "Standardization of ^{55}Fe by tracing method," *Appl. Radiat. Isot.*, **66**, pp.733-736 2008.

LEONARDO, L. Determinação de Trício e Estrôncio-90 no controle radiológico do IPEN/CNEN/SP. Dissertação de Mestrado - Universidade de São Paulo, São Paulo, 2004

MOURA, L.P. Método de coincidência generalizado para a medida absoluta da atividade de radionuclídeos – aplicação na determinação do coeficiente de conversão interna da transição de 279 keV do ^{203}Tl . Tese de doutorado – Universidade de Campinas, São Paulo, 1961

NATIONAL INSTRUMENTS, Online em: (<http://www.ni.com/labview/pt/>), 2014..

ORNL Monte Carlo N-Particle Transport Code System, MCNP5, RSICC Computer Code-Colletion, Oak Ridge National Laboratory, 2006

POMMÉ, S. Methods for primary standardization of activity *Metrologia*, 44, S17–S26, 2007.

SAHAGIA, M., WATJEN, A. C., LUCA, A., IVAN, C., IFIN-HH ionization chamber calibration and its validation, electrometric system improvement. *Applied Radiation and Isotopes*, 68, 1266-1269, 2010.

TAKEDA, M.N., DIAS, M.S., KOSKINAS, M.F., Application of Monte Carlo Simulation to ^{134}Cs Standardization by Means of $4\pi\beta\text{-}\gamma$ Coincidence System, *IEEE Transactions on Nuclear Science*, 52, No. 5, 1716-1720, 2005.

TAUHATA, L., SALATI, I.P.D., DI PRINZIO, A., DI PRINZIO, R., Radioproteção e dosimetria. Fundamentos, IRD-CNEN, 2003.

TOLEDO F., BRANCACCIO F., LAPOLLI, A., DIAS M.S. Design of Electronic System with Simultaneous Registering of Pulse Amplitude and Event Time Applied to $4\pi\beta\text{-}\gamma$ Coincidence Method. *Proceedings of Nuclear Science Symposium, IEEE Conference, Dresden, CD-ROM*, 2008.

VERREZEN, F., LOOTS, H., HURTGEN, C., A performance comparison of nine selected liquid scintillation Cocktails Open Report SCK. CEN-BLG-1052, 2008.

WANKE, C., KOSSERT, K., NAHLE, O.J., Investigations on TDCR measurements with the HIDEX 300 SL using a free parameter model, 2012

ZIMMERMAN, B.E. Radionuclide metrology in the life sciences: Recent advances and future trends. *Appl Radiat. Isot.* 64 1351–1359, 2006.