



## Possibilidades para padronização do $^{152}\text{Eu}$ por cintilação líquida e espectrometria gama

Ferreira Filho, A. L.<sup>1,2</sup>; da Cruz, P. A. L.<sup>1</sup>; da Silva, R. L.<sup>1</sup>;  
Gomes, R. S.<sup>1</sup>; Delgado J. U.<sup>1</sup>; Lopes R. T.<sup>2</sup>

<sup>1</sup> *Laboratório Nacional de Metrologia das Radiações Ionizantes (LNMRI/IRD/CNEN),  
Av. Salvador Allende, 9, Barra da Tijuca, CEP 22780-160, Rio de Janeiro.*

<sup>2</sup> *Laboratório de Instrumentação Nuclear (LIN/PEN/COPPE/UFRJ),  
Caixa Postal 68509, CEP 21945-970, Rio de Janeiro.*

[alfredo@ird.gov.br](mailto:alfredo@ird.gov.br)

---

### RESUMO

O Laboratório Nacional de Metrologia das Radiações Ionizantes (LNMRI/IRD/CNEN) emprega e procura desenvolver diferentes métodos diretos para a padronização de soluções de radionuclídeos, todas fornecendo rastreabilidade em unidade SI ao Bureau International des Poids et Mesures (BIPM). O presente trabalho discute as possibilidades de emprego de dois métodos de medição diferentes para padronizar uma solução de  $^{152}\text{Eu}$  visando futura participação do laboratório em uma comparação chave do BIPM. O interesse particular neste radionuclídeo é explicado pelo seu amplo uso na calibração em energia e eficiência de espectrômetros gama com detectores semicondutores, uma vez que é ampla a faixa de energia dos fótons emitidos, variando de 40 a 1769 keV. Contudo, devido ao seu esquema de decaimento complexo, a determinação da atividade do  $^{152}\text{Eu}$  apresenta muitas dificuldades. O método CIEMAT/NIST de contagens por cintilação líquida e o método de coincidência pico-soma, uma técnica de medição absoluta que usa contagens de coincidências e espectrometria de fótons, têm sido testados no LNMRI-IRD visando padronizar soluções de  $^{152}\text{Eu}$ .

*Palavras-Chaves: padronização primária, método pico-soma, equações de taxa de contagem; método CIEMAT/NIST de cintilação líquida,  $^{152}\text{Eu}$ .*

---

---

**ABSTRACT**

The National Laboratory of Ionizing Radiation Metrology (LNMRI / IRD / CNEN) employs and seeks to develop different direct methods for the standardization of radionuclide solutions, all of which provide traceability in SI unit to the Bureau International des Poids et Mesures (BIPM). The present paper discusses the possibilities of employing two different measurement methods to standardize a  $^{152}\text{Eu}$  solution, aiming at a future participation of the laboratory in a BIPM key comparison. The particular interest in this radionuclide is explained by its wide use in the calibration in energy and efficiency of gamma spectrometers with semiconductor detectors, since the energy range of the emitted photons is wide, varying from 40 to 1769 keV. However, due to its complex decay scheme, determination of  $^{152}\text{Eu}$  activity presents many difficulties. The CIEMAT / NIST method of liquid scintillation counts and the peak-sum coincidence method, an absolute measurement technique using coincidence counts and photon spectrometry, have been tested in LNMRI-IRD to standardize  $^{152}\text{Eu}$  solutions.

*Keywords: primary standardization, peak-sum method, counting rate equations; CIEMAT / NIST liquid scintillation method,  $^{152}\text{Eu}$ .*

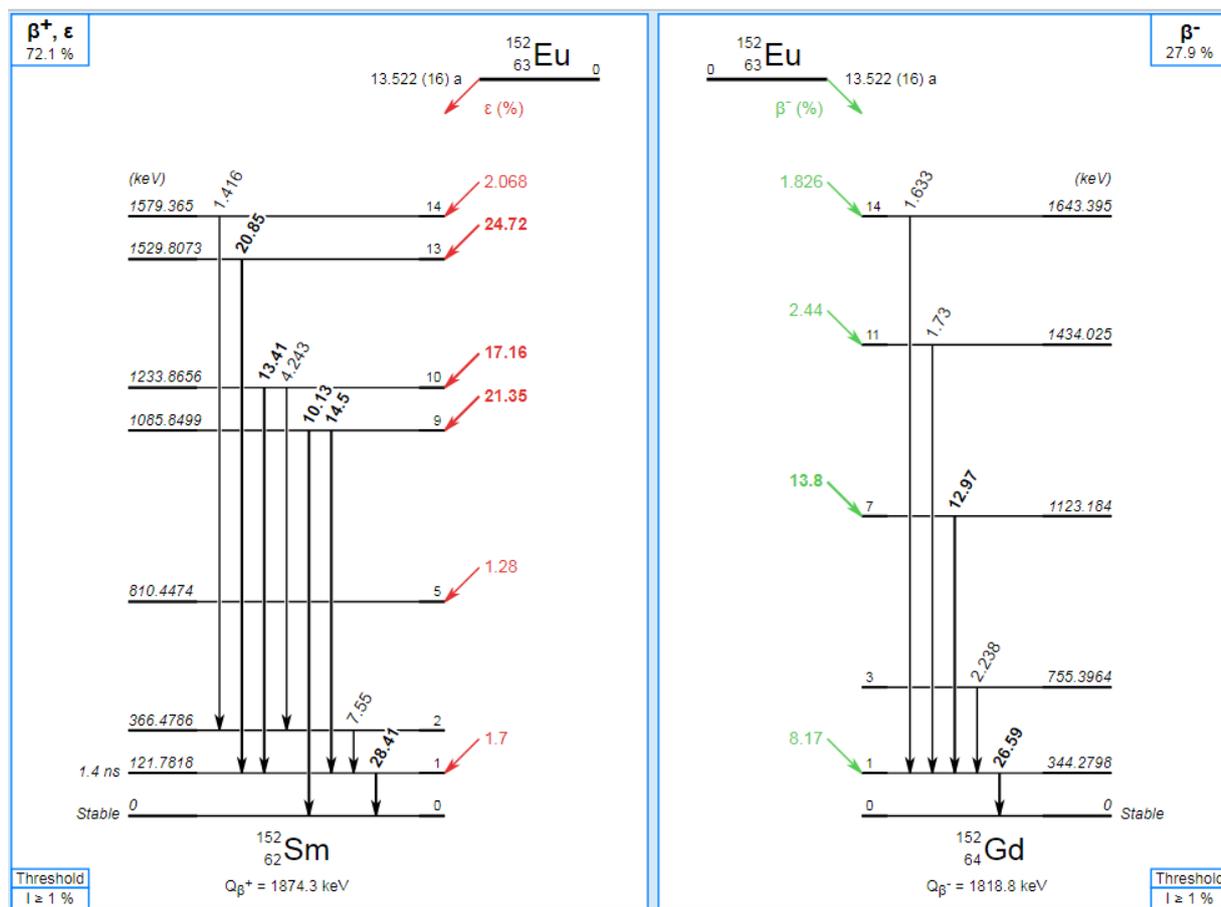
---

## 1. INTRODUÇÃO

O  $^{152}\text{Eu}$  possui uma meia-vida de 13,5 anos e um esquema de decaimento complexo com dois ramos de decaimento, como pode ser observado na figura 1. Desintegra-se em  $^{152}\text{Sm}$  por captura eletrônica (72,1 %) ou por emissão de pósitrons (0,027 %) e em  $^{152}\text{Gd}$  por emissão beta menos (27,9 %). O núcleo filho,  $^{152}\text{Sm}$ , tem 19 níveis excitados, enquanto o  $^{152}\text{Gd}$  tem 15. O decaimento direto do núcleo pai para o estado fundamental do núcleo filho não existe.

O decaimento de uma fonte de  $^{152}\text{Eu}$  resulta em emissões de 4 fótons KX e 132 raios gama, o que é motivo de uma grande quantidade de soma-coincidência, mais precisamente, 4110 picos-soma em potencial [1].

**Figura 1:**  $^{152}\text{Eu}$ , esquema de decaimento simplificado ( $I \geq 1\%$ ).



Em geral, três tipos de efeitos resultam das soma-coincidências verdadeiras (true coincidence summing, na expressão em inglês): 1- se um dado fóton deposita toda sua energia no detector e outro fóton coincidente deposita apenas parte de sua energia, teremos uma "perda no pico" correspondente à energia do primeiro fóton, geralmente referido como efeito "summing-out" (de soma para fora do pico). 2 - Alternativamente, no caso do efeito "summing-in" (de soma para dentro de um novo pico), se dois fótons coincidentes depositarem suas energias completas no detector, um "pico-soma" aparece no espectro. 3 - O terceiro fenômeno ocorre quando os fótons coincidentes depositam apenas parte de suas energias no detector, o que contribui apenas para o "background", não resultando acréscimos nas intensidades ou nas eficiências de pico.

O método de coincidência pico-soma, precisamente, aproveita o "efeito soma", não sendo necessário calcular, como normalmente, qualquer fator de correção de coincidências, uma

conhecida fonte de incerteza nas medições por espectrometria gama. Outras radiações podem estar em coincidência verdadeira com raios- $\gamma$ . Se a transição beta ou gama é acompanhada pela formação de vacâncias nos níveis atômicos através de captura de elétrons ou de conversão interna, respectivamente, também podem ocorrer efeitos de soma-coincidência com os raios-X resultantes desses processos.

O método CIEMAT/NIST baseia-se no modelo estatístico do parâmetro livre [2] de distribuição dos fótons de cintilação e suas probabilidades de detecção. O processo de cintilação ocorre quando a solução do radionuclídeo é dissolvida em coquetel de substâncias cintiladoras e a energia cinética da partícula é transferida para as moléculas do meio, com a consequente emissão de luz. Os fótons de luz capturados nos fotocátodos das fotomultiplicadoras produzem elétrons, os quais são multiplicados pelos dinodos com a geração de sinal eletrônico de amplitude suficiente para ser processado pela cadeia eletrônica.

O objetivo deste trabalho é discutir as possibilidades de padronização de solução de  $^{152}\text{Eu}$  por métodos primários de medição da atividade usando técnicas diferentes, no caso cintilação líquida e espectrometria gama, em busca de resultados consistentes e que possam ser metrologicamente rastreados por meio de intercomparação internacional do BIPM.

## 2. MATERIAIS E MÉTODOS

### 2.1 Método pico-soma

Desde sua concepção original feita por BRINKMAN et al. [3], muitas publicações científicas têm sido feitas por laboratórios nacionais [4; 5; 6; 7; 8; 9; 10; 11]. Neste estudo, para o emprego do método pico-soma, o ramo de decaimento escolhido foi o do  $^{152}\text{Sm}$  e, por indicação fornecida pela técnica da matriz (um método utilizado para derivar equações de taxa de contagem, descrevendo as soma-coincidências de raios X e gama) [12, 13], foram utilizadas as coincidências entre os raios-X característicos  $K_{\alpha}$  ou  $K_{\beta}$  e raios gama de 121 keV,  $\gamma_{1-0}$  ( $^{152}\text{Sm}$ ), sem o efeito de correlação angular que normalmente aparece apenas entre fótons emitidos em cascatas de raios gama.

De fato, ao observar as equações de taxa de contagem apresentadas por Jordanov [1] e transcritas no Apêndice A de [11], onde  $a$ ,  $b$ ,  $\gamma$  e  $q$  são as correspondentes probabilidades de detecção ou de não detecção de fótons emitidos de um nível maior para um menor, é possível entender por que os picos acima mencionados foram escolhidos para a aplicação do método pico-soma, uma vez que sua formação não sofre influência significativa de outros.

Para o pico correspondente à energia do raio-X  $K_\alpha$  do  $^{152}\text{Sm}$  (39.9 keV) a taxa de contagem depende apenas das probabilidades ( $a_{n-i}$  e  $a_{i-j}$ ) de detectar fótons  $K_\alpha$  e da probabilidade ( $q_{n-i}$  e  $q_{i-j}$ ) deles não serem detectados. O mesmo para o pico correspondente ao raio-X  $K_\beta$  do  $^{152}\text{Sm}$  (45.9 keV), cuja taxa de contagem depende apenas das probabilidades ( $b_{n-i}$  e  $b_{i-j}$ ) de detectar fótons  $K_\beta$  e das probabilidades ( $q_{n-i}$  e  $q_{i-j}$ ) de não detecção. Para o pico gama de 121,8 keV, a taxa de contagem depende apenas da probabilidade  $\gamma_{1-0}$  de detectar o gama e das probabilidades ( $q_{n-i}$  e  $q_{i-j}$ ) de não detecção. Para o pico soma (161,7 keV), a taxa de contagem depende apenas das probabilidades de detecção dos fótons relacionados e das probabilidades de não detectar nenhum fóton.

Como os parâmetros nucleares e atômicos são tabelados, nas expressões de  $a_{n-i}$ ,  $b_{n-i}$  e  $q_{n-i}$  ou  $a_{i-j}$ ,  $b_{i-j}$ ,  $\gamma_{i-j}$  e  $q_{i-j}$  [1; 14], os únicos valores desconhecidos, além da atividade, são os das respectivas eficiências, total e de pico, que até terminam sendo cancelados na dedução da expressão utilizada pelo método pico-soma.

A equação 1 [15], onde  $N_0$  é a atividade da fonte, é aplicada aqui para a padronização do  $^{152}\text{Eu}$ . Esta equação fundamental foi minuciosamente deduzida, resultando novas equações detalhando seus termos [16]. Então,  $N_x$ ,  $N_{xy}$  e  $N_{xx}$  indicam os picos dos raios-X simples, os das coincidências X- $\gamma$  e os picos das coincidências X-X, respectivamente, sendo  $N_x$  as contagens sob os picos  $K_\alpha + K_\beta$  e  $N_{xy}$  as contagens nos picos  $(K_\alpha + \gamma) + (K_\beta + \gamma)$ . Como os eventos de captura eletrônica e conversão interna são seguidos pela emissão de raios-X,  $N_{xx}$  representa as contagens abaixo dos picos  $(2 K_\alpha) + (K_\alpha + K_\beta) + (2 K_\beta)$ .  $T$  é a contagem sob o espectro total e  $N_\gamma$  as contagens sob o pico  $\gamma$ .

$$N_0 = T + \frac{N_\gamma N_x}{N_{xy}} - \frac{N_{xx} N_\gamma^2}{N_{xy}^2} \quad (1)$$

Uma descrição mais detalhada dos procedimentos utilizados na aplicação do método pico-soma no presente caso, tais como o equipamento utilizado para realizar as medidas, o número de medidas realizadas, o número de amostras analisadas e como foram preparados, a geometria de contagem, o volume da amostra e o tempo de contagem, é apresentada na referência [11]. O escopo aqui é, sobretudo, apontar a solução teórica proposta para aplicação do método pico-soma de forma a superar as dificuldades inerentes à complexidade do esquema de decaimento do  $^{152}\text{Eu}$ .

## 2.2 Espectrometria por cintilação líquida

Medições por cintilação líquida podem ser realizadas em espectrômetros comerciais que operam com dois tubos fotomultiplicadores colocados em ângulo de  $180^\circ$  um em relação ao outro, em modo soma-coincidência. O método CIEMAT/NIST usa um padrão de  $^3\text{H}$  como traçador para a determinação da eficiência de contagem.

Para o cálculo das curvas de eficiência teórica do  $^{152}\text{Eu}$  e do traçador  $^3\text{H}$  é utilizado o código livre CN2003 [17]. Neste sentido, para inserir os dados exigidos pelo programa é necessário definir todos os caminhos de decaimento possíveis para o  $^{152}\text{Eu}$ , quantificando suas respectivas probabilidades no curso do processo de decaimento. Cada possível caminho de decaimento é definido a partir das sucessivas transições que ocorrem em cascata desde o estado fundamental do núcleo-pai até o estado fundamental do núcleo filho. São 76 caminhos possíveis para o estado fundamental do  $^{152}\text{Gd}$ , e 289 para o do  $^{152}\text{Sm}$ , totalizando 365 cascatas.

O código também exige os dados relativos ao coquetel de cintilação usado, desde a composição química estequiométrica à sua densidade, uma vez que o código usa simulação de Monte Carlo para a interação das emissões derivadas do decaimento com os componentes do coquetel. Os ramos de decaimento por captura eletrônica e  $\beta^-$  são levados em conta, bem como os raios- $\gamma$ . Os dados atômicos e nucleares necessários podem ser retirados do grupo de trabalho DDEP (Decay Data Evaluation Project) [18].

Um total de oito amostras com a adição de alíquotas da mesma solução de  $^{152}\text{Eu}$  em cada frasco foram preparadas por meio de pesagem diferencial em 10 ml de coquetel de cintilação Ultima Gold. Essas amostras foram medidas no cintilador líquido Wallac 1414, com 10 repetições de 300 s por amostra.

Oito amostras do padrão de Trício ( $^3\text{H}$ ) foram preparadas no mesmo coquetel de cintilação (10 mL de Ultima Gold em cada amostra), com a adição de volumes crescentes (0, 5, 10, 15, 20, 25, 30 e 35  $\mu\text{L}$ ) de nitrometano, uma substância que produz a extinção de luz, para a construção de uma curva de eficiência em função da extinção de luz das amostras (quenching).

As amostras do traçador  $^3\text{H}$  e  $^{152}\text{Eu}$  foram medidas nas mesmas condições para as contagens, de forma a caracterizar o sistema de detecção de contagens do equipamento e estabelecer a eficiência experimental em função da extinção, e correlacionar à eficiência teórica do padrão com a eficiência teórica e experimental do  $^{152}\text{Eu}$ , conforme a figura 2.

A eficiência de detecção para duas fotomultiplicadoras usadas pelo método CIEMAT/NIST é dado pelas equações (2) e (3) obtida a partir do modelo estatístico de Poisson, com a correção da eficiência pela ocorrência no processo de extinção de luz [19].

$$\varepsilon = \left(1 - e^{-\frac{\nu m}{2}}\right)^2 \quad (2)$$

$$m(E) = \int_0^E \frac{A dE}{1 + kB dE/dx} \quad (3)$$

em que,

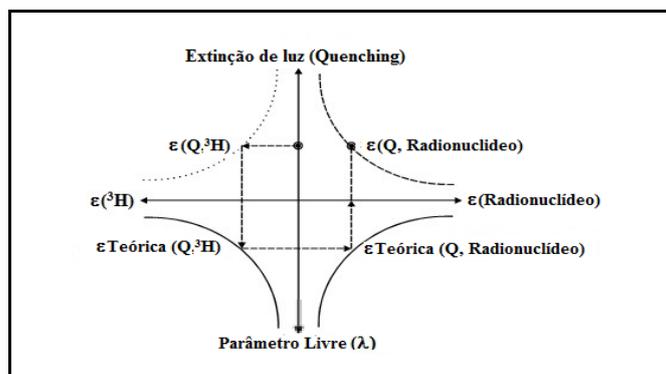
$\nu$  é o parâmetro livre ou figura de mérito

$m$  é o número de fotoelétrons

$kB$  é o parâmetro de extinção de luz

$dE/dx$  é o poder de frenamento dos elétrons (*stopping power*)

**Figura 2:** Modelo do Parâmetro Livre. Método CIEMAT/NIST.

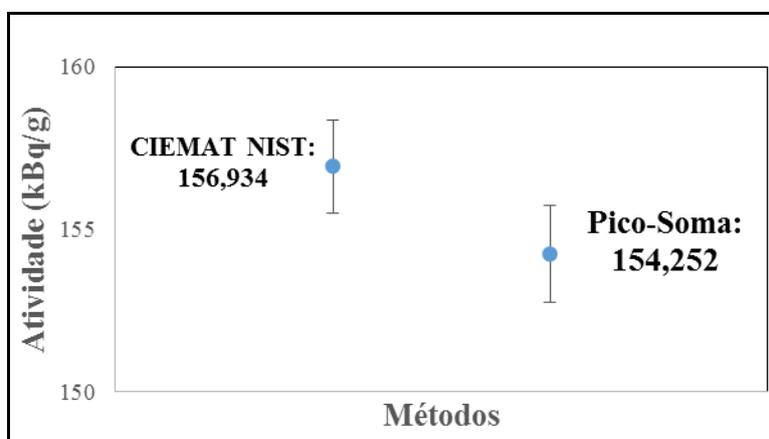


### 3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

O resultado das medições por cintilação líquida é obtido pela média aritmética da medição dos oito frascos de  $^{152}\text{Eu}$ . A fig. 3 mostra que os resultados obtidos na padronização da mesma solução de  $^{152}\text{Eu}$  pelos métodos de coincidência pico-soma e CIEMAT/NIST são consistentes entre si dentro da incerteza expandida ( $k = 2$ ).

Para maior consistência e robustez do resultado, esta solução de  $^{152}\text{Eu}$  ainda será padronizada pelos sistemas absolutos de Coincidência e Anticoincidência  $4\pi\beta\text{-}\gamma$ , e medida em Câmara de Ionização, rastreada ao Sistema Internacional de Referência (SIR/BIPM) por meio de uma comparação-chave-CCRI(II)-K1.Eu-152 realizada em 1995.

**Figura 3:** Comparação dos resultados obtidos pelos dois métodos de padronização ( $k = 2$ ).



### 4. CONCLUSÃO

Os métodos primários de medição usados para o  $^{152}\text{Eu}$  atenderam às especificidades da padronização deste radionuclídeo de decaimento complexo com suas múltiplas e variadas emissões, apresentando valores de concentração de atividade consistentes e concordantes entre si nos limites estatísticos de sua incerteza. A padronização, em sequência, utilizando os demais métodos primários existentes no LNMRI/IRD será importante tendo em vista futura participação do

laboratório em uma comparação chave do BIPM.

Ao se fazer um cotejo entre os dois métodos, confrontando ou contrapondo as duas possibilidades de padronização, observa-se que o esforço despendido para a escolha dos picos a terem suas taxas de contagens quantificadas para o emprego do método pico-soma (esforço realizado através de um formalismo matricial que permitiu a identificação de todas as possíveis rotas de decaimento e a determinação de suas probabilidades) foi logo aproveitado, facilitando o arranjo dos dados de entrada a serem inseridos no software empregado no segundo método, o CIEMAT-NIST.

## REFERÊNCIAS

- [1] JORDANOV, D., NAĐDERĐ, L., PUZOVIĆ, J., ROSIĆ, M., KOKUNOŠESKI, M., The application of the new matrix method for calculating coincidence summing effects in the case of radionuclide with the more complex decay scheme -  $^{152}\text{Eu}$ . **Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. A Accel. Spectrometers, Detect. Assoc. Equip.** 836, 22–29, 2016. doi:10.1016/j.nima.2016.08.008.
- [2] MALONDA, A. G. **Free Parameter Models in Liquid Scintillation Counting**, Editorial CIEMAT/Spain, 1999.
- [3] BRINKMAN, G. A., ATEN, A. H. W., VEENBOER, J. T. Absolute Standardization with a NaI(Tl) Crystal - I Calibration by Means of a Single Nuclide. **Int. J. Appl. Radiat. Isot.** 14, 153–157, 1963. doi:10.1016/0020-708X(63)90110-8.
- [4] WANG, Z.; ZHANG, X.; CHANG, Y. 2001. “The determination of  $^{125}\text{I}$  activity using sum-peak method with a well-type HPGe-detector-based spectrometer”, **Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. A**, v. 459, pp. 475-481.
- [5] KIM, I. J., PARK, C. S., CHOI, H. D., 2003. “Absolute calibration of  $^{60}\text{Co}$  by using sum peak method and an HPGe detector”, **Appl. Radiat. and Isotopes**, v. 58, pp. 227-233.
- [6] CAPOGNI, M., CECCATELLI, A., DE FELICE P. et al., 2006. “Random-summing correction and pile-up rejection in the sum-peak method”, **Appl. Radiat. and Isotopes**, v. 64, pp. 1229-1233.
- [7] VIDMAR, T., KOSSERT, K., NÄHLE, O.J. et al., 2009. “Application of the sum-peak

- method to activity standardizations of extended  $^{60}\text{Co}$  sources”, **Appl. Radiat. and Isotopes**, v. 67, pp. 160-163.
- [8] ARAÚJO, M. T. F. ; POLEDNA, R. ; DELGADO, J. U. ; SILVA, R. L. ; IWAHARA, A. ; Da SILVA, C. J.; TAUHATA, L.; OLIVEIRA, A.E.; DE ALMEIDA, M.C.M.; LOPES, R. T. Absolute standardization of the impurity  $^{121}\text{Te}$  associated to the production of the radiopharmaceutical  $^{123}\text{I}$ . **Applied Radiation and Isotopes**, v. 109, p. 389-392, 2016.
- [9] DE ALMEIDA, M. C. M.; da SILVA, R. L.; DELGADO, J. U.; POLEDNA, R.; DE ARAÚJO, M. T. F.; LARANJEIRA, A. S.; DE VERAS, E.; BRAGHIROLI, A. M. S.; DOS SANTOS, G. R.; LOPES, R. T. Determination of impurities in  $^{124}\text{I}$  samples by high resolution gamma spectrometry. **Applied Radiation and Isotopes**, v. 109, p. 261-263, 2016.
- [10] OGATA Y., MIYAHARA H., ISHIHARA M., et al., 2016, “Development of the modified sum-peak method and its application” **International Journal of Appl. Radiat. and Isotopes**, vol. 109, pp. 354-357.
- [11] FERREIRA FILHO, A. L.; DA SILVA, R.; DA CRUZ, P. A. L.; DA SILVA, C. J.; POLEDNA, R.; ARAÚJO, M. T. F.; ARCANJO, C. F.; DELGADO, J. U.; LOPES, R. T. Application of the sum-peak method to activity standardizations of  $^{152}\text{Eu}$  sources in LNMRI (BR). **Applied Radiation and Isotopes**, v. 09, p. 41, 2017.
- [12] NOVKOVIĆ, D., KANDIĆ, A., ĐURAŠEVIĆ, M., VUKANAC, I., MILOŠEVIĆ, Z., NAĐDERĐ L., Coincidence summing of X- and  $\gamma$ -rays in  $\gamma$ -ray spectrometry. **Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. A Accel. Spectrometers, Detect. Assoc. Equip.** 578, 207–217, 2007. doi:10.1016/j.nima.2007.05.199.
- [13] NAĐDERĐ, L., JORDANOV, D., DAVIDOVIĆ, M. D., A new matrix method for calculating coincidence summing effects for gamma spectroscopy. **Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. A Accel. Spectrometers, Detect. Assoc. Equip.** 662, 21–25, 2012. doi:10.1016/j.nima.2011.10.002.
- [14] NOVKOVIĆ, D., ĐURAŠEVIĆ, M., KANDIĆ, A., VUKANAC, I., ŠEŠLAK, B., MILOŠEVIĆ, Z., Coincidence summing corrections for point and volume  $^{152}\text{Eu}$  sources. **Appl. Radiat. Isot.** 107, 138–144, 2016. doi:10.1016/j.apradiso.2015.10.015.
- [15] BRINKMAN, G. A.; LINDNER, L.; VEENBOER, J. TH., 1977, “Sum-peak Calibration of  $^{123}\text{I}$ ”, **International Journal of Applied Radiation and Isotopes**, vol. 28, pp. 271-275.

- [16] CARLES, A. G., MALONDA, A. G., **Standardization of I-125. Sum-Peak Coincidence Counting.** Editorial CIEMAT 1245, 2011.
- [17] GUNTHER, E. Program CN2003: **A program to calculate the LC efficiency of a nuclide vs. efficiency the tracer H-3.** PTB/Germany, 2003.
- [18] VANIN, V. R.; CASTRO, R. M.; BROWNE, E. **Table of Radionuclides.** 2004.
- [19] BIRKS, J. B. Scintillations from Organics Crystals: Especific Fluorescence and Relative Response of Different Radiations. **Proc. Phys. Soc. London Sect. A**64, 874, 1951.