



AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

**DETERMINAÇÃO DE TRÍCIO E ESTRÔNCIO-90 NO
CONTROLE RADIOLÓGICO DO
IPEN-CNEN/SP**

LUCIO LEONARDO

**Dissertação apresentada como parte
dos requisitos para obtenção do Grau de
Mestre em Ciências na Área de
Tecnologia Nuclear - Aplicações.**

**Orientadora:
Dra. Brigitte Roxana Soreanu Pecequilo**

**São Paulo
2004**



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

**DETERMINAÇÃO DE TRÍCIO E ESTRÔNCIO-90 NO CONTROLE
RADIOLÓGICO DO IPEN-CNEN/SP**

LUCIO LEONARDO



**Dissertação apresentada como parte dos
requisitos para a obtenção do Grau de Mestre em
Ciências na Área de Tecnologia Nuclear -
Aplicações**

**Orientadora:
Dra. Brigitte Roxana Soreanu Pecequilo**

SÃO PAULO
2004
EXEMPLAR REVISADO PELO AUTOR

AGRADECIMENTOS

Ao Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares pela oportunidade de realizar este trabalho.

À Dra. Bárbara Paci Mazzilli, chefe da Divisão de Radiometria Ambiental, pelo uso das instalações.

À professora e orientadora, Dra. Brigitte Roxana Soreanu Pecequilo, pelo apoio, dedicação e amizade demonstrados no desenvolvimento do trabalho.

À Dra. Marina Koskinas, pela disponibilidade na pesagem das soluções padrão.

Ao M.Sc. Hélio Rissei Nagatomy, por sua orientação no espectrofotômetro de absorção atômica.

À Dra. Joselene de Oliveira, por sua orientação no aparelho de cintilação líquida.

À M.Sc. Sandra Regina Damatto, pela sua orientação no Laboratório de Análises Radioquímicas.

À Dra. Josemary A. C. Gonçalves e à Dra. Carmem Cecília Bueno Tobias, pelas conversas que me incentivaram a iniciar o caminho da pesquisa.

À Andréa Bortolotto, pelo auxílio no desenvolvimento do sistema de destilação.

Aos colegas da Divisão de Radiometria Ambiental Marcelo Francis Máduar, Márcia Pires de Campos, Marcos Medrado de Alencar, Paulo Sérgio Cardoso da Silva, Marcelo Bessa Nisti, Cátia Heloisa Rosignoli Saueia, Ana Cláudia Peres, Adir Janete Godoy dos Santos, Paulo René Nogueira e Donilda Marques dos Santos, sempre prontos para ajudar no desenvolvimento deste trabalho.

Aos meus pais, por me apoiarem ao longo do caminho da pesquisa científica.

Aos meus filhos Leonardo e Luca, pelas alegrias proporcionadas em todos os momentos e em especial a Ana Paula pelo amor e compreensão.

Ao meu avô Francisco Paulo Leonardo,
(*in memoriam*)

1. INTRODUÇÃO

Com o domínio da tecnologia nuclear nas últimas décadas, vários radionuclídeos passaram a fazer parte de nosso cotidiano (10). A preocupação com o meio ambiente intensificou-se de modo que estes radionuclídeos passaram a ser controlados para evitar danos ao ecossistema e ao homem. Em instalações nucleares ou radiativas, embora se tente minimizar os riscos de descarte de material radioativo, este sempre está presente nas operações normais sob forma de efluentes radioativos líquidos ou gasosos. Faz-se necessário um programa de controle radiológico (17) que assegure que os níveis de descarte permaneçam tão baixos quanto razoavelmente exeqüíveis.

O Controle Radiológico do IPEN (31) apresenta um caráter preventivo assegurando que tais níveis estão dentro do permitido, analisando o material a ser descartado no Programa de Controle de Efluentes. Complementando, existe o Programa de Monitoração Ambiental que possui um caráter confirmatório do controle dos efluentes radioativos, mostrando que o meio ambiente não apresenta aumento significativo da radiação de fundo. Alguns efluentes radioativos líquidos apresentam radionuclídeos de meia vida curta, bastando uma retenção em curto período de tempo para que suas atividades decaiam a níveis ambientais.

As técnicas de análise dos radionuclídeos geralmente se baseiam em espectrometria gama passiva de alta resolução, espectrometria alfa, análise por ativação e contagem alfa e beta total. Os radionuclídeos trício e estrôncio-90, emissores beta puros, presentes tipicamente em efluentes radioativos de reatores (3,26), apresentam meia vida relativamente longa e merecem um estudo em especial.

A identificação de um radionuclídeo numa amostra é geralmente fácil quando este é um emissor alfa ou gama. Os espectros característicos destes emissores alfa e gama apresentam nos sistemas de detecção uma resolução em energia suficiente para sua identificação. Para os emissores beta puros, os espectros característicos são contínuos dificultando sua identificação. Quando existem numa amostra dois ou mais emissores beta, suas identificações tornam-se complexas.

O trício, único isótopo radioativo do hidrogênio com meia vida de 12,35 anos, emite partículas beta de 18,6 keV, possuindo um alcance aproximado de 5 mm no ar e 2 μm no alumínio (44) o que torna difícil sua detecção em detectores de janela.

O estrôncio-90 é um radionuclídeo produto de fissão, emissor beta puro de meia vida igual a 28,8 anos em equilíbrio secular com seu filho Ítrio-90 de meia vida igual a 64 horas, que por sua vez também é emissor beta puro. Como os dois radionuclídeos estão presentes juntos na amostra, a sua caracterização qualitativa e quantitativa é difícil e complicada pelos espectros contínuos que apresentam.

2. OBJETIVO

A determinação de radionuclídeos emissores beta puros sempre encontrou dificuldades devido ao tipo de interação da radiação beta com detectores de janela e devido ao seu espectro contínuo. As baixas energias do trício e o espectro de Sr-90 e seu filho Y-90 constituem um agravante em sua determinação.

O objetivo geral deste trabalho é desenvolver uma metodologia para a determinação dos emissores beta puros trício e estrôncio-90 por meio de cintilação líquida e aplicá-la rotineiramente no controle radiológico do IPEN, analisando amostras dos efluentes radioativos líquidos do reator IEA-R1 e do lençol freático, no Programa de Monitoração Ambiental.

Como objetivos secundários no desenvolvimento desta metodologia, serão comparados os comportamentos de dois líquidos cintiladores em proporções diferentes com as amostras, dois tipos de frascos para cintilação (*vials*), determinados protocolos de detecção no aparelho cintilador e desenvolvidos processos de análise e caracterização das amostras.

3. CONSIDERAÇÕES TEÓRICAS

3.1. Trício

Único isótopo radioativo do hidrogênio, o trício é um elemento com número atômico 1 e peso atômico 3, de pequena abundância em relação ao hidrogênio e o deutério (15). Em 1990, o inventário global de trício era de 1275 PBq. (43)

3.1.1. Características do Trício

O trício é um elemento classificado como emissor beta puro pois em seu decaimento radioativo emite somente partículas beta que apresentam energia média de 5,685 keV e energia máxima de 18,6 keV. A meia vida mais aceita para o trício é de 12,35 anos (24) o que significa que 5,6% dos átomos de uma amostra de trício decaem anualmente. As partículas beta emitidas percorrem no ar uma distância máxima de 5 mm (29) e na água 6 μm , até perderem toda sua energia por colisões elásticas e inelásticas com os átomos do meio.

O limite de incorporação anual de água tritiada para trabalhadores é 1×10^9 Bq (20). Para limite anual de ingestão de água potável tem-se o valor referência de 740 Bq/L para o trício (11).

Em relação ao aspecto biológico do trício, sabe-se que o mesmo pode ser incorporado por meio da respiração, ingestão e difusão através da pele. Sua meia vida biológica é de 9,7 dias (29). O risco estimado para a saúde devido à exposição ao trício, considerando fatores como câncer, efeitos genéticos e desenvolvimento de anormalidades *in útero* é apresentado por Tore Straume (40).

As fontes de trício podem ser divididas em :

- Processo natural
- Processos de manufatura

No processo natural, o trício é produzido na atmosfera por bombardeamento de raios cósmicos de alta energia com oxigênio e nitrogênio e por fissão ternária em formações geológicas.

Pelo processo de manufatura, o trício é produzido no interior de reatores por ativação por nêutrons lentos nos elementos do reator ou por fissão

ternária. No caso de ativação por nêutrons lentos, um exemplo que ilustra a produção de trício no reator é a reação:



O decaimento do trício é mostrado na Figura 3.1.

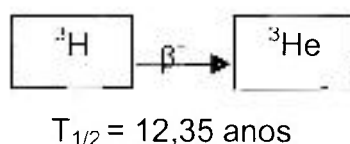


FIGURA .3.1 – Esquema de decaimento do trício

Em reatores de água leve o trício é predominantemente produzido a partir da fissão ternária (13)

3.1.2 Trício na natureza

No meio ambiente o trício apresenta um comportamento similar ao seu isótopo estável, o hidrogênio. Em termos de número de átomos, o hidrogênio é o elemento mais abundante na Terra formando um enorme número de compostos (15). Das formas moleculares de apresentação de trício na natureza destacam-se:

- Gás hidrogênio: HT, DT, T₂
- Água: HTO, DTO, T₂O
- Metano: CH₃T, CH₂T₂, CHT₃, CT₄, CHDT₂, CD₃T, CD₂T₂ e CDT₃

A água, devido à quantidade existente e sua mobilidade, é o composto mais importante, seguido do hidrogênio associado ao carbono em compostos orgânicos e o hidrogênio molecular. No presente trabalho, identificam-se as três formas de água tritiada com HTO.

Segundo Murphy (28), não existem razões para que na natureza haja mecanismos que envolvam o enriquecimento para isótopos do hidrogênio, concluindo que os efeitos isotópicos no transporte e ciclo do hidrogênio/trício são de pequena magnitude. No transporte em águas subterrâneas, a velocidade de movimentação da água no lençol freático varia numa larga escala, normalmente

de 1,5 m/ano a 1,5 m/dia. Em aquíferos altamente permeáveis, a velocidade alcança centenas de metros por dia.

3.1.3. Medidas de trício

As medidas de trício podem ser classificadas em três grupos (44):

- ambientais,
- proteção radiológica e
- processos.

Para trício ambiental em água do mar de superfície, foram relatados valores típicos de 0,02-0,5 Bq/L (44), 0,5-1,0 Bq/L (33) e 3,0 Bq/L(30). Em instalação nuclear tem-se registro de valor médio de 25,9 Bq/L para água de superfície em área ambiental de influência da instalação (27). Em processos que geram efluentes líquidos com concentrações de trício, devem ser observados os limites diários de descarte segundo normas vigentes (3.7×10^6 Bq/L)(6).

Existem várias técnicas para medidas de trício em água(44). Contadores proporcionais têm sido usados para detectar água tritiada (HTO) onde esta é reduzida a gás e selada no interior do contador gasoso. Valores de 0,2 a 0,4 Bq/L para 1000 minutos de contagem são típicos para limites de detecção destes contadores. Pode-se determinar ^3H por espectrometria de massa de seu produto de decaimento, o ^3He . Medidas realizadas resultaram um limite de detecção de 0,35 mBq/L por este método.

O procedimento mais comum para a medida de trício em água é a contagem por cintilação líquida das amostras. A performance típica de um cintilador líquido comercial (LSC) é de 10 a 15 cpm para a radiação de fundo e 35 a 55 % de eficiência dependendo da composição e tamanho da amostra. Limites de detecção correspondentes a 10 minutos de contagem são da ordem de 200 Bq/L para 1 ml de amostra. Desenvolvimentos na parte eletrônica dos sistemas de detecção resultaram em aparelhos de ultra-baixa radiação de fundo (LLLSC), que são capazes de apresentar limites de detecção de 0,65 Bq/L para 500 minutos de contagem com 28 % de eficiência e 0,4 cpm de radiação de fundo .

3.2. Estrôncio

O estrôncio-90 é um isótopo radioativo de elevada importância devido à sua radiotoxicidade (7) e meia vida relativamente longa. O valor mais aceito para sua meia vida é de 28,82 anos (24). Suas partículas beta emitidas possuem energia máxima de 546 keV e energia média de 196 keV. (4) Para trabalhadores, o limite de incorporação na ingestão de estrôncio -90 é de $1 \times 10^6 \text{Bq/L}$. (5)

3.2.1. Características do Estrôncio

O radioestrôncio encontra-se no meio ambiente devido ao *fallout* que seguiu-se das explosões nucleares e descargas de instalações nucleares. O exemplo da Figura 3.2 ilustra duas possíveis produções do Sr-90 do total que representam 5,9 % dos produtos de fissão do U-235 (23):

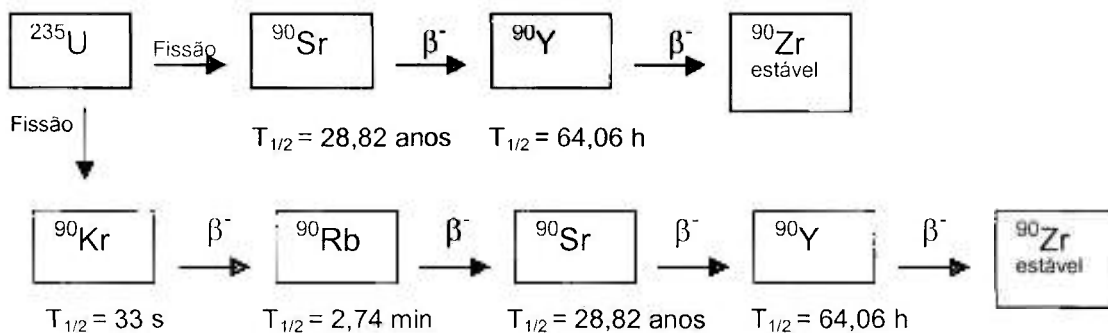


FIGURA. 3.2 – Produção de estrôncio-90 na fissão do U-235

Observa-se que os tempos de meia vida dos radionuclídeos são relativamente curtos, excetuando-se o Estrôncio-90. Existe, nesta situação, a condição de equilíbrio secular entre ^{90}Sr e seu filho ^{90}Y , sendo estes radionuclídeos possíveis de se encontrar mesmo após vários anos, justificando a importância de seu controle.

3.2.2. Medidas de Estrôncio-90

A dificuldade das medidas de Sr-90 se deve aos elementos que invariavelmente se encontram nas amostras que possam ser emissores beta como na situação de equilíbrio secular com o Y-90. De difícil separação química, os processos de medida do Sr-90 tem sido pesquisados. Resinas de troca iônica foram usadas para posterior cintilação líquida por Amano (1).

Efluentes líquidos de baixa radiação do IFE (Institute for Energy Technology) apresentaram atividades de 0 – 150 Bq/L devido ao ^{90}Sr (38).

Métodos de separação de estrôncio em amostras ambientais são relatados e envolvem complexa e demorada separação química (25).

Processos de medida de estrôncio em efluentes de reator foram feitas por Uditha (37), que obteve, por cintilação líquida, um limite de detecção de 800 Bq/L para 600 minutos de contagem. Por contagem Cerenkov de ^{90}Y , Martin (26) obteve um limite de detecção para ^{90}Sr de 54,8 mBq/g em 20 minutos de contagem. Por contador proporcional J. La Rosa (23) obteve 36 $\mu\text{Bq/L}$ para água do mar.

No aspecto de contaminação humana, o Sr-90 apresenta meia vida biológica considerada longa, com 49,3 anos e sua semelhança química-metabólica com o Ca faz com que o mesmo se acumule nos ossos(7).

3.3 O Controle Radiológico do IPEN

Em qualquer instalação nuclear ou radiativa se faz necessário um controle radiológico competente para analisar possíveis descartes de material radioativos no meio ambiente acima de níveis estabelecidos (5). O Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares ocupa uma área de 524.000 m² no interior da Cidade Universitária Armando de Salles Oliveira na cidade de São Paulo e dispõe de cinco instalações radiativas e uma nuclear que contribuem no termo fonte. O controle radiológico do IPEN é realizado nos efluentes líquidos e gasosos de modo preventivo. Para se comprovar que o ambiente não apresenta níveis acima dos esperados, existe o programa que monitora o ambiente realizando medidas rotineiramente. (21)

3.3.1 Efluentes radioativos líquidos

O controle dos efluentes líquidos e gasosos das instalações do IPEN é realizado detectando radionuclídeos por espectrometria gama e/ou análise por ativação.

Nos efluentes líquidos, o descarte é feito no sistema de esgoto. Este sistema utiliza os córregos Pirajussara e Jaguaré que são afluentes do rio Pinheiros. A água desses córregos e do rio Pinheiros não é utilizada para consumo nem para o cultivo de alimentos (22).

Os efluentes radioativos líquidos são armazenados em tanques de retenção ou bombonas até serem descartados. Uma alíquota de 1 L é enviada para análise e a decisão de liberação é feita somente após a comparação desses resultados com os limites operacionais pré-estabelecidos (21).

O volume de 850mL é colocado num frasco especial de polietileno que, em sua região central permite a acoplagem do detector de germânio hiperpuro de eficiência de 25%. O tempo característico de contagem das amostras é de 5000 s. A análise dos espectros gama é realizada com o auxílio do programa INTERWINNER (14).

3.3.2 O Programa de Monitoração Ambiental (PMA)

Para que se verifique o caráter confirmatório do Controle Radiológico do IPEN, garantindo que não houve descargas no meio ambiente acima dos limites estabelecidos (6), o PMA monitora o ambiente por meio de indicadores terrestres, atmosféricos e radiação direta no meio ambiente (31).

A radiação direta no meio ambiente é determinada trimestralmente com dosímetros termoluminescentes do tipo CaSO_4 : Dy espalhados na área ocupada pelo IPEN, detectando os radionuclídeos emissores gama.

Nos quatro pluviômetros instalados na área do IPEN, a coleta é realizada mensalmente e se verificam dados como índice pluviométrico e pH. No controle dos radionuclídeos, uma análise é realizada por espectrometria gama de alta resolução com detector HPGe.

Nos indicadores terrestres, amostras do lençol freático são coletadas bimensalmente em 6 pontos distintos nos poços do Programa de Monitoração Ambiental. As amostras são analisadas por espectrometria gama, análise por ativação e contagem alfa e beta total.

Na espectrometria gama, o procedimento é idêntico ao relatado no item 3.3.1. Determina-se a atividade dos radionuclídeos emissores gama gerando um relatório. Desde o início das medidas até o presente momento, todos os resultados não evidenciaram uma atividade significativa acima da radiação de fundo (31).

No mesmo volume que foi analisado por espectrometria gama, processa-se uma concentração da amostra visando determinar urânio e tório pela técnica de ativação por nêutrons e posterior espectrometria gama.

A identificação dos poços de coleta das águas subterrâneas do PMA é mostrada na Tabela 3.1.

A contagem alfa e beta total é realizada com um contador proporcional de baixa radiação de fundo e gás fluído com geometria de fonte externa BERTHOLD, modelo LB770, que opera com fluxo constante de gás P-10 sendo que as amostras são evaporadas em placas de aço inox e a contagem é feita nos elementos não voláteis da amostra.

Devido às baixas energias das partículas beta do trício ($E_{\text{máx.}} = 18,6 \text{ keV}$), o contador proporcional com geometria de fonte externa não é adequado para sua detecção, pois o alcance desta energia no alumínio é de $2 \mu\text{m}$ e espessuras típicas de janela variam de 6 a $9 \mu\text{m}$. A metodologia proposta contribui para o PMA e para o controle de efluentes radioativos líquidos ao determinar trício por cintilação líquida. Como o estrôncio-90 é um produto de fissão, é de importância relevante para o PMA o desenvolvimento de uma metodologia para sua identificação em amostras. Uma metodologia diferente da tradicional separação radioquímica sendo esta prática e adequada.

Na Figura 3.3, é mostrado o procedimento rotineiro para análise das amostras dos poços do lençol freático do PMA.

Na Figura 3.4, é mostrado o mapa do IPEN com as localizações dos poços de coleta do PMA, pluviômetros e dosímetros termoluminescentes.

TABELA 3.1 – Localização relativa dos poços do PMA do IPEN

AP01	Portaria Geral (Setor Esportivo)
AP02	UTERRS (Unidade de Tratamento de Efluentes Radioativos e Rejeitos Sólidos)
AP03	atrás do Reprocessamento – cerca
AP04	atrás do Reprocessamento
AP05	Perimetral
AP06	atrás da UTERRS

AMOSTRA DO LENÇOL FREÁTICO

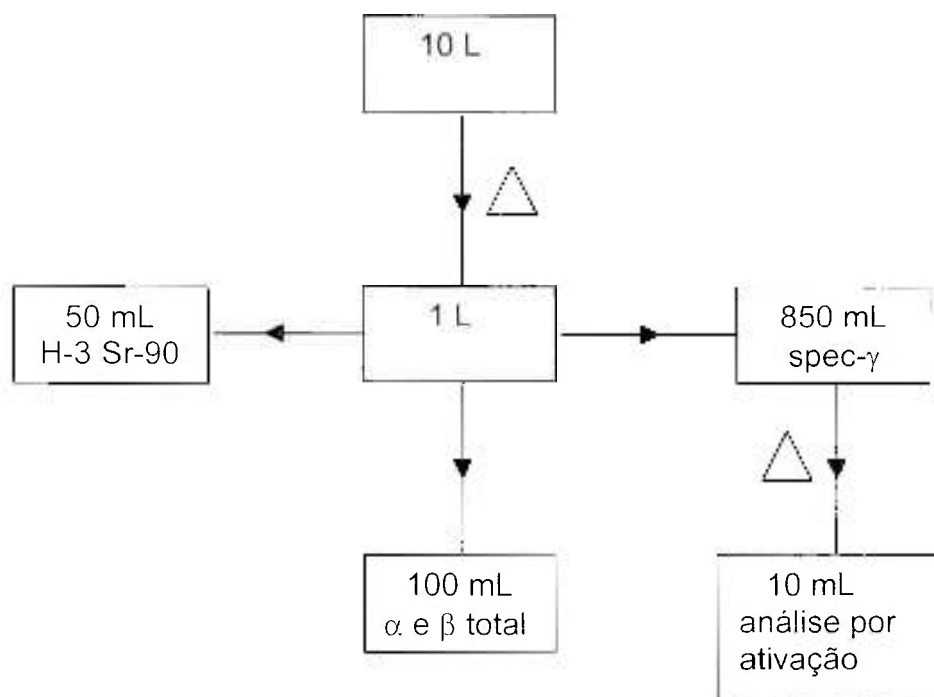


FIGURA 3.3 – Procedimento rotineiro de análise de água de poço do lençol freático

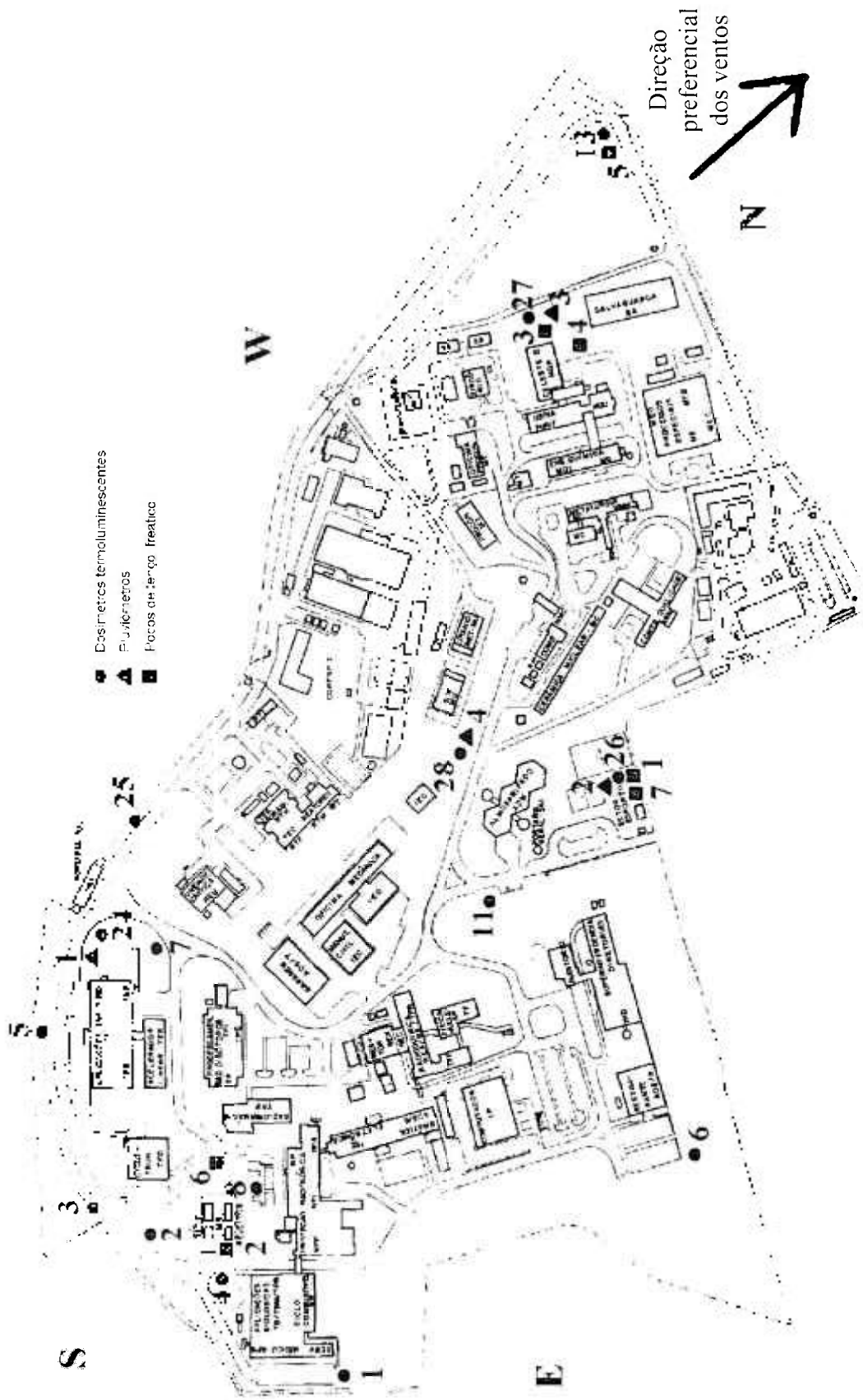


FIGURA 3.4 – Mapa do IPEN com localização dos poços do lençol freático, pluviômetros e dosímetros termoluminescentes.

3.4. Cintilação Líquida

A contagem por cintilação líquida de uma amostra radioativa é uma técnica analítica na qual o radionuclídeo a ser analisado é distribuído uniformemente num meio químico líquido, capaz de converter a energia cinética das emissões nucleares em energia luminosa.

No processo de cintilação líquida, particularizando para os emissores beta, as partículas beta do radionuclídeo da amostra interagem com uma mistura de um solvente e um soluto (chamado de coquetel cintilador ou solução cintiladora). Para líquidos densos, o livre caminho médio das partículas beta é relativamente curto dissipando assim toda sua energia cinética. A absorção destas energias pelo meio líquido se processa por calor, ionização e excitação. Algumas destas energias das partículas beta causam excitação nas moléculas do solvente que emitem radiação ultravioleta retornando ao estado fundamental. Esta energia emitida pode ser absorvida por outras moléculas do solvente ou excitar as moléculas do soluto. Para retornar ao seu estado fundamental, as moléculas do soluto emitem fótons de radiação ultravioleta que por sua vez são absorvidas pelas moléculas de flúor do soluto. Este emite flashes de luz azul para retornar a seu estado fundamental. Um evento de decaimento nuclear produz aproximadamente 10 fótons por keV de energia. A energia é dissipada num período de tempo da ordem de 5 nanosegundos. O número total de fótons das moléculas de flúor ao desexcitarem constitui uma cintilação. A intensidade da luz é proporcional à energia inicial da partícula beta (42).

Esta luz azul incide no fotocátodo do tubo da fotomultiplicadora onde elétrons são ejetados, acelerados e multiplicados ao longo do tubo produzindo um pulso elétrico que é proporcional ao número de fótons de luz azul incidente. Geralmente os sistemas cintiladores líquidos contêm duas fotomultiplicadoras que registram os pulsos somente quando um circuito de coincidência (resoluções típicas de 20 nanosegundos) indica que dois pulsos foram registrados. A soma das amplitudes dos pulsos coincidentes gera o pulso de saída que é proporcional à intensidade total da cintilação.

3.4.1 Quenching

No processo de cintilação líquida, a energia devido ao decaimento radioativo é convertida em fótons de luz e posteriormente em pulsos elétricos. Qualquer fator que reduza a eficiência na transferência de energia ou cause absorção dos fótons resulta no efeito de supressão de contagens denominado de *quenching* da amostra. O termo *quenching* é adotado neste trabalho para indicar estes efeitos de supressão de contagens. Os dois principais tipos de *quenching* são o químico e o de cor. O *quenching* químico ocorre durante a transferência de energia do solvente para o cintilador e o *quenching* de cor atenua os fótons de luz. A figura 3.5 mostra as etapas onde o efeito pode ocorrer. Para se determinar a atividade de uma amostra por cintilação líquida, deve-se conhecer o nível de *quenching* para se efetuar as correções nas eficiências de contagem. É possível medir o fator de *quench* pela análise do espectro, pois o efeito se manifesta deslocando o espectro na direção dos canais de menor energia de um analisador multicanal.

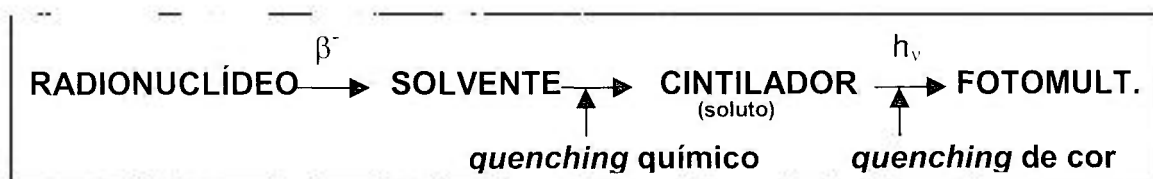


FIGURA 3.5 – Esquema do processo de cintilação com os fatores de *quenching*

Os cintiladores modelo Tri-Carb da Packard possuem duas possibilidades de análise espectral para a medida do *quench*. O *Spectral Index of the Sample (SIS)* (42) o qual associa um ponto para a altura média de pulsos do espectro da amostra monitorando assim o *quench* da solução, e o *transformed Spectral Index of the External standard (tSIE)* que é calculado com base no espectro Compton induzido no coquetel cintilador por uma fonte gama externa de Ba-133. O valor de *tSIE* é relativo, numa escala que associa zero (maior nível de *quench*) e 1000 (amostra sem *quench*). As duas possibilidades podem indicar os parâmetros de *quench* (QIP's) que são úteis na criação das curvas de *quenching*. Para amostras de baixa atividade, a opção *tSIE* é preferida, como no presente trabalho.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. Cintilador Líquido

O sistema de detecção utilizado foi o cintilador Tri-Carb modelo 2100TR da Packard, mostrado na Figura 4.1. Este modelo é composto de duas fotomultiplicadoras que proporcionam uma geometria $4\pi sr$, acopladas internamente a um discriminador e a um microcomputador (42). Inicialmente são realizados um processo de normalização e calibração do sistema com fontes de atividades conhecidas de C-14 e H-3 e de radiação de fundo em meio líquido sem efeito de *quenching*. O sistema realiza 20 ciclos de contagens de cada um dos padrões, ajustando automaticamente a tensão das fotomultiplicadoras. Ao término de aproximadamente uma hora, o sistema está pronto para o início das contagens. Estabelece-se um protocolo de contagem com variáveis de tempo de medida, ciclos de contagens, faixas de energia, sistema de coincidência entre outros.

O modelo de cintilador Tri-Carb 2100TR é desprovido de sistema de armazenamento de dados em disco rígido. Seu funcionamento está vinculado a um programa em disquete, funcionando em um único drive de entrada. As contagens são gravadas temporariamente, sendo as informações perdidas ao se sobrepor as próximas contagens. O espectro obtido temporariamente é impresso sem a possibilidade de ser analisado por um programa especializado de análise de espectros. Uma melhoria do sistema foi realizada com a implantação de um disco rígido no microcomputador interno ao aparelho cintilador. Os dados passaram a ser armazenados no disco rígido bem como o programa de funcionamento do cintilador. Instalou-se o programa de análise de espectros Spectragraph da Packard (39) Os espectros passaram a ser analisados por meio do programa podendo ser feito no próprio sistema ou em outro microcomputador, por transferência em porta RS 232 ou via disquete. Dentre as possibilidades que se apresentam para a análise dos espectros, cita-se a escolha da faixa de energia para as contagens, a subtração e soma de espectros, o cálculo da figura de mérito e a visualização de 10 espectros em 3D.



FIGURA 4.1 - Cintilador líquido Tri-carb 2100 TR da Packard



FIGURA 4.2 - Balança METTLER TOLEDO AG 285 usada para preparação das soluções padrões

4.2. Espectrofotômetro de Absorção Atômica

Para caracterizar as amostras, como descrito a seguir, determinou-se as concentrações de Sr e Ca utilizando um espectrofotômetro de absorção atômica da Perkin Elmer modelo Aanalyst 100 mostrado na Figura 4.3. A calibração foi realizada com 10 soluções padrão de cálcio e estrôncio feitas no laboratório com auxílio da balança digital METTLER TOLEDO AG 285 (FIG.4.2), nas concentrações que variaram de 0,2 mg/L a 25 mg/L. O sistema utiliza acetileno como combustível (3 L/ min) e ar comprimido (10 L/min), realizando as leituras de concentração de Ca e Sr com lâmpadas nas faixas de comprimento de onda de 422,7 nm para o Ca, com largura da janela de 0,7 nm e comprimento de onda de 460,7 nm para o Sr, com largura da janela de 0,20 nm.

A mesma técnica de medida foi utilizada para analisar os resultados das eluições de cálcio e estrôncio no estudo da separação por cromatografia de íons com resina DOWEX 50W X-8.



FIGURA 4.3 - Espectrofotômetro de absorção atômica PERKIN-ELMER

4.3. Caracterização das amostras

Quando se desenvolve uma metodologia de detecção de radionuclídeos, uma série de fatores necessita ser explorados. O conhecimento

do ambiente de onde será retirada amostra indica quais procedimentos devem ser tomados no desenvolvimento da metodologia. Considera-se uma situação ideal quando o radionuclídeo a ser analisado é isolado dos demais elementos presentes na amostra para a detecção. Para que uma metodologia seja utilizada de forma prática, fornecendo resultados de análises sob ponto de vista de monitorações ambientais e análise de efluentes para liberação, os tempos despendidos para a preparação das amostras e a complexidade do procedimento de análise devem ser considerados. Outro fator que merece consideração na escolha dos procedimentos, é o custo associado à análise das amostras, pois ao levar em consideração a situação econômica atual do país, deve-se procurar as soluções aos problemas experimentais tendo em mente a relação custo-benefício.

Com o objetivo de conhecer as amostras a serem analisadas, realizou-se um estudo prévio com base em resultados do atual programa de controle radiológico (31) e experimentos expostos no seguimento deste trabalho. Os resultados destes estudos nortearam a tomada de decisões para o desenvolvimento da metodologia.

4.3.1. Lençol Freático

A importância da caracterização das amostras do lençol freático deve-se ao conhecimento da razão entre a concentração de cálcio e estrôncio. Como ambos são da família dos alcalinos terrosos, apresentam comportamento químico semelhante e altas concentrações de cálcio podem atuar como absorvedores da radiação beta do estrôncio-90. Em trabalho anterior, Santos(35), determinou as concentrações dos principais elementos encontrados nos poços do PMA em uma coleta, obtendo um valor máximo de 49,5 mg/L para o cálcio. Realizou-se neste trabalho, pela técnica de espectrofotometria de absorção atômica, uma análise das concentrações de cálcio e de estrôncio em cada poço de coleta entre os anos de 2000 a 2003 que permitem uma caracterização das amostras a serem analisadas.

4.3.2 Efluentes líquidos radioativos do reator IEA-R1

Os efluentes do reator IEA-R1 são armazenados em tanques de retenção para posterior liberação após análise por espectrometria gama passiva.

Sob o ponto de vista de proteção radiológica, os radionuclídeos que mais contribuem para a atividade total liberada são ^{60}Co , ^{24}Na , ^{137}Cs , e ^{65}Zn (8).

Na análise do trício, o processo de destilação das amostras elimina as contribuições dos demais interferentes na detecção (9). Na análise do estrôncio-90, utilizou-se o resultado das análises por espectrometria gama, para verificar quais radionuclídeos apresentaram atividade significativa na data de detecção por cintilação líquida. Nestes, avaliou-se as possíveis contribuições no espectro proveniente da cintilação líquida devido a suas emissões alfa, beta, gama e de elétrons de conversão interna.

4.4 Escolha do líquido cintilador e do *vial* (frasco de cintilação)

4.4.1 Escolha do líquido cintilador

Comparou-se o comportamento de dois líquidos cintiladores (Instagel-XF e Ultima Gold), de fabricação da Packard, na construção de coquetéis amostra-líquido cintilador. Prepararam-se amostras com padrões de ^3H com atividades específicas de 19,9 Bq/L em proporções diferentes nos coquetéis. As razões entre os volumes das amostras e dos coquetéis estudados foram de 1:1, 1:5, 1:10, 1:15, 1:20. Calculou-se a eficiência de contagem para cada proporção. Com base nos resultados obtidos, observando a facilidade na homogeneização amostra e líquido cintilador, optou-se pela escolha do Instagel-XF na seqüência do desenvolvimento da metodologia.

4.4.2 Escolha do *vial* (frasco de cintilação)

Realizou-se um estudo comparativo de dois vials para cintilação, sendo um de polipropileno e outro de vidro borossilicato. Contou-se por 500 minutos os vials com solução cintiladora Instagel XF e água super pura do processo Milli-Q¹, constituindo amostras para contagem da radiação de fundo. A importância da escolha de um *vial*, deve-se à possibilidade de trabalhar com valores baixos de radiação de fundo, o que acarreta um limite inferior de detecção menor, uma boa relação custo benefício e vedação adequada para evitar contaminação no interior do aparelho contador e perda da amostra.

¹Milli-Q é um purificador de água da empresa Millipore

4.5 Trício

4.5.1 Preparação das amostras

As amostras de trício analisadas no presente trabalho são de duas origens distintas: efluentes radioativos líquidos do reator e água do lençol freático.

No lençol freático são coletados 10 litros de água de cada poço a cada dois meses. Este volume é concentrado até 1 litro dos quais uma alíquota de 850 mL é destinada a análise por espectrometria gama, 100mL para a contagem alfa e beta total e 50 mL destinada ao presente trabalho.

Como o HTO apresenta comportamento similar ao H₂O, as amostras para a detecção devem ser previamente destiladas para que os elementos mais pesados e não voláteis não interfiram no processo de cintilação constituindo uma auto-absorção (9).

O sistema de destilação montado é mostrado na Figura 4.4. Para uma destilação lenta utiliza-se frasco de fundo redondo, manta aquecedora com regulagem de temperatura, condensador reto refrigerado a água corrente e um termômetro de mercúrio. O sistema é mantido a uma temperatura a 96,5⁰C, sendo os primeiros 5 mL de amostra destilada descartados para posterior análise do H-3 do material destilado sem eventual contaminação inicial do sistema destilador. Pipeta-se 1,2 mL do produto da destilação no recipiente de 20mL próprio para cintilação, e acrescenta-se 18 mL da solução cintiladora Instagel-XF da Packard. A mistura é vigorosamente agitada manualmente por um minuto até que se perceba a homogeneização da solução. Posteriormente o coquetel é refrigerado por 1 hora e guardado em local escuro por mais duas horas, para não haver interferências nas contagens devido ao processo de elaboração do coquetel cintilador.

4.5.2. Eficiência do sistema de detecção

Na determinação da eficiência do sistema de contagem, optou-se pela metodologia tSIE onde o espectro Compton de uma fonte de Bário-133, do próprio cintilador é induzido na amostra gerando o *Parâmetro de Indicação de Quench* (QIP). Utilizando seis padrões de trício de mesma atividade com características diferentes de agentes de *quenching* e um padrão com ausência do fator de *quench*, todos selados de origem da Packard (FIG. 4.5), calculou-se a eficiência

relativa a cada padrão e construiu-se a curva de *quenching* que relaciona as eficiências com o fator QIP obtido para cada padrão. Uma função logarítmica foi ajustada sobre a curva que serve de base para obtenção, a partir do valor QIP, da eficiência de cada amostra. O tempo escolhido para a contagem dos padrões foi de 10 minutos, suficiente para se obter um valor de 2σ inferior a 1%.

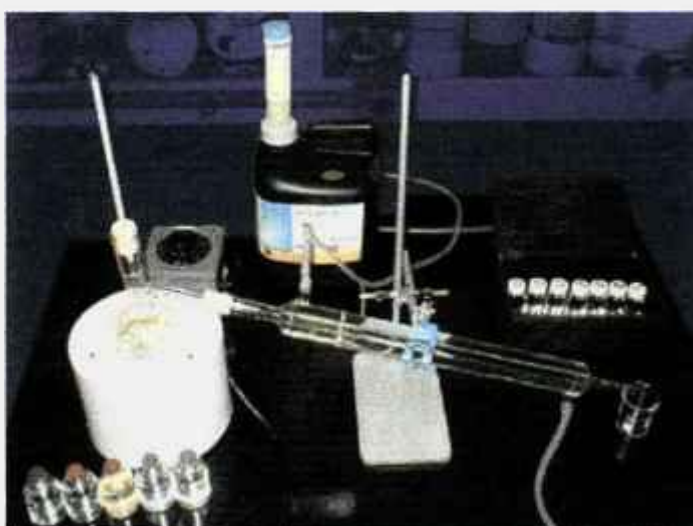


FIGURA 4.4 - Sistema de destilação e líquido cintilador



FIGURA 4.5 - Vials contendo os seis padrões com agentes de *quenching* e o padrão sem *quenching* da Packard, utilizados na curva de eficiência para determinação de trício.

4.5.3. Escolha do protocolo de detecção

Entende-se por protocolo de detecção as escolhas possíveis de serem feitas para que o aparelho cintilador líquido efetue o processo de contagem, como: a faixa de energia, o tempo de contagem, o sistema por coincidência, entre outros. Para determinação dos parâmetros do protocolo, contou-se 5 ciclos de 100 minutos com três soluções-padrão de trício contendo atividades de 23,93 Bq, 11,97 Bq e 5,98 Bq na proporção de 1:15 com solução cintiladora Insta-gel XF. Estas soluções foram montadas a partir de uma solução padrão de origem da Amersham, com atividade de 490 kBq/g em 01/10/1984. A janela de energia adotada para a contagem foi de 0 keV a 18,6 keV, que corresponde à energia das partículas beta do trício. Ao estender a faixa de energia, aloca-se desnecessariamente memória para armazenamento do espectro. Com os resultados iniciais, determinou-se para o protocolo de detecção de trício o tempo de 100 minutos de contagem de cada amostra, sendo registrados os pulsos pelo circuito soma-coincidência nas duas fotomultiplicadoras. Para cada conjunto de medidas das amostras, é realizada também uma contagem da radiação de fundo (Bg).

4.5.4. Análise do espectro

Os espectros obtidos são armazenados e analisados pelo programa SPECTRAGRAPH, da Packard (39), onde é possível observar as contagens em faixas de energia a escolher, desde que dentro da região determinada anteriormente pelo protocolo, realizar subtrações de espectros das amostras e da radiação de fundo, comparar 10 espectros em projeção 3 D, entre outras possibilidades. Para se verificar a influência do quenching nas amostras e certificar que as contagens são relativas a todas as energias das partículas beta, justifica-se a importância da análise dos espectros obtidos. Como exposto no item 3.4.1, os efeitos de *quenching* deslocam o espectro para canais de menor energia.

A característica principal numa espectrometria beta é a energia máxima das partículas beta emitidas por determinado radionuclídeo, que é o final do espectro contínuo característico (36). Este será chamado neste trabalho como *endpoint*. Pode-se estudar variáveis envolvidas nos coquetéis no desenvolvimento da metodologia pela variação do *endpoint*.

4.5.5 Limite Inferior de detecção (LID)

Uma maneira simples e de fácil entendimento é definir o limite inferior de detecção (LID) como a menor concentração de material radioativo presente na amostra que tem probabilidade de 95% de ser detectado (12).

Para a determinação do limite inferior de detecção, utilizou-se água super pura do processo Milli-Q e solução Insta-gel XF na proporção 1:15. O protocolo de contagem do cintilador líquido foi delimitado na região de energia de 0 a 18,6 keV, sendo realizados 5 ciclos de contagem de 500 minutos. A eficiência foi obtida pelo método tSIE usando a curva de quenching. O rendimento químico foi obtido destilando 3 amostras padrão de água tritiada com atividades diferentes e realizando as medidas no cintilador, pré e pós-destilação. No cálculo do LID, usou-se a expressão (16) onde o fator 4,65 representa um nível de confiança de 95%.

$$LID = \frac{4,65\sqrt{C_{BG}}}{t.\varepsilon.Y.V}$$

Onde:

LID = Limite Inferior de Detecção

C_{BG} = Contagem do Bg

T = Tempo de medida

ε = Eficiência

Y = Rendimento químico

V = Volume

4.6 Estrôncio

4.6.1 Preparação das amostras

Para as amostras do lençol freático, como mencionado no item 4.5.1, as alíquotas de 50 mL provenientes dos poços do PMA já se encontram concentradas por um fator 10, em procedimento rotineiro do atual programa de monitoração ambiental e constituem o material analisado pelo método proposto. No processo de destilação das amostras para a detecção do trício, o volume restante no frasco é utilizado para análise do estrôncio-90. Devido aos resultados obtidos na caracterização das amostras (item 4.3), caminhos distintos foram estudados:

- A análise da influência do cálcio nas amostras ambientais.
- A análise dos radionuclídeos presentes nos efluentes do reator por espectrometria gama, visando a determinação direta do estrôncio-90 por meio de um protocolo de contagem que delimite uma região do espectro beta, onde as contagens são referentes unicamente às altas energias das partículas beta do radionuclídeo filho Ítrio-90.
- A possibilidade de separação do estrôncio dos demais elementos interferentes por cromatografia de íons utilizando resina de troca iônica DOWEX 50W X-8. Para os coquetéis de cintilação líquida, utilizou-se a proporção de 1:15 de amostra e líquido cintilador Instagel XF com base em estudo experimental da relação entre eficiência e proporção amostra e líquido cintilador.

4.6.2 Eficiência do sistema de detecção

Com soluções padrão de Sr-90/Y-90 montadas a partir da solução padrão da Amersham (atividade 432 kBq/g em 15/9/1987) apresentando diferentes atividades específicas, determinou-se a eficiência média para a região de energia de 0 a 2000 keV, utilizando a equação:

$$\varepsilon = \frac{CPS - BG}{A}$$

ε = eficiência

CPS = contagens por segundo do padrão

BG = contagens por segundo da radiação de fundo

A = Atividade (em Bq) da amostra padrão

Uma outra possibilidade é a eficiência das amostras utilizando o tSIE que gera os parâmetros de *quenching* QIP por meio da indução externa do espectro Compton da fonte de Bário-133, como usado no caso do trício. Para tanto, uma curva de *quenching* com amostras padrões adicionadas com diferentes agentes de *quenching* estabelece a relação entre QIP e a eficiência.

4.6.3 Escolha do protocolo de detecção

As energias das partículas beta do estrôncio-90 variam numa faixa de zero a um valor máximo de 546 keV e as do radionuclídeo Ítrio-90 apresentam um valor máximo de 2282 keV (2). Os espectros compostos dos dois radionuclídeos são deslocados para regiões de menor energia, devido a um efeito de *quenching*. Para assegurar contagem integral das emissões, é escolhida a região de 0 a 2000 keV no protocolo de contagem do cintilador. Posteriormente, com auxílio do programa SPECTRAGRAPH (39) analisou-se as regiões ideais de contagem. O tempo estabelecido para as contagens é de 100 minutos e o cintilador opera com o registro dos pulsos discriminados pelo circuito soma-coincidência.

4.6.4 Limite inferior de detecção

O LID determinado para o estrôncio-90 é obtido por processo idêntico ao exposto no item 4.4.5. A região de contagem escolhida da radiação de fundo é relativa aos canais onde as amostras de SR-90/Y-90 apresentam seu espectro de radiação analisados pelo software SPECTRAGRAPH (39) da Packard.

4.6.5 Influência do cálcio

No estudo da influência do cálcio na determinação de Sr-90, montou-se 12 amostras com soluções padrões contendo mesma atividade de Sr-90 e diferentes concentrações de cálcio, variando até o máximo de 500 mg/L, como mostra a Tabela.4.1 Com os resultados das contagens por cintilação líquida dessas amostras, analisou-se a interferência num diagrama de contagens por minuto em função da concentração de cálcio.

TABELA 4.1 – Padrões de estrôncio-90 em concentrações variadas de cálcio

Padrão	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Ca (mg/L)	0	20	40	60	80	100	150	200	250	300	400	500

4.6.6 Análise do espectro

Realizou-se uma análise do espectro beta do Sr-90/Y-90 em soluções padrão com agentes diferentes de *quenching*, a fim de construir a curva de *quenching* relacionando a eficiência com os parâmetros de *quenching* (QIP), fornecidos pelo processo tSIE da Packard. Com esse estudo, verificou-se o deslocamento do espectro para regiões de baixas energias. Para a construção desses padrões, foram adicionados volumes de 20, 50, 80 e 100µL das soluções de ácido nítrico, tetracloreto de carbono e clorofórmio ao padrão de Sr-90 com atividade de 277,5 Bq, usando a proporção 1:15 com líquido cintilador.

A determinação de Sr-90 nas amostras dos efluentes do reator, as quais apresentam significativa atividade de Cs-137 e de Co-60, analisados por espectrometria gama (item 4.3.2) e de trício, analisado pelo método desenvolvido no presente trabalho, requereu um estudo dos espectros desses radionuclídeos, por serem emissores beta-gama, para que se possa assegurar que a região de contagem do espectro obtido das amostras não tenha contribuições dos radionuclídeos em questão. Foram considerados somente os radionuclídeos de meia vida longa, Cs-137 ($T_{1/2} = 30$ anos) e Co-60 ($T_{1/2} = 5,2$ anos), pois Na-24 ($T_{1/2} = 15$ horas) já haviam decaído quando as amostras foram analisadas e Zn-65

($T_{1/2} = 244$ dias) é emissor β^+ . A Tabela 4.2 mostra as energias médias e máximas dos radionuclídeos em questão com suas intensidades relativas de decaimento. A região de contagem de interesse se deve às altas energias do Ítrio-90, produto de decaimento em equilíbrio secular com o Sr-90. Determinou-se essa região com o auxílio do programa SPECTRAGRAPH conhecendo-se o comportamento espectral dos radionuclídeos. Para tanto, montou-se coquetéis de cintilação com soluções de padrões radioativos de Co-60, Cs-137, H-3 e de Sr-90/Y-90 e soluções mistas desses radionuclídeos com as mesmas atividades. Contados os padrões por 60 minutos, obteve-se o espectro característico de cada radionuclídeo, identificando em que canais de energia as partículas beta se distribuem. Ao se analisar o espectro composto de Co-60 e Sr-90, subtraiu-se, por um recurso do SPECTRAGRAPH o espectro do padrão de Co-60 com o intuito de verificar a influência do Co-60 na determinação do Sr-90. Do espectro referente ao padrão misto de Cs-137, Co-60, H-3 e Sr-90, subtraiu-se cada espectro do padrão desses radionuclídeos para a obtenção de único espectro de Sr-90. A região de contagem do espectro misto que, em todas as subtrações permaneceu inalterada coincidindo com as contagens obtidas na mesma região do espectro padrão de Sr-90, traduz a faixa de energia escolhida para se determinar o Y-90, observando a curva de rendimento na referida região e, assim, estabelecer a relação com o radionuclídeo pai, Sr-90. Para que essa região de contagem possa ser seguramente a ideal, determinou-se a eficiência de contagem dos padrões de Sr-90, Co-60 e Cs-137 para faixas pré-determinadas de energia, iniciando na região de 0 a 50 keV até 0 a 1200 keV. Como as energias do trício são inferiores a 50 keV, o mesmo não foi analisado. Para que as contagens sejam relativas somente ao Ítrio-90, com o resultado dessas eficiências, construiu-se gráficos de eficiência de Sr-90/Y-90 versus eficiência do Co-60 e do Cs-137. O ângulo pronunciado de cada curva ("cotovelo") indicou o início da região de contagens devido somente as altas energias do Y-90 sem a contribuição dos outros emissores beta onde a eficiência de contagem para tais emissores beta permanece constante.

TABELA 4.2 – Energias máximas e médias das partículas beta dos radionuclídeos presentes nos efluentes radioativos líquidos do reator IEA-R1 com suas respectivas intensidades de decaimento. No Cs-137 são mostradas as energias dos elétrons de conversão interna.

Radionuclídeo	E_{β} máximo (Intensidade) (keV) (%)	E_{β} média (keV)
H-3	18,6 (100)	5,7
Cs-137	1173,2 (5,4)	415,2
	511,6 (94,6)	156,8
	624,2(7,6) e ⁻	
	655,7(1,4) e ⁻	
	660,3(0,3) e ⁻	
Co-60	317,9 (100)	95,8
Sr-90	546,0 (100)	195,8
Y-90	2282,0 (100)	934,8

e⁻ : Energia dos elétrons de conversão interna

Fonte: CEA (4)

4.6.7 Cromatografia de íons

Com o objetivo de verificar a metodologia de análise por espectrometria beta do Sr-90/Y-90, estudou-se a possibilidade de separação do estrôncio dos demais elementos presentes na amostra pela técnica de cromatografia de íons.

Utilizou-se resina catiônica DOWEX 50W-X8 (41) e construiu-se quatro colunas para o estudo do comportamento da resina na separação de Sr do elemento mais comumente presente nas amostras das águas do lençol freático, que possui um comportamento químico similar: o cálcio.

Lavou-se primeiramente a resina com solução 6 M de HCl e, em seguida, lavou-se com água super pura até que o pH da amostra se aproximasse da neutralidade. As colunas cromatográficas (Fig. 4.5) foram montadas com

quantidades variadas de resina, sendo que em suas extremidades usou-se lã de vidro para sua contenção. Uma solução com água super pura pelo processo Milli-Q e CaCl_2 foi utilizada para se obter uma concentração de 100 mg/L de cálcio. Em outro recipiente, obteve-se uma concentração de 100 mg/L de estrôncio a partir do SrCl_2 (reagentes de grau analítico). As soluções foram percoladas nas colunas para a retenção do Sr e do Ca. Com soluções de acetato de amônio em concentrações diferentes, foram feitas as eluições fracionando em alíquotas de 10 mL até um volume total de 800 mL. As alíquotas foram analisadas pela técnica de espectrofotometria de absorção atômica com lâmpadas de Sr e Ca.

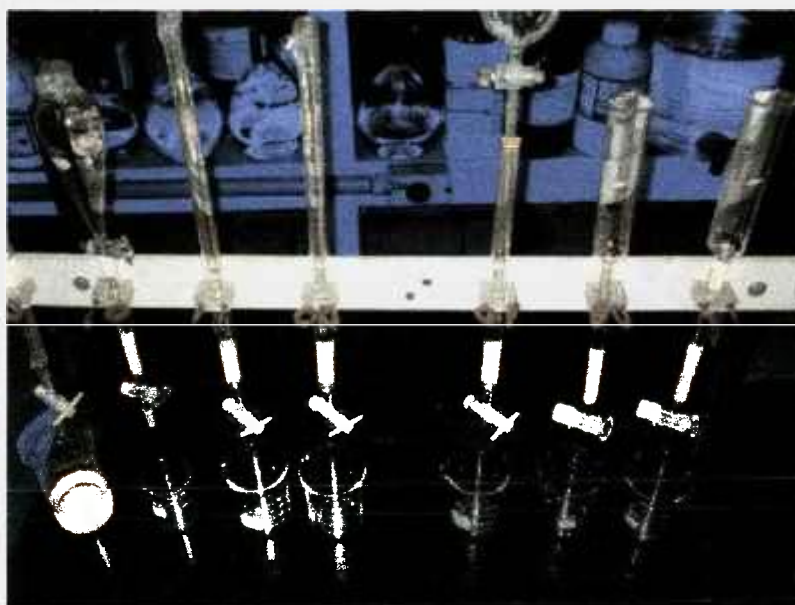


FIGURA 4.5 - Colunas de troca iônica utilizadas na separação cromatográfica do Sr

4.7 Aplicação da metodologia para trício e estrôncio-90 no lençol freático e nos efluentes do reator

4.7.1 Lençol freático

Aplicou-se a metodologia proposta em 135 amostras colhidas do lençol freático nos seis poços do programa de monitoração ambiental no período de 2000 a 2003.

As amostras foram caracterizadas quanto à concentração de cálcio e estrôncio pela técnica de espectrofotometria de absorção atômica. Preparou-se

coquetéis de cintilação das amostras que apresentaram os mais elevados valores de concentração de estrôncio. Contou-se por 100 minutos essas amostras, cujos espectros foram posteriormente analisados pelo software SPECTRAGRAPH na região de contagem relativa as energias do radionuclídeo filho Y-90, obedecendo à indicação de eficiência obtida pelo QIP da amostra.

Em relação ao trício, as alíquotas de 50 mL das amostras foram destiladas, misturadas com solução cintiladora, reservadas sob refrigeração e no escuro e contadas de acordo com o protocolo próprio para a determinação de trício.

4.7.2 Efluentes radioativos líquidos do reator

Na aplicação da metodologia para a determinação de trício e estrôncio-90 nos efluentes líquidos do reator, foram analisadas quatro amostras referentes às liberações feitas entre o 2º semestre de 2002 e o início de 2004. Coquetéis de cintilação na proporção 1:15 foram montados e os espectros foram analisados observando-se as contribuições dos radionuclídeos emissores gama, detectados pela técnica de espectrometria gama de alta resolução.

4.8 Estimativa da dose de radiação nos indivíduos do público devido ao trício

Como mencionado no item 3, existe uma produção de trício em reatores de pesquisa como o IEA-R1 do IPEN. Geram-se, em procedimentos normais de operação, efluentes líquidos que são liberados no sistema de esgotos após controle radiológico, sendo diluídos com o restante do esgoto proveniente do IPEN. O PMA realiza medidas nas águas do lençol freático, confirmando que o meio ambiente não sofreu com tais liberações. Para estimar a dose efetiva comprometida nos indivíduos do público, parte-se da hipótese conservativa de que a via de contaminação é a ingestão de água proveniente de poços hipotéticos existentes ao redor do IPEN.

Adotou-se o modelo dosimétrico que considera a concentração do material radioativo, o grupo de interesse hipotético formado por indivíduos que ingerem esta água e um fator dosimétrico. A equação abaixo representa este modelo (19):

$$E_{(50)} = A \times B \times \text{FCD}$$

Onde:

$E_{(50)}$: dose efetiva comprometida devido à ingestão do radionuclídeo no grupo de interesse (Sv / ano)

A: concentração do radionuclídeo E por unidade de descarga no meio aquático no local de interesse (Bq / L).

B: taxa de consumo de água potável anual por indivíduo (L/ ano).

FCD: Fator de conversão de dose para a ingestão do radionuclídeo de interesse (Sv / Bq).

Considera-se a ingestão aproximada de 2 litros de água por dia do homem referência (18) perfazendo 800 litros por ano, provenientes de um poço hipotético. Para a concentração do radionuclídeo, adotou-se a concentração máxima do trício medida em quatro anos de análise nos poços do PMA. O fator de conversão de dose (FCD) para o trício adotado segundo o Safety Series 115/1994 (34) é $1,8 \times 10^{-11}$ Sv/Bq.

5. RESULTADOS

Os resultados apresentados a seguir mostram cada etapa do desenvolvimento da metodologia de determinação de trício e estrôncio-90.

5.1 Trício

5.1.1. Escolha do coquetel cintilador e do coquetel da amostra

O estudo visou a escolha do líquido cintilador para uso na metodologia e a escolha da proporção mais adequada no preparo dos coquetéis de cintilação. Os dados do estudo comparativo entre as soluções cintiladoras Instagel – XF e Ultima Gold, são apresentados com o resultado do cálculo da determinação da eficiência na detecção em função da proporção do coquetel. A solução padrão de trício utilizada nos coquetéis foi preparada a partir da solução padrão da Amersham descrita no item 4.5.3 e apresenta atividade de 1994,3 Bq/L (em 30/03/2003). A eficiência foi calculada com base na equação 2 do item 4.6.2.

Volume da solução padrão / volume da solução cintiladora :

10,0 mL / 10,0 mL;

3,5 mL / 17,5 mL;

2,0 mL / 20,0 mL;

1,2 mL / 18,0 mL;

1,0 mL / 20,0 mL;

0,8 mL / 20,0.mL

Tempo de contagem = 100 minutos

Data de contagem: 20 e 30/junho/2003

Região de contagem = 0 – 18,6 keV (H-3)

Atividade específica = 19,9 Bq/L

Na Tabela 5.2 são apresentados os resultados obtidos para a eficiência. As proporções foram obtidas combinando os volumes de água e de solução cintiladora. Para melhor visualização do comportamento das duas soluções cintiladoras, na Figura 5.1 são apresentadas as curvas de eficiência versus proporção de amostra/coquetel.

TABELA 5.2 – Eficiência de contagem para várias proporções amostra/solução cintiladora

Proporção	Insta-gel XF (E%)	U. Gold (E%)
1:1	26,13 ± 0,72	7,82 ± 0,23
1:5	38,53 ± 1,09	41,7 ± 1,17
1:10	40,18 ± 1,16	40,13 ± 1,16
1:15	42,61 ± 1,27	40,08 ± 1,20
1:20	42,36 ± 1,29	40,63 ± 1,25
1:25	42,51 ± 1,33	-

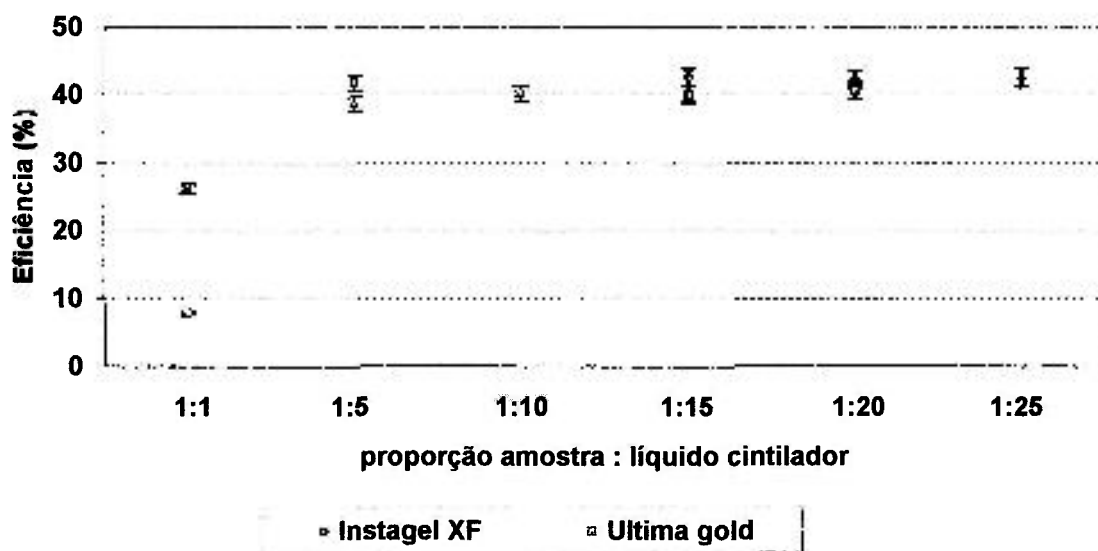


Figura 5.1- Eficiência de cintilação em coquetéis com padrões de H-3 como função da proporção para duas soluções cintiladoras

O estudo das concentrações de amostra contendo atividade conhecida de água tritiada e líquidos cintiladores Insta-gel XF e Ultima Gold em função da eficiência mostraram comportamento semelhantes em concentrações 1:10 sendo que a eficiência máxima obtida relatou-se para a proporção de 1:15 com líquido cintilador Insta-gel XF. Devido a facilidade no manuseio na homogeneização do

coquetel e maior disponibilidade em estoque do produto no laboratório de radiometria ambiental, foi adotado o líquido cintilador Instagel XF na seqüência do desenvolvimento da metodologia.

5.1.2 Escolha do vial

Realizou-se, conforme item 4.4, o estudo comparativo entre dois tipos de vials. Prepararam-se amostras para medida da radiação de fundo em diferentes faixas de energia, como descrito abaixo:

Solução cintiladora: Instagel XF

Volume de água (MILLI-Q) = 1,2 mL

Volume da solução cintiladora = 18,0 mL

Tempo de contagem = 500 minutos

Data de contagem: 19/julho/2003

Regiões de contagem = 0 – 18,6 keV (H-3)

0 – 1060 keV

0 – 2000 keV

Os resultados das contagens por minuto nas faixas de energia distintas para os dois diferentes vials de cintilação são mostradas na tabela 5.1.

TABELA 5.1- Contagens por minuto de amostras de Bg nos diferentes vials

Vial	cpm (0 - 18,6 keV)	cpm (0 – 1060 keV)	cpm (0 - 2000 keV)
Polipropileno	10,95	46,64	51,34
Vidro borosilicato	19,07	51,63	56,79

De acordo com a análise dos vials de polipropileno e vidro borosilicato, os resultados indicam que as contagens da radiação de fundo nos vials de polipropileno apresentam valor menor em comparação com os vials de vidro borosilicato. Com isto, o limite inferior de detecção, mantidas constantes as demais variáveis, é reduzido em torno de 24 % em relação aos vials de borosilicato. O parâmetro de quenching para relacionar com as eficiências nas proporções das amostras com o referido vial não é aconselhável de uso pela recomendação do manual do cintilador.

Os argumentos até o momento evidenciam vantagens na utilização de vials de polipropileno. Mas, devido ao armazenamento por período superior a um mês de algumas amostras preparadas, notou-se a liberação de odor característico do solvente orgânico do líquido de cintilação. Um estudo na vedação da tampa do vial utilizando fita teflon e fita elástica revestida de parafina ("parafilm") indicou persistência do problema deve-se à porosidade nas paredes dos vials. A redução significativa do volume de amostras estocadas e o ataque químico sofrido por um recipiente lacrado de porta-amostras constituem evidências significativas de sua porosidade. Como a câmara interior do cintilador onde vials são colocados para a detecção em meio às duas fotomultiplicadoras é de difícil acesso, uma evaporação da solução cintiladora poderia contaminar o local. Portanto, mesmo sem aprofundar o estudo da transmissão da amostra cintiladora pelas paredes do vial devido a sua porosidade, as possíveis contribuições da evaporação poderiam elevar gradativamente a contagem da radiação de fundo por contaminação da câmara. Sendo assim, o uso dos vials de polipropileno da Packard com solução cintiladora Instagel é desaconselhável mesmo com algumas vantagens discutidas anteriormente e o uso dos vials de borosilicato foi adotado no seguimento do trabalho.

5.1.3 Eficiência do Sistema de Detecção

Como explicado no item 4.5.2 no desenvolvimento da metodologia optou-se relacionar a eficiência de cintilação para cada amostra com base na indução externa do espectro Compton do Ba-133 nas amostras. Este método, denominado tSIE (42) fornece o parâmetro de quenching QIP que é um número entre o 0 e o 1000, associando 1000 para a amostra sem o fator de quenching (unquenched).

As seis amostras seladas com agentes de quenching e padrões de H-3 com mesma atividade e a solução padrão sem o fator de quenching, foram contadas gerando os espectros mostrados na figura 5.2. O resultado do cálculo da eficiência em função do parâmetro QIP é apresentado na tabela 5.3 e a curva de quenching é apresentada na figura 5.3, onde os pontos foram ajustados por uma função logarítmica.

TABELA 5.3 - Parâmetros de quenching QIP em relação à eficiência na detecção para obtenção da curva de quenching.

QIP	E $\pm \sigma$ (%)
109	10,26 \pm 0,29
233	26,36 \pm 0,72
314	34,49 \pm 0,94
391	40,73 \pm 1,1
492	47,05 \pm 1,3
605	51,96 \pm 1,4
1000	64,00 \pm 1,7

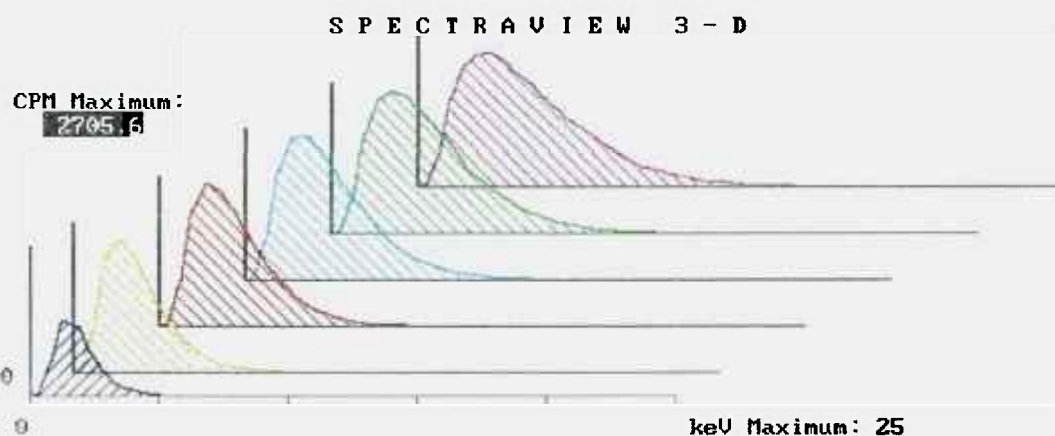


FIGURA 5.2 - Espectros de padrões de trício com mesma atividade e diferentes fatores de quenching obtidos no cintilador Tri-Carb da Packard em ordem crescente de QIP.

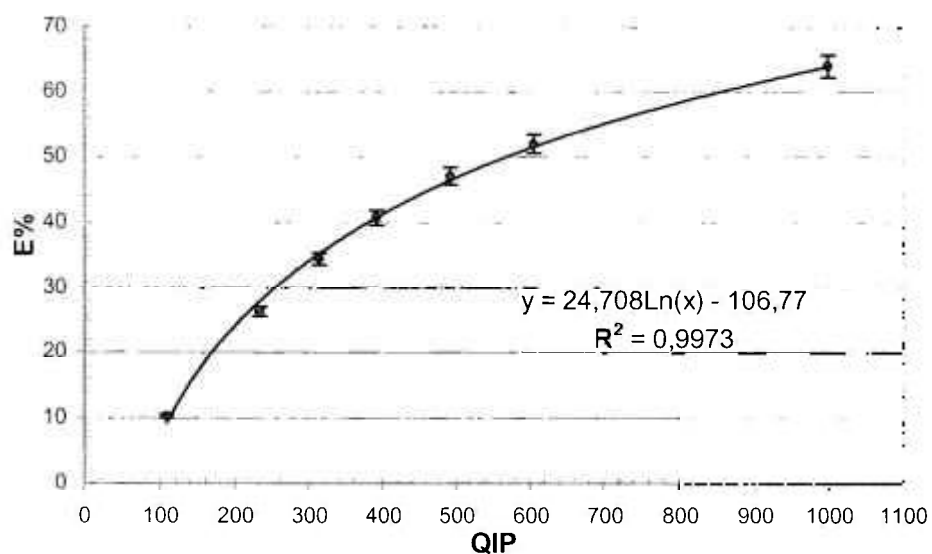


FIGURA 5.3 - Curva de quenching para o trício no cintilador Tri-Carb da Pakard

5.1.4 Limite Inferior de detecção do trício

Resultado das contagens de uma amostra de BG preparada em vial de vidro borosilicato para a determinação do LID.

Volume de água (MILLI-Q) = 1,2 mL

Volume da solução cintiladora = 18,0 mL

Tempo de contagem = 3 ciclos de 1000 minutos

Região de contagem = 0 – 18,6 keV (referente às energias do H-3)

Eficiência = 42,62%

Resultado das contagens do BG= 18,46 cpm

Aplicando a equação do item 4.5.5 obtém-se um limite inferior de detecção na referida data para a região de energia das partículas beta do trício:

LID = 20,58 Bq/L

Obs. Verificou-se uma variação das contagens da radiação de fundo em determinados dias e, sendo assim, o resultado acima indica somente o cálculo realizado nas condições em que a amostra do BG foi preparada e contada.

5.1.5 Validação do método para o trício

Para a validação do método, foi determinada a concentração de trício em duas amostras do Programa Nacional de Intercomparação do Instituto de Radioproteção e Dosimetria do Rio de Janeiro (IRD), consideradas padrão consensual por já conhecermos os resultados. Na tabela 5.4 são apresentados os resultados destas amostras.

TABELA 5.4 – Amostras referência com água tritiada do IRD para validação do método de detecção para o trício

Amostra N ^o	Atividade U (Bq/kg)	Incerteza S _u	Data de referência
153	461,657	92,331	20/09/2002
160	142,956	28,591	31/01/2003

Preparou-se cinco amostras de acordo com a descrição do método relatado sendo realizados uma média em três ciclos de contagem de cada amostra no cintilador líquido. Na tabela 5.5 são apresentados os resultados obtidos com a metodologia.

TABELA 5.5 – Resultado da intercomparação

Amostra	X_i	X	S	U	Su	D	CV	NA	LC
A 153	428,841 425,660 427,648 439,637 439,637	432,284	6,807	461,657	92,331	-0,71	2	Dentro	Dentro
A 160	150,837 156,638 140,874 154,494 152,855	151,140	6,122	142,956	28,591	0,64	4	Dentro	Dentro

Definições (32):

U – Valor de referência, considerado como o valor “Verdadeiro” para a grandeza analisada nas amostras.

su – Desvio padrão do valor de referência.

sm – Desvio padrão da média do valor de referência onde, $sm = su / \sqrt{n}$.

n – Número de repetições realizadas pelo laboratório participante.

x_i – Valor obtido em uma análise, pelo laboratório participante.

X – Valor médio obtido das “ n ” análises realizadas pelo laboratório participante.

s – Desvio padrão em relação à X .

CV – Coeficiente de variação, definido por: $CV = (s/X).100\%$. Quanto menor o valor de CV , melhor a repetibilidade da análise.

LC – Intervalo de valores **aceitáveis**, entre os **Limites de Controle**. (Valores $U < \pm 3sm$). Limite de controle inferior, **LCI = $U - 3 sm$** e limite de controle superior, **LCS = $U + 3 sm$** .

NA – Intervalo de valores **bons** entre os **Níveis de Advertência**. (Valores $U < \pm 2sm$). Nível de advertencia inferior, **NAI = $U - 2 sm$** e nível de advertência superior, **NAS = $U + 2 sm$** .

D – Desvio normalizado, utilizado como parâmetro de avaliação e calculado pela expressão:

$$D = \frac{(X - U)}{su}$$

Quanto mais se aproximar de **zero** o valor de “**D**” melhor o desempenho alcançado pelo laboratório participante. Para $|D| \geq 3$ o sistema de análise está fora de controle.

Verifica-se que o desvio normalizado (D) apresenta, em valor absoluto, um número menor que 2 sendo o critério:

$0 < D < 2$ BOM

$2 < D < 3$ ACEITÁVEL

$D > 3$ FORA DE CONTROLE

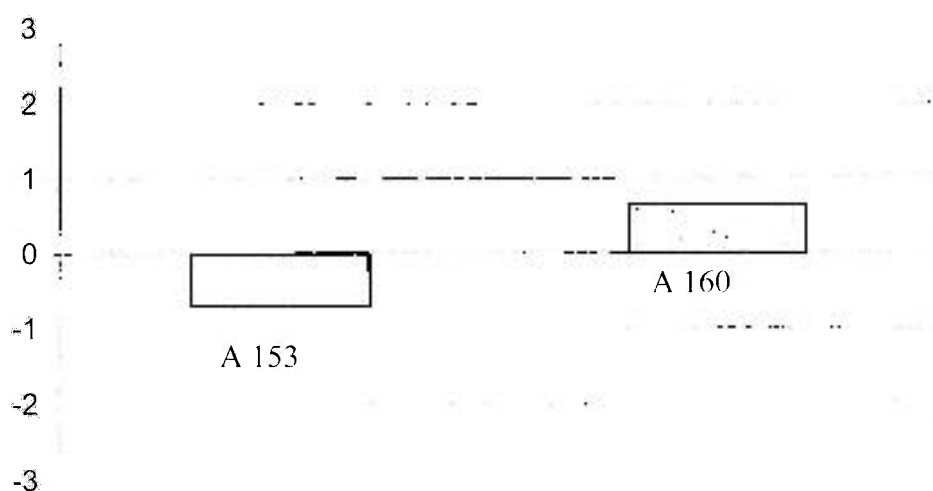


FIGURA 5.4 – Desvio normalizado na detecção de trício em amostras A 153 e A160 do IRD na validação da metodologia

5.1.6 Trício no lençol freático

As 135 amostras analisadas entre os anos de 2000 e 2003 nos 6 poços do PMA apresentaram resultados que são expostos nas tabelas a seguir para cada poço separadamente. Para uma melhor comparação dos resultados, são apresentados os resultados também em forma gráfica. Os valores negativos e abaixo do LID não foram colocados nos gráficos

Observa-se que, em cada amostra, o espectro Compton da fonte externa de Bário-133 foi induzido gerando o parâmetro de quenching QIP. Este parâmetro é relacionado com a eficiência do sistema de cintilação por meio da curva de quenching obtida no item 5.2.2. Este procedimento promove uma correção nas pequenas variações de volume características nas incertezas associadas na pipetagem quando se realiza a montagem do coquetel de cintilação.

Na Tabela 5.7 são apresentados os resultados das atividades específicas, em Bq/L, nos poços do PMA. Para o cálculo da atividade utilizou-se a expressão:

$$A = \frac{CPM}{E \times 60} - \frac{Bg}{E' \times 60}$$

A = Atividade específica da amostra (Bq/L)

CPM = Contagens por minuto das amostras

Bg = Contagens por minutos da radiação de fundo

E = Eficiência na contagem das amostras

E' = Eficiência na contagem da radiação de fundo

TABELA 5.7 Atividade de trício nos poços do PMA por cintilação líquida

DATA	AP01		AP02		AP03		AP04		AP05		AP06	
	A(Bq/L)	σ	A(Bq/L)	σ	A(Bq/L)	σ	A(Bq/L)	σ	A(Bq/L)	σ	A(Bq/L)	σ
fev/00	23,05	0,87	25,42	0,96	*		#		#		#	
abr/00	25,01	0,95	#		36,44	1,38	#		#		24,73	0,94
jun/00	22,61	0,85	#		#		#		#		49,90	1,87
ago/00	90,15	3,39	43,84	1,67	20,23	0,77	#		36,68	1,40	*	
out/00	35,83	1,36	#		#		#		#		*	
dez/00	#		#		#		#		#		20,92	0,80
fev/01	#		#		30,85	1,19	29,35	1,13	#		*	
abr/01	#		36,09	1,39	#		26,65	1,03	38,51	1,48	45,52	1,74
jun/01	35,89	1,38	#		32,19	1,24	42,91	1,64	34,94	1,34	28,26	1,09
ago/01	41,79	1,60	34,00	1,31	32,44	1,25	28,49	1,10	39,71	1,53	*	
out/01	65,05	2,48	24,14	0,93	33,75	1,30	36,83	1,41	#		39,05	1,50
dez/01	#		29,76	1,14	25,20	0,96	#		20,78	0,80	53,57	2,04
fev/02	#		28,81	1,11	31,89	1,22	#		23,16	0,89		
abr/02	#		45,89	1,75	31,13	1,19	47,98	1,83	#		25,36	0,97
jun/02	23,14	0,89	#		39,97	1,53	21,39	0,82	30,32	1,16	31,31	1,20
ago/02	53,18	2,03	#		64,93	2,46	38,42	1,47	33,25	1,28	*	
out/02	#		25,04	0,96	#		#		21,86	0,84	*	
dez/02	50,12	1,91	32,65	1,25	#		39,17	1,50	45,04	1,72	24,35	0,93
fev/03	#		#		31,05	1,19	30,30	1,16	42,87	1,64	38,94	1,49
abr/03	35,71	1,37	*		45,56	1,74	#		37,62	1,44	#	
jun/03	39,41	1,51	48,67	1,85	37,99	1,45	27,73	1,06	44,32	1,69	55,30	2,10
ago/03	27,47	1,05	45,52	1,74	37,76	1,44	35,67	1,37	52,19	1,99	30,61	1,17
out/03	#		#		#		#		41,79	1,61	*	
dez/03	23,05	0,88	#		22,17	0,85	#		23,70	0,91	36,88	1,41

- ATIVIDADES MENORES QUE O LID

* - POÇO SECO

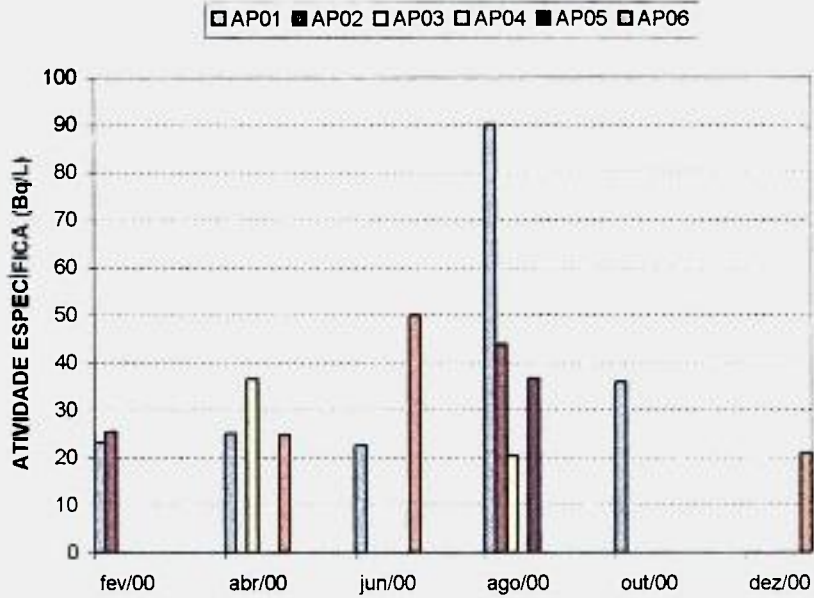


FIGURA 5.5 Atividade de trício nos poços do PMA por cintilação líquida no ano de 2000.

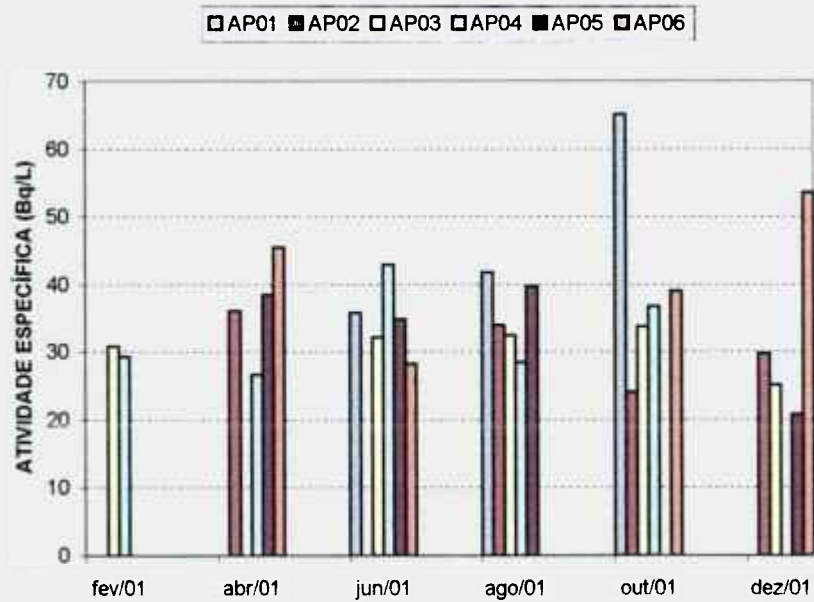


FIGURA 5.6 Atividade de trício nos poços do PMA por cintilação líquida no ano de 2001.

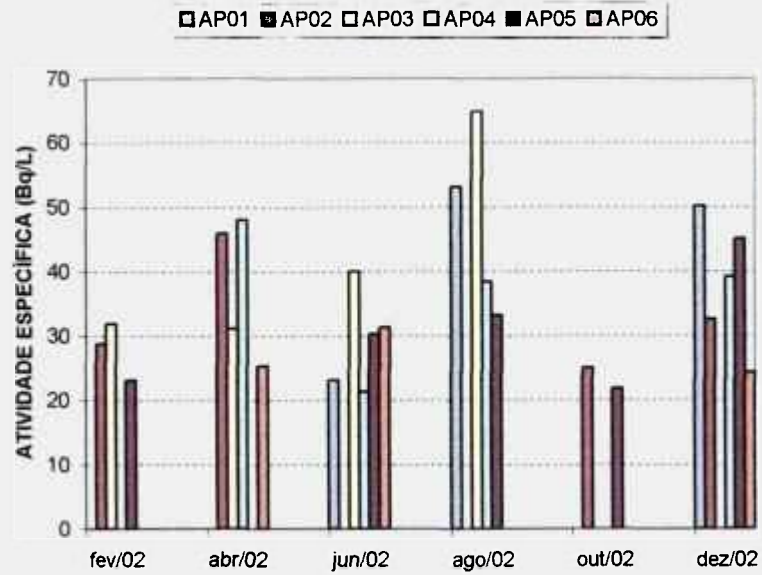


FIGURA 5.7 Atividade de trício nos poços do PMA por cintilação líquida no ano de 2002.

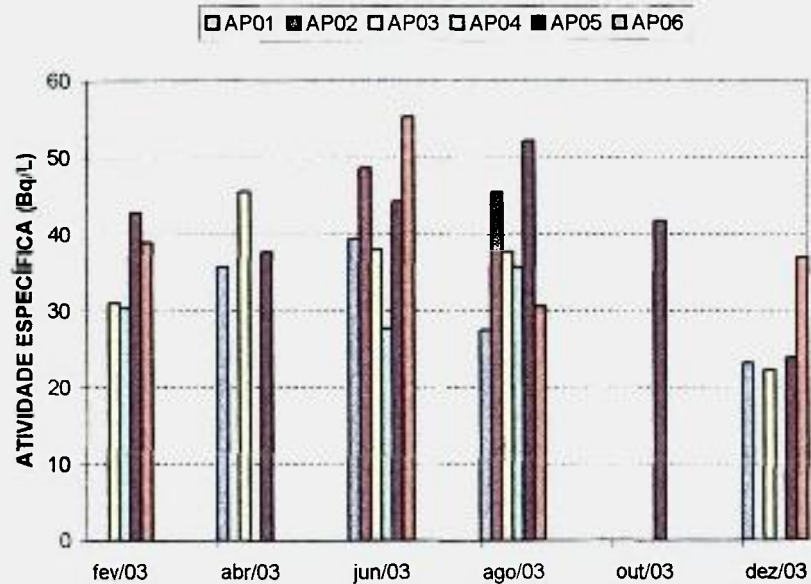


FIGURA 5.8 Atividade de trício nos poços do PMA por cintilação líquida no ano de 2003.

5.1.7 Trício nos efluentes radioativos líquidos do reator

Como exposto no item 4.7.2, analisou-se 4 amostras dos tanques de retenção do reator IEA-R1, liberados no sistema de esgoto do IPEN. Na Tabela 5.8 apresentam-se os resultados da atividade específica em Bq/L e o valor do limite para descarte diário de H-3 segundo norma vigente no país (5).

Como pode ser visualizado mais facilmente na Figura 5.9, a atividade das liberações está abaixo do limite de descarte diário por um fator aproximadamente 10^3 .

TABELA 5.8 – Atividade de trício nos efluentes radioativos líquidos (tanque de retenção) do reator IEA-R1

Amostra	t(min)	CPM	2S%	CONC.	A (Bq/L)	Volume liberado	Data da coleta
SI 352.02	200	219,94	0,95	1	6,2E+03	16 500 litros	30/10/2002
SI 041.03	200	201,63	1	1	5,7E+03	100 000 litros	05/02/2003
SI 140.03	200	141,47	1,19	1	3,8E+03	20 000 litros	06/06/2003
SI 001.04	200	136,52	1,21	1	3,6E+03	200 000 litros	06/01/2004

Limite diário de descarte = $3,7 \times 10^6$ Bq/L

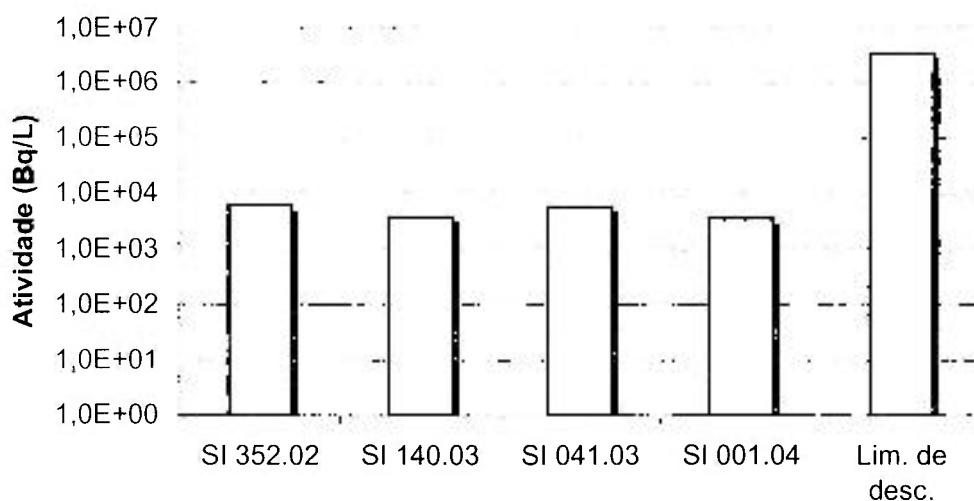


FIGURA 5.9 – Atividade de trício nos efluentes radioativos líquidos do reator de pesquisa IEA-R1

5.1.8. Estimativa da dose de radiação nos indivíduos do público devido ao trício

Como apresentado no item 4.8, o modelo dosimétrico para o cálculo da dose efetiva comprometida no grupo de interesse crítico foi calculado com base na concentração máxima de trício, obtida na análise das águas do lençol freático proveniente dos poços do PMA entre os anos de 2000 e 2003 (A). Para a taxa de consumo de água potável ingerida, considerou-se 800 litros por ano (B). O fator de conversão de dose (FCD) para a situação é de $1,8 \times 10^{-11}$ Sv/Bq (34).

Assim temos:

$$A = 90,15 \text{ Bq}$$

$$B = 800 \text{ L/ano}$$

$$\text{FCD} = 1,8 \times 10^{-11} \text{ Sv/Bq}$$

$$E_{(50)} = A \times B \times \text{FCD} = 90,15 \times 800 \times 1,8 \times 10^{-11}$$

$E_{(50)} = 1,3 \times 10^{-6} \text{ Sv}$
--

Considerando que o limite para a norma vigente é de 1 mSv/ano (19), o valor encontrado é cerca de 3 ordens de grandeza menor.

5.2. Estrôncio

5.2.1 Escolha do coquetel amostra-cintilador

Com base no estudo feito anteriormente para o trício, já se optou pela escolha do coquetel cintilador Instagel XF, restando o estudo das proporções mais adequadas. Prepararam-se coquetéis de cintilação com variadas proporções da solução padrão de estrôncio-90 em relação ao líquido cintilador. Determinou-se a eficiência de detecção pela equação do item 4.6.2. A tabela 5.9 mostra os

resultados obtidos e a Figura 5.10 é apresentada para melhor visualização dos resultados.

TABELA 5.9 – Eficiência de contagem para várias proporções amostra-solução cintiladora

Proporção	$E \pm \delta$ (%)
1:1	$97,07 \pm 2,46$
1:2	$98,15 \pm 2,49$
1:5	$98,54 \pm 2,50$
1:10	$99,68 \pm 2,53$
1:15	$98,56 \pm 2,50$

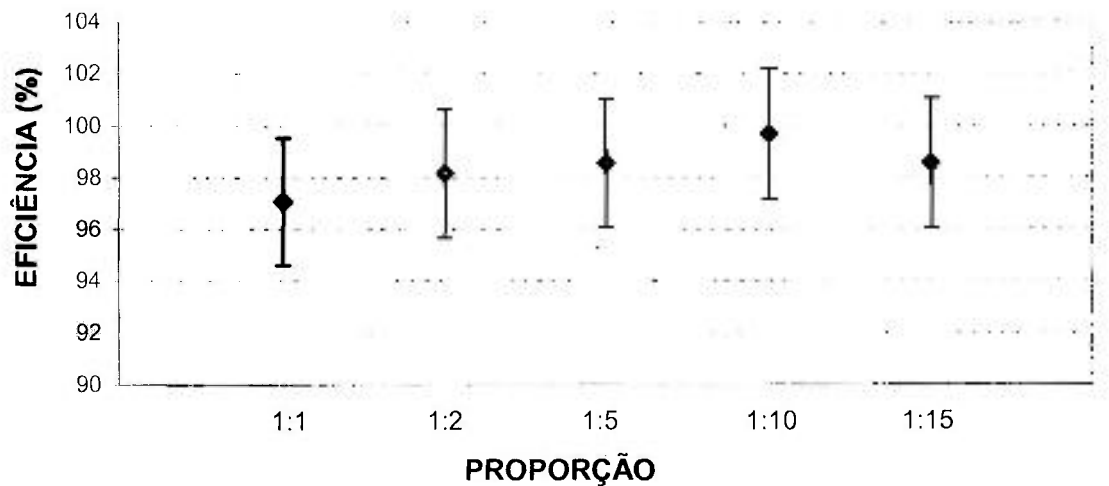


FIGURA 5.10 – Solução padrão de Sr-90/Y-90 com diferentes proporções com líquido cintilador Instagel XF

O resultado que foi adotado no andamento do desenvolvimento da metodologia foi da proporção 1:15 de amostra com a solução cintiladora para uniformizar os processos de construção do coquetel cintilador com a metodologia desenvolvida para o trício.

5.2.2 Eficiência do sistema de detecção

Com três soluções padrão de estrôncio-90, preparadas a partir da solução padrão da Amersham, com atividades de 3526 Bq, 1763 Bq e 882 Bq, determinou-se a eficiência média do sistema de cintilação para uma proporção de 1:15 de solução padrão com o coquetel cintilador. A eficiência foi calculada numa região de energia que compreende todos os canais (0-2000 keV) e em uma região analisada pelos espectros onde as energias são devido às partículas beta do Y-90 sem influência de outros radionuclídeos emissores beta presentes comumente nos efluentes radioativos líquidos do reator IEA-R1. Os resultados são apresentados na Tabela 5.10.

TABELA 5.10 – Eficiência de cintilação de padrões de estrôncio-90 em duas regiões de contagem

Sr-90/Y-90	EFICIÊNCIA (%) (0 – 2000 keV)	EFICIÊNCIA (%) (750 – 1150 keV)
Padrão 1	98,86 ± 2,51	5,07 ± 1,00
Padrão 2	96,97 ± 2,46	4,73 ± 0,94
Padrão 3	98,86 ± 2,51	4,53 ± 0,90
MÉDIA	98,23 ± 2,49	4,78 ± 0,95

Para ser possível a utilização das curvas de quenching que associam a eficiência da cintilação com um parâmetro de quenching obtido por indução externa de uma fonte de Bário-133, soluções padrão de Sr-90 com diferentes agentes de quenching foram analisados sendo os resultados mostrados na Tabela 5.11 e nas Figuras 5.13 e 5.14

TABELA 5.11 – Agentes de quenching (ácido nítrico, tetracloreto de carbono e clorofórmio) em soluções de Sr-90

AGENTE Q	vol. (μL)	QIP	CPM	BG	DPM	EF%
HNO_3	20	463	16507	54,18	16647,6	98,83
	50	406	16554,2	54,18	16647,6	99,11
	80	365	15557,8	54,18	16647,6	93,13
	100	340	16502,5	54,18	16647,6	98,80
CCl_4	20	443	15912	54,18	16647,6	95,26
	50	343	15707,6	54,18	16647,6	94,03
	80	277	15669,2	54,18	16647,6	93,80
	100	245	15590	54,18	16647,6	93,32
SR PDR	0	520	15896,8	54,18	16647,6	95,16
CLF	20	523	15855,4	54,18	16647,6	94,92
	50	525	15824,4	54,18	16647,6	94,73
	80	519	16203,9	54,18	16647,6	97,01
	100	516	16370,5	54,18	16647,6	98,01

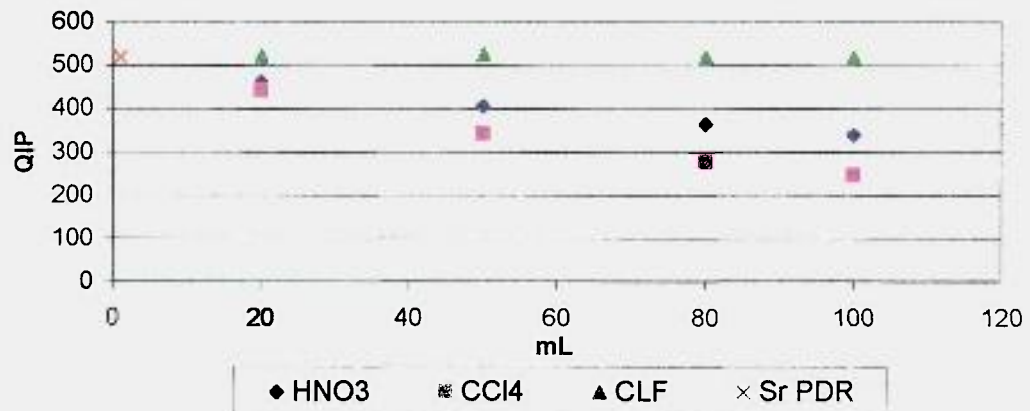


FIGURA 5.11 – Parâmetros de quenching para cada concentração de agentes

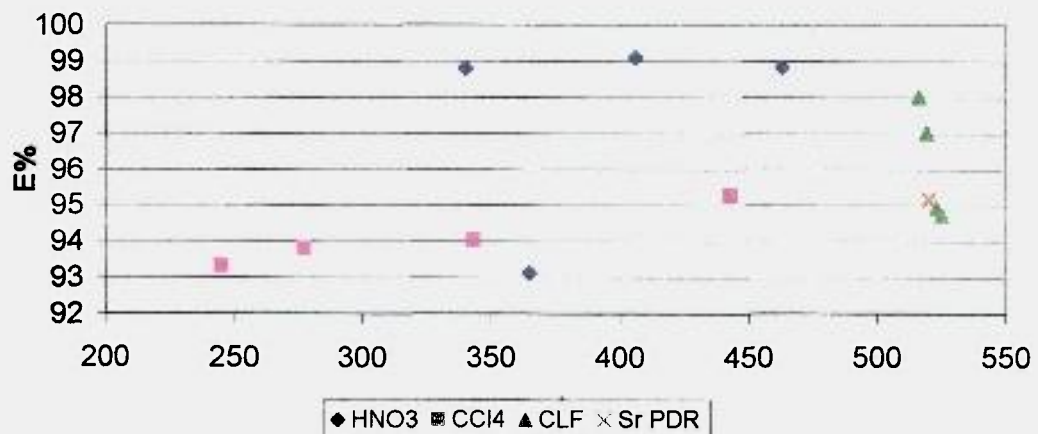


FIGURA 5.12 – Curvas de quenching para Sr-90 com diferentes agentes de quenching

5.2.3. Análise de espectros

Como descrito no item 4.6.4, contou-se por cintilação líquida amostras com padrões dos principais radionuclídeos emissores beta presentes nos efluentes líquidos do reator. Para simular uma situação em que vários radionuclídeos estejam presentes na mesma amostra, montou-se padrões mistos destes radionuclídeos conforme descrito na tabela 5.12.

TABELA 5.12 – Padrões utilizados com suas atividades para análise dos espectros

PADRÃO	ATIVIDADE TOTAL(Bq)
Sr-90/Y-90	138,3
Co-60	139,4
Cs-137	133,9
H-3	2,0
Sr-90/Y-90 + Co-60	277,7
Sr-90/Y-90 + Co-60 + Cs137 + H-3	413,5

Os espectros obtidos por cintilação líquida por meio do cintilador TRI-CARB 2100 da Pakard e analisados pelo programa SPETRAGRAPH da Pakard são apresentados nas figuras a seguir onde:

CPM = Contagens por minuto

LL = Limite inferior das contagens

UL = Limite superior das contagens

Tempo de contagem = 60 minutos

Proporção amostra: solução cintiladora = 1:15

Os espectros obtidos das amostras dos padrões descritos são apresentados nas figuras 5.13 a 5.17.

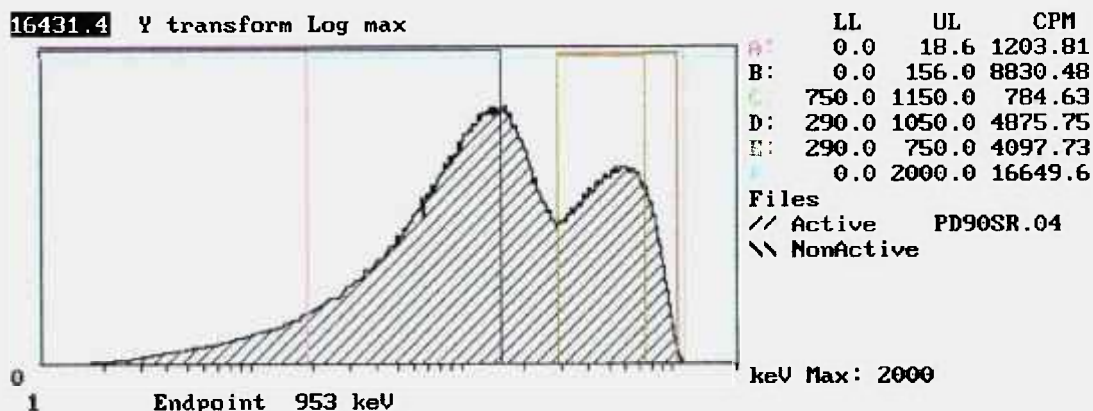


FIGURA 5.13 - Espectro medido de Sr-90/Y-90

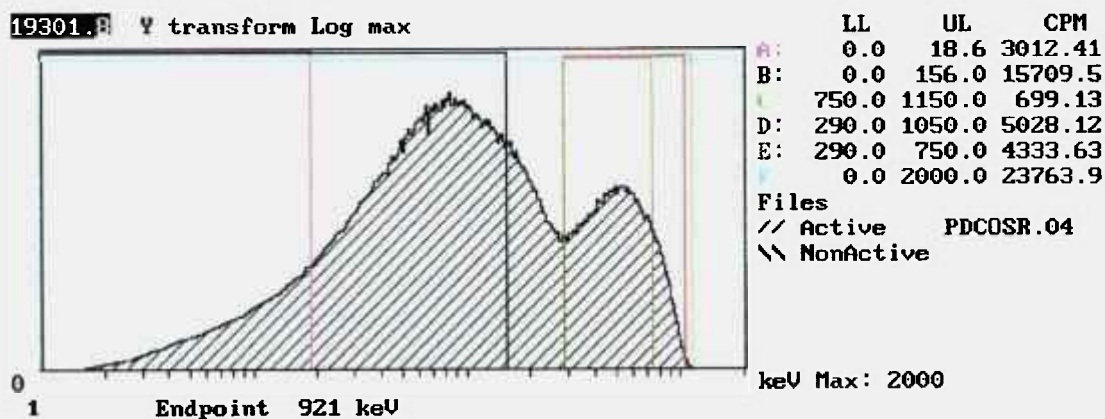


FIGURA 5.14 - Espectro composto medido de Sr-90/Y-90 e Co-60

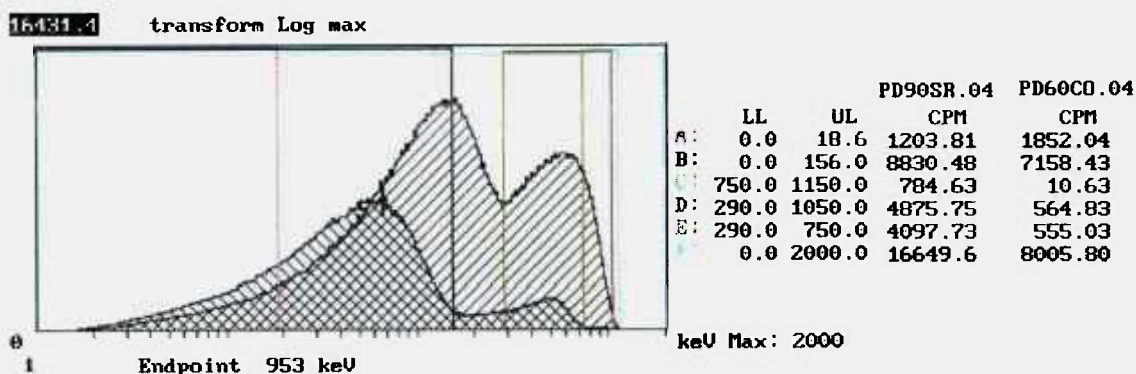


FIGURA 5.15 - Espectros sobrepostos de Sr-90/Y-90 (///) e Co-60 (////)

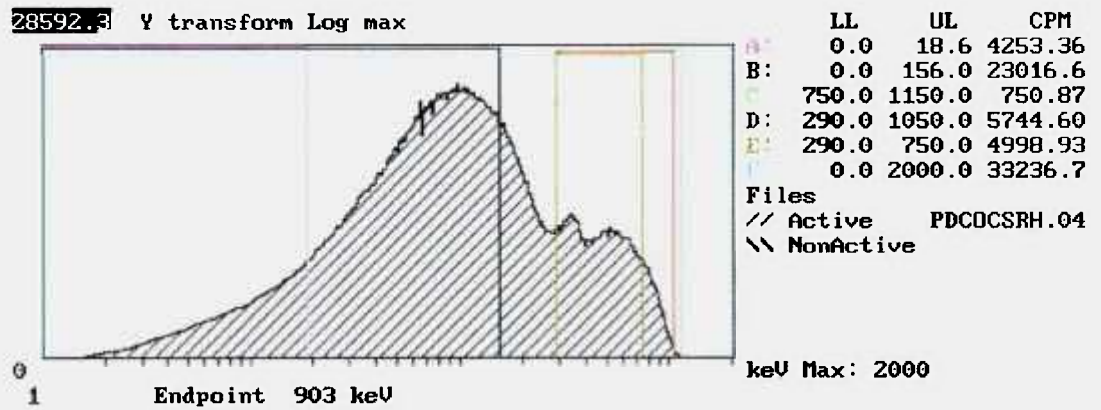


FIGURA 5.16 - Espectro composto medido de Sr-90/Y-90, Co-60, Cs-137 e H-3

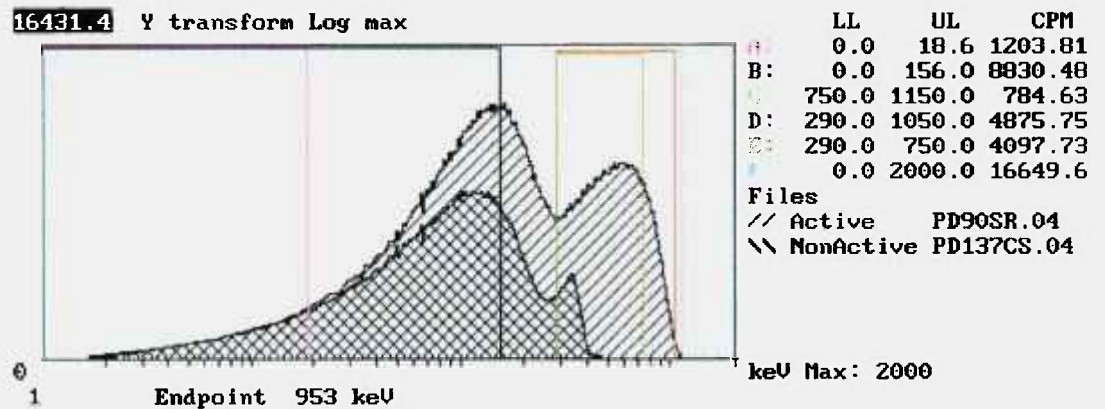


FIGURA 5.17 – Espectros sobrepostos de Sr-90/Y-90 (///) e Cs-137 (////)

No estudo da região de interesse, onde as contagens são atribuídas somente ao Y-90 sem contribuição de outros radionuclídeos, analisou-se o espectro em faixas de energia e, para cada faixa, foi calculada a eficiência da cintilação. A Tabela 5.13 mostra os dados referentes e nas Figuras 5.18, 5.19 e 5.20 estão os gráficos de eficiência de contagem para Sr-90/Y-90 em função das eficiências relativas ao Co-60 e Cs-137.

TABELA 5.13 - Eficiências em função da faixa de energia considerada para contagem nos espectros das soluções padrões de Sr-90/Y-90, Co-60, Cs-137

faixa de energia	Sr-90/Y-90 CPM	E%	Co-60 CPM	E%	Cs-137 CPM	E%
0 -1200	16590,8	100,00	7947,8	95,05	8813,1	109,70
0 -1150	16590,7	100,00	7947,8	95,05	8813,1	109,70
0 -1100	16590,2	99,99	7947,8	95,05	8813,1	109,70
0 -1050	16584,7	99,96	7947,6	95,05	8813,1	109,70
0 -1000	16563	99,83	7947,1	95,04	8813,1	109,70
0 -950	16511,3	99,52	7946,3	95,03	8813,1	109,70
0 -900	16414,4	98,93	7945	95,02	8813,1	109,70
0 -850	16264,6	98,03	7943,4	95,00	8813	109,70
0 -800	16060,3	96,80	7941,8	94,98	8812,9	109,70
0 -750	15808,3	95,28	7939,5	94,95	8812,9	109,70
0 -700	15511,8	93,49	7934,6	94,89	8812,8	109,69
0 -650	15170,2	91,44	7921,7	94,74	8812,5	109,69
0 -600	14790,6	89,15	7892,7	94,39	8812,3	109,69
0 -550	14374,1	86,64	7838,6	93,75	8812,3	109,69
0 -500	13929,4	83,96	7761,4	92,82	8811,9	109,68
0 -450	13450,1	81,07	7672,2	91,76	8810,7	109,67
0 -400	12940,4	78,00	7583,3	90,69	8804,9	109,60
0 -350	12404,6	74,77	7495,5	89,64	8705,4	108,36
0 -300	11835,2	71,33	7409	88,61	8415,4	104,75
0 -250	11196,2	67,48	7320	87,54	8141,6	101,34
0 -200	10220	61,60	7221,5	86,37	7758,3	96,57
0 -150	8551,5	51,54	7102,4	84,94	6874,4	85,57
0 -100	6137,6	36,99	6607,7	79,02	5260,2	65,47
0 -50	3193,9	19,25	4435,4	53,04	2954,4	36,77

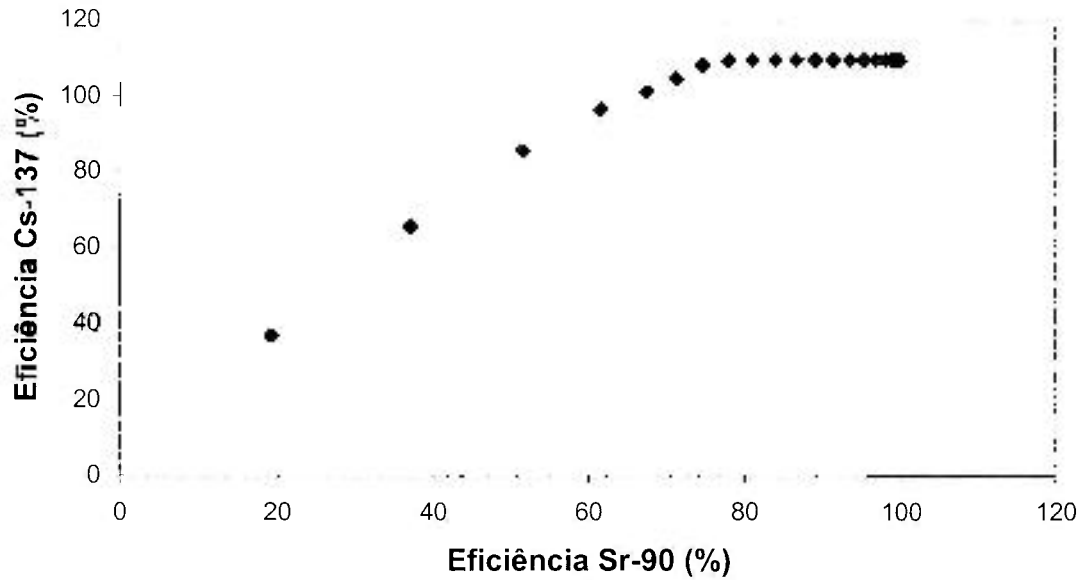


FIGURA 5.18 - Eficiências de contagem do SR-90/Y-90 em relação ao Cs-137 comparadas em relação a região de energia escolhida

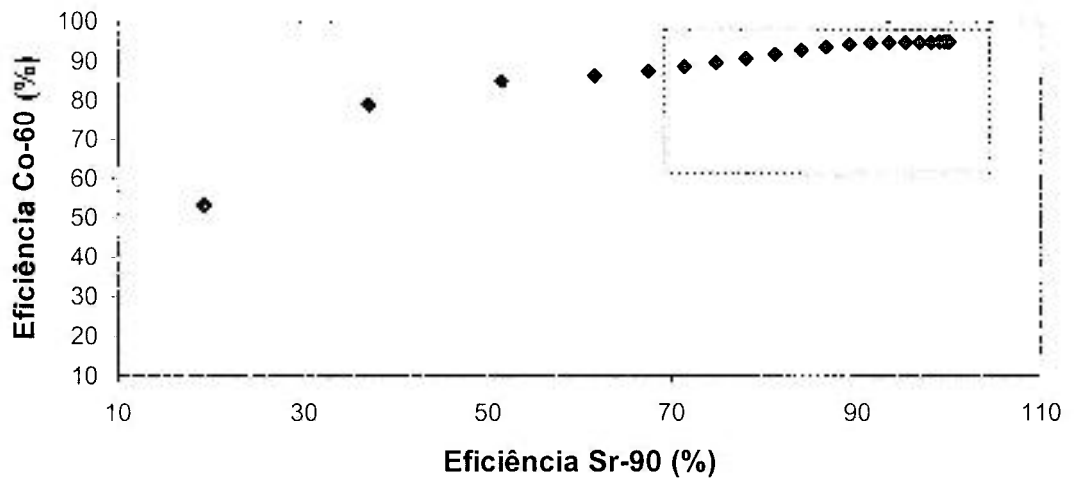


FIGURA 5.19 - Eficiências de contagem do SR-90/Y-90 em relação ao Co-60 comparadas em relação a região de energia escolhida

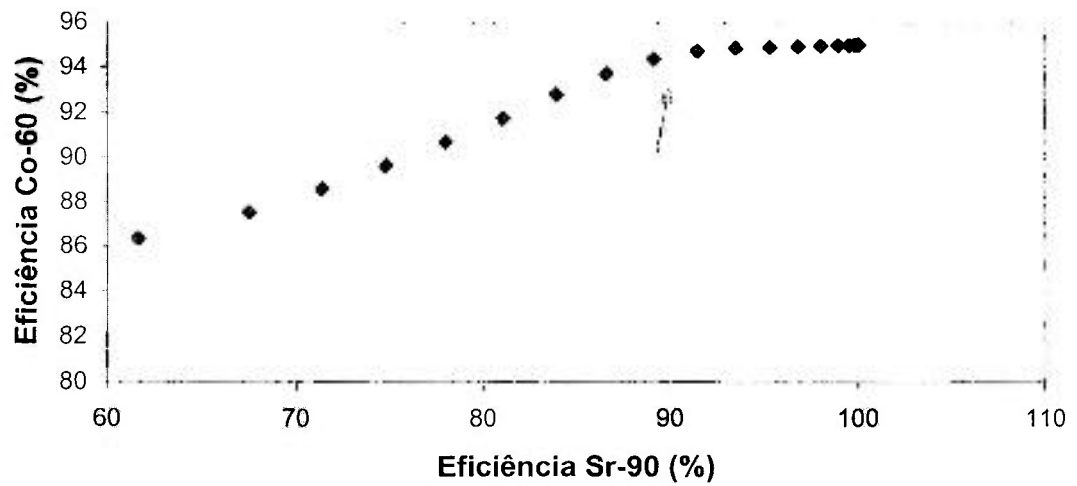


FIGURA 5.20 - Eficiências de contagem do SR-90/Y-90 em relação ao Co-60 em detalhe da região demarcada no gráfico da figura 5.19

5.2.4. Estrôncio no lençol freático e nos efluentes do reator

Primeiramente caracterizaram-se as amostras analisando, por espectrofotometria de absorção atômica, as concentrações de cálcio e de estrôncio. Os resultados são apresentados nas figuras 5.21 e 5.22.

O resultado do estudo da influência do cálcio nas contagens de padrões de Sr-90 com mesmas atividades, citado no item 4.6.1 é exposto na tabela 5.14, onde também são apresentados os parâmetros de *quenching*. Observa-se a invariância nos fatores QIP, que evidenciam uma eficiência constante de detecção. O gráfico da figura 5.23 mostra a contagem por minuto dos referidos padrões em função das concentrações de cálcio.

TABELA 5.14 - Concentrações de cálcio em soluções padrões de Sr-90 com mesma atividade em relação as contagens, fator de *quenching* obtido por indução externa do espectro Compton da fonte de Ba-133 e *endpoint* dos espectros.

Ca(mg/L)	CPM	QIP	endpoint
0	33287	426	971
10	33470,8	425	968
20	33243,9	424	965
40	33282,7	426	965
60	33209,9	427	964
100	33270,2	427	960
150	33228,7	425	960
200	33292,2	422	954
300	33260,9	426	961
400	33212,8	424	955
500	33308,3	425	955

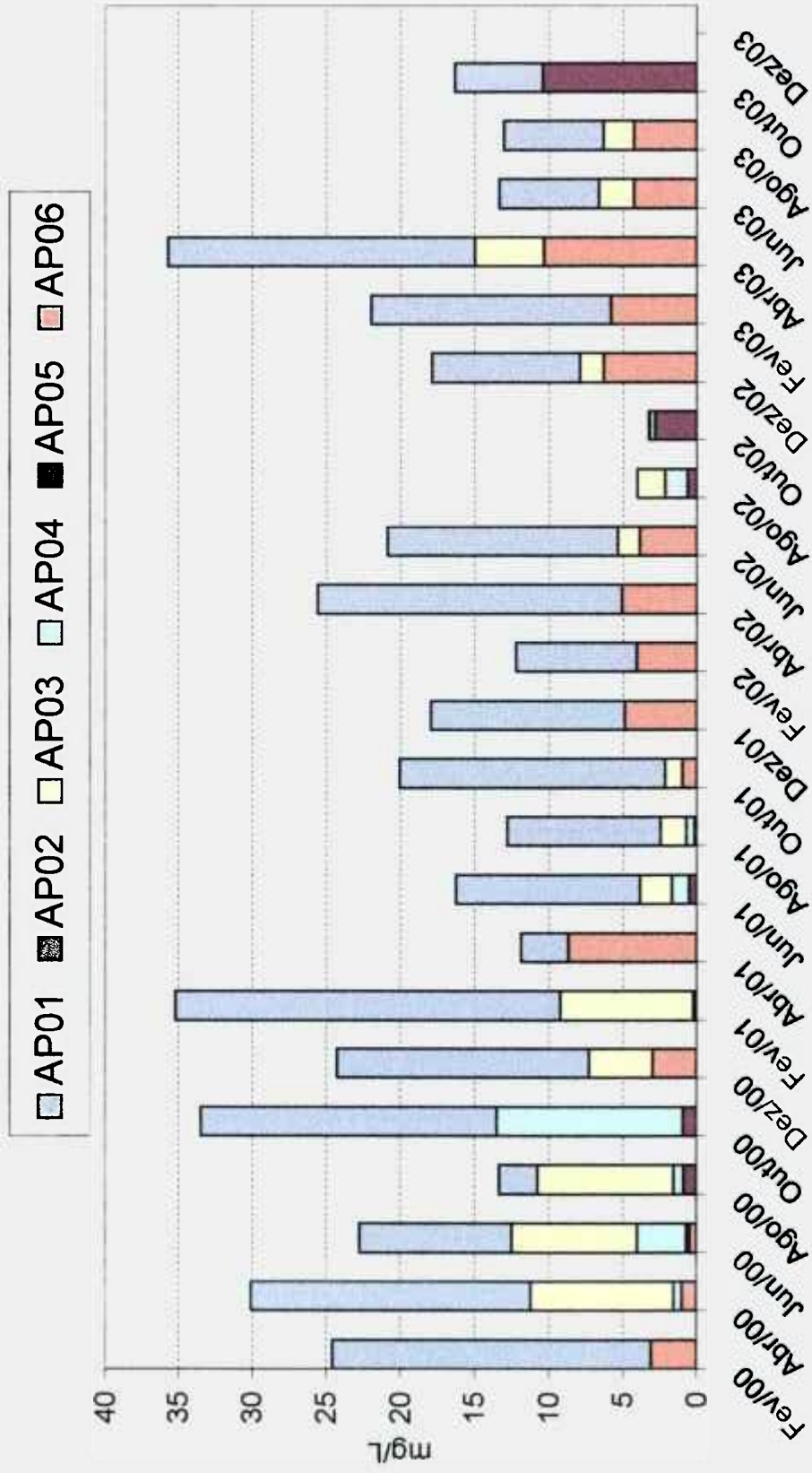


FIGURA 5.21 - Concentração de cálcio nos poços do PMA por espectrofotometria de absorção atômica

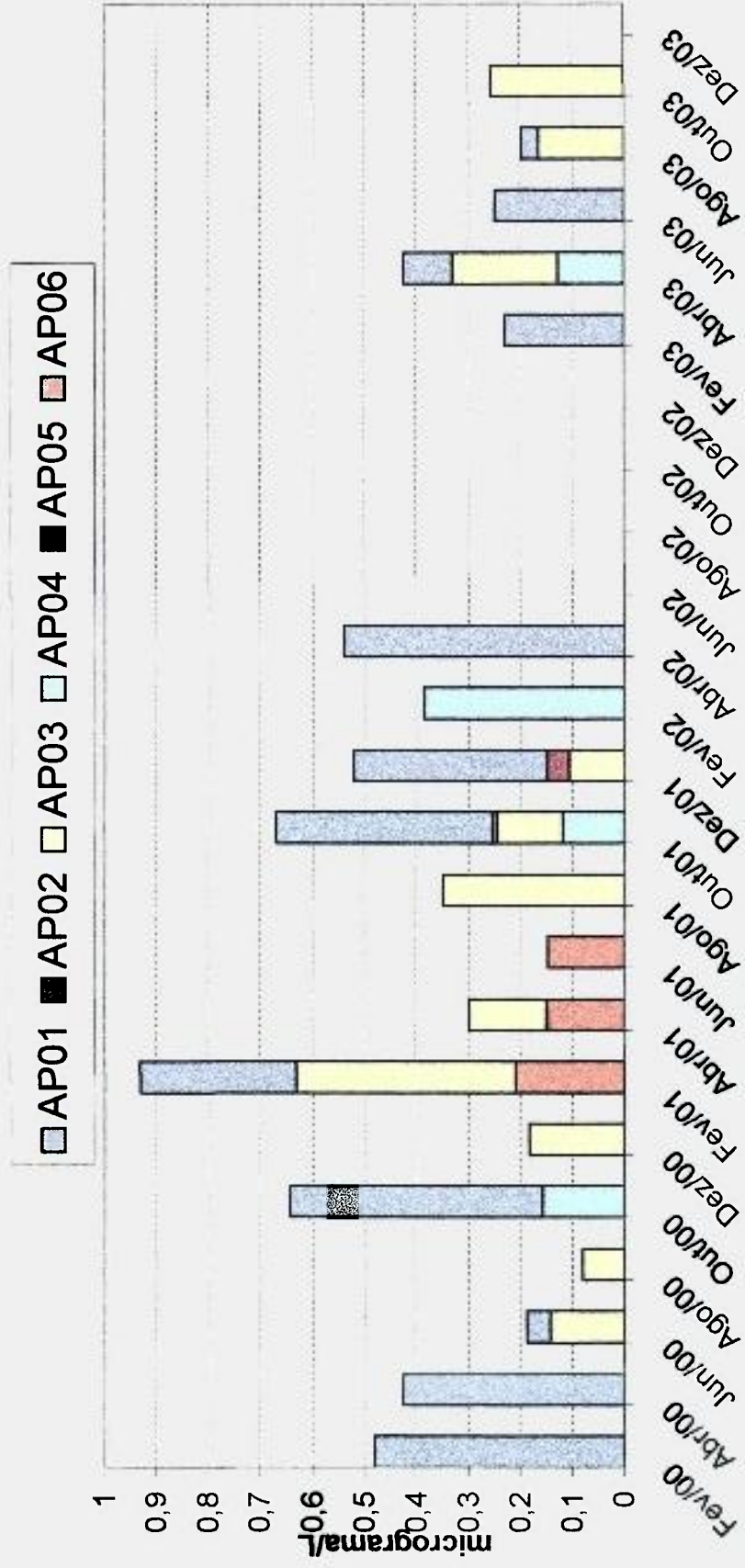


FIGURA 5.22 - Concentração de estrôncio nos poços do PMA por espectrofotometria de absorção atômica

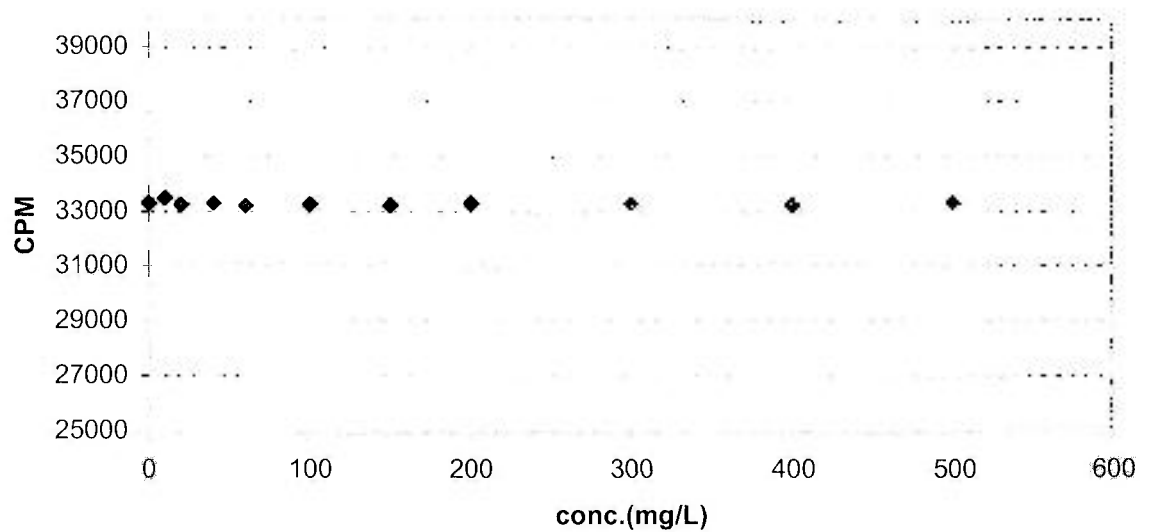


FIGURA 5.23 – Estudo da influência do cálcio nas contagens por minuto de padrões de Sr-90

Realizadas todas as medidas que objetivaram a caracterização das amostras do lençol freático e dos efluentes do reator, e as análises que determinaram a região de contagem de Y-90, sem a influência de outros radionuclídeos, para assim relacionar com a atividade do Sr-90, analisou-se os espectros obtidos por cintilação líquida das amostras do lençol freático e dos efluentes do reator e chegou-se ao resultado de que nenhuma das amostras apresentaram uma atividade acima do limite inferior de detecção.

5.2.5 Limite de detecção

Analogamente ao cálculo realizado no LID do trício, as diferenças residem na eficiência de detecção e nas contagens por minuto da radiação de fundo, pois as faixas de energia consideradas não são as mesmas. Calculou-se o LID para a região de energia que envolve todo o espectro (0-2000keV), e na região devido às altas energias do Y-90, onde as contagens não são influenciadas por outros emissores beta presentes nos efluentes do reator.

$$\text{LID (0 - 2000 keV)} = 15,26 \text{ Bq/L}$$

$$\text{LID (750 - 1150 keV)} = 64,09 \text{ Bq/L}$$

5.2.6 Cromatografia de íons

Das diversas análises realizadas com a resina DOWEX 50W X-8 percolada com solução de 100 mg/L de Sr e 100 mg/L de Ca, a eluição que apresentou melhor comportamento foi feita com solução 0,75 M de acetato de amônio. As alíquotas do fracionamento da eluição foram tomadas com volume de 10 mL e analisadas por espectrofotometria de absorção atômica. A fig. 5.24 representa os resultados obtidos.

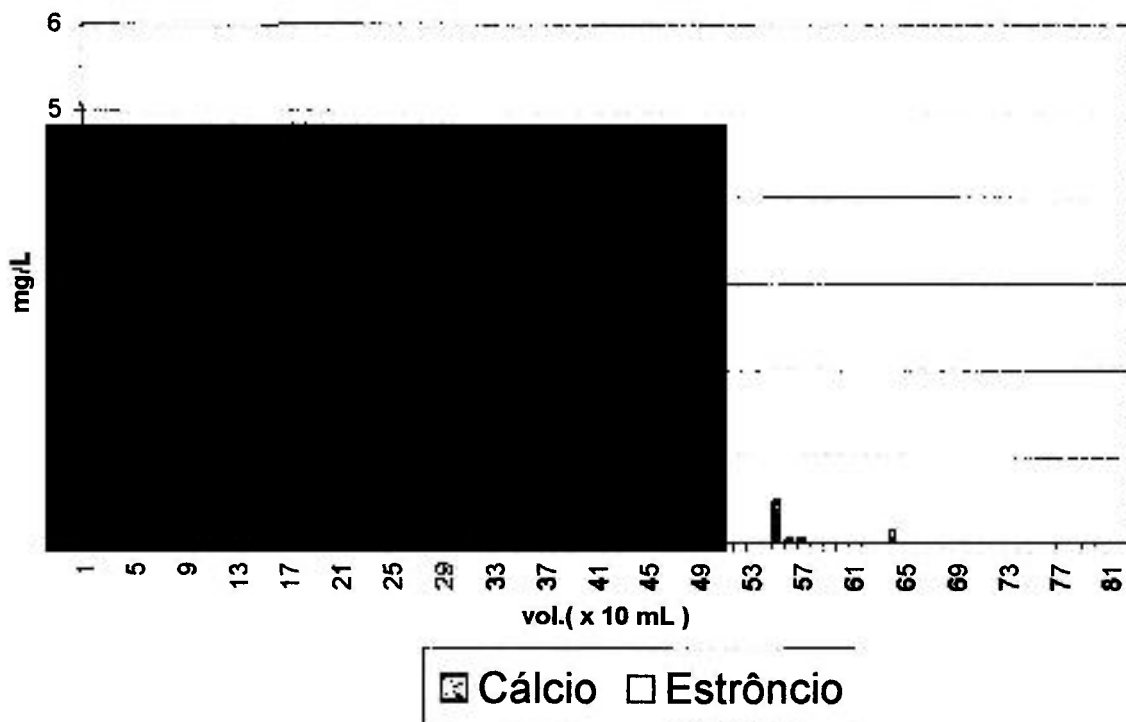


FIGURA 5.24 – Eluição de soluções não radioativas de Sr e Ca em resina DOWEX 50 W X8 com acetato de amônio 0,75 M

6. DISCUSSÕES

Escolha do protocolo de detecção

O cintilador líquido apresenta algumas possibilidades na escolha do protocolo de detecção para sua operação. Para o estabelecimento do nosso protocolo de detecção foi realizado um breve estudo analisando as regiões de energia para a contagem, o tempo de contagem e outras variáveis. Padrões de trício, estrôncio-90 e amostras de radiação de fundo foram contadas e os espectros relativos analisados com auxílio do programa SPECTRAGRAPH, da Packard. Este software realiza automaticamente a figura de mérito que permite escolher a melhor faixa de energia.

Para atividades altas de trício, foi obtida a região de 0 a 6,0 keV. Contudo, análises de amostras de radiação de fundo mostraram que perderíamos contagens usando o protocolo de 0 a 6 keV. Assim, optou-se para um protocolo considerando a região de energia de 0 keV a 18,6 keV na obtenção do espectro de trício, uma vez que as amostras do lençol freático apresentam níveis ambientais.

Para o estrôncio-90, o espectro foi contado em toda a região de 0-2000 keV devido às altas energias do Ítrio-90, seu produto de decaimento que, embora apresente partículas beta com valores superiores em energia, devido a efeitos de *quenching*, seu espectro encontra-se limitado na região escolhida

Curva de *Quenching* para o Trício

O resultado das seis amostras padrões de trício com agentes diferentes de *quenching* indicaram pelo gráfico FIG. 5.3 um ótimo ajuste com a função logarítmica validando seu uso na relação com a eficiência do sistema para cada amostra na determinação de trício.

Curva de *Quenching* para o Estrôncio-90

As curvas de *quenching* utilizadas na determinação de Sr-90/Y-90 foram obtidas a partir de padrões preparados em laboratório os quais são discutidas a seguir por apresentarem um estudo antecedente das substâncias de *quenching* acrescentadas nos padrões.

Agentes de *Quenching*

Analisando comparativamente o comportamento dos diferentes agentes de *quenching* preparados em laboratório com ácido nítrico, tetracloreto de carbono e clorofórmio, nas diferentes concentrações para a mesma atividade de Sr-90/Y-90, percebe-se que o fator QIP, obtido pelo tSIE, é mais pronunciado para o tetracloreto de carbono servindo este para relacionar a eficiência pelo fator QIP no cálculo da atividade da amostra na região de energia correspondente ao espectro beta do Sr-90/Y-90.

Validação da metodologia com amostras de água tritiada do IRD

1- Trício

Embora os valores obtidos na validação da metodologia de determinação do trício por destilação lenta e cintilação líquida para as duas amostras A153 e A160, tenham mostrados desvios “bons” (tabela 5.5), há necessidade de futuras intercomparações para verificar se o desvio normalizado positivo para concentrações baixas de trício e negativo para concentrações altas é um resultado fortuito ou uma tendência, o que indicaria um erro sistemático.

2- Estrôncio-90

As amostras de intercomparação do PNI-IRD apresentaram concentrações em valores abaixo dos limites de detecção, não permitindo sua verificação.

Aplicação da metodologia de determinação de trício nos poços do PMA

Após o processamento das amostras do lençol freático, verifica-se que os resultados encontrados para a atividade específica média do trício nos poços do PMA é de 21,1 Bq/L, valor semelhante à 25,9 Bq/L encontrado nas imediações de outra instalação radiativa em região com mesmas características (27). A tendência de maior concentração do radioisótopo em meses de pouca precipitação de chuva, sugere que exista uma relação, já que o aquífero na área sob influência do IPEN sofre contribuição das precipitações. Nota-se ainda que o poço AP01 apresenta, em média, maior concentração deste radionuclídeo em comparação com os demais poços. Como existem diversas variáveis envolvidas no estudo do aquífero que poderiam se relacionar com a concentração

ligeiramente maior encontrada no poço AP01, não se pode realizar discussões sobre esta tendência nos dados obtidos. De qualquer forma, os maiores índices encontrados são cerca de 10^2 vezes menores que o limite de 740 Bq/L para água potável, segundo EPA.(11). Evidencia-se nesta aplicação da metodologia, a garantia de que o meio ambiente não sofreu com descargas não planejadas de água tritiada entre os anos estudados no período de 2000 a 2003.

Estimativa da dose de radiação nos indivíduos do público devido ao trício em águas subterrâneas

O Programa de Monitoração Ambiental apresenta um caráter confirmatório assegurando o controle radiológico do IPEN ao se verificar a ausência de significativa elevação nos valores médios encontrados de radiação ambiental.

A partir do resultado da dose efetiva comprometida devido à ingestão de água tritiada a que um indivíduo estaria sujeito supondo a ingestão de água unicamente de um poço hipotético nas imediações do IPEN (1,3 μ Sv), verifica-se que este é aproximadamente 1800 vezes menor que a dose efetiva devida a fontes naturais de radiação (2,4 mSv/a – UNSCEAR 1988) e 1000 vezes menor que o limite de dose anual para as pessoas do público (1 mSv/a – ICRP-60).

Aplicação da metodologia de determinação de trício nos efluentes radioativos líquidos do reator IEA-R1

Aplicando a metodologia para a determinação de trício nos efluentes do reator IEA-R1 do IPEN, os resultados obtidos indicam a presença considerável de água tritiada. Como não se pode obter, por falta de dados, o consumo total de água e liberação de esgoto das instalações do IPEN de modo a precisar o fator de diluição, a hipótese mais conservativa é desconsiderar a diluição e relacionar a atividade total com o volume a ser descartado. Embora abaixo do nível máximo de descarte segundo as normas vigentes por um fator de 10^3 , existe uma produção de água tritiada que deve ser monitorada para fins de controle radiológico. No cálculo da atividade total liberada num descarte, é fundamental o conhecimento de cada radionuclídeo a ser descartado. Encontra-se aqui, a justificativa da implantação da metodologia de determinação de trício no controle radiológico do IPEN.

Caracterização das Amostras

Na caracterização das amostras do lençol freático pela técnica da absorção atômica, com os resultados obtidos foi possível quantificar as concentrações médias dos isótopos do Sr e do Ca. A razão entre as concentrações obtidas levou ao estudo da influência do cálcio como elemento principal interferente na detecção do Sr-90. Estudou-se a interferência do cálcio na cintilação líquida construindo padrões de Sr-90 adicionados de concentrações variadas de Ca. Analisando os espectros de radiação beta relativos a esses padrões, nota-se que o valor de energia máxima das partículas sofreu variação máxima de apenas 2% considerado insignificante nesta análise. Experimentalmente observa-se que no espectro todo, contado de 0 a 2000 keV, uma parte é referente unicamente às partículas beta do radionuclídeo filho Ítrio-90, cuja energia máxima é cerca de quatro vezes maior que as do estrôncio-90. Nas análises que continham um gradiente de concentração de cálcio, verifica-se que, mantidas constantes as proporções de amostra e líquido cintilador no preparo do coquetel, o valor QIP permaneceu constante e a região em que cada espectro foi delimitado para a contagem do ^{90}Y ou do espectro todo $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$, não sofreram alterações significativas.

Análise dos espectros dos emissores beta por cintilação líquida

A FIG. 5.18 é o espectro de radiação beta do Cs-137 obtido por cintilação líquida em comparação com o espectro do Sr-90/Y-90, onde pode observar claramente a característica contínua da distribuição de energia das partículas beta e, em valores maiores de energia, uma distribuição com melhor resolução devido ao elétrons de conversão interna que apresentam um espectro discreto de energia. Nota-se ainda a existência de uma região onde as contagens são devido ao Y-90 sem influência do Cs-137.

A FIG. 5.16 é o espectro de radiação beta do Co-60 em comparação com o espectro do Sr-90/Y-90 onde se percebe a existência de uma grande região de coincidência entre os espectros.

A FIG. 5.15 é o espectro composto característico do Sr-90/Y-90 onde se pode reconhecer a contribuição das emissões beta dos dois radionuclídeos e estimar a região em que as contagens passam a ser unicamente do Y-90.

7. CONCLUSÕES

A metodologia para determinação de trício em água mostrou ser eficaz, uma vez que os resultados da intercomparação foram positivos. Os resultados da concentração de trício em águas do lençol freático estão em conformidade com o esperado em situações semelhantes. A concentração nos efluentes radioativos líquidos do reator IEA-R1 estão abaixo por um fator de 10^3 em relação ao limite diário de descarte. Com relação à dose estimada para o público nas imediações do IPEN devido às liberações de trício, conclui-se que o valor é cerca de 10^3 vezes menor que o limite de dose anual para o público.

A metodologia para a determinação de estrôncio-90 a partir da análise dos espectros beta mostrou-se útil considerando o limite diário de descarte de 370 Bq/L, mas a mesma não é útil se quisermos quantificar Sr-90 em níveis ambientais usando o cintilador Tri Carb 2100 TR da Packard, sendo possivelmente útil com cintiladores de radiação de fundo ultra-baixa (LLLSC). De qualquer forma, o método é promissor, porque há outros pesquisadores em outros centros usando metodologia semelhante. Os métodos clássicos de separação e medida por contador proporcional apesar de custosos e trabalhosos ainda devem ser escolhidos nestes casos.

8. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Trício descartado nos efluentes - medidas no rio Pinheiros e na Billings

Na ocasião da liberação dos efluentes do reator, uma quantidade de trício é liberada num único dia. Embora sejam obedecidos os limites de descartes diários com um fator de segurança de 10^3 , este aumento pode ser detectado. Por meio de coletas periódicas em pontos específicos do caminho percorrido pelo trício, pode-se usá-lo como traçador e estimar características hidrodinâmicas que são necessárias para complementar o estudo das diluições dos outros radionuclídeos encontrados nos efluentes do IPEN.

Estudo dos elementos presentes nas águas do poço AP01

Com o presente trabalho, nada pôde ser afirmado em relação à discreta diferença na concentração de trício no poço AP01 em relação aos demais poços. De uma maneira geral, a contagem alfa e beta total obtida nos resultados do PMA do IPEN também indicam níveis mais altos no referido poço (31). Um estudo dos vários fatores que possam identificar esta diferença como o conhecimento dos elementos químicos presentes sugere um trabalho futuro.

Estudo da separação radioquímica do estrôncio-90 em resinas DOWEX 50W com outras concentrações de eluentes

Uma opção na determinação de Sr-90 por cromatografia de íons e posterior cintilação líquida requer um estudo mais específico e aprofundado dos eluentes capazes de promover de modo mais eficaz separação do Sr-90 dos demais constituintes da amostra. Embora seja onerosa a aplicação no controle radiológico, o processo se justifica em análise de poucas amostras e como metodologia à disposição para a necessidade de determinar Sr-90.

Determinação de Sr-90 por meio de cintilador orgânico sólido, sem separação radioquímica, para atividades altas.

Para a determinação de Sr-90 em altas atividades sem necessidade de separação radioquímica, um cintilador orgânico sólido especialmente construído com espessura tal que garanta a deposição das energias das partículas beta do

Sr-90/Y-90 pode ser uma opção de metodologia de baixo custo que fornece resultados rápidos. As amostras são colocadas em recipiente de polipropileno F-100 com tampa adaptada com filme fino de PVC para minimizar os efeitos de absorção anteriores ao cintilador. Estudos iniciais realizados paralelamente ao trabalho exposto com a montagem experimental já realizada possibilitam seguimento nesta linha de pesquisa.

Estudo da influência no espectro do Sr-90 de seu produto de decaimento em equilíbrio secular: o Ítrio-90

Uma separação radioquímica entre Sr-90 e Y-90 e posterior contagem de cada radionuclídeo com diferentes agentes de quenching permite a construção das curvas de quenching e conhecimento mais aprofundado do comportamento para a cintilação líquida de cada radionuclídeo.

Estudo das concentrações de trício no ar nas imediações do IPEN

Parte do trício produzido em reatores ocorre em forma de vapor de água tritiada (HTO). Os amostradores de ar e dosímetros termoluminescentes não são sensíveis às baixas energias do trício. Coletas por meio de filtros, dissolução dos mesmos em meio ácido e posterior detecção por cintilação líquida podem complementar o estudo do trício nas imediações do IPEN.

Estudo da relação entre Sr-90 e Cs-137 devido ao fallout no hemisfério Sul.

Como aplicação da metodologia de determinação de estrôncio-90 em amostras que apresentem quantidade significativa de Cs-137, considerando que o Cs-137 apresenta um espectro beta reconhecível por cintilação líquida além de ser detectável por espectrometria gama, sua relação com o Sr-90 devido ao fallout pode ser constante. Embora existam dados relativos ao Cs-137 na literatura, a informação referente ao Sr-90 no hemisfério sul é escassa, sugerindo a possibilidade de trabalho futuro sobre o tema.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. AMANO, H.; YANASE, N. Measurement of ^{90}Sr in Environmental Samples by Cation-Exchange and Liquid Scintillation Counting, *Talanta*, Vol. 37, No. 6, pp. 585 - 590, 1990.
2. CARMON, B. The Use of Cerenkov Radiation for Assay of Radiostrontium in Aqueous Solutions, *Applied Radiation Isotopes*, Vol. 30, pp. 97 - 100, 1979.
3. CASTELLANO, S. D.; DICK, R. P. Measurement of Tritium Activity in Soils, *Health Physics*, Vol. 65, No. 5, pp. 539 - 540, 1993.
4. COMMISSARIAT À L'ÉNERGIE ATOMIQUE, *Radionucleides*, Direction des Technologies Avancées, Département des Applications et de la Rayonnements Ionisants, 1991.
5. COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR, *Diretrizes Básicas de Radioproteção*, Rio de Janeiro. 1988. (CNEN-NE-3.01)
6. COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR, *Gerência de Rejeitos Radioativos em Instalações Radiativas*, Rio de Janeiro. 1985. (CNEN-NE-6.05)
7. COURTI, A., BOUISSET, P., CHEVALLIER, P. Beta Spectrometry for Environmental Radioactivity Measurements, In: "ECORAD 2001", Aix-en-Provence (France), 3-7 September, 2001 – Radioprotection - Colloques, Vol. 37, C1, pp.911 - 916, 2002.
8. DAMATTO, S. R. Comunicação pessoal.
9. EATTON, A. D.; CLESCERI, L. S.; GREENBERG, A. E. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 19th edition, 1995.
10. EISENBUD, M. *Environmental radioactivity*. Academic Press, 1987.
11. EPA, - U.S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY – *Tentative Reference Method for tritium concentrations analysis*, 1975, em MARCO ANTONIO P. V. MORAES, MARCELO SARTORATTO, BÁRBARA E. L. SARTORATTO, CAROLINA B. OLIVEIRA, VIVIAN A. MENDES, *Tritium concentration analysis in environmental water samples of Centro nuclear ARAMAR (CTMSP – Brazil)*, Radiation Measurement, Vol. 35, pp. 333 – 337, 2002.
12. FIGUEIRA, R. C. L., *Determinação de Estrôncio-90 em Amostras Ambientais*, dissertação de mestrado, IPEN-SP, 1994.

13. FUKUI, M.; KIMURA, S.; SAITO, S. **Impact of tritium Discharged from a Research Reactor on Concentrations in Environmental Water Samples**, In: Proceedings Volume 2 of the International Congress "ECORAD 2001", Aix-en-Provence (France), 3-7 September, 2001 – Radioprotection - Colloques, Vol. 37, C1, pp. 1235 - 1240, 2002.
14. GIELSEN, P. Operating manual 4.1. **INTERWINNER spectroscopy program family version 4.1**, 1998.
15. HILL, R. L. JOHNSON, J.R. Metabolism and Dosimetry of Tritium, **Health Physics**, Vol. 65, No. 6, pp. 628 - 647, 1993.
16. HONG, K.H.; CHO, Y. H.; LEE, M. H.; CHOI, G. S.; LEE, C. W. **Simultaneous measurement of ⁸⁹Sr and ⁹⁰Sr in aqueous samples by liquid scintillation counting using the spectrum unfolding method**, Applied Radiation Isotopes, Vol. 54, pp. 299 - 305, 2001.
17. INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. **Principles of limiting releases of radioactive effluents into environment**. Vienna, 1986 (IAEA-SS-77).
18. ICRP-23. INTERNATIONAL COMMISSION ON RADIOLOGICAL PROTECTION. **Report of task group on reference man**. Pergamon Press. Oxford, 1975. (ICRP-23).
19. ICRP-60. INTERNATIONAL COMMISSION ON RADIOLOGICAL PROTECTION. **1990 Recommendations of the international commission on radiological protection**. Pergamon Press. Oxford, 1991. (ICRP-60).
20. ICRP-61. INTERNATIONAL COMMISSION ON RADIOLOGICAL PROTECTION. **Annual limits on intake of radionuclides by workers based on the 1990 recommendations** Pergamon Press. Oxford, 1991. (ICRP-61; 1991c:1-5).
21. JACOMINO, V. M. F., MÁDUAR, M.F. **Monitoração ambiental nas imediações de instalações nucleares**. São Paulo: IPEN, fev. 1992 (IPEN-pub-363).
22. JACOMINO, V. M. F., MÁDUAR, M.F. **Avaliação radiossanitária do sistema aquático sob influência do IPEN-CNEN/SP**. São Paulo: IPEN, dez. 1989 (IPEN-pub-282).
23. LA ROSA, J.; OREGIONI, B.; L. LIONG WEE KWONG, S. H. LEE, S. H.; GASTAUD, J.; LEVY, I.; POVINEC, P. **Approaches to ⁹⁰Sr Determination in Marine Environmental Materials**, In: Proceedings Volume 2 of the International Congress "ECORAD 2001", Aix-en-Provence (France), 3-7 September, 2001 – Radioprotection - Colloques, Vol. 37, C1, pp. 921 - 925, 2002.

36. SEGRÉ, E. **Nuclei and Particles**. New York, N. Y.: W. A. Benjamin, 1964.
37. SERANATNE, U. P. M.; JESTER, W.; BLEISTEIN, C. D. Individual Quantification of ^{89}Sr and ^{90}Sr in Nuclear Reactor Effluent, **Health Physics**, Vol. 73. No. 4, pp. 601 - 610, 1997.
38. SIDHU, R. Sequential Analysis of Sr, Pu, Am and Cm: Low-Level Liquid Radiative Effluents, In: "ECORAD 2001", Aix-en-Provence (France), 3-7 September, 2001 – Radioprotection - Colloques, Vol. 37, C1, pp. 917 - 920, 2002.
39. SPECTRAGRAPH SPECTRUM ANALYSIS SOFTWARE PACKAGE, **Operation Manual**, Publication No. 169-3084 Rev. D, Packard Instrument Co., Inc. 1996.
40. STRAUME, T. Tritium Risk Assessment, **Health Physics**, Vol. 65, No. 6, pp. 673 - 682, 1993.
41. TAIT, D.; HAASE, G.; WIECHEN, A. Rapid and efficient separation of strontium from liquid milk with a cation exchange resin Dowex 50WX8 treated with cryptand 222, **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, Vol. 226, Nos 1-2, pp. 225 – 228, 1997.
42. TRI-CARB LIQUID SCINTILLATION ANALYZERS MODELS 2100TR/2300TR, **Operation Manual**, Publication No. 169-4140 Rev. C, Packard Instrument Co., 1995.
43. UNSCEAR. United Scientific Committee on the Effects of Atomic Radiation. **Sources, effects and risks of ionizing radiation**. New York, U.N., 2000.
44. WOOD, M. J.; MCELROY, R.G.C.; SURETTE, R.; BROWN, R. M. Tritium Sampling and Measurement, **Health Physics**, Vol. 65, No. 6, pp. 610 - 627, 1993.