

# METODI AVANZATI DI SPETTROMETRIA GAMMA

Davide Sacchi<sup>1</sup>, Luca Albertone<sup>2</sup>

<sup>1</sup> AMETEK s.r.l. – Divisione AMT ORTEC

<sup>2</sup> ARPA Piemonte – Dipartimento Tematico Radiazioni – Struttura Semplice Siti Nucleari

## INTRODUZIONE

Nella spettrometria gamma ad alta risoluzione con rivelatori al Germanio Iperpuro le principali correzioni di cui tener conto nell'analisi spettrale sono dovute a:

- effetto somma per coincidenza,
- effetto somma casuale,
- interferenze e sovrapposizioni spettrali,
- assorbimento ed autoassorbimento,
- decadimento radioattivo,
- fondo strumentale,
- tempo morto,
- pile-up elettronico.

I moderni sistemi di acquisizione spettrometrici consentono di gestire in maniera agevole e automatica la maggior parte di questi fattori correttivi, rientrando tra le applicazioni di base più ampiamente note e diffuse nella pratica di laboratorio. Le correzioni per effetto somma per coincidenza (*TCC True Coincidence Correction*) e per autoassorbimento richiedono però l'impiego di metodi spettrometrici avanzati, spesso non ancora consolidati nella pratica corrente.

L'effetto somma per coincidenza è rilevante per quei radionuclidi gamma emettitori che decadono attraverso emissioni "in cascata", dove due o più fotoni emessi dal medesimo nucleo interagiscono simultaneamente con il rivelatore di misura. Questo fenomeno determina una circostanza di indistinguibilità, da parte del sistema di acquisizione, dei singoli fotoni emessi in coincidenza, che verranno trattati come una singola emissione. Ne risulta la comparsa di picchi somma nello spettro di acquisizione, con una apparente diminuzione dell'efficienza fotoelettrica e la conseguente sovrastima nell'analisi quantitativa dei campioni.

L'autoassorbimento ha effetti evidenti sull'efficienza fotoelettrica in funzione della densità e della composizione chimica della matrice, in particolar modo per elevati numeri atomici e ad energie inferiori a 100 keV.

Scopo di questo lavoro è quello di illustrare la loro implementazione ed applicazione con il software di analisi qualitativa e quantitativa per spettrometria gamma ORTEC GammaVision-32, che implementa metodi analitici per l'effettuazione delle correzioni per effetto somma e per autoassorbimento. Vengono inoltre riportati alcuni significativi risultati sperimentali, utilizzando sorgenti radioattive gamma certificate di diversa geometria. Le misure sono state effettuate in parte presso il laboratorio di assistenza tecnica Ametek s.r.l. di Robecco sul Naviglio (MI) e in parte presso il laboratorio radiometrico di ARPA Piemonte – Dipartimento Tematico Radiazioni – Struttura Semplice Siti Nucleari di Vercelli.

## DESCRIZIONE DEL METODO DI CORREZIONE TCC

La correzione per effetto somma per coincidenza nella spettrometria gamma è stata studiata ed affrontata in molteplici approcci per poter ovviare alle problematiche ad essa correlate.

La breve descrizione qui esposta non ha carattere esaustivo, ma ha solo lo scopo di illustrare sommariamente l'approccio utilizzato nel metodo analitico impiegato dal software GammaVision-32, che implementa il metodo sviluppato dal gruppo di ricerca del Prof. Menno Blaauw presso la Technical University di Delft (Olanda).

L'originalità di questo metodo di correzione TCC consiste nel trattare l'effetto somma non come disturbo, bensì come informazione per determinare ed estrapolare i parametri correttivi del metodo

stesso. L'approccio è di tipo semi empirico e si basa sulle informazioni acquisite direttamente dallo spettro di taratura e dallo schema dettagliato di decadimento in cascata dei singoli radionuclidi.

### Sorgente di taratura puntiforme

Considerando un generico schema di decadimento illustrato in Fig. 1, e con esso le singole probabilità di emissione in cascata, la probabilità  $P_E$  di ottenere, per singola disintegrazione, un conteggio nell'area di fotopicco all'energia  $E$  sarà ottenuta sommando i prodotti di tutte le singole probabilità di emissione:

$$P_E = \sum_{\text{Cascades}} \left[ P_C \cdot \prod_{i=1}^{M_C} g_i \varepsilon_i \prod_{j=1}^{N_C - M_C} (1 - g_j \varepsilon_{ij}) \right] \quad (1)$$

dove  $P_C$  rappresenta la probabilità di emissione in cascata,  $g$  la probabilità di emissione del fotone,  $\varepsilon$  l'efficienza fotoelettrica e  $\varepsilon_i$  l'efficienza totale.

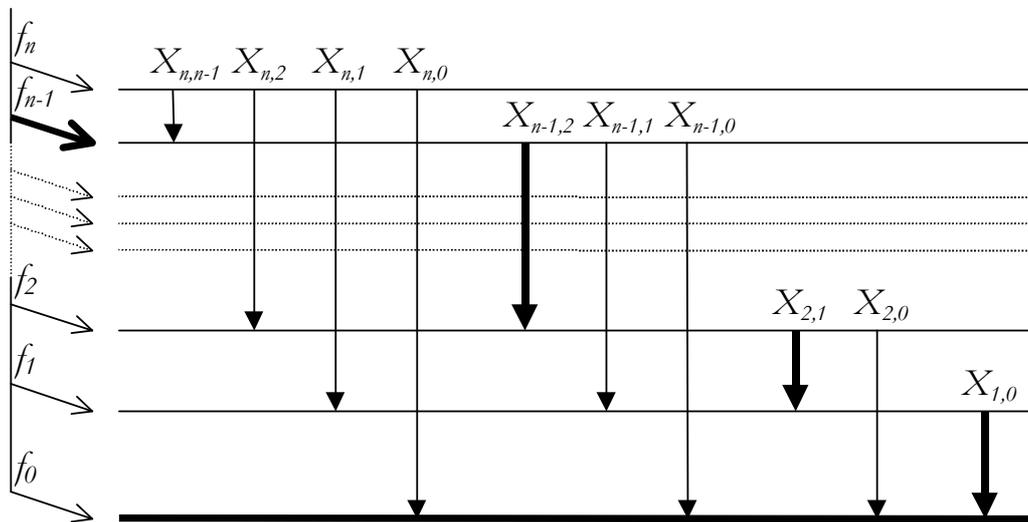


Figura 1. Schema generico di decadimento in cascata

Osservando l'equazione (1) si evince come il primo prodotto sugli indici  $i$  rappresenti l'effetto di *summing-in* dei fotoni all'energia  $E$ , viceversa il prodotto sugli indici  $j$  rappresenti l'effetto di *summing-out* dei rimanenti fotoni in cascata.

La correzione quindi necessita della conoscenza dei due valori di efficienza, fotoelettrica e totale, e lo schema dettagliato di decadimento in cascata. Per il calcolo dell'efficienza totale occorre invece estrapolare la curva del rapporto *Peak-to-Total* in funzione dell'energia. Tale curva in scala log-log è rappresentata da una retta, secondo le relazioni:

$$r = \frac{\varepsilon}{\varepsilon_i} \quad \ln r = r_0 + r_1 \ln \frac{E}{E_0} \quad (2)$$

La peculiarità del metodo di Blaauw e della sua implementazione in GammaVision-32 consiste nella possibilità di calcolare questi due parametri di efficienza automaticamente dallo spettro ottenuto dall'acquisizione di una sorgente multigamma di taratura certificata, in geometria puntiforme e che contenga almeno un radionuclide che decada in cascata con conseguente effetto somma. Il risultato sarà quello di ottenere due curve di taratura in efficienza del rivelatore, in funzione dell'energia, il cui fit polinomiale sarà costruito tenendo conto di tutti i parametri correttivi calcolati.

### Sorgente di taratura estesa – *Three Curves Approach*

L'espressione (1), alla base del metodo fin qui illustrato, cessa di essere valida in situazioni nelle quali i campioni da misurare o le sorgenti di taratura impiegate non siano puntiformi, ma siano estese, dotate cioè di un volume definito. In questo caso infatti occorrerà riscrivere l'espressione tenendo conto dell'intero volume V:

$$P_E = \frac{1}{V} \int \sum_{\text{Casc}} \left[ P_C \cdot \prod_{i=1}^{M_C} g_i \varepsilon_i \prod_{j=1}^{N_C - M_C} (1 - g_j \varepsilon_{ij}) \right] = \sum_{\text{Casc}} \left[ \overline{P_C \cdot \prod_{i=1}^{M_C} g_i \varepsilon_i \prod_{j=1}^{N_C - M_C} (1 - g_j \varepsilon_{ij})} \right] \quad (3)$$

L'equazione (3) sarebbe utilizzabile se i termini di efficienza  $\varepsilon$  ed  $\varepsilon_i$ , per una data energia E, fossero costanti su tutto il volume e fosse pertanto possibile definirli in termini di valor medio su tutto il volume considerato.

Se consideriamo una sorgente di taratura estesa (es. beaker di Marinelli) e immaginiamo di scomporla in molteplici sottovolumi, le singole porzioni costituiranno situazioni geometriche ad efficienza differente. Di conseguenza, in caso di radionuclidi che emettano fotoni in cascata, anche i contributi per effetto somma differiscono: questo perché nel caso di sorgenti estese l'efficienza fotoelettrica e l'efficienza totale non sono costanti su tutto il volume.

Pertanto, in geometrie dove l'efficienza varia molto in funzione del volume, ricalcolare semplicemente la curva di efficienza "mediata" sull'intero volume non sarebbe corretto e costituirebbe una sottostima dell'entità dell'effetto somma. In altri termini richiamando l'equazione (3) accade che:

$$\overline{\prod_{i=1}^M \varepsilon_i \prod_{j=1}^{N-M} (1 - \varepsilon_{ij})} \neq \prod_{i=1}^M \overline{\varepsilon_i} \prod_{j=1}^{N-M} \overline{(1 - \varepsilon_{ij})} \quad (4)$$

Questa disuguaglianza, già ampiamente dimostrata sperimentalmente, ha condotto ad implementare il metodo di Blaauw per correzione TCC anche nel caso di sorgenti estese.

Considerando una sorgente volumetrica scomposta in tanti sottovolumi, per ognuno di essi  $\varepsilon$  ed  $\varepsilon_i$  variano in funzione della posizione e quindi della geometria rivelatore-campione. Non è più possibile, per una data energia E, considerare  $\varepsilon$  ed  $\varepsilon_i$  come costanti: pertanto devono essere trattate come variabili stocastiche, funzioni dell'energia del fotone ma anche di un vettore R di posizione e di conseguenza è necessario definirne la media e la varianza. Ciò riporta al significato della disuguaglianza (4): considerare l'integrale sull'intero volume utilizzando il set di efficienze  $\varepsilon$  ed  $\varepsilon_i$  solo in funzione di E e non anche del vettore R risulta essere concettualmente sbagliato.

La necessità di definire la probabilità di emissione  $P_E$  attraverso il prodotto di variabili stocastiche e calcolarne altresì i valori di media e varianza richiede l'utilizzo di metodi matematici piuttosto complessi e la definizione di una terza curva parametrica, anch'essa funzione dell'energia fotoelettrica, definita *Curva L-S (Linear to Square curve)*:

$$\sqrt{\frac{E[\varepsilon^2]}{E[\varepsilon]^2}} = h_0^2 + h_1^2 \left( \ln \frac{E}{E_0} \right)^{h_2} \quad (5)$$

dove  $E[\varepsilon]$  rappresenta il valore atteso di  $\varepsilon$ .

Il metodo brevemente descritto consente, attraverso l'acquisizione dello spettro della sorgente di taratura e la conoscenza dettagliata degli schemi di decadimento in cascata dei radionuclidi presenti, di calcolare tre curve funzione dell'energia: efficienza fotoelettrica, rapporto *Peak-to-Total* e *Curva*

L-S. Per tale motivo in letteratura questo originale metodo semi empirico viene comunemente indicato come *Three Curves Approach*.

### La correzione TCC in GammaVision-32

L'implementazione del metodo sopra descritto nel software GammaVision-32, definendo preventivamente la tipologia della sorgente impiegata (puntiforme o estesa Fig. 2), consente in una singola sessione guidata passo passo di:

- acquisire lo spettro gamma della sorgente di taratura;
- creare una libreria di taratura contenente i nuclidi di interesse ed i figli;
- creare il file di certificato dello standard di taratura;
- ottenere le tre curve funzione dell'energia: efficienza fotoelettrica, rapporto *Peak-to-Total* e *Curva L-S* (Fig. 3).

Va inoltre precisato che le informazioni dettagliate degli schemi di decadimento in cascata dei radionuclidi sono raccolti in un database nei file di sistema di GammaVision-32.

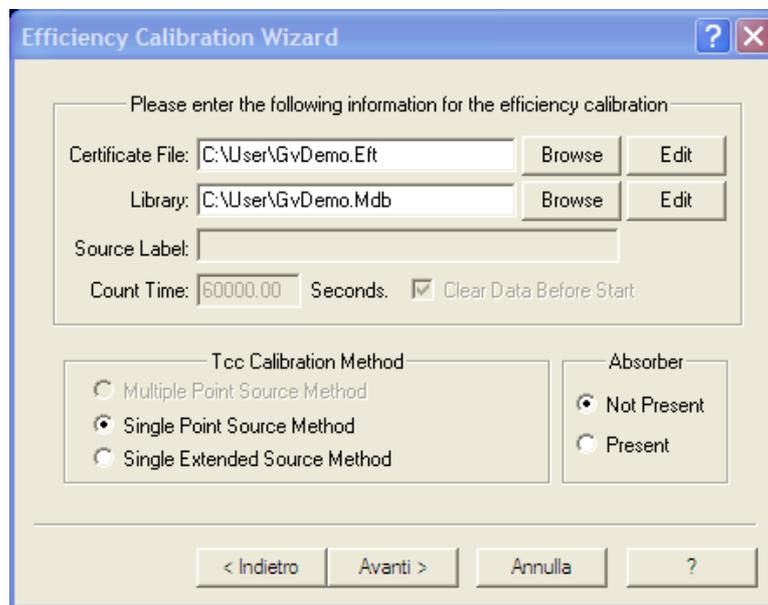


Figura 2. Definizione della sorgente impiegata

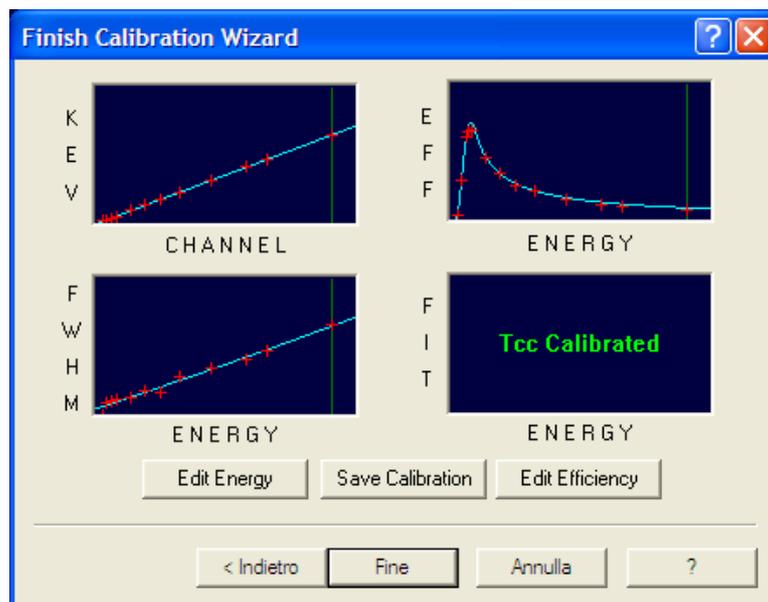


Figura 3. Risultato del calcolo delle curve di efficienza

## DESCRIZIONE DEL METODO DI CORREZIONE PER AUTOASSORBIMENTO

Quando densità apparente e composizione chimica del campione si discostano significativamente da quelle della sorgente utilizzata per la taratura non è possibile trascurare la correzione per autoassorbimento, che consiste nel sostituire all'efficienza ottenuta con la sorgente di taratura l'efficienza corrispondente alla matrice di interesse, calcolando cioè:

$$\mathcal{E}_{\text{campione}} = \mathcal{E}_{\text{sorgente}} \cdot \frac{\mu_{\text{sorgente}} \cdot (1 - e^{-\mu_{\text{campione}} \cdot t})}{\mu_{\text{campione}} \cdot (1 - e^{-\mu_{\text{sorgente}} \cdot t})} = \mathcal{E}_{\text{sorgente}} \frac{F(\mu_{\text{campione}})}{F(\mu_{\text{sorgente}})} \quad (6)$$

dove  $\mathcal{E}$  e  $\mu$  sono, rispettivamente, l'efficienza ed i coefficienti di attenuazione lineare (dipendenti dalla densità) per la sorgente e per il campione sottoposto a prova, mentre  $t$  è la lunghezza equivalente per la specifica geometria sorgente-rivelatore e  $F(\mu)$  il fattore di correzione per autoassorbimento. L'algoritmo impiegato nel presente metodo per il calcolo della lunghezza equivalente è quello proposto da Sima (1992), che per contenitori di forma cilindrica a contatto del rivelatore assume la forma:

$$\begin{cases} t = \frac{1}{p} [f(r, h + H) - f(r, h)] \\ p = 1 - \frac{H}{\sqrt{r^2 + H^2}} \\ f(r, h) = r \cdot \arctg\left(\frac{h}{r}\right) + \frac{h}{2} \cdot \ln\left[\left(\frac{r}{h}\right)^2 + 1\right] \end{cases} \quad (7)$$

dove  $r$ ,  $h$  sono raggio ed altezza del contenitore e  $H$  è l'altezza del rivelatore.

### La correzione per autoassorbimento in GammaVision-32

L'implementazione di GammaVision-32 della correzione per autoassorbimento è riferita ad una sorgente di densità nulla:

$$\mathcal{E}_{\text{densità nulla}} = \mathcal{E}_{\text{sorgente}} \cdot \frac{\mu_{\text{sorgente}}}{(1 - e^{-\mu_{\text{sorgente}} \cdot t})} = \frac{\mathcal{E}_{\text{sorgente}}}{F(\mu_{\text{sorgente}})} \quad (8)$$

quindi l'efficienza per la matrice di interesse diventa:

$$\mathcal{E}_{\text{campione}} = \mathcal{E}_{\text{densità nulla}} \frac{(1 - e^{-\mu_{\text{campione}} \cdot t})}{\mu_{\text{campione}}} = \mathcal{E}_{\text{densità nulla}} \cdot F(\mu_{\text{campione}}) \quad (9)$$

Pertanto è necessario calcolare i fattori correttivi  $F(\mu_{\text{sorgente}})$ , utilizzando ad esempio un foglio di calcolo, per ottenere la curva di efficienza a densità nulla, operazione che si ottiene semplicemente sostituendo alle attività certificate dei radionuclidi presenti le attività stesse divise per i rispettivi fattori correttivi.

L'applicazione della correzione consiste semplicemente nel selezionare la composizione della matrice di interesse inserendo il valore della lunghezza equivalente per la specifica geometria di misura (Fig. 4).

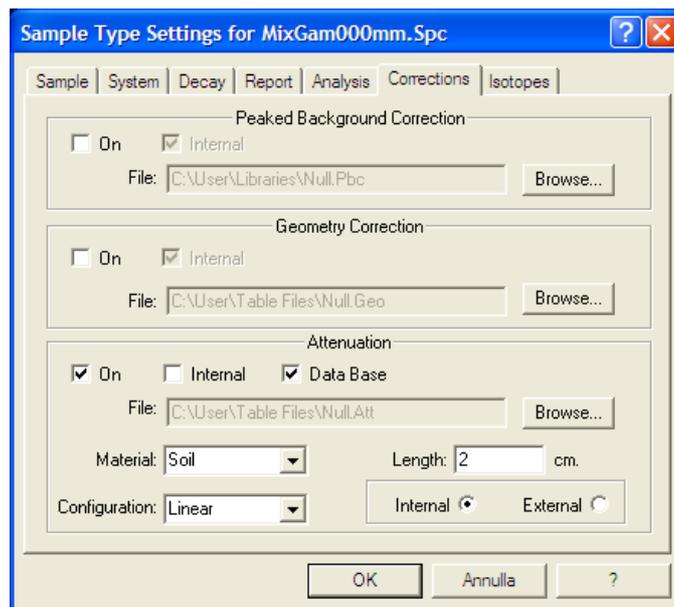


Figura 4. Applicazione della correzione per autoassorbimento

I coefficienti di attenuazione lineare di elementi, composti e miscele sono gestiti da GammaVision-32 attraverso una specifica routine e memorizzati in un database dedicato.

## STRUMENTAZIONE IMPIEGATA

Le misure presso il laboratorio Ametek s.r.l. sono state effettuate con la seguente strumentazione:

### Rivelatore:

\* ORTEC GEM 28185-P-S

Materiale: HPGe (P type)

Geometria: Coassiale

Endcup: Al 1,5mm

Efficienza Relativa (NaI): 30%

FWHM (1332,5 keV): 1,80 keV

Rapporto P-to-C: 59:1

### Elettronica di acquisizione:

Sistema di spettrometria ORTEC 92X

Sorgenti utilizzate per la taratura:

- Standard puntiforme multigamma - Attività  $7,30E+04$  (incertezza  $k=1$  2,1%);
- Standard Marinelli 2l multigamma - Attività  $8,25E+04$  (incertezza  $k=1$  2,1%).

Nuclidi: Am-241, Cd-109, Ce-139, Co-57, Cs-134, Cs-137, Hg-203, Mn-54, Sn-113, Y-88, Zn-65

Sorgenti utilizzate per la verifica in geometria equivalente:

- (\*) Standard puntiforme Cs-134 – Attività  $1,30E+04$  (incertezza  $k=1$  2,1%);
- (\*) Standard puntiforme Ba-133 – Attività  $5,40E+03$  (incertezza  $k=1$  1,9%);
- (\*) Standard puntiforme Eu-152 – Attività  $1,52E+03$  (incertezza  $k=1$  1,8%);
- Standard Marinelli 2l Cs-134 – Attività  $6,92E+03$  (incertezza  $k=1$  2,5%).

*(\*) Gentile concessione di ENEA INMRI*

Le misure presso il laboratorio ARPA Piemonte sono state effettuate con la seguente strumentazione:

**Rivelatori:**

\* ORTEC GEM 45190

Materiale: HPGe (P type)

Geometria: Coassiale

Endcup: Al 1,5mm

Efficienza Relativa (NaI): 49%

FWHM (1332,5 keV): 1,80 keV

Rapporto P-to-C: 73:1

**Elettronica di acquisizione:**

Sistema di spettrometria ORTEC 92X

\* ORTEC GMX 40220

Materiale: HPGe (N type)

Geometria: Coassiale

Endcup: Be 0,5mm

Efficienza Relativa (NaI): 43%

FWHM (1332,5 keV): 2,10 keV

Rapporto P-to-C: 53:1

Sistema di spettrometria ORTEC DSPEC jr 2.0

Sorgenti utilizzate per la taratura:

Standard contenitore cilindrico 100 ml (soluzione HCl densità 1 g/cm<sup>3</sup>) multigamma - Attività 2,32E+04 (incertezza k=1 2,1%).

Nuclidi: Am-241, Cd-109, Ce-139, Co-57, Cs-137, Cr-51, Mn-54, Sn-113, Co-60, Y-88.

Sorgenti utilizzate per la verifica in geometria e composizione chimica equivalente:

Standard contenitore cilindrico 100 ml (soluzione HCl densità 1 g/cm<sup>3</sup>) Cs-134 – Attività 1,99E+03 (incertezza k=1 1,5%).

Materiale di riferimento utilizzato per la verifica in geometria equivalente e composizione chimica differente:

Campione interconfronto IAEA-CU-2009-03 Sample 01 Moss-soil costituito da una miscela di marmo rosso e muschio in contenitore cilindrico 100 ml (densità 0,9 g/cm<sup>3</sup>).

## RISULTATI ED EVIDENZE SPERIMENTALI

### Sorgenti in geometria puntiforme

Gli standard puntiformi per la verifica della correzione TCC contenevano un singolo radionuclide multigamma, che evidenziava spiccato effetto somma; nello specifico sono stati utilizzati Cs-134, Eu-152, Ba-133.

Le misure sono state effettuate con le sorgenti acquisite rispettivamente:

- a contatto del rivelatore, distanza 0 cm dall'endcap;
- distanziate 20 cm dall'endcap

In questo modo si è voluto evidenziare la circostanza, ben nota dalla teoria, di come l'effetto somma dipenda marcatamente dalla configurazione geometrica rivelatore-campione. La Fig. 5 mostra le curve di taratura in efficienza ottenute nelle due situazioni e la evidente correzione operata dal software GammaVision-32 nel caso di sorgente a contatto (d=0 cm). Nel caso di sorgente distanziata (d=20 cm) non è stata invece applicata la correzione in quanto l'effetto si è mostrato pressoché ininfluenza.

La Fig. 6 mostra le discrepanze relative dei risultati ottenuti rispetto ai valori di attività degli standard di riferimento, nelle tre situazioni:

- distanza 20 cm e correzione disabilitata (ininfluenza);
- distanza 0 cm e correzione TCC disabilitata (evidente sottostima);
- distanza 0 cm e correzione TCC abilitata (coerenza del risultato).

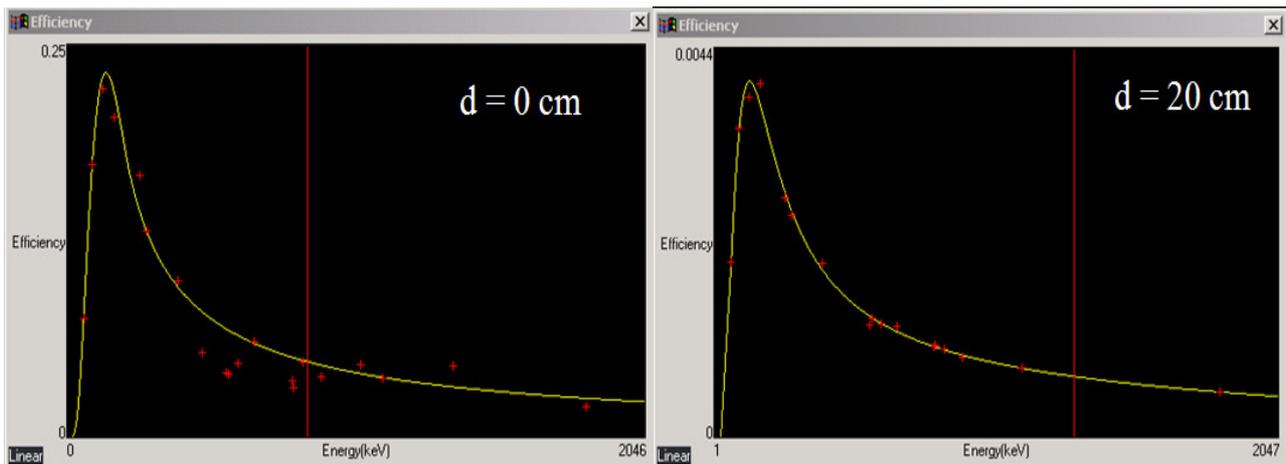


Figura 5. Curve di taratura in efficienza con sorgente puntiforme  $d=0$  cm e  $d=20$  cm

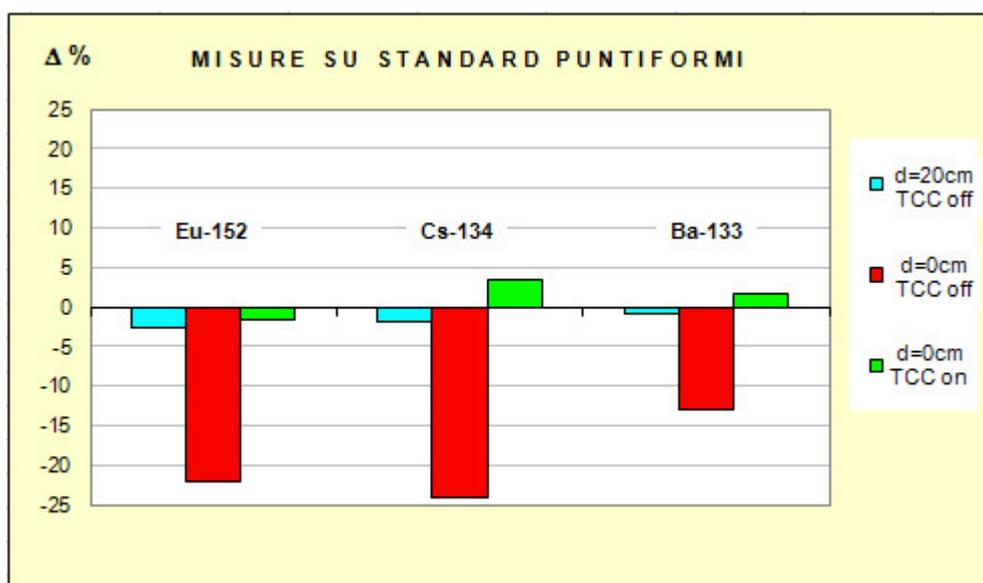


Figura 6. Risultati ottenuti con sorgenti puntiformi

### Sorgenti in geometria estesa

Il primo set di misure è stato effettuato con sorgenti radioattive di geometria e composizione chimica equivalente alla sorgente di taratura:

- Beaker Marinelli 2 l;
- Contenitore cilindrico 100 ml.

La prova con il campione da 100 ml è stata effettuata con due differenti tipologie di rivelatore HpGe (P ed N) per verificare la funzionalità del software anche nel caso di utilizzo di rivelatori a finestra sottile (Berillio).

La Fig. 7 mostra le discrepanze relative dei risultati ottenuti rispetto ai valori di attività degli standard di riferimento, nelle tre situazioni:

- Contenitore 100 ml – HpGe tipo P;
- Contenitore 100 ml – HpGe tipo N;
- Beaker Marinelli 2 l.

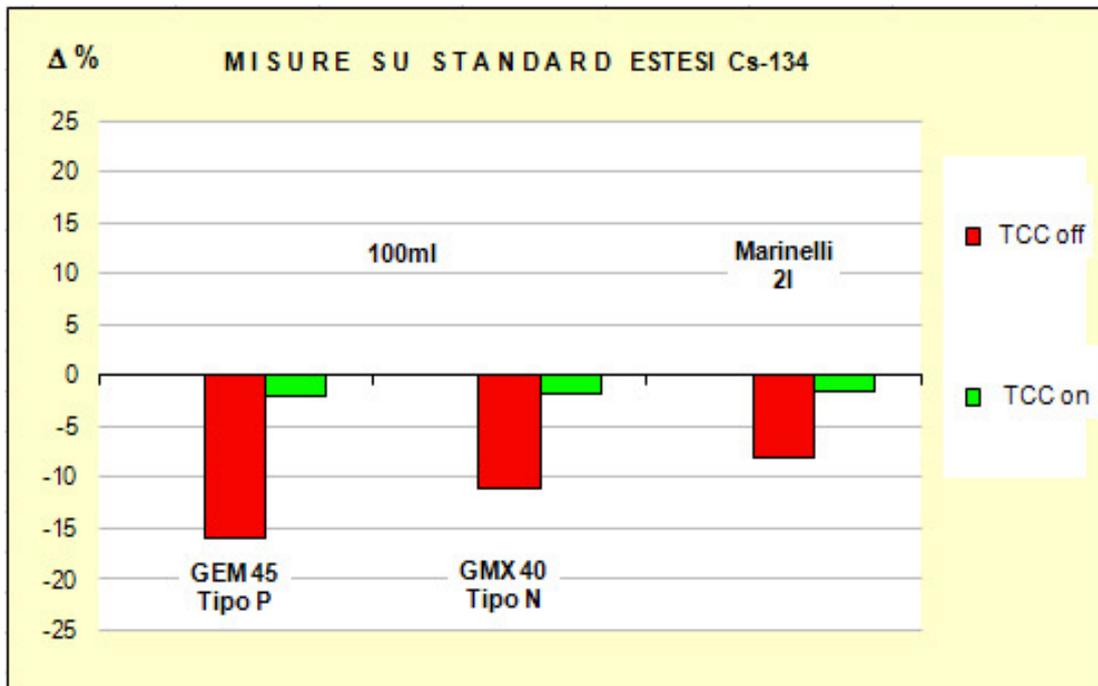


Figura 7. Risultati ottenuti con sorgenti estese e composizione chimica equivalente

Il secondo set di misure è stato effettuato nell'ambito dell'interconfronto IAEA-CU-2009-03 su di un campione di geometria equivalente alla sorgente di taratura, ma con densità e composizione chimica differenti, presenza di radionuclidi artificiali e naturali – alcuni dei quali con emissione in cascata – interferenze e sovrapposizioni spettrali, per il quale sono state applicate contemporaneamente entrambe le correzioni TCC e per autoassorbimento.

La Fig. 8 mostra i fattori correttivi della correzione per autoassorbimento dell'unica sorgente utilizzata per la taratura – contenitore cilindrico 100 ml – ottenuti mediante foglio di calcolo ed utilizzati ad integrazione di GammaVision-32 per la determinazione della curva di efficienza a densità nulla.

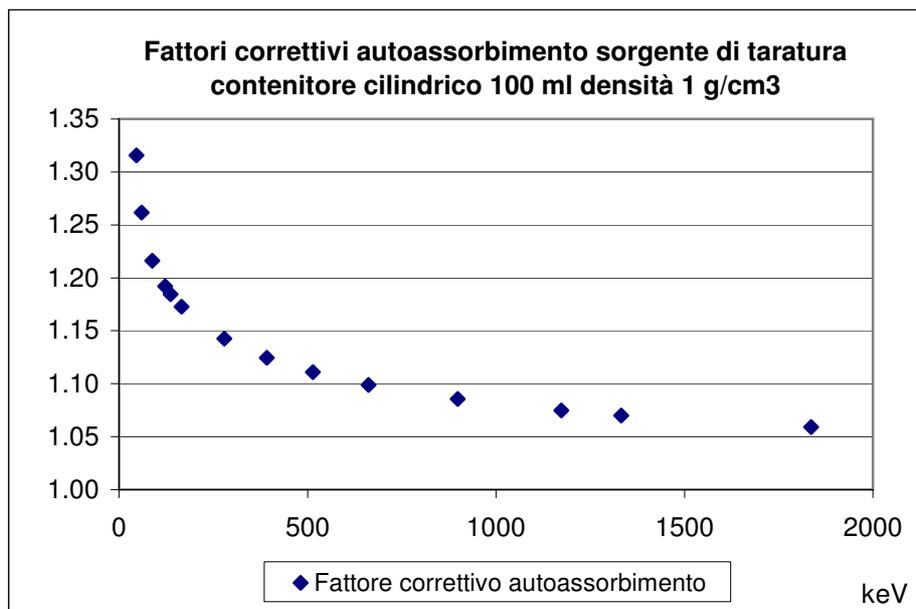
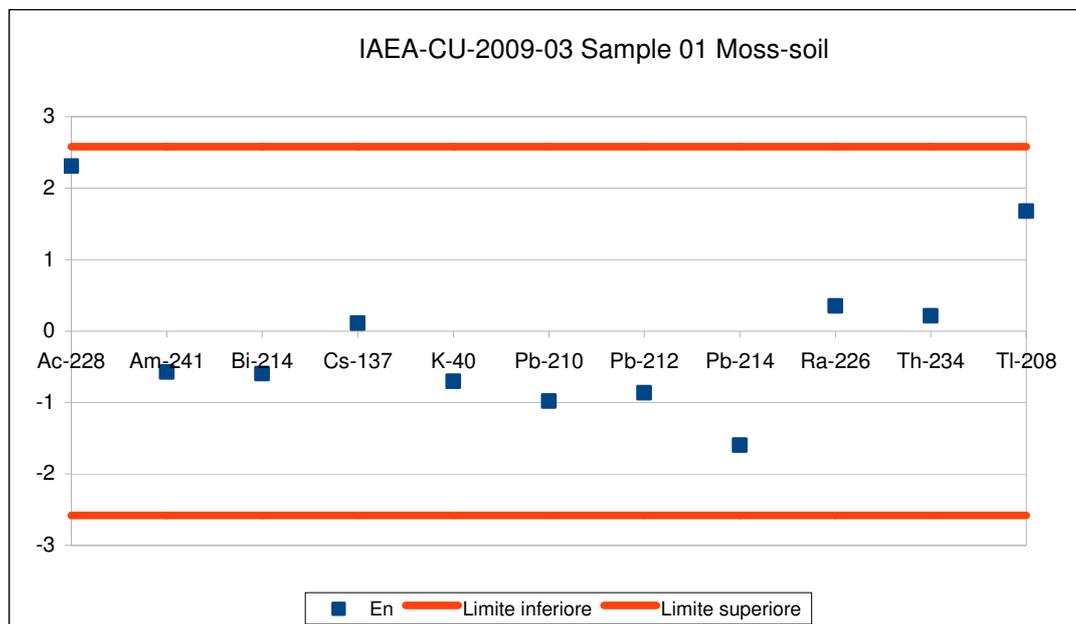


Figura 8. Fattori correttivi per la determinazione della curva di efficienza a densità nulla

La Fig. 9 mostra la valutazione dei risultati dell'interconfronto in termini dell'errore normalizzato ottenuto dallo scarto fra valore misurato e valore di riferimento diviso per la radice quadrata della somma quadratica delle relative incertezze.



**Figura 9.** Risultati ottenuti con sorgenti estese e composizione chimica differente (Valori limite per l'errore normalizzato pari ad un livello di confidenza del 99%)

## CONCLUSIONI

Le prove effettuate ed i risultati ottenuti mostrano l'efficacia dei metodi correttivi integrati nelle procedure del software ORTEC GammaVision-32, in particolare l'approccio di Blaauw al problema della correzione TCC sia per sorgenti puntiformi sia per geometrie estese.

Va inoltre sottolineata la semplicità di applicazione delle correzioni in GammaVision-32, che richiedono la sola adozione di una sorgente standard di taratura adeguata, dopo di che la determinazione della curva di taratura ed il calcolo dei fattori correttivi sono interamente automatizzati.

## BIBLIOGRAFIA

M. Blaauw, "The use of sources emitting gamma rays for determination of absolute efficiency curves of highly efficient Ge detectors", NIM A322, 1993, pp. 483-500

M. Blaauw, "The accuracy of k-1-standardized INAA applied to a Gold lined well type detector", J. Radioanal. Nuc. Chem. 245 (2000), pp. 185-188

R. Gunnik, "New Method for calibrating a Ge detector by using only zero to four efficiency points", NIM A299, 1990, pp. 372-376

R. Gunnik, A. L. Prindle, "Nonconventional methods for accurately calibrating Germanium detectors", J. Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 160(2), 1992, pp. 304-314

Sjoerd J. Gelsema, "A three-curves approach for dealing with true coincidence summing effects in gamma-ray spectrometry of absorbing sources", Ph.D. Thesis (2001), Technical University, Delft, The Netherlands.

O. Sima, "Photon attenuation for samples in Marinelli beaker geometry: an analytical computation", Health Physics, 62 (1992), pp. 445-449