

ATIVIDADES DO LABORATÓRIO DE ANÁLISE POR ATIVAÇÃO COM NÊUTRONS
DA DIVISÃO DE RADIOQUÍMICA DO IPEN/CNEN-SP

Marina B.A. Vasconcellos

Divisão de Radioquímica
Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares-CNEN/SP
Caixa Postal 11049 - São Paulo - SP Brasil

SUMÁRIO

A análise por ativação com nêutrons (AAN) é uma das aplicações relevantes dos reatores nucleares de pesquisa. Devido aos altos fluxos de nêutrons disponíveis nesses reatores, obtém-se uma excelente sensibilidade de análise para muitos elementos. A AAN é considerada como um dos mais sensíveis, precisos e exatos métodos disponíveis para a análise de elementos traços.

A AAN tem sido uma das principais atividades da Divisão de Radioquímica do IPEN, desde o início da operação do reator IEA-R1.

Os trabalhos desenvolvidos tiveram um caráter predominantemente de pesquisa, visando ao aperfeiçoamento do método e a suas aplicações a matrizes das mais diversas naturezas (geológicas, biológicas, metálicas, ambientais, criminalísticas). Além disso, desenvolve-se um trabalho de prestação de serviços de análise, à própria CNEN, empresas, universidades e instituições de pesquisa.

No presente trabalho, faz-se uma revisão das pesquisas em andamento na Divisão de Radioquímica do IPEN e comenta-se a ampliação dos serviços prestados à comunidade.

ABSTRACT

Neutron activation analysis (NAA) is one of the relevant applications of nuclear research reactors. Due to the high neutron fluxes available in these reactors, an excellent sensitivity of analysis is attained for many elements. NAA is one of the most sensitive, precise and accurate analytical methods for trace element determination.

NAA has been one of the main activities of the Radiochemistry Division of IPEN, since the beginning of the operation of the nuclear reactor IEA-R1.

Most of the effort was devoted to research work, aimed to improvements in the method as well as to its applications to several kinds of matrixes (geological, biological, metallic, environmental, forensic). Besides, analytical services were also offered, to the CNEN, to industries, universities, mining companies and research institutes.

In the present paper, a review is made of the research work being developed presently at the Radiochemistry Division of IPEN. A discussion is also made of the planned expansion of the analytical services offered.

I - INTRODUÇÃO

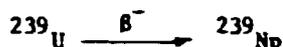
I.1 - PRINCÍPIOS DO MÉTODO

O método de análise por ativação baseia-se na formação de nuclídeos radioativos, por meio de reações nucleares, expondo-se uma determinada amostra a um fluxo de partículas ativadoras produzidas em um reator nuclear, acelerador de partículas ou fonte isotópica.

No caso específico da análise por ativação com nêutrons, a reação nuclear mais significativa é a reação (n,γ) em que um nuclídeo captura um nêutron, emitindo a seguir radiação gama:



Geralmente, o nuclídeo formado é radioativo e decai por emissão beta:



$$t_{1/2} = 23,5 \text{ min}$$

$$t_{1/2} = 2,36 \text{ d}$$

O decaimento beta sendo acompanhado de emissão de raios gama, mede-se essa radioatividade, em um espectrômetro de raios gama.

A probabilidade de ocorrência da reação nuclear, medida pela secção de choque do nuclídeo alvo, a abundância isotópica do nuclídeo alvo e a meia-vida do radioisótopo produzido devem ser suficientemente grandes para que a análise se torne viável.

A natureza das radiações emitidas, assim como suas energias e a meia-vida do radioisótopo produzido podem ser utilizados para a análise qualitativa e quantitativa do elemento alvo. Dependendo da complexidade da matriz analisada e do equipamento disponível, a análise pode ser não-destrutiva (puramente instrumental) ou destrutiva, empregando-se separações químicas pré ou pós-irradiação.

I.2 - ESPECTROMETRIA DE RAIOS GAMA

As análises multielementares, não destrutivas ou com separações radioquímicas, empregando o método de ativação com nêutrons, são realizadas medindo-se as amostras e padrões irradiados em espectrômetros de raios gama, constituídos de detectores de estado sólido de Ge ou Ge(Li), acoplados a multianalisadores de 4096 canais e eletrônica associada e a computadores para a análise dos espectros e cálculo das concentrações.

Dois sistemas para espectrometria de raios gama são correntemente utilizados na Divisão de Radioquímica do IPEN. Ambos utilizam detectores de Ge(Li) ORTEC, com resolução de 2,6 a 2,8 keV para o pico de 1332 keV do ^{60}Co e eficiência nominal de 15%. Para a análise de terras raras, utiliza-se também um detector de Ge hiperpuro, ORTEC, com resolução de 0,58 keV para o pico de 122 keV do ^{57}Co .

Um dos detectores de Ge(Li) está acoplado a um analisador de 4096 canais, Hewlett-Packard, a um minicomputador HP 2100 A. O tratamento dos dados é feito por meio do programa FALA⁽¹⁾, em linguagem BASIC.

O segundo detector está ligado a um multianalisador ORTEC, Modelo 6240 B e a um minicomputador Digital BDP 11/04. Os dados são analisados pelo programa GELIGAM, em linguagem ORACL, desenvolvido pela ORTEC.

Atualmente está em montagem um terceiro sistema, que será utilizado para o Laboratório Central de Análise por Ativação, para prestação de serviços, constituído de um detector de Ge puro, marca Enertec, com resolução de 2,0 keV para o pico de 1332 keV do ^{60}Co e eficiência de 15%, acoplado a um analisador de 4096 canais ORTEC, Modelo 7450. O conjunto está ligado a um microcomputador Craft II Plus, da linha Apple.

A programação para a transferência de dados do multicanal para o micro e análise dos espectros foi desenvolvida pela Divisão de Eletrônica do IPEN⁽²⁾, adaptando o programa FALA, e está atualmente em fase de testes.

II - ATIVIDADES DE PESQUISA EM ANDAMENTO NO LABORATÓRIO DE ANÁLISE POR ATIVAÇÃO DA DIVISÃO DE RADIOQUÍMICA DO IPEN. (TFR)

II.1 - ANÁLISE DE MATERIAIS GEOLÓGICOS

A Divisão de Radioquímica do IPEN (TFR) possui ampla experiência na análise de materiais geológicos, como atestam os trabalhos publicados por Vasconcelos⁽³⁾, Munita⁽⁴⁾, Armelin⁽⁵⁾ e Atalla⁽⁶⁾, em que foram feitas análises multielementares de rochas, minérios e carvões, determinando-se até 38 elementos em uma única amostra.

Para obter esses resultados, pode-se lançar mão do método puramente instrumental, variando-se os períodos de irradiação e decaimento e realizando-se ativações com nêutrons térmicos e epitérmicos.

Em alguns casos, desenvolveram-se métodos de separação radioquímica, empregando-se principalmente processos como a troca iônica, cromatografia de extração e retenção em trocadores inorgânicos.

A AAN tem se mostrado particularmente adequada para a análise de terras raras (lantanídeos) em rochas, pois esse grupo de elementos possui características nucleares muito favoráveis⁽⁷⁾. Por análises puramente instrumentais, pode-se determinar simultaneamente, em geral: La, Ce, Nd, Sm, Eu, Tb, Yb e Lu. Quando se utiliza separações radioquímicas, pode-se chegar a determinar os quatorze lantanídeos naturais, mas nesse caso o trabalho de laboratório envolvido é bem maior.

A Divisão de Radioquímica tem trabalhado em estreita colaboração com pesquisadores da área de Geociências, principalmente do Instituto de Geociências da USP e do Instituto Astronômico e Geofísico da USP, que utilizam os dados de concentração das terras raras para a abordagem de problemas petrogenéticos de difícil interpretação.

Em 1987, tiveram andamento na TFR dois projetos financiados pela FAPESP, nos quais o tema principal foi a AAN de terras raras em rochas: "Aplicação da análise por ativação com nêutrons a estudos geoquímicos" e "Estudo do comportamento geoquímico das terras raras nas primeiras fases de alteração intempérica das rochas vulcânicas da Bacia do Paraná".

Além do método usual de AAN para determinação de terras raras em rochas, que emprega detectores de estado sólido de Ge(Li), está em desenvolvimento um estudo sobre a utilização de detectores de fótons de baixa energia (LEPD), de Ge hiperpuro, para a análise desses elementos⁽⁸⁾. Esse detector permite melhor resolução do complexo espectro em baixa energia apresentado pela rocha irradiada com nêutrons. Dessa forma, elementos como Ce, Nd, Sm e Yb podem ser determinados com maior precisão.

Por outro lado, a AAN tem sido largamente aplicada à análise de outros elementos de importância em estudos geoquímicos, tais como háfnio, zircônio, es-

cândio, molibdênio, metais nobres (irídio, ouro, platina, etc), urânio e tório.

Foi desenvolvido na IFR um procedimento radioquímico para a análise de molibdênio nas rochas padrões do United States Geological Survey, (USGS), AGV-1 e BCR-1 e na rocha vulcânica de Poços de Caldas⁽⁹⁾. O procedimento empregado consistiu na irradiação de alíquotas de rochas com nêutrons epitérmicos e posterior dissolução seguida de separação usando uma coluna de resina aniônica. O ânion molibdato é retido na resina e os interferentes catiônicos como Na^+ , Fe^{+3} e lantanídeos trivalentes passam para o efluente. Finalmente, faz-se a contagem do ^{99}Mo retido na resina, no detector de $\text{Ge}(\text{Li})$.

Está em andamento também uma Dissertação de Mestrado, cujo objetivo é a determinação de háfnio e zircônio em materiais geológicos. Os resultados obtidos na irradiação das rochas mostraram que o Hf pode ser analisado pelo método puramente instrumental de análise por ativação, medindo a atividade do pico de 481 keV do ^{181}Hf . Já para a análise de Zr, verificou-se que, dependendo da rocha, deve-se fazer uma separação química dos interferentes európio e urânio. Os picos de 724 e 756 keV do ^{95}Zr sofrem a interferência dos picos de 723 e 757 keV do ^{154}Eu e, além disso, na fissão do urânio há formação do ^{95}Zr , que é o mesmo radioisótopo obtido na reação (n,γ) do ^{94}Zr .

Outro trabalho de aplicação da AAN na área geológica que merece destaque é a determinação de irídio em sedimentos marinhos coletados na Baía de Campos pelo CENPES/PETROBRÁS.

O irídio é um elemento que aparece normalmente na Terra em teores extremamente baixos, da ordem de partes por bilhão ou partes por trilhão. A AAN é um dos poucos métodos analíticos capazes de determinar teores tão pequenos de irídio, devido às características nucleares favoráveis dos isótopos ^{191}Ir e ^{193}Ir .

A mais recente teoria sobre a grande extinção dos dinossauros, ocorrida há 65 milhões de anos atrás, na interface geológica entre os períodos Cretáceo e Terciário⁽¹⁰⁾, associa essa extinção à ocorrência de uma "chuva" de cometas no Sistema Solar, resultando em violentos impactos sobre a Terra, por períodos de 10^5 a 10^6 anos. Uma explicação possível para esses impactos seria a passagem de uma estrela companheira do Sol, logo batizada de "Nêmesis, a estrela da morte", a cada 26 milhões de anos, pelo anel de Oort, que é uma imensa nuvem de cometas.

O irídio, assim como outros metais nobres, é mais abundante nos meteoritos condriticos e no material médio do sistema solar do que na crosta e no manto superior terrestre. Os mencionados impactos de cometas sobre a Terra provocariam um aumento no teor de irídio nas regiões de ocorrência dos impactos. O grupo de Alvarez encontrou realmente anomalias de irídio e outros metais do grupo da platina em diversas regiões da Terra, em profundidades correspondentes à interface geológica Cretáceo/Terciário.

Na Divisão de Radioquímica do IPEN, desenvolveu-se um método radioquímico para a determinação de irídio em sedimentos marinhos da Baía de Campos, visando anomalias de irídio também no território nacional⁽¹¹⁾. O método baseia-se na retenção dos elementos interferentes, como os lantanídeos, escândio, sódio, ferro, cobalto em uma coluna de resina catiônica forte. Foi necessária a separação radioquímica, devido ao teor muito baixo de irídio nas amostras.

Não foi detectada anomalia significativa de irídio nas dezesseis amostras de sedimentos analisadas, mas o trabalho deverá prosseguir, com novas amostras coletadas pela Petrobrás.

II.2 - ANÁLISE DE AMOSTRAS AMBIENTAIS E DE ALIMENTOS

Nos últimos anos, tem havido uma crescente preocupação das autoridades go-

vernamentais e da população brasileira quanto ao nível de contaminação do meio ambiente (água, ar, solos, alimentos), devido a atividades industriais, uso de pesticidas, circulação de veículo nas cidades, colocação de aditivos em alimentos, etc.

Para que seja determinado o grau de contaminação de uma determinada amostra ambiental e para que possam ser definidos níveis "normais" ou de controle de uma série de elementos, principalmente os mais prejudiciais à saúde, como mercúrio, chumbo, cádmio, arsênio, antimônio, selênio, torna-se necessário o estabelecimento de técnicas analíticas muito sensíveis, precisas e exatas, para a determinação de elementos em baixas concentrações.

A AAN é uma das técnicas mais confiáveis para essa finalidade e tem sido bastante utilizada em estudos de poluição ambiental, em diversos países.

Na Divisão de Radioquímica do IPEN estão em andamento diversas metas de aplicação da AAN à análise de amostras ambientais, que serão descritas a seguir:

II.2.1 - Análise de alimentos

A importância da análise de alimentos tem ganhado ultimamente as manchetes de jornais, como nos casos da aflatoxina em amendoins, mercúrio em peixes e crômio em gelatinas, entre outros.

Dentro desse contexto, a Divisão de Radioquímica está participando desde o final de 85 de um Programa Coordenado de Pesquisas da AIEA, sobre aplicação de técnicas nucleares para a análise de elementos tóxicos em alimentos.

Empregando a AAN puramente instrumental, foi possível determinar os elementos: Na, Cl, K, Ca, Mn, Mg, Al, Br, Fe, Rb, Zn, Cr, Sb, As e Sc, em amostras de pão industrial, pão francês e leite em pó. Empregando-se um método de separação radioquímica em que os radioisótopos interferentes de alta atividade como o ^{24}Na e o ^{42}K foram retidos em uma coluna do trocador inorgânico HAP (pentóxido de antimônio hidratado), em meio HCl 8N, foi possível ainda determinar: Cu, Zn, La e W.

Como a maior parte dos países do Programa Coordenado de Pesquisas da AIEA pertence ao bloco asiático, decidiu-se centralizar as análises no arroz, que é um alimento amplamente consumido nesses países, assim como no Brasil. Quanto aos elementos a serem analisados, o interesse principal é centralizado nos teores de Hg, Se, As, Cd, Cr e Pb em primeiro lugar, seguindo-se Zn, Cu, e Sb e finalmente todos os outros que for possível determinar.

Para a determinação dos teores de Hg e Se em amostras de arroz adquiridas nos supermercados da cidade de São Paulo e nos padrões biológicos Bovine Liver e Bowen's Kale, desenvolveu-se um método de separação radioquímica baseado na destilação dos dois elementos em meio bromídrico, seguida da precipitação do Se na forma elementar com metabissulfito de sódio e do mercúrio como sulfeto, por adição de NH_4OH conc. e tioacetamida⁽¹²⁾.

A análise não-destrutiva do arroz permitiu determinar os elementos Na, K, Br, Rb, Zn e As, na faixa de ppm e ppb.

II.2.2 - Análise de água potável

Dentro do mesmo Projeto Coordenado de Pesquisas da AIEA, sobre aplicação de técnicas nucleares à análise de alimentos, está incluída também a análise de água potável.

Como a água é uma matriz que contém teores extremamente baixos de elemen-

tos inorgânicos, é necessário submetê-la a um procedimento de preconcentração, antes da análise propriamente dita.

Na Divisão de Radioquímica do IPEN, estabeleceram-se as condições mais favoráveis para a retenção de Cr, Zn, Hg, Eu e Co presentes na água na resina Chelex-100. Para isso, foram utilizados traçadores de ^{51}Cr , ^{65}Zn , ^{203}Hg , ^{59}Fe , $^{152-154}\text{Eu}$ e ^{60}Co , verificando-se que a retenção é quantitativa nas condições experimentais adotadas. Atualmente, estão sendo analisadas amostras de água potável de diversas regiões da cidade de São Paulo, quanto ao teor dos elementos mencionados.

II.2.3 - Análise de aerossóis

A AAN tem sido bastante aplicada também para estudos de poluição do ar, pois a técnica permite determinar simultaneamente um número considerável de elementos, sem que as amostras sejam destruídas. Em muitos países desenvolvidos, a AAN instrumental é automatizada e aplicada em extensos programas de controle de poluição ambiental. Modelos matemáticos bastante sofisticados permitem realizar estudos sobre a proveniência de elementos poluidores.

Na Divisão de Radioquímica do IPEN, desenvolveu-se um trabalho, em colaboração com o Instituto de Física da USP, em que foram analisados aerossóis coletados no Campus da Universidade de São Paulo.

As amostras foram coletadas mediante um amostrador de particulado fino e grosso, que utiliza filtros especiais produzidos pela Nuclepore. As análises foram totalmente instrumentais, empregando-se tempos de irradiação de 24 horas, sob um fluxo de nêutrons térmicos de $10^{12}\text{ncm}^{-2}\text{s}^{-1}$, no reator IEA-R1.

Foi possível determinar os elementos Sm, Eu, Ce, La, Sc, Ba, Th, Cs, Co, Zn e Fe, em geral retidos em maior proporção no filtro grosso, enquanto que o Mo, Br, U e Sb determinados são retidos no filtro fino.

Ainda no campo da análise de elementos traços contidos em aerossóis, está em andamento na Divisão de Radioquímica outro trabalho de bastante interesse, que é a análise de aerossóis provenientes da Antártica. (Dissertação de Mestrado).

Esse trabalho está inserido no Programa PROANTAR, ligado à Comissão Interministerial de Recursos do Mar (CIRM), no sub-projeto intitulado "Radionuclídeos na Atmosfera Antártica", feito em colaboração com o INPE - São José dos Campos.

No projeto está prevista a ida de uma integrante da Divisão de Radioquímica à próxima Expedição de Verão à Antártica, para coleta de amostras.

Em amostras recebidas de expedições anteriores, já foram determinados os elementos sódio e cloro, tendo-se concluído que a relação Na/Cl de 1,83 é muito próxima à que foi medida nas neves Antárticas por outros pesquisadores (13).

III - EXECUÇÃO DE SERVIÇOS DE ANÁLISES PARA ATENDIMENTO A TERCEIROS

III.1 - SERVIÇOS DE ANÁLISE DE URÂNIO E TÓRIO, PELO MÉTODO DE CONTAGEM DE NÊUTRONS RETARDADOS DE FISSÃO.

Está em operação na Divisão de Radioquímica do IPEN, desde 1978, um sistema para análise de urânio e tório por contagem de nêutrons retardados de fissão (14). Além da medida das concentrações desses dois elementos, pode-se também determinar razões isotópicas $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$, fazendo-se irradiações com e sem filtro de cádmio (15).

As irradiações são realizadas em uma das estações pneumáticas do reator IEA-R1, numa posição em que o fluxo de nêutrons é de cerca de $4 \times 10^{11} \text{ncm}^{-2}\text{s}^{-1}$.

As medidas de nêutrons são feitas por meio de um sistema de seis detectores de BF₃ e eletrônica associada.

O sistema é semi-automático, pois ao final das irradiações os "coelhos" (recipientes de irradiação) são transferidos manualmente para a blindagem.

A capacidade de irradiação do sistema, considerando: tempo de irradiação = 1 min, tempo de resfriamento = 20 segundos e tempo de contagem = 1 min é de cerca de 26 coelhos/hora. Considerando que é necessária a irradiação também de brancos, padrões e materiais de referência, esse número na prática é de cerca de 15 amostras/hora.

Atualmente, o sistema está sendo transferido para uma estação pneumática onde o fluxo de nêutrons térmicos é cerca de 5 vezes mais alto, o que aumentará a sensibilidade de análise. Está sendo levado a cabo também um aprimoramento na automatização do sistema.

Nas condições atuais, a precisão do sistema é de cerca de 6% e a exatidão de 5% para a análise de urânio a um nível de concentração de 100 ppm. O limite de detecção é de 1 ppm.

As análises realizadas nesse sistema atendem na sua maior parte a pedido da própria CNEN, e em alguns casos também de empresas ou de particulares. A demanda anual é de cerca de 1000 a 1500 amostras.

III.2 - SERVIÇOS DE ANÁLISE POR ATIVAÇÃO COM NÊUTRONS POR ESPECTROMETRIA DE RAIOS GAMA - SITUAÇÃO ATUAL E PLANO DE EXPANSÃO

III.2.1 - Situação Atual

A Divisão de Radioquímica tem prestado serviços de análise por ativação de muitos elementos, como terras raras, tântalo, tungstênio, urânio, tório, potássio, cobalto, háfnio, césio, antimônio, ferro, escândio, rubídio, magnésio, cloro, níquel, cobre, sódio, vanádio, manganês e outros, em uma série de materiais, como rochas, solos, areias, metais, ligas, óxidos, etc.

Os usuários são da própria CNEN, de Institutos e Centros de Pesquisa, assim como também de empresas, neste último caso com geração de receita para o IPEN.

Tem surgido um especial interesse de pesquisadores da área de Geociências, que solicitam análises principalmente de terras raras, urânio e tório, pois a AAN permite análises instrumentais e simultâneas de cerca de metade dos elementos do grupo das terras raras e de urânio e tório, o que é muito difícil por meio de outras técnicas analíticas.

Ainda quanto à análise de terras raras, o controle de qualidade dos óxidos de La, Ce, Pr, Nd, Sm e Gd produzidos no IPEN, quanto à presença em cada óxido de outros elementos do grupo vem sendo feito por AAN na Divisão de Radioquímica. Também vem sendo feito o controle de qualidade da zirconita e do óxido de zircônio produzido no IPEN. Nesses materiais, além de algumas terras raras, foram também determinados os elementos: Al, Sc, V, Mn, Fe, Ni, Ga, In, Hf, Ta, Th, Na, Mg, Sr e Cu quase sempre a nível de traços.

Outro problema analítico que praticamente só pode ser resolvido por análise por ativação, é a determinação de impurezas de tântalo em nióbio eletrolítico de alta pureza⁽¹⁶⁾. O Brasil possui as maiores reservas mundiais de nióbio e vários projetos estão em andamento para a obtenção de nióbio de alta pureza,

sendo muitas das análises atualmente realizadas no IPEN, quando até pouco tempo as amostras só eram analisadas na Alemanha.

Podemos citar como outros casos em que a AAN tem se revelado como um dos métodos de mais relevante aplicação: análise de vanádio no petróleo e seus derivados, análise de impurezas em semi-condutores, análise de traços metálicos em materiais biológicos, (estudo da relação entre o conteúdo de elementos traços e certas doenças, como a demência senil, catarata, osteoporose, cirrose, hipertensão, etc), análise de provas em criminalística (análise da proveniência de balas de revólver, detecção de envenenamento por arsênio, análise de proveniência de drogas narcóticas, análise de pigmentos de pintura para detecção de obras de arte falsificadas, etc).

III.2.2 - Plano de expansão

Está prevista até o final de 1987 a montagem do Laboratório Central de Análise por Ativação, que será utilizado para a prestação de serviços a terceiros, em escala bem maior do que a atual.

O Laboratório contará com um sistema de espectrometria de raios gama novo, com o detector de Ge puro marca ENERTEC acoplado ao multianalisador ORTEC 7450 A e ao microcomputador Craft II Plus, da linha Apple. O software de transferência de dados do multicanal para o micro e de análise de espectros está sendo desenvolvido e testado no IPEN.

Está sendo preparado também um plano de divulgação dos serviços de AAN, em colaboração com o Setor Comercial do IPEN, junto a indústrias, empresas mineradoras, institutos de pesquisas, etc, para verificar qual o interesse existente e estimar a receita que poderá ser gerada pelo serviço.

REFERÊNCIAS

1. LIMA, F.W.; ATALLA, L.T. A simple program in "BASIC" language for analysis of gamma-spectra using an on-line minicomputer. J. Radioanal. Chem., 20: 769-77, 1974.
2. SOUZA, W.H.DE, Comunicação pessoal
3. VASCONCELLOS, M.B.A.; LIMA, F.W. Activation analysis of alkaline rocks. A comparison between destructive and non-destructive methods. J. Radioanal. Chem., 44: 55-81, 1978.
4. MUNITA, C.S.; ATALLA, L.T. Application of neutron activation analysis to the determination of minor and trace elements in magnesite ores. São Paulo, Instituto de Energia Atômica, Aug. 1979. (IEA-Pub-538).
5. ARMELIN, M.J.; ATALLA, L.T. Determination of minor and trace elements in cassiterite by neutron activation analysis. Radiochem. Radioanal. Letters, 37: 335-344, 1979.
6. ATALLA, L.T. Determinação de impurezas em carvões brasileiros por análise por ativação. Anais Assoc. bras. Quím., 32: 51-61, 1982.
7. VASCONCELLOS, M.B.A.; ATALLA, L.T., FIGUEIREDO, A.M.G., MARQUES, L.S., REQUEJO, C.M., LIMA, F.W. Alguns aspectos do problema de análise por ativação dos lantanídeos. Anais ACIESP 1: 1-99, 1986.
8. FIGUEIREDO, A.M.G.; MARQUES, L.S.; SAIKI, M. Determination of rare-earth

- elements, uranium and thorium in the standard rock GS-N by neutron activation analysis. IN: BASIC and Applied Chemistry of f-transition (lanthanide and actinide) and related elements, 2nd International Conference, held in Lisbon, Portugal, April, 1987. (to be published in Inorg.Chim. Acta).
9. MIURA, E.M.; SAIKI, M., Estudo da determinação de molibdênio em materiais geológicos pelo método de análise por ativação. IN: SBPC, 39ª Reunião Anual, Brasília, 12 a 18 de Julho, 1987. (a ser publicado na Rev. Ciênc. e Cultura).
 10. ALVAREZ, L.W.; ALVAREZ, W., ASARO, F., MICHEL, H.V. Extraterrestrial cause for the Cretaceous - Tertiary extinction. Science, 208 (4448): 1095-1108, 1980.
 11. ARMELIN, M.J.A.; VASCONCELLOS, M.B.A.; PEREIRA, E.B.; NETO, F.S. Estudo de um método de separação radioquímica para a determinação de irídio em material geológico. IN: SBPC, 39ª Reunião Anual, Brasília, 12 a 18 de Julho, 1987 (a ser publicado na Rev. Ciência e Cultura).
 12. MAIHARA, V.A.; VASCONCELLOS, M.B.A. Determinação de mercúrio e selênio em amostras de alimentos pelo método de análise por ativação com nêutrons IN: SBPC, 39ª Reunião Anual, Brasília, 12 a 18 de Julho, 1987 (a ser publicado na Rev. Ciênc. e Cultura).
 13. PEREIRA, E.B.; NORDEMANN, D.J.R.; VASCONCELLOS, M.B.A. Atmospheric radon measurements in the Antarctic Peninsula: a preliminary report. Anais Acad. Brasil. Ciênc., 58, 181-6, 1986. (Suplemento).
 14. VASCONCELLOS, M.B.A.; ARMELIN, M.J.A.; FULFARO, R.; LIMA, F.W. A comparative study of some methods for the determination of uranium used at the Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares. São Paulo, IPEN, 1980 (IPEN-Pub 17).
 15. ARMELIN, M.J.A.; VASCONCELLOS, M.B.A., An evaluation of the delayed-neutron counting method for simultaneous analysis of U and Th and for $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ isotopic ratios determination. J. Radioanal. Nucl. Chem. Articles, 100(1): 37-47, 1986.
 16. FÁVARO, D.I.T.; VASCONCELLOS, M.B.A.; SANTOS, C. Análise de impurezas em matrizes de nióbio metálico pelo método de análise por ativação com nêutrons instrumental. IN: SBPC, 39ª Reunião Anual, Brasília, 12 a 18 de Julho, 1987. (a ser publicado na Rev. Ciênc. e Cultura).