

Análise por Ativação com Nêutrons Instrumental no Estudo de
Material Particulado Atmosférico

Casimiro S. Munita, Rosemeire P. Paiva

Supervisão de Radioquímica-IPEN-CNEN/SP

Caixa Postal 11049 CEP 05422-970 Pinheiros, São Paulo, SP

INTRODUÇÃO

A poluição atmosférica é um problema sério de saúde pública que, nos últimos anos, tem se agravado em consequência do desenvolvimento tecnológico e industrial. A poluição atmosférica produzida pelo homem é, freqüentemente, difícil de avaliar, uma vez que está sobreposta ao aerossol de origem natural.

Vários métodos analíticos, tais como , métodos colorimétricos, espectrometria de absorção atômica, fluorescência de raios X e análise por ativação com nêutrons, têm sido desenvolvidos e estudados para a análise de material particulado atmosférico¹.

Devido à necessidade de analisar um grande número de amostras, os métodos instrumentais, auxiliados por programas de computação, são preferidos em relação aos métodos químicos destrutivos. Além disso, o método utilizado para a análise deve possuir alta sensibilidade e exatidão, ser livre de interferências espectrais e não sofrer efeitos de matriz.

A análise por ativação com nêutrons instrumental é um método que apresenta alta sensibilidade e exatidão, e embora sofra algumas interferências espectrais e de matriz, estes efeitos são menos significativos do que em outras técnicas analíticas, por este motivo, desempenha um papel importante na certificação de materiais de referência.

Neste trabalho é apresentada a metodologia utilizada para determinar a concentração de 40 elementos ao nível de traços em amostras de material particulado atmosférico (<1mg) por ativação com nêutrons instrumental.

AMOSTRAGEM

Em um programa de monitoração ambiental, a amostragem é uma das etapas mais difíceis e importante para que a amostra seja representativa e os resultados da análise e a interpretação tenham significado do ponto de vista ambiental.

Existem várias formas de coletar material particulado atmosférico para ser analisado por ativação com nêutrons. A coleta sobre filtros é a técnica preferida, principalmente por seu baixo custo e simplicidade.

Em geral, o procedimento consiste em bombear um volume conhecido de ar através de um filtro. Os filtros devem reter as partículas mas permitir a passagem do ar. Devem facilitar a quantificação da massa do material coletado e a composição química da amostra. Embora essas condições sejam simples existem vários conflitos inerentes a serem resolvidos. A escolha do filtro depende da técnica analítica a ser utilizada.

As impurezas representam a principal limitação na sensibilidade e exatidão de uma técnica analítica. Antes de realizar a amostragem deve-se fazer uma minuciosa seleção do tipo de filtro e, no mínimo, 5 a 10 brancos de um mesmo lote devem ser analisados para determinar não só os elementos traço como também a reprodutibilidade nos resultados. Um desvio padrão grande pode ser inaceitável se o elemento de interesse tem concentração da mesma ordem que o branco.

Existem dois tipos de filtros: filtros de fibra e de membrana. Nos de fibra, estão incluídos os filtros de fibra de vidro, filtros de quartzo e filtros de celulose (papel).

Os filtros de fibra de vidro e de quartzo têm alta retenção de partículas com tamanhos $>0,3\mu\text{m}$, porém têm grande quantidade de impurezas e isso os tornam inadequados para análise de traços.

Neustadter e col.2 encontraram que os filtros de celulose, por exemplo Whatman 41, podem ser usados para coletar massas pequenas. No início da amostragem têm baixa retenção³, porém melhora a capacidade de coleta a medida que o filtro começa a ser carregado⁴.

Para análise de traços utilizando o método de análise por ativação com nêutrons é preferível coletar amostras sobre filtros de membrana. Os mais usuais são os de policarbonato (Nuclepore), poliéster (Millipore) e politetrafluoretileno (PTFE). Este último é conhecido como filtro de Teflon. Os filtros de Teflon são de dois tipos: Teflo e Zefluor. Este tipo de filtros precisam ser manuseados com muito cuidado porque a membrana é muito fina. Além disso, os filtros são montados em anel de polimetilpentano que apresenta muitas impurezas, portanto o anel precisa ser retirado antes de irradiar a amostra. Na Tabela1 apresentam-se algumas das impurezas presentes em vários tipos de filtros.

Outro aspecto a ser considerado é a eficiência de coleta dos filtros. Neste particular é necessário distinguir entre eficiência de coleta de partículas e eficiência na coleta de massa^{8,9}. A primeira refere-se à fração do número total de partículas e a segunda à massa total de partículas. As eficiências serão numericamente equivalentes somente quando todas as partículas têm o mesmo tamanho. Em quase todos os casos, a eficiência na coleta de massa será maior que a eficiência na coleta de partículas. Quando a amostragem é realizada para determinar a concentração em massa de um componente de um aerossol, a eficiência de interesse é a eficiência de massa. Na Tabela1 estão incluídos os dados de eficiência de massa para diversos filtros.

Uma das dificuldades experimentais na medida da concentração do material particulado é a medida exata do volume amostrado. Wedding¹⁰ avaliou os vários tipos de erros que podem ser come-

tidos na medida do volume. Como a concentração é expressa em unidade de massa por volume de ar amostrado, esses dois parâmetros devem ser cuidadosamente medidos.

Como a massa coletada é menor que 1mg, a pesagem deve ser realizada em balanças de altíssima sensibilidade (1 μ g), tomando cuidados especiais para evitar efeitos que possam prejudicar os resultados. Dois efeitos são importantes: carga eletrostática, proveniente do processo de fabricação dos filtros ou da exposição durante a coleta da amostra, e a umidade adquirida pelo particulado. Para eliminar a carga eletrostática os filtros são submetidos à radiação de partículas alfa (Po-210 ou Am-241) e para eliminar a umidade colocam-se em recipiente fechado com material higroscópico durante 24h.

MÉTODO ANALÍTICO

A análise por ativação com nêutrons (AAN) utiliza o radioisótopo artificial produzido pelo bombardeamento do elemento estável com partículas carregadas, fótons energéticos, mas na maioria das vezes são usados nêutrons térmicos de reatores nucleares de fissão. Todos os métodos de ativação nuclear baseiam-se na medida da radiação emitida pelo radioisótopo produzido usando espectrômetros de raios gama de alta resolução. O elemento presente na amostra é identificado por meio do tipo de radiação emitida, a energia e a meia vida característica de cada radioisótopo. A análise quantitativa se obtém relacionando a massa do elemento com a área do fotopico. A relação entre a área de um fotopico A e a massa m do elemento do qual o radioisótopo formado emite o raio gama é dado pela equação 1:

$$A = E h t_c \frac{m \Theta N_A \sigma \phi}{M} (1 - e^{-\lambda t_i}) (e^{-\lambda t_d}) \quad (1)$$

onde E é a eficiência de detecção do espectrômetro no fotopico (incluindo o ângulo sólido), h abundância do raio gama, t_c tempo de contagem, M massa atômica do elemento, Θ fração isotópica do isótopo estável do qual o radioisótopo é produzido, N_A número de Avogadro, σ seção de choque para a reação nuclear, ϕ fluxo de nêutrons, λ constante de decaimento do radioisótopo ($\lambda = \ln 2 / T_{1/2}$, $T_{1/2}$ meia vida), t_i tempo de irradiação e t_d tempo de decaimento (tempo transcorrido entre o final da irradiação e o início da medida). Os termos $(1 - e^{-\lambda t_i})$ e $(e^{-\lambda t_d})$ referem-se, aos fatores de saturação e decaimento, respectivamente.

Esta é a equação geral de ativação e expressa a atividade absoluta A produzida do radioisótopo durante a irradiação da massa m de um elemento. Por meio do conhecimento da atividade A, pode-se calcular a massa m do elemento presente na amostra irradiada¹¹. Essa equação nos permite saber os fatores que influem na sensibilidade do método analítico.

Na prática para eliminar o inconveniente de conhecer as variáveis da eq.1, irradia-se, simultaneamente com a amostra desconhecida uma massa conhecida do elemento ou elementos a serem determinados e mede-se a atividade relativa da amostra e do padrão, com o mesmo detector e nas mesmas condições geométricas. Nestas condições os parâmetros nucleares e de irradiação são iguais para a amostra e o padrão, independentemente de seus valores absolutos. Como as amostras são irradiadas simultaneamente durante o mesmo tempo, o valor do fator de saturação e decaimento será o mesmo; por conseguinte, a atividade do radioisótopo do elemento a ser determinado é proporcional à massa irradiada. Como as atividades da amostra e do padrão podem ser medidas, após a irradiação, e como a massa do padrão é conhecida, determina-se, por simples proporção a massa do elemento que está sendo analisado.

Dependendo do fluxo de nêutrons, massa do material particulado nos filtros e eficiência do equipamento de contagem, o tempo de irradiação dos filtros pode variar. Geralmente são feitas duas irradiações, uma para determinar elementos que dão origem a radioisótopos de meia-vida curta (minutos) e outra para analisar radioisótopos de meia vida intermediária e longa (horas e dias).

Para analisar radioisótopos de meia-vida curta, o tempo de irradiação varia de 1 a 10 minutos, com resfriamento de 5 minutos e contagem durante 5 a 10 minutos. Para aumentar o limite de detecção de Ba, I, In, K, e Sr utiliza-se um tempo de resfriamento mais longo (30 a 60 minutos) e contagem de 30 a 60 minutos.

Para determinar elementos que dão origem a radioisótopos de meia-vida intermediária e longa, é necessário irradiar a amostra por várias horas ou dias para ter uma atividade suficiente e obter uma boa estatística de contagem. Na tabela 2 são apresentadas as condições de irradiação, resfriamento e contagem para a determinação de 40 elementos.

Para análises de espectros de raios gama existem vários programas que são compatíveis com computadores pessoais. Em geral as interferências espectrais em amostras de aerossóis são pouco significativas e as que existem são facilmente identificadas e avaliadas.

A presença de elementos em alta concentração e com grande secção de choque, como por exemplo Al, Cl, Mn, Na resultará em uma alta radiação de fundo como consequência do Efeito Compton, prejudicando o limite de detecção de elementos como V e Cu. Do mesmo modo, os fotopicos do Br-82 e Na-24 podem afetar a determinação de alguns elementos que dão origem a radioisótopos de meia-vida intermediária, por exemplo As-76, Sb-122, Ga-72, K-42, nas irradiações longa.

Para melhorar o limite de detecção de As, Sb, Ga, Mo, e W a amostra pode ser irradiada com nêutrons epitérmicos uma vez que o Compton do Na-24 diminua. Como o fluxo de nêutrons epitérmicos é menor (uma ordem de magnitude) que o fluxo de nêutrons térmicos, a sensibilidade para os radioisótopos de meia-vida longa é prejudicada. Para evitar esse inconveniente o filtro é dividido em duas partes. Uma fração é irradiada com nêutrons térmicos por poucos minutos para determinar elementos de meia-vida curta e após 1 ou 2 dias de resfriamento a mesma amostra é irradiada por 8 ou 16 horas para determinar elementos de meia-vida intermediária e longa. A outra fração do filtro é irradiada com nêutrons epitérmicos para determinar elementos de meia-vida intermediária.

AGRADECIMENTOS

Agradecemos à bióloga Sandra R. Mattiolo Marchese pela valiosa ajuda na impressão do texto.

REFERÊNCIAS

- 1) A. Alian, B. Sansoni, "A review on activation analysis of air particulate matter" J. Radioanal. and Nuclear Chem., Articles 89(1): 191 (1985)
- 2) H.E. Neustadter, S.M. Sidek, R.B. King, J.S. Fordyce, J.C. Barr, "The use of Whatman-41 filters for high volume air sampling" Atmos. Environ. 9(1): 101 (1975)
- 3) B.Y.H. Liu, D.Y.H. Pui, K.L. Rubow, Characteristics of Air Sampling Filter Media, in Aerosols in Mining and Industrial Work Environments, vol.3, V.A. Marple, B.Y.H. Liu eds., 1983 pp989-1350.
- 4) D.H. Lowental, K.A. Rahn, "Comments on use of Whatman 41 filter papers in particle sampling" Atmos. Environ. 21(12): 2732 (1987)
- 5) Ch.H. Murphy, Handbook of Particle Sampling and Analysis Methods, Verlag Chemie International, Deerfield Beach eds., 1984, pp111-112
- 6) J.P. Lodge Jr. ed., Methods of Air Sampling and Analysis, 3rd ed., Lewis Publishers, Inc., pp205
- 7) J.Y. Hwang, "Trace elements in atmospheric particulates by atomic absorption spectrometry" Anal. Chem. 44(14): 20A (1972)
- 8) B.Y.H. Liu, K.W. Lee, "Efficiency of membrane and nucleopore filters for submicrometer aerosols" Environ. Sci. Technol. 10(4): 345 (1976)

- 9) W.John, G.Reischl, "Measurements of the filtration efficiencies of selected filter types" Atmos. Environ.12(10): 2015 (1978)
- 10) J.B.Wedding, "Erros in sampling ambient concentrations with instruments employing setpoint temperature compensated mass flow transducers" Atmos. Environ.19(7): 1219 (1985)
- 11) W.D.Ehmann, D.E.Vance, "Advances in neutron activation Analysis" CRC Crit. Reviews in Anal. Chem.20(6): 405 (1989)

Tabela 1. Impurezas metálicas e eficiência de coleta para vários tipos de filtros5-7

Filtro	Elemento (ng.cm ⁻²)								Eficiência (%)
	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Ti	Zn	
S&S-1HV	19,0	20,0	190,0	9,7	19,0	58,0	19,0	97,0	99,99
S&S-25	29,0	14,5	270,0	19,0	11,6	19,0	35,0	194,0	99,97
Nuclepore	12,0	3,0	90,0	3,0	7,0	-	12,0	6,0	99,5
Millipore	14,0	40	300	2,0	50	-	5	20	99,999
Gelman A/E	19,0	3,8	193,0	3,8	19,0	19,0	19,0	174,0	99,99
Whatman GF/A	1,6	48,0	800,0	64,0	48,0	80,0	0,8	-	99,995
Whatman 41	2,5	3,4	51,0	0,4	10,0	1,7	10,0	5,1	74
Fibra de Vidro	80	20	4000	400	80	800	800	160000	

Tabela 2. Condições experimentais para a análise de aerossóis por ativação com nêutrons

	Grupo 1	Grupo 2	Grupo 3	Grupo 4				
meia vida	<12min	12-1440min	1-3d	>3d				
tempo de irradiação	5min	5min	8h	8h				
tempo de decaimento	3-6min	15min	2-5d	20-30d				
tempo de contagem	6min	30min	1-4h	2-24h				
	Radio- isótopo	Energia (KeV)	Radio- isótopo	Energia (keV)	Radio- isótopo	Energia (KeV)		
	Al-28	1778,9	Ba-139	165,9	As-76	559,1	Ag-110m	657,8
	Ca-49	3084,4	Br-80	616,2	Au-198	411,8	Ce-141	145,4
	Cu-66	1039,4	Cl-38	1642,4	Br-82	554,2	Cr-51	320,0
	Mg-27	843,8	Dy-165	94,7	In-115m(Cd)	336,3	Cs-134	795,8
	Ti-51	320,1	I-128	442,3	La-140	1596,2	Co-60	1332,4
	V-52	1434,1	In-116m	416,9	Mo-99	140,5	Eu-152	1408,0
			K-42	1524,7	Sb-122	564,0	Fe-59	1099,2
			Mn-56	846,7	Sm-153	103,2	Hf-181	482,2
					W-187	85,8	Lu-177m	378,5
							Rb-86	1076,6
							Sb-124	1691,0
							Sc-46	889,3
							Se-75	264,7
							Sn-113	391,7
							Ta-182	1221,4
							Tb-160	879,4
							Pa-233 (Th)	311,9
							Zn-65	1115,5
							Zr-95	756,7