

Análise por Ativação com Nêutrons Térmicos Aplicada a Amostras de Interesse Ambiental

Professores Responsáveis

Marina B. A. Vasconcellos, Déborah I. T. Fávaro, Casimiro J. A. Munita,
Rosemeire P. Paiva

Participantes:

Alexandre Lima Correia (IFUSP), Gilberto Orenge de Oliveira (UFMS/FIC), Ilca Marli M. Amaral (IPEN-CNEN/SP), Marisa de Moraes Cunha (IEAV/CTA), Paulo de Tarso D. Siqueira (IFUSP), Sebastião Simionatto (IFUSP), Juan Yury Zevallos Chavez (IFUSP).

RESUMO

Nos últimos anos tem aumentado a consciência da necessidade de medir com certa frequência os elementos ao nível de traços em amostras ambientais. A análise por ativação é um dos métodos que podem ser aplicados para estes propósitos devido à sensibilidade, precisão e exatidão.

Neste trabalho apresenta-se a aplicação do método em amostras ambientais, especificamente na análise de sedimento e material particulado atmosférico.

INTRODUÇÃO

A análise por ativação com nêutrons (AAN) é uma das relevantes aplicações dos reatores nucleares de pesquisa.

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.

Devido à sua alta sensibilidade, precisão, exatidão e caráter de análise multielementar a AAN pode ser aplicada com sucesso para estudos nas mais diversas áreas, como análise de materiais geológicos (rochas, minérios, solos), biológicos (sangue, cabelo, tecidos), ambientais (sedimentos, águas, aerossóis, biomonitores), metálicos (ligas e metais), arqueológicos (cerâmicas, moedas, obras de arte) e muitos outros⁽¹⁾.

No que se refere às aplicações da AAN a amostras de interesse ambiental, estão atualmente em andamento na Supervisão de Radioquímica do IPEN diversos trabalhos compreendendo análises multielementares de sedimentos, emissões de incineradores, líquens, plásticos, água de chuva, tecido pulmonar e cabelos humanos.

No presente trabalho apresenta-se um procedimento de análise de amostras de sedimentos e material particulado pela técnica de AAN.

Aplicações da análise por ativação a amostras de interesse ambiental

Análise de amostras de sedimentos

No caso de amostras de interesse ambiental a análise de sedimentos tem sido amplamente utilizada para avaliar a qualidade de sistemas aquáticos em relação, principalmente, ao teor de metais pesados⁽²⁾, provenientes de resíduos

industriais e outras atividades do mundo moderno.

A concentração de metais pesados em sedimentos normalmente excede a sua concentração na água em três a cinco ordens de magnitude⁽³⁾. Além do mais, muitos metais, como Hg e Cd, podem ser transformados em compostos organometálicos aumentando sua toxicidade⁽³⁾.

Para a coleta de amostras de sedimentos podem ser utilizados o pegador de Petersen (draga de Petersen), pegador de Shipek e o amostrador de núcleo ("core sampler"). Após a coleta as amostras são acondicionadas em sacos de polietileno e congeladas até o momento da análise.

Geralmente as amostras de sedimento são separadas, por peneiramento, em duas frações de acordo com a granulometria. A fração acima de 2 mm é normalmente descartada, enquanto a fração menor é separada em duas outras frações: a fração chamada "silte", que compreende "silte" (entre 0,062 e 0,0039 mm) e "argila" (menor que 0,0039 mm) e a fração chamada "areia" (entre 2 e 0,062 mm).

As frações "silte" e "areia" são analisadas em relação ao teor de metais pesados e outros elementos de interesse.

A análise por ativação com nêutrons instrumental (AANI) tem sido amplamente utilizada para a análise de sedimentos⁽⁴⁻⁸⁾, sendo possível a determinação de vários metais pesados como Hg, Zn, Cu, Mn, Cd e outros elementos como As, Se, Br, Ba, Fe, Cr, Ta, Hf, W, Zr, Cs, U, Th e terras raras.

Análise de Material Particulado Atmosférico

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, frequentemente, difícil de avaliar, uma vez que está sobreposta ao aerossol de origem natural.

Em um programa de monitoração ambiental, a amostragem é uma das

etapas mais difíceis e importantes 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.

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. Os filtros de celulose, por exemplo Whatman 41, podem ser usados para coletar massas pequenas. No início da amostragem têm baixa retenção, porém a capacidade de coleta melhora à medida que o filtro começa a ser carregado⁽⁹⁻¹¹⁾.

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, conhecido como filtro de Teflon, precisa ser manuseado 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.

Outro aspecto a ser considerado é a eficiência de coleta dos filtros, sendo

necessário distinguir entre eficiência de coleta de partícula e eficiência na coleta de massa^(12,13). A primeira refere-se à fração do número total de partículas e a segunda à massa total 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 Tabela 1 apresentam-se algumas das impurezas presentes e os dados de eficiência de massa para diversos filtros.

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 1 mg, a pesagem deve ser realizada em balanças de altíssima sensibilidade (1 µg), 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 (^{210}Po ou ^{241}Am) e para eliminar a umidade colocam-se em recipiente fechado com material higroscópico durante 24h.

A AAN permite a determinação de cerca de 40 elementos ao nível de traços em amostras de material particulado atmosférico (< 1mg). Em geral as interferências espectrais em amostras de aerossóis são pouco significativas e as que existem são facilmente identificadas e avaliadas.

FUNDAMENTOS DO MÉTODO DE ANÁLISE POR ATIVAÇÃO COM NÊUTRONS

A análise por ativação com nêutrons (AAN) utiliza o radioisótopo artificial

Tabela 1 - Impurezas metálicas e eficiência de coleta para vários tipos de filtros⁽¹⁴⁻¹⁶⁾

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	

produzido pelo bombardeamento do elemento estável com partículas carregadas, fótons energéticos, mas na maioria das vezes são usados nêutrons térmicos de reatores nucleares.

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:

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

onde ϵ 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 irradiada⁽¹⁷⁾. 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 da amostra e eficiência do equipamento de contagem, o tempo de irradiação 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).

Variando-se os tempos de irradiação, decaimento e contagem um grande número de elementos podem ser analisados, como pode ser visto na Tabela 2.

A presença de elementos em alta concentração e com grande secção de choque, como por exemplo Al, Cl, Mn e Na podem resultar 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 ^{82}Br e ^{24}Na podem afetar a determinação de alguns elementos que dão origem a radioisótopos de meia-vida intermediária, por exemplo ^{76}As , ^{122}Sb , ^{72}Ga , ^{42}K , nas irradiações longas.

No presente trabalho foram analisados 2 materiais de referência Buffalo River Sediment (NIST-SRM-2704) e Lake Sediment (IAEA SL-1).

Foram determinadas as concentrações de cerca de 20 elementos, a saber:

As, Ba, Ca, Cl, Co, Cr, Cs, Fe, Eu, K, La, Mg, Mn, Na, Nd, Sb, Se, Sm, Ti, Th, V, W e Zn.

Tabela 2 - Condições experimentais normalmente empregadas para a análise por ativação com nêutrons

Grupo	1	2	3	4
Tempo de irradiação	1 - 5 min	1 - 5 min	8 h	8 h
Tempo de decaimento	3- 6 min	15 min	2 - 5 d	20 - 30 d
Tempo de contagem	2 - 6 min	30 min	1 - 4 h	2 - 24 h
R a d i o í s ó t o p o	²⁸ Al ⁴⁹ Ca ⁶⁶ Cu ²⁷ Mg ⁵¹ Ti ⁵² V	¹³⁹ Ba ⁸⁰ Br ³⁸ Cl ¹⁶⁵ Dy ¹²⁸ I ^{116m} In ⁴² K ⁵⁶ Mn	⁷⁶ As ¹⁹⁸ Au ⁸² Br ^{115m} In (Cd) ¹⁴⁰ La ⁹⁹ Mo ¹²² Sb ¹⁵³ Sm ¹⁸⁷ W	^{110m} Ag ¹⁴¹ Ce ⁵¹ Cr ¹³⁴ Cs ⁶⁰ Co ¹⁵² Eu ⁵⁹ Fe ¹⁸¹ Hf ^{177m} Lu ⁸⁶ Rb ¹²⁴ Sb ⁴⁶ Sc ⁷⁵ Se ¹¹³ Sn ¹⁸² Ta ¹⁶⁰ Tb ²³³ Pa (Th) ⁶⁵ Zn ⁹⁵ Zr

PARTE EXPERIMENTAL

Alíquotas dos materiais de referência Buffalo River Sediment (NIST-SRM-2704) e Lake Sediment (IAEA SL-1) foram submetidas a irradiação com nêutrons por 2 minutos e 8 horas no Reator IEA-R1 para determinação de elementos que dão origem a radioisótopos de meia-vida curta e, intermediária e longa,

respectivamente.

Determinação dos elementos Cl, Na, Mg, Mn, Ti e V

Pesaram-se cerca de 100 mg da amostra em recipiente de polietileno previamente limpo com ácido nítrico diluído. Como padrões foram utilizados padrões sintéticos dos elementos Na, Cl, Ti, V, Mn e Mg preparados a partir de óxidos de alta pureza dissolvidos em ácidos inorgânicos em concentrações adequadas.

Amostra e padrões foram colocados em um recipiente de polietileno apropriado e submetidos à irradiação por dois minutos, sob um fluxo de nêutrons térmicos de 10^{11} n cm⁻² s⁻¹ no reator de pesquisa IEA-R1. Após tempos de decaimento variando de 3 a 10 minutos foram feitas medidas da radioatividade induzida.

Por meio da medida da atividade dos radioisótopos formados, os seguintes elementos foram determinados: Na, Mg, Mn, Ti e V. A Tabela 3 mostra os radioisótopos formados e suas características nucleares.

Determinação dos elementos As, Ba, Co, Cr, Cs, Eu, Fe, Ho, K, La, Nd, Sb, Sc, Se, Sm, Tb, Th, U, W, Yb e Zn.

Aproximadamente 100 mg de amostra, pesadas em envelopes de polietileno, e os padrões sintéticos dos elementos de interesse foram colocados em papel alumínio e irradiados em recipientes de alumínio por 8 horas, sob um fluxo de nêutrons térmicos de 10^{12} n cm⁻² s⁻¹.

Foram feitas duas séries de medidas: uma após um período de 5 dias de decaimento por aproximadamente duas horas para a amostra e 30 minutos para os padrões. Os seguintes elementos foram determinados: As, Ho, K, La, Nd, Sb e Sm.

A segunda série de medidas foi feita após um período de 15 dias de decaimento por aproximadamente 2 horas. Os seguintes elementos foram determinados: Ba, Co, Cr, Cs, Eu, Fe, Sb, Sc, Se, Tb, Th, U, W, Yb e Zn.

A Tabela 3 apresenta as características nucleares dos radioisótopos medidos.

Tabela 3. Características nucleares dos radioisótopos medidos⁽¹⁸⁾.

Radioisótopo	Meia-vida	Energia (keV)
⁷⁶ As	26,32 h	<u>559</u> ; 657
¹³¹ Ba	11,8 d	496; 373
⁶⁰ Co	5,27 a	1173; 1332
⁵¹ Cr	27,7 d	320
¹³⁴ Cs	2,06 a	795,85
¹⁵² Eu	13,33 a	<u>1408</u> ; 121; 344
⁵⁹ Fe	44,5 d	1099; 1291,6
¹⁶⁶ Ho	26,8 h	<u>80,57</u> ; 1379
⁴² K	12,36 h	1524,58
¹⁴⁰ La	40,27 h	328; 487; <u>1596,21</u>
²⁷ Mg	9,46 min	843,76; 1014,43
²⁴ Na	14,96 h	1368,68
¹⁴⁷ Nd	10,98 d	91,1; <u>531,01</u>
²³³ Pa (Th)	27,0 d	<u>312,01</u> ; 340,59
¹²² Sb	2,70 d	564; 692
⁷⁵ Se	119,77 d	<u>264</u> ; 400,7
¹⁵³ Sm	46,27 h	69,67; 103,18
⁵¹ Ti	5,76 min	320,08
⁵² V	3,75 min	1434,08
¹⁸⁷ W	23,9 h	<u>479,57</u> ; 618; <u>685,74</u>
⁶⁵ Zn	243,9 d	1115,6

Medidas da Radioatividade

As medidas da atividade gama induzida nas amostras e padrões irradiados foram feitas em 2 sistemas de espectrometria de raios gama de alta resolução, a saber:

- Espectrômetro com detector GEM 20190P ligado a placa ORTEC ACE 8K

acoplado a um microcomputador da linha IBM/PC. A resolução do sistema foi de 0,87 keV para o pico de 121,97 keV do ^{57}Co e de 1,80 keV para o pico de 1332,49 keV do ^{60}Co .

- Espectrômetro com detetor GEM 20190P ligado a placa TRUMP acoplado a um microcomputador da linha IBM/PC. A resolução deste sistema para o pico de 121,97 keV do ^{57}Co foi de 0,94 e de 1,84 para o pico de 1332,49 keV do ^{60}Co .

Os espectros foram obtidos utilizando-se o software Maestro II da EG&G Ortec e analisados utilizando-se o programa VISPECT2, em linguagem TURBO BASIC.

RESULTADOS

Seguindo-se o procedimento descrito na parte experimental, 0,10755 g do material de referência Buffalo River Sediment (NIST-2704) foram irradiados por 2 minutos e 0,03850 g e 0,04080 g dos materiais de referência (Buffalo River Sediment (NIST-2704) e Lake Sediment (IAEA-SL-1), respectivamente, foram irradiados por 8 horas. As Tabelas 4 e 5 mostram os resultados obtidos, os valores certificados e a exatidão calculada utilizando-se a seguinte equação:

$$\text{Exatidão} = 100 \cdot [\text{Conc}_{\text{medida}} - \text{Conc}_{\text{esperada}}] / \text{Conc}_{\text{esperada}} \quad (2)$$

A concentração esperada é aquela certificada pelo fabricante. Valores entre parênteses expressam valores de referência (não certificados).

Tabela 4 - Resultados obtidos para Na, Mg, Mn, V, Ti no Buffalo River
Sediment após irradiação com nêutrons por 2 minutos

Radioisótopo (Energia, keV)	Concentração ($\mu\text{g/g}$)		Exatidão (%)
	Medida	Esperada	
^{56}Mn (847)	549 ± 2	555 ± 19	1,1
^{56}Mn (1811)	547 ± 5	555 ± 19	1,4
^{27}Mg (843)	31350 ± 1811	12000 ± 200	161
^{27}Mg (1014)	31255 ± 3358	12000 ± 200	160
^{24}Na (1368)	5443 ± 62	5470 ± 140	0,5
^{51}Ti (320)	4664 ± 238	4570 ± 180	2,1
^{52}V (1434)	85 ± 3	95 ± 4	10,5

Tabela 5 - Resultados obtidos para o Buffalo River Sediment e o Lake Sediment após irradiação com nêutrons por 8 horas.

		Amostra					
		Buffalo River Sediment			Lake Sediment		
Elemento	Energia (keV)	Valor Medido	Valor Certificado	Exatidão (%)	Valor Medido	Valor Certificado	Exatidão (%)
⁷⁶ As (µg/g)	559,1	19,7±0,2	23,4±0,8	15,6	30,8±0,2	27,5±2,9	11,9
	1216,1	14±2	23,4±0,8	38,7	29±2	27,5±2,9	7,1
¹³¹ Ba (µg/g)	216,0	569±42	414±12	37,5	891±81	639±53	39,5
	496,3	469±24	414±12	13,2	678±52	639±53	6,1
⁶⁰ Co (µg/g)	1173,2	16,4±0,1	14,0±0,6	17,1	22,3±0,3	19,8±1,5	12,6
	1332,5	16,1±0,1	14,0±0,6	14,9	22,4±0,3	19,8±1,5	13,4
⁵¹ Cr (µg/g)	320,1	154±1	135±5	14,2	120±1	104±9	15,7
¹³⁴ Cs (µg/g)	795,8	6,7±0,1	(6)	11,8	7,1±0,3	7,01±0,88	1,3
⁵⁹ Fe (%)	1099,3	4,16±0,06	4,11±0,10	1,3	6,6±0,1	6,74±0,17	2
	1291,6	4,16±0,07	4,11±0,10	1,3	6,6±0,1	6,74±0,17	1,6
¹⁵² Eu (µg/g)	344,3	1,68±0,01	(1,3)	29,2	1,88±0,04	(1,6)	17,8
	1408,0	1,23±0,02	(1,3)	5,5	1,74±0,05	(1,6)	8,6
¹⁶⁶ Ho (µg/g)	80,6	0,92			1,18	(1,3)	9,2
⁴² K (%)	1524,6	2,12±0,02	2,00±0,04	6,0	1,49±0,02	(1,5)	1
¹⁴⁰ La (µg/g)	328,8	28,6±0,4	(29)	1,6	47,2±0,6	52,6±3,1	10,3
	432,5	32±2	(29)	9,6	54±4	52,6±3,1	1,7
	487,0	29,5±0,3	(29)	1,7	47,8±0,4	52,6±3,1	1,7
	1596,2	28,8±0,3	(29)	0,6	47,4±0,4	52,6±3,1	9,9
⁹⁹ Mo (µg/g)	140,5	8±1			8±1	(1,3)	518
¹⁴⁷ Nd (µg/g)	91,1	22±4			41±6	43,8±2,8	7,1
	531,0				42±10	43,8±2,8	3,8
¹²² Sb (µg/g)	564,2	2,85±	3,79±0,15	24,8	1,24±0,04	1,31±0,12	5,3
⁷⁵ Se (µg/g)	264,7	3,3±0,3	1,12±0,05	194	2,8±0,9	(2,9)	4,1
	279,5	17±1	1,12±0,05	1403	41±1	(2,9)	1305
¹⁵³ Sm (µg/g)	69,7	4,01±0,08	(6,7)	40,1	5,8±0,1	9,25±0,51	37,2
	103,2	6,11±0,02	(6,7)	8,8	9,35±0,03	9,25±0,51	1,1
²³³ Pa [Th] (µg/g)	300,2	10,1±0,2	(9,2)	10	14,6±0,6	14±1	4,6
	312,0	10,63±0,08	(9,2)	16	15,8±0,2	14±1	12
¹⁸⁷ W (µg/g)	134,2	6,0±0,3			4,0±0,2		34
	479,6	3,1±0,2			1,3±0,2		78
⁶⁵ Zn (µg/g)	1115,6	535±4	438±12	22	277±6	223±10	24

CONCLUSÕES

O método de análise por ativação com nêutrons (AAN) mostrou-se eficiente para a determinação das concentrações de vários elementos.

O melhor procedimento para a identificação dos elementos consiste na análise dos picos espectrais mais intensos. Quando isto não é possível, recorre-se aos picos com menores interferências espectrais e desvios padrão.

Não foram detectados os picos referentes aos radioisótopos: ^{47}Ca , ^{115}Cd e ^{38}Cl .

Na maioria dos casos foram obtidos erros relativos inferiores a 15%, o que é geralmente considerado aceitável para a análise de elementos traço, em alguns casos foram obtidos erros relativos menores que 5%, chegando eventualmente a erros relativos de cerca de 2%, comparados aos valores certificados pelo fabricante através de várias técnicas analíticas.

A concentração obtida para o Mg apresenta o maior desvio do valor esperado. Isto se deve à interferência espectral do pico referente à energia de 847 keV do ^{56}Mn e principalmente, à formação de ^{27}Mg a partir da reação (n, p) do ^{28}Al com nêutrons rápidos.

Algumas concentrações medidas apresentaram-se bastante diferentes dos valores esperados. Em geral isto ocorre devido à interferência espectral entre linhas de energias próximas como é o caso do ^{75}Se e ^{203}Hg no fotopico de 279 keV; ^{65}Zn e ^{46}Sc em 1115 keV e ^{153}Sm e ^{197}Hg em 69,7 keV; ou à formação do mesmo radioisótopo por meio de uma reação secundária, no caso do ^{99}Mo , formado também na fissão do ^{235}U ; ou ainda devido à alta atividade de alguns radioisótopos, provocando um elevado "tempo morto" para o sistema de aquisição. Também a radiação Compton de radioisótopos muito ativos, como o ^{24}Na pode prejudicar a detecção de alguns picos menos intensos, principalmente na região de energias mais baixas. Alternativamente, poder-se-ia realizar uma segunda contagem após decorrido um intervalo de tempo correspondente a

algumas meia-vidas deste radioisótopo. Isto só é válido para a detecção de outros radioisótopos com meia-vidas longas comparadas à meia-vida do radioisótopo muito ativo.

REFERÊNCIAS

- 1) P.J. ELVING (Ed.), *Treatise on analytical chemistry*, Part 1, Vol. 14, Section K: Nuclear Activation and Radioisotopic Methods of Analysis, John Wiley, 1986.
- 2) PRESLEY, B.J.; TREFRY, J.H.; SHOKES, R.F. Heavy metal input to Mississippi delta sediments. *Water, Air, and Soil Pollution*, 13: 481-494, 1980.
- 3) BRYAN, G.W.; LANGSTON, W.J. Bioavailability, accumulation and effects of heavy metals in sediments to United Kingdom estuaries: a review. *Environmental Pollution* 76: 89-131, 1992.
- 4) GRIMANIS, A.P.; VASSILAKI-GRIMANI, M.; GRIGGS, G.B. Pollution studies of trace elements in sediments from the Upper Saronikos Gulf, Greece. *J. Radioanal. Chem.* 37, 761-73, 1977.
- 5) FONG, B.B. E CHATT, A. Characterization of deep sea sediments by INAA for radioactive waste management purposes. *J. Radioanal. Nucl. Chem., Articles*, 110(1): 135, 1987.
- 6) JAMES, W.D. E BOOTHE, P.N. Ocean-sediment analysis by neutron activation. *J. Radioanal. Nucl. Chem., Articles*, 123(1): 295, 1988.
- 7) BULNAYEV, A.I. Neutron activation analysis investigation of the composition and geochemical peculiarities of Lake Baikal bottom sediments. *Analyst* 120: 1445-52, 1995.
- 8) AL-JUNDI, J.; RANDLE, K.; EARWAKER, L.G. Elemental analysis of the marine sediment reference materials Mess-1 and PACS-1 by instrumental neutron activation analysis. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 174(1): 145-51,

1993.

- 9) NEUSTADTER, H. E.; SIDEK, S.M.; KING, R.B.; FORDYCE, J.S., BARR, J.C. The use of Whatman-41 filters for high volume air sampling. *Atmos. Environ.* 9(1): 101 (1975).
- 10) LIU, B.Y.H; PUI, D.Y.H.; RUBOW, K.L. *Characteristics of air sampling filter media, in aerosols in mining and industrial work environments*. Vol.3, MARPLE, V.A.; LIU, B.Y.H (eds)., 1983 pp 989-1350.
- 11) LOWENTAL, D.H.; RAHN, K.A. Comments on use of Whatman 41 filter papers in particle sampling. *Atmos. Environ.* 21(12): 2732 (1987).
- 12) LIU, W.B.Y., LEE, K.W. Efficiency of membrane and nuclepore filters for submicrometer aerosols. *Environ. Sci. Technol.* 10(4): 345 (1976).
- 13) JOHN, W.; REISCHL, G. Measurements of the filtration efficiencies of selected filter types. *Atmos. Environ.* 12(10): 2015 (1978).
- 14) MURPHY, Ch. H. Handbook of particle sampling and analysis methods, Verlag Chemie International, Deerfield Beach eds., 1984, p.111-112.
- 15) LODGE Jr, J. P. ED. *Methods of air sampling and analysis*, 3rd ed. Lewis Publishers, Inc., p.205.
- 16) HWANG, J.Y. Trace elements in atmospheric particulates by atomic absorption spectrometry. *Anal. Chem.*, 44(14):20A (1972).
- 17) W.D. EHMANN, D.E. VANCE, *Advances in neutron activation analysis. CRC Crit. Reviews in Anal. Chem.* 20(6): 405 (1989).
- 18) IAEA TECDOC-435, Vienna, 1987.