

# ANÁLISE POR ATIVAÇÃO. DETERMINAÇÃO SIMULTÂNEA DE OURO E URÂNIO

ALCÍDIO ABRÃO

## Análises por ativação

Uma das muitas aplicações derivadas dos estudos nucleares é um notável método analítico conhecido como "Análise por radioativação". Este novo método oferece grandes vantagens sobre os outros por ser altamente específico e extremamente sensível para a grande maioria dos elementos químicos. Porém, apesar desta aparente superioridade sobre as outras técnicas em muitas aplicações, o seu uso industrial, até a presente data, não tem sido muito divulgado. Essa limitação é devida a três fatores :

1. existência de reatores nucleares
2. instrumentação de medida de radiação
3. técnicas radioquímicas especializadas

A análise por radioativação, ou simplesmente, análise por ativação, é apenas uma das classes gerais de métodos analíticos que empregam a interação da radiação com a matéria, para a determinação qualitativa e quantitativa da espécie atômica.

O método de análise usando ativação com neutrons lentos foi sugerido por HEVESY E LEVI<sup>(1)</sup>, que usaram uma fonte de rádio-berílio de 200-300 milicuries na determinação de certas terras raras de alta seção de choque. Eles puderam medir, sem separação química, 0.1% de disprósio em ítrio. Mais recentemente, BOYD<sup>(2)</sup> sumarizou os progressos, as limitações e os problemas da análise por ativação e a aplicação do método em certas análises. Em 1952, o ORNL (Oak Ridge National Laboratory)<sup>(3)</sup> oferecia seus serviços de análises por ativação aos grupos industrial, médicos e científicos. TAYLOR e HAVENS<sup>(4)</sup>, SENFTLE e LEAVITT<sup>(5)</sup>, LEDDICOTTE e REYNOLDS<sup>(6)</sup> têm realçado a importância da técnica da análise por ativação e apresentado tabelas com as seções de choque para ativação, e as sensibilidades correspondentes. Hoje, o poderoso método analítico torna-se cada vez mais acessível.

## Princípios gerais

A análise por ativação consiste em determinar os constituintes de u'a amostra utilizando certas propriedades nucleares dos isótopos dos elementos nesta amostra. Os radioisótopos são formados por

ativação dos elementos na amostra, usando-se partículas nucleares. Os radioisótopos formados podem ser detectados e medidos pelas suas radiações nucleares.

Embora outras partículas possam ser usadas para bombardear os núcleos, as mais úteis são os neutrons.

No caso de as partículas nucleares empregadas para a ativação serem neutrons, o elemento a ser determinado deve ser ativado usualmente, mas não necessariamente, com neutrons lentos. A rádioatividade induzida, após a separação química, si necessária, dá a medida da massa do elemento originalmente presente na amostra.

Devido à grande sensibilidade dos métodos atuais da medida de rádioatividade e aos altos fluxos de neutrons que os reatores atuais fornecem, e por causa das características quase específicas dos rádio-nuclídeos individuais, por exemplo, o período de decaimento e a energia das radiações emitidas, o método da rádioativação oferece grandes atrações. Assim, o conhecimento exato das características nucleares permite a determinação quantitativa do elemento presente.

### Equipamentos de fontes de neutrons

A análise por ativação com neutrons requer dois tipos de equipamentos: 1) fonte de neutrons — 2) equipamento de detecção de rádioatividade

Infelizmente as fontes de neutrons não estão tão acessíveis como já o são os equipamentos de contagem. Em consequência, as análises por ativação são quase que exclusivas das Comissões de Energia Atômica, dos Centros Atômicos e de algumas Universidades.

Como vemos pela Tabela I, os reatores não são as únicas fontes de neutrons.

Na ativação por captura de neutrons, a quantidade de produtos de reação está diretamente ligada ao fluxo de neutrons. Assim, uma pequena fonte de neutrons não dá muitos produtos, como os reatores, mas é útil na análise de reações de alto rendimento. Os aceleradores de partículas como os cyclotrons oferecem boa sensibilidade porque já têm um fluxo alto. Porém, apresentam certas desvantagens, como por exemplo a limitação no tipo e tamanho da amostra a ser irradiada por causa do calor dissipado e a pequena área do feixe. Por outro lado, em geral, as seções de choque para neutrons rápidos e partículas carregadas são menores que para neutrons lentos. Também, na ativação por partículas de alta energia aparece uma multiplicidade de reações nucleares que ocorrem simultaneamente.

A vantagem de se usar neutrons lentos (reatores) é que geralmente um só tipo de reação nuclear se passa, isto é, a chamada reação (n,gama) e a seção de choque para esta reação é geralmente alta.

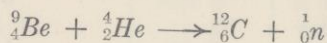
TABELA I

FONTES DE NEUTRONS	FLUXO: NEUTRONS/cm <sup>2</sup> /SEG.
Ra-Be (25 mg)	10 <sup>2</sup> - 10 <sup>3</sup>
Sb-Be (1 curie)	10 <sup>3</sup> - 10 <sup>4</sup>
Ra-Be (1 grama)	10 <sup>4</sup> - 10 <sup>5</sup>
Van de Graaf	10 <sup>7</sup> - 5.10 <sup>9</sup>
Cyclotron	10 <sup>8</sup> - 10 <sup>9</sup>
REATORES	
Oak Ridge X-10	5. 10 <sup>11</sup>
Oak Ridge LITR	10 <sup>13</sup>
Brookhaven BNL	2. 10 <sup>12</sup>
Chalk River NRX	2. 10 <sup>13</sup>
Idaho MTR	2. 10 <sup>14</sup>
Harwell BEPO	10 <sup>12</sup>
Instituto de Energia Atômica São Paulo	2. 10 <sup>12</sup>

O equipamento de detecção de rádioatividade compreende conjuntos para detecção de partículas beta e cintilômetros para energia gama. No primeiro caso são empregados os clássicos tubos G-M, associados a circuitos eletrônicos de registro como os "scalers" e os "ratemeters". Os cintilômetros estão sendo cada vez mais empregados. Os cintilômetros de cristal de iodeto de sódio ativado com tálio, permitindo a exploração do espectro de energia gama dos rádioisótopos formados na ativação, complementam e abrem novos horizontes à técnica da rádioativação.

### Ativação com neutrons; neutrons, sua origem e energias

Em geral, os neutrons são produzidos como produtos secundários de reações nucleares e foram primeiramente produzidos pela interação de partículas alfa com elementos leves como o berílio:



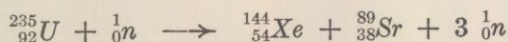
Uma grama de rádio em equilíbrio com seus produtos de decaimento mais curtos emite 10<sup>11</sup> partículas alfa por segundo. Apenas uma fração destas partículas vai produzir neutrons e o número destes, produzidos por 1 grama de rádio em berílio é aproximadamente 10<sup>7</sup> por segundo. Estes neutrons são chamados *neutrons*

rápidos e devem ainda ser “moderados”, transformando-se em “neutrons lentos” ou térmicos.

Energeticamente um neutron lento tem uma energia correspondente a 0,025 eV (eletron-volt) ou aproximadamente 571 calorias por mol.

Fontes mais poderosas foram mais tarde desenvolvidas usando-se os aceleradores de ions positivos como o VAN DE GRAAF, fazendo-se reagir deuterium com tritium. Exceto em casos especiais, contudo, o número de neutrons obtidos destas fontes (fluxos de  $10^7$  —  $10^8$  neutrons /cm<sup>2</sup>/seg) não são suficientes para explorar a análise por ativação na sua mais alta sensibilidade.

Os reatores nucleares têm alto fluxo e neutrons em quantidades enormes, como resultado da fissão no *U-235* ou *Pu-239*, como por exemplo, numa das várias reações em que aparecem produtos de fissão:



Os fluxos de neutrons nos reatores variam de  $10^7$  —  $10^{14}$  neutrons/seg/cm<sup>2</sup> (Tab. II).

TABELA II

ELEMENTO	ISÓTOPO PRODUZIDO	MEIA-VIDA	SECÇÃO DE CHOQUE (barn)	SENSIBILIDADE (micrograma) Θ = 10 <sup>13</sup> neutrons(cm <sup>2</sup> /seg)
<i>Na</i>	<i>Na</i> <sup>24</sup>	15.1 h	0.49	0.3
<i>Mg</i>	<i>Mg</i> <sup>27</sup>	10.2 m	0.0057	...
<i>Al</i>	<i>Al</i> <sup>28</sup>	2.3 m	0.21	...
<i>Si</i>	<i>Si</i> <sup>31</sup>	2.6 h	0.0037	...
<i>P</i>	<i>P</i> <sup>32</sup>	14.3 d	0.23	0.0013
<i>S</i>	<i>S</i> <sup>35</sup>	87.1 d	0.011	0.2
<i>Cl</i>	<i>S</i> <sup>35</sup>	87.1 d	0.13	8.5 × 10 <sup>-3</sup>
<i>A</i>	<i>A</i> <sup>37</sup>	35 d	0.02	0.028
<i>K</i>	<i>K</i> <sup>42</sup>	12.4 h	0.069	3.3
<i>Ca</i>	<i>Ca</i> <sup>45</sup>	152 d	0.013	0.2
<i>Sc</i>	<i>Sc</i> <sup>46</sup>	85 d	14	1 × 10 <sup>-4</sup>
<i>Cr</i>	<i>Cr</i> <sup>51</sup>	27.8 d	0.73	0.01
<i>Mn</i>	<i>Mn</i> <sup>56</sup>	2.6 h	13	...
<i>Fe</i>	<i>Fe</i> <sup>59</sup>	45.1 d	0.0024	0.5
<i>Co</i>	<i>Co</i> <sup>60</sup>	5.3 a	34	1 × 10 <sup>-3</sup>
<i>Ni</i>	<i>Ni</i> <sup>63</sup>	85 a	(0.56)	1.1
<i>Cu</i>	<i>Cu</i> <sup>64</sup>	12.8 h	3	0.233
<i>Zn</i>	<i>Zn</i> <sup>65</sup>	250 d	0.25	0.022
<i>Ga</i>	<i>Ga</i> <sup>72</sup>	14.3 h	1.4	0.12
<i>Ge</i>	<i>Ge</i> <sup>71</sup>	11.4 d	0.6	1.3 × 10 <sup>-3</sup>
<i>As</i>	<i>As</i> <sup>76</sup>	26.8 h	4.3	3 × 10 <sup>-3</sup>
<i>Se</i>	<i>Se</i> <sup>75</sup>	127 d	0.21	0.016

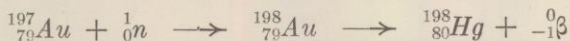
(continuação)

ELEMENTO	ISÓTOPO PRODUZIDO	MEIA-VIDA	SECÇÃO DE CHOQUE (barn)	SENSIBILIDADE ( <i>micrograma</i> ) $\Theta = 10^{13}$ neutrons/cm <sup>2</sup> /seg
<i>Br</i>	<i>Br</i> <sup>82</sup>	35.9 h	1.1	$5 \times 10^{-3}$
<i>Kr</i>	<i>Kr</i> <sup>79</sup>	34.5 h	$1.1 \times 10^{-3}$	5.5
<i>Rb</i>	<i>Rb</i> <sup>86</sup>	19.5 d	0.52	$2 \times 10^{-3}$
<i>Sr</i>	<i>Sr</i> <sup>89</sup>	53 d	$4.1 \times 10^{-3}$	0.048
<i>Y</i>	<i>Y</i> <sup>90</sup>	61 h	1.2	$2 \times 10^{-2}$
<i>Zr</i>	<i>Zr</i> <sup>95</sup>	65 d	0.06	0.037
<i>Mo</i>	<i>Mo</i> <sup>99</sup>	67 h	0.1	$2 \times 10^{-2}$
<i>Ru</i>	<i>Ru</i> <sup>103</sup>	42 d	0.38	$5 \times 10^{-3}$
<i>Pd</i>	<i>Pd</i> <sup>100</sup>	13 h	3.1	0.15
<i>Ag</i>	<i>Ag</i> <sup>110</sup>	270 d	1.1	$7 \times 10^{-3}$
<i>Cd</i>	<i>Cd</i> <sup>115</sup>	2.33d	0.32	$1 \times 10^{-2}$
<i>In</i>	<i>In</i> <sup>114m</sup>	49 d	2.4	$1 \times 10^{-3}$
<i>Sn</i>	<i>Sn</i> <sup>121</sup>	1.1 d	0.072	0.3
<i>Sb</i>	<i>Sb</i> <sup>122</sup>	2.8 d	3.9	$7 \times 10^{-4}$
<i>Te</i>	<i>Te</i> <sup>125m</sup>	58 d	0.23	0.013
<i>Cs</i>	<i>Cs</i> <sup>134</sup>	2.3 a	26	$2 \times 10^{-3}$
<i>Ba</i>	<i>Ba</i> <sup>131</sup>	12.0 d	$3 \times 10^{-5}$	47
<i>La</i>	<i>La</i> <sup>140</sup>	40 h	8	$9 \times 10^{-4}$
<i>Ce</i>	<i>Ce</i> <sup>142</sup>	33 d	0.35	$6 \times 10^{-3}$
<i>Pr</i>	<i>Pr</i> <sup>142</sup>	19.2 h	10	$1 \times 10^{-2}$
<i>Nd</i>	<i>Nd</i> <sup>147</sup>	11.3 d	0.26	$7 \times 10^{-3}$
<i>Sm</i>	<i>Sm</i> <sup>153</sup>	47 h	36	$2 \times 10^{-4}$
<i>Eu</i>	<i>Eu</i> <sup>152</sup>	9.2 h	659	0.013
<i>Gd</i>	<i>Gd</i> <sup>159</sup>	18 h	0.9	0.1
<i>Tb</i>	<i>Tb</i> <sup>160</sup>	73.5 d	22	$1 \times 10^{-4}$
<i>Ho</i>	<i>Ho</i> <sup>166</sup>	27.3 h	60	$4 \times 10^{-4}$
<i>Er</i>	<i>Er</i> <sup>171</sup>	7.5 h	1	...
<i>Tm</i>	<i>Tm</i> <sup>170</sup>	129 d	100	$1 \times 10^{-4}$
<i>Yb</i>	<i>Yb</i> <sup>175</sup>	102 h	47	$3 \times 10^{-4}$
<i>Lu</i>	<i>Lu</i> <sup>177</sup>	6.8 d	91	$3 \times 10^{-5}$
<i>Hf</i>	<i>Hf</i> <sup>181</sup>	45 d	3.5	$1 \times 10^{-3}$
<i>Ta</i>	<i>Ta</i> <sup>182</sup>	111 d	21	$4 \times 10^{-4}$
<i>W</i>	<i>W</i> <sup>187</sup>	24.1 h	10	$5 \times 10^{-3}$
<i>Re</i>	<i>Re</i> <sup>186</sup>	92.8 h	37	$9 \times 10^{-5}$
<i>Os</i>	<i>Os</i> <sup>191</sup>	16 d	1.4	$1 \times 10^{-3}$
<i>Ir</i>	<i>Ir</i> <sup>192</sup>	74.4 d	285	$2 \times 10^{-5}$
<i>Pt</i>	<i>Pt</i> <sup>197</sup>	18 h	1.1	0.5
<i>Au</i>	<i>Au</i> <sup>198</sup>	2.7 d	96	$5 \times 10^{-3}$
<i>Hg</i>	<i>Hg</i> <sup>203</sup>	48 d	0.71	$7 \times 10^{-3}$
<i>Tl</i>	<i>Tl</i> <sup>204</sup>	3.5 a	2.3	$3 \times 10^{-2}$
<i>Bi</i>	<i>Bi</i> <sup>210</sup>	5 d	0.015	$5 \times 10^{-2}$
<i>U</i>	<i>Np</i> <sup>239</sup>	2.33d	...	...

### Princípio do método

Quando u'a amostra é irradiada num fluxo de neutrons térmicos, a reação mais provável entre os neutrons e os átomos da amostra é aquela em que o neutron é absorvido pelo núcleo e um quanta de

radiação gama é emitido. Esta reação é chamada (n,gama) e a nova espécie resultante é isotópica com o núcleo original e tem número de massa uma unidade maior. Exemplo:



Si a nova espécie não for um isótopo encontrado na natureza, êle será rádioativo e decairá com suas características próprias, com emissão de partículas beta e raios gama de energias características.

Embora o número de átomos rádioativos então formados seja pequeno comparado com o número de átomos originalmente irradiados (alvo), êles podem ser detectados com uma eficiência tão alta que a *sensibilidade* do método é extremamente elevada. Também, uma vez que as espécies rádioativas individuais possam ser identificadas por meio de suas meias vidas características e suas energias, o método é muito *específico*.

### Secção de choque

A probabilidade com que um neutron reagirá com uma espécie atômica dada, fator de probabilidade, é chamada *secção de choque* (cross-section) e sua unidade, o *barn* ou *fermi*, tem dimensões que se aproximam da secção de choque física (área do núcleo), i.e.,  $10^{-24}$  cm<sup>2</sup>. Para neutrons térmicos, estas secções de choque variam grandemente para espécies diferentes, de frações de barn a milhares de barns.

A *secção de choque atômica* é a secção de choque isotópica multiplicada pela abundância porcentual natural do elemento.

### Equação de ativação

A razão do crescimento do número de átomos rádioativos  $N^*$ , com o tempo, quando u'a amostra é colocada num fluxo homogêneo de partículas energéticamente carregadas ou num fluxo de neutrons, é dada por:

$$\frac{dN^*}{dt} = \Phi \sigma N - \lambda N^* \quad (1) \text{ que integrada para o pe-}$$

ríodo de irradiação, dá

$$N^* = \Phi \sigma N (1 - e^{-\lambda t}) / \lambda \quad (2), \text{ onde:}$$

$\Phi$  é o fluxo, em partículas ou neutrons por cm<sup>2</sup> por segundo  
 $\sigma$  é a secção de choque isotópica para a reação nuclear, em unidades de cm<sup>2</sup> por átomo de alvo (pode ser considerada como a "área efetiva" do átomo para a reação nuclear).

$N$  é o número de átomos do alvo,

$\lambda$  é a constante de desintegração rádioativa para o rádioisótopo formado e está ligada à meia vida por:  $\lambda = 0,693/T$ , sendo  $T$  a meia vida. A quantidade de rádioatividade  $\Delta_t$ , em desintegrações por

segundo (dps), exibida pelos átomos  $N^*$  produzidos até um tempo  $t$  é dada por:

$$A_t = \lambda N^* = \Phi \sigma N (1 - e^{-\lambda t}) = \Phi \sigma N (1 - e^{-0,693 t/T}) \quad (3)$$

sendo  $t$  e  $T$  na mesma unidade. Essas considerações são válidas para um elemento monoisotópico. Para u'a massa  $m$ , em gramas, de um elemento de massa atômica  $M$  e sendo  $\theta$  a abundância do isótopo particular do elemento considerado, tem-se:

$$A_t = 6,02 \cdot 10^{23} \Phi \sigma \theta m (1 - e^{-0,693 t_1/T}) / M \quad (4)$$

No fim da irradiação, o rádioisótopo formado decai com sua meia vida característica, tal que num tempo  $t_2$  depois de cessada a irradiação, a atividade será:

$$A = 6,02 \cdot 10^{23} \Phi \sigma \theta m (1 - e^{-0,693 t_1/T}) (e^{-0,693 t_2/T}) / M \quad (5)$$

onde  $t_1$  é o tempo de irradiação e  $t_2$  é o tempo após a irradiação.

A equação (5) para  $m = 1$  micrograma,  $\sigma = 1$  barn  $= 10^{-24}$  cm<sup>2</sup>, e considerando-se um fluxo  $\Phi = 10^{12}$  neutrons/cm<sup>2</sup>/seg, a atividade, em desintegrações por segundo será:

$$A = 3,6 \cdot 10^7 \frac{\Phi}{M} (1 - e^{-0,693 t_1/T}) (e^{-0,693 t_2/T}) \quad (6)$$

onde o primeiro parêntesis é o fator de saturação e vale 0,5 quando  $t_1 = T$  ou aproximadamente igual à unidade quando  $t_1 = 7T$ ; e o segundo parêntesis é o fator de decaimento, 0,5 quando  $t_2 = T$ . Sendo o período de irradiação de várias meias vidas e sem levar em conta o decaimento do rádioisótopo formado, pode-se escrever:

$$A = 3,6 \cdot 10^7 \frac{\Phi}{M} \quad (7)$$

Vê-se assim que uma alta atividade e portanto também alta sensibilidade são obtidos quando para uma dada massa o fluxo e a secção de choque forem altos. Para os outros fatores iguais, a sensibilidade será maior para os elementos de massas atômicas mais baixas e para os elementos de abundância relativa alta do isótopo em questão.

### Tempo de irradiação:

O tempo de irradiação de u'a amostra depende da atividade que se quer obter, do fluxo de neutrons, das características do isótopo obtido e da massa do elemento a ser irradiado contida na amostra, como já foi visto pela equação de ativação.

Na prática, o tempo de irradiação varia de alguns segundos até meses, não sendo, contudo, necessário atingir a saturação que é o caso na irradiação com finalidades de produção de rádioisótopos.

As sensibilidades de detecção da tabela II<sup>(8)</sup> foram calculadas para períodos de irradiação de um mês ou menos, dependendo da meia-vida do radioisótopo formado.

Aqui convem realçar uma vez mais a importância da associação de técnicas, isto é, a radioativação associada à espectrometria de raios gama. Um exemplo é a determinação de háfnio em zircônio. NAKAI, YAJIMA e colaboradores<sup>(7)</sup> determinaram háfnio em amostras de zircônio usando a reação  $^{178}\text{Hf}$  (n,gama)  $^{179\text{m}}\text{Hf}$  e fazendo as medidas no pico do  $^{179\text{m}}\text{Hf}$  (meia vida 19 segundos e 0,215 Mev). Para isso, as amostras eram irradiadas apenas por 60 segundos e medidas após observar um período de resfriamento de 10 segundos, sem processamento químico, com erro relativo de mais ou menos 2%.

### Meia vida do isótopo formado

A meia vida do radioisótopo formado não controla a sensibilidade do método, exceto nos casos onde ela se torna uma limitação prática. Isso ocorre quando o nuclídeo induzido é um emissor de longa vida porque requer um período de irradiação maior, ou quando o radioisótopo é um emissor de vida curta, podendo sua atividade decair rapidamente no tempo decorrente entre a irradiação e o momento da medida da sua atividade.

### Caráter das radiações emitidas

A natureza da radiação emitida pelo radioisótopo afeta a sensibilidade do método e deve ser considerada. A eficiência dos dispositivos de detecção para os vários tipos de partículas e radiações emitidas abrange um grande campo. Contudo, para aplicações práticas, digamos, para o caso de um beta-emissor com energia máxima igual ou maior que 0,5 Mev (meio milhão de eletron-volts), geralmente é possível contar no mínimo 10% do total das desintegrações, usando-se um tubo GEIGER-MULLER do tipo convencional. A eficiência deste tubo para as emissões gama é muito baixa e só excepcionalmente os GM são utilizados para medida de gama-emissores.

### Determinação de massas absolutas

Conhecendo-se então o fluxo, a seção de choque para a reação nuclear (neste caso a reação n,gama), a meia vida do radioisótopo induzido, a determinação da *razão de desintegração absoluta* possibilita o cálculo da *massa absoluta* do constituinte na amostra a ser determinada. Na prática, contudo, o conhecimento absoluto do fluxo e da seção de choque, e a determinação da razão de desintegração absoluta não são, geralmente, possíveis. Porém, isso é contornado, irradiando-se padrões contendo ú'a massa conhecida do elemento a ser determinado. Usualmente, determina-se o *rendimento químico*, por qualquer método convencional e isso torna desnecessária uma purificação exageradamente rigorosa no sentido quantitativo de um radioisótopo.

### Limitações do método

Como qualquer outro método de análise, a radioativação tem suas limitações.

a) *Elementos para os quais o método não é aconselhável* — Elementos de meias vidas tão curtas que não permitem uma separação química, pois decaem durante o tempo decorrido ao sair do reator e ir à contagem. Estão aí, helio, lítio, boro, nitrogênio, oxigênio, fluor e neônio (com meias vidas de segundos ou menos). Em menor grau, o método também não é aplicável a alumínio, magnésio, titânio, vanádio e nióbio.

Elementos com meias vidas tão longas que a sensibilidade do método é pequena para a sua determinação; entre eles estão o berílio e o carbono.

Outros elementos, como o hidrogênio e o chumbo têm secção de choque tão pequena que o método não se aplica com vantagem.

Contudo, é preciso lembrar, que a técnica da radioativação associada à espectrometria de raios gama permite, em muitos casos, a determinação do radioisótopo formado sem separações químicas, por identificação de seus picos fotoelétricos.<sup>(7)</sup>

Por outro lado, deve ser mencionado que outros tipos de irradiação podem oferecer, em alguns casos, vantagens sobre o bombardeio com neutrons. Um exemplo típico é a determinação de berílio usando-se a reação (gama,n) e do carbono usando-se a reação (d,n).

#### b) *Limitações físicas*

1 — Há produção de calor nas reações nucleares e as amostras submetidas ao bombardeio devem suportar temperaturas às vezes altas e devem ser fechadas, evitando escape de gases radioativos. Cuidados especiais devem ser tomados para se evitar a contaminação do pessoal em trabalho.

2 — As amostras a serem irradiadas devem ser hermêticamente fechadas. Por exemplo, sólidos (cristais ou metais) podem ser irradiados em embalagem de polietileno ou ampôlas de quartzo, ambos ainda protegidos por uma segunda embalagem de alumínio. As amostras líquidas devem ser fechadas em ampôlas de quartzo e estas testadas para aguentar pressão, p. ex., aquecendo-se a 100° C.

#### c) *Limitações químicas*

1 — Num reator, as amostras não só são irradiadas por neutrons como também sofrem a ação de radiação gama proveniente dos elementos combustíveis, pois os produtos de fissão acumulados dentro dos elementos são gama-emissores fortes. Exemplificando, tubos ou ampôlas de quartzo ficam prêtos depois de alguns dias de irradiação; polietileno e poliestireno ficam duros e quebradiços e sua cor muda para amarelo-ambar. Outras substâncias podem sofrer decomposições e gases podem se desenvolver.

## 2 — Separações químicas

As separações químicas devem ser eficientes, pois o sucesso do método depende do fato de o isótopo isolado, cuja atividade se mede, não conter quantidade significativa de radioatividade de outro elemento. Isso não só é uma limitação mas é um requisito essencial, exceto quando se usa a técnica da espectrometria de raios gamas (cintiladores de cristais).

Esta pureza radioquímica, na prática, não é tão difícil assim, pois é possível repetir-se várias etapas num processamento químico de purificação e a separação também não precisa ser quantitativa, pois pode-se determinar o rendimento químico.

É preciso ter em conta que uma impureza radioquímica (contaminação) no produto final aparece quando se faz a curva de decaimento ou quando se determinam as energias, e isso confirma também o sucesso da separação.

## 3 — Mesma forma química.

É conveniente que o material irradiado e o arrastador tenham as mesmas formas químicas. Correções nas perdas durante as separações químicas só podem ser feitas quando o radioisótopo induzido e o seu coletor tenham comportamentos quantitativamente semelhante e isso acontece quando eles estão na mesma forma química. Um exemplo é a determinação do arsênico em material biológico. Aí o arsênico pode ser encontrado como arsenito, arsenato, ou  $As^{3+}$  e  $As^{5+}$ , ou também como um composto orgânico qualquer. A amostra deve ser mineralizada e o arsênico oxidado a arsenito ou arsenato, evitando-se perda do elemento.

### d) Limitações nucleares

1. As amostras não devem conter elementos de alta absorção para neutrons, a tal ponto que afetem o fluxo em sua vizinhança durante a irradiação. Um exemplo é a irradiação de amostras contendo cádmio, podendo mesmo desempenhar o papel de barra de controle. Tais elementos causam, mesmo em pequenas quantidades, uma blindagem (shielding) própria. Isso significa que numa amostra de espessura finita, o fluxo de neutrons se torna menor na direção do centro devido à absorção de neutrons pela amostra; se isso não acontece, ou se acontece em grau diferente no padrão que está sendo irradiado conjuntamente com a amostra, incorrer-se-á em erro na análise. Contudo, o efeito desta blindagem própria poderá ser calculado e proceder-se-á às correções. Por outro lado, se esta blindagem própria é séria, geralmente se dilui a amostra com um material de secção de choque relativamente baixa, como óxido de alumínio, carbonato de magnésio ou mesmo água.

2. A principal limitação nuclear é, ao contrário da anterior, uma interferência real decorrente do fato de, ao lado das reações principais (n,gama), existir a possibilidade de outras reações nuclea-

res tanto como neutrons lentos como com neutrons rápidos e também com radiação gama. Na prática isso significa que existe a possibilidade de se medir um radioisótopo usado na determinação de um elemento, podendo este radioisótopo ser induzido a partir de outro elemento. Exemplificando, o  $As-76$  formado pela reação<sup>75</sup>  $As$  ( $n, \gamma$ )<sup>76</sup>  $As$  e portanto usado para se determinar o elemento arsênico, pode também ser originado pela irradiação de selênio, bromo e germânio.

3. De menor importância, mas ainda devendo ser considerada, está a formação de radioisótopos do elemento que está determinado, mas não utilizados na determinação do elemento em questão. Para esclarecer, ainda no caso do arsênico, há a possibilidade de formação do nuclídeo  $As-77$  ao lado do  $As-76$ ; numa separação química ambos estão juntos.

### Sensibilidade e Precisão

Na literatura têm sido registradas concordâncias entre 2 a 10% nas análises por radioativação. A tabela II<sup>(8)</sup> dá a sensibilidade para a maioria dos elementos.

### Aplicações

As análises por radioativação aplicam-se a vários campos, p.ex., Química Analítica, Geoquímica, Biologia, Indústria.

Longe de cobrir toda a bibliografia sobre suas aplicações, nem seria essa a nossa finalidade, mencionaremos alguns exemplos.

A detecção e a determinação de traços de elementos em água de alta pureza química têm sido feitas por meio de radioativação<sup>(9,10,11,12)</sup>.

A identificação e a determinação dos elementos das terras raras têm sido estudadas por esse método desde há alguns anos<sup>(1,13,14)</sup>.

A ativação tem sido empregada em determinações geoquímicas<sup>(17)</sup>, em análises de rochas<sup>(15,16,17,18)</sup> e determinação de traços de elementos em meteoritos, como  $Bi, Tl, Hg, Th$ <sup>(19,20,21)</sup> e urânio<sup>(22,23)</sup> e na determinação de  $Ga, Pd, Au$  e  $Re$  em meteoritos ferrosos; na determinação de  $Rb$  e  $Cs$  na água do mar e na pesquisa de traços de  $Th$  e  $U$  em minerais.

Como aplicações industriais tem-se a determinação da pureza de materiais altamente específicos, como é o caso da Indústria Atômica, nas análises dos materiais de reatores<sup>(24)</sup>, nas ligas metálicas resfriadoras como sódio-potássio, que não devem conter outros elementos que possam fornecer radioisótopos de vidas muito longas. No campo dos semicondutores têm detectadas impurezas de arsênico em germânio de alta pureza e determinações de impurezas no silício elementar.

Na Biologia tem sido aplicada à determinação de elementos inorgânicos em tecidos biológicos<sup>(26)</sup> e em aplicações médicas<sup>(25)</sup>.

Recentemente Benson<sup>(27)</sup> desenvolveu uma técnica associando a análise por ativação e cromatografia em análises bioquímicas, irradiando o cromatograma (papel) num reator. Ainda em métodos biológicos conseguiu-se detectar  $10^{-10}$  g de ouro com precisão de 2%<sup>(28)</sup>.

Outras aplicações têm sido feitas nas análises não destrutivas em peças antigas, em filmes metálicos e em determinações da abundância isotópica.<sup>(29)</sup>

A Divisão de Radioquímica do IEA tem desfrutado das vantagens da radioativação; entre estas aplicações gostaríamos de relatar a determinação de ouro e urânio em minérios brasileiros.

### Determinação simultânea de ouro e urânio

A determinação de ouro e urânio por radioativação tem sido feita em amostras de materiais diferentes, separadamente. Os dois elementos são encontrados freqüentemente associados nos minerais<sup>(30,31,32)</sup>, em produtos refinados de urânio<sup>(32)</sup> e em ligas de urânio<sup>(32)</sup>. Ora, um método que permitisse a determinação simultânea dos dois elementos numa operação simples seria oportuno. Êste método foi por nós desenvolvido, associando-se as técnicas da análise por ativação e das resinas trocadoras de ions.

Mahlman e Leddicotte<sup>(33)</sup> determinaram *U-238* por radioativação e o *Np-239* formado pela reação *U-238* (n,gama) foi coprecipitado com fluorêto de lantânio. Por outro lado, *Au-198* ativado pela reação (n,gama) em minerais tem sido separado do mineral, após a solubilização dêste, por extração com solvente após a adição de carregador isotópico de ouro; no final o ouro era reduzido à forma detálica<sup>(34,35)</sup>. Êste método é trabalhoso, requer a adição de carregador de ouro e necessita uma eliminação completa do ion nitrato, caso contrário a redução a metal não será quantitativa. O ouro também pode ser absorvido em carvão ativo<sup>(36,37)</sup>.

O ácido cloroaurico e os cianetos de ouro, complexos de espécie aniônica, são retidos muito bem por resinas iônicas<sup>(38,39)</sup>. Si por um lado a adsorção dêstes complexos aniônicos do ouro pelas resinas iônicas é fácil e seletiva, por outro lado a desorção é difícil. Isto tem limitado o uso das resinas aniônicas na química analítica do ouro.

SUSSMAN, NACHOD AND WOOD<sup>(38)</sup> estudaram a adsorção do ácido cloroaurico em resina aniônica forte.

LIMA, ABRÃO E PAGANO<sup>(40,41)</sup> usaram a técnica da radioativação para a determinação de traços de urânio fixados nos tanques de resinas purificadoras da água do Reator de Piscina de São Paulo. LIMA e colaboradores<sup>(40,41)</sup> começaram o estudo da determinação de ouro a urânio em minerais, por radioativação, tentando, o princípio, determinar ambos os elementos diretamente no minério irradiado, sem separação química; chamam a atenção para a precari-

dade do método e constatam que a precisão é pobre quando se faz a contagem do minério irradiado sem prévia separação química.

Levando-se em conta as considerações acima o autor desenvolveu o método apresentado aqui, no qual, os materiais contendo os dois elementos são analisados.

### Instrumentos

Para a determinação do espectro de energia gama foi usado um analisador de pulso de um canal construído no Instituto de Energia Atômica, São Paulo, um amplificador linear da Technical Measurement Corp., Al-4A, um "scaler" decimal tipo 181-A e um cintilador de cristal de iodeto de sódio-tálio ativado, de poço, modelo XT-100, ambos da Nuclear Chicago Corp.

A calibração do aparelho foi feita usando-se as seguintes fontes radioativas: *Pb-210* (0,047 Mev), *Cd-109* (0,087 Mev), *Sn-113* (0,393 Mev), *Cs-137* (0,662 Mev) e *Co-60* (1,17 e 1,33 Mev).

### Reagentes

Como resina forte foi usada a Nalcite SAR (National Aluminate Corp., USA). A resina foi condicionada com soluções de *NaOH* 1,0M, *HCl* 0,1M e 10 M.

A solução padrão de ouro foi feita dissolvendo-se ouro espectrograficamente puro em água régia e eliminando-se completamente o nitrato por sucessivas evaporações com ácido clorídrico. Esta solução padrão foi ajustada para ter uma concentração 0,5 M em ácido clorídrico livre.

Como padrão de urânio foi usado um óxido  $U_3O_8$  preparado por calcinação de nitrato de uranila em cadinho de platina.

### Minério analisado

Foram analisadas amostras do minério da Mina de Canavieiras, Jacobina, Bahia<sup>(30)</sup> constituídas principalmente por  $SiO_2$ , ferro, enxôfre, (pirita), arsênico e sódio, e como menores componentes urânio e ouro.

### Dissolução do minério

Foi feito um ataque ácido do minério, investigando-se até onde tal ataque deveria ser feito. Para isso uma alíquota de 0,1g do mineral irradiado foi "varrido" num gama-espectrômetro, após observar um período de resfriamento de 24 horas. Foram detectados os seguintes picos fotoelétricos: *Np-239* de 0.106, 0.230 e 323 Mev, *Au-198* de 0.412 Mev e *Na-24* de 1.38 e 2,76 Mev. (fig. 1).

*Np-239* é oriundo do decaimento do *U-239* após a reação (n,gama) sobre *U-238*<sup>(33)</sup>. *Np* apresenta quatro picos: 0,106, 0,230, 0,276 e 0,323 Mev<sup>(42)</sup>. Acima dos picos do *Np-239* somente o

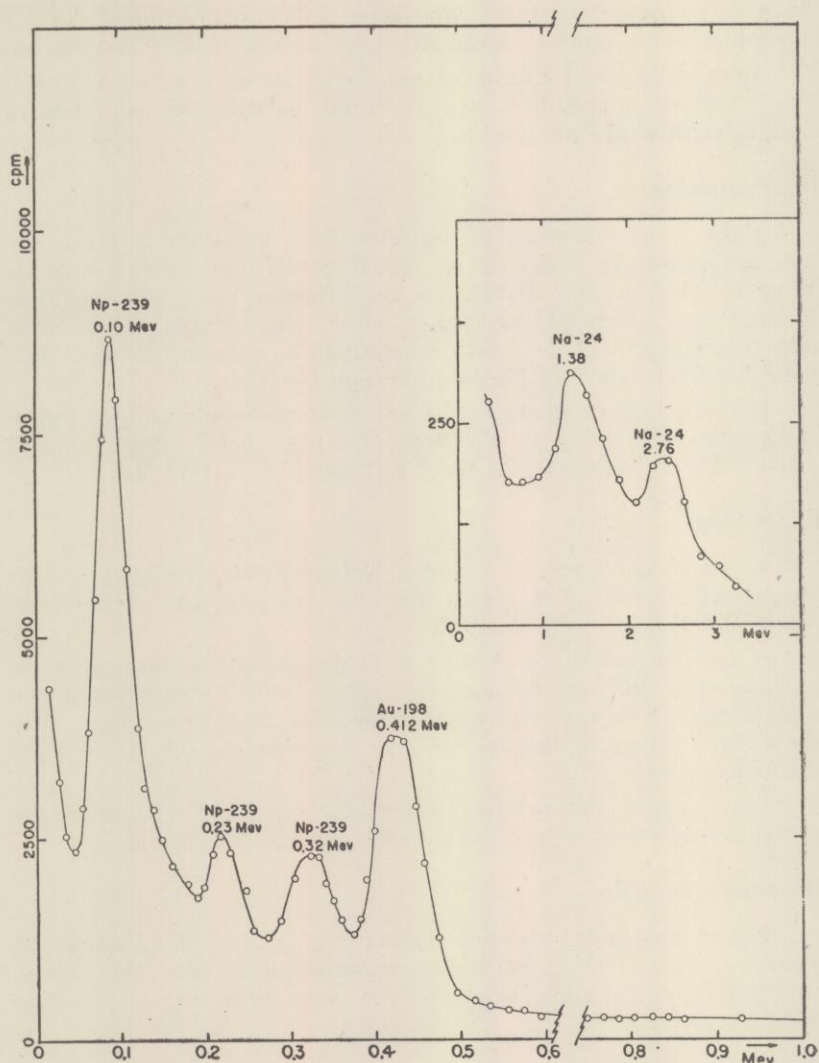


Figura 1 — Espectro do minério irradiado, após 24 horas de resfriamento, sem processamento químico.

*Au-198* tem uma contribuição importante, porque os picos do *Si-31* (0,52 Mev) já desapareceram e os picos do sódio estão bem acima dos picos do ouro (1,38 e 2,76 Mev).

Após a “varredura” do minério irradiado a amostra foi atacada com água régia, evaporada até quase secura, retomada com *HCl* 5M e centrifugada. O resíduo, característico de *SiO<sub>2</sub>* foi novamente examinado no gama-espectrômetro, observando-se então que

somente os picos do *Np* estavam ainda presentes, mas não o pico do *Au-198* (fig. 2). Concluímos então que o ataque ácido do minério solubiliza todo o ouro e uma considerável fração do neptúnio, pois o exame da solução no cintilador mostrou a presença do *Np-239*.

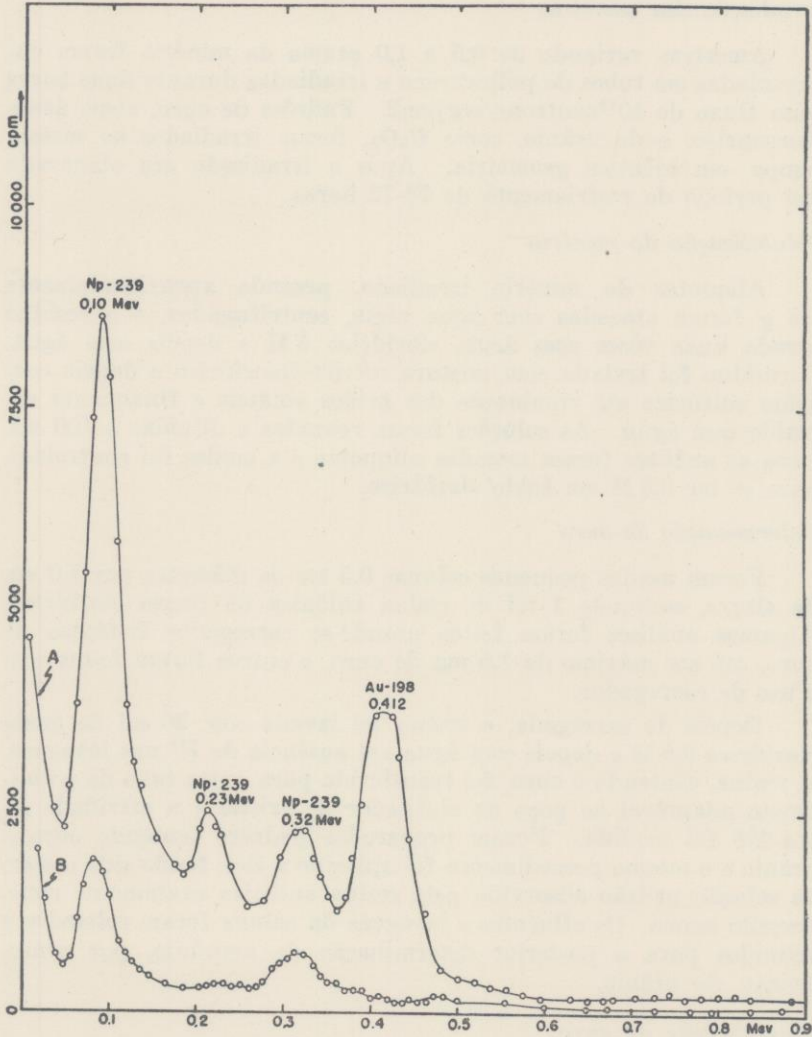


Figura 2 — A) — Espectro do minério irradiado, após 24 horas de resfriamento, sem processamento químico.  
 B) — Espectro do resíduo ( $\text{SiO}_2$ ) após digestão do minério com água régia.

A dissolução do minério por etapas, i.e., primeiro com água régia e depois solubilização do resíduo com ácidos nítrico-fluorídrico

mostrou-se mais eficiente e menos trabalhoso que a digestão direta com mistura nítrico-fluorídrico.

## Procedimento

### *Irradiação das amostras*

Amostras variando de 0,5 a 1,0 grama do minério foram encapsuladas em tubos de poliestireno e irradiadas durante duas horas num fluxo de  $10^{12}$  neutrons/seg/cm<sup>2</sup>. Padrões de ouro, como ácido cloroaurico, e de urânio, como  $U_3O_8$ , foram irradiados ao mesmo tempo, em idêntica geometria. Após a irradiação era observado um período de resfriamento de 24-72 horas.

### *Solubilização do minério*

Alíquotas do minério irradiado, pesando aproximadamente 0,3 g foram atacadas com água régia, centrifugadas, e o resíduo lavado duas vezes com ácido clorídrico 5 M e depois com água. O resíduo foi tratado com mistura nítrico-fluorídrico e depois com ácido sulfúrico até eliminação dos ácidos voláteis e finalmente extraído com água. As soluções foram reunidas e diluídas a 100 ml. Para as análises foram tomadas alíquotas e a acidez foi controlada para se ter 0,5 M em ácido clorídrico.

### *Determinação do ouro*

Foram usadas pequenas colunas 0,5 cm de diâmetro por 1,0 cm de altura, contendo 1 ml de resina aniônica na forma clorídrica. Algumas análises foram feitas usando-se carregador isotópico de ouro, até um máximo de 1,5 mg de ouro, e outras foram feitas sem o uso de carregador.

Depois de carregada, a resina foi lavada com 20 ml de ácido clorídrico 0,5 M e depois com água até ausência de  $H^+$  nas lavagens. A resina, contendo o ouro, foi transferida para outro tubo de poliestireno adaptável ao poço do cintilador de cristal e a atividade do *Au-198* foi medida. Foram preparados padrões contendo ouro e urânio e o mesmo procedimento foi aplicado a eles, tendo sido o ouro da solução padrão adsorvido pela resina aniônica exatamente como descrito acima. Os efluentes e lavagens da coluna foram coletados e reunidos para a posterior determinação de neptúnio, por conseguinte, do urânio.

### *Identificação do ouro*

A identificação do ouro foi feita examinando-se o seu espectro de energia gama e a sua pureza foi confirmada pela determinação da meia vida, pela contagem total da energia gama. As figuras 3 e 3A mostram o espectro de energia gama do padrão de ouro e da análise de ouro (minério). O conteúdo de ouro de minério foi determinado através das áreas dos picos<sup>(43)</sup>, pelas alturas dos picos e

pela contagem total da energia gama, comparadas com as mesmas medidas feitas com os padrões.

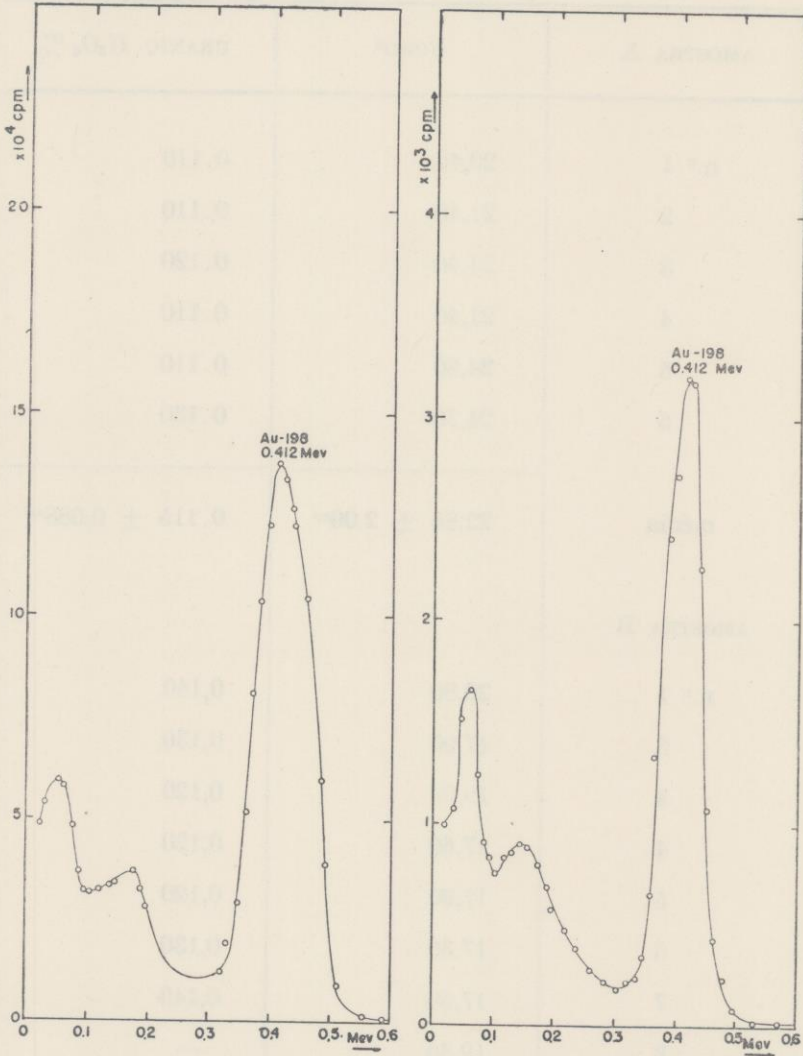


Figura 3 — Espectro do padrão de ouro retido na resina aniônica.

Figura 3A — Espectro da fração (minério) fixada na resina aniônica

A tabela III apresenta os resultados das análises de ouro em duas amostras do minério, expressos em microgramas de ouro por grama do minério.

TABELA III

Resultados da determinação de ouro e urânio no minério

AMOSTRA A	OURO <sup>a</sup>	URANIO $U_3O_8$ %
n.º 1	20,40	0.110
2	21,40	0.110
3	24,40	0.120
4	21,40	0.110
5	24,80	0.110
6	24,70	0.130
média	$22,85 \pm 2,00^{aa}$	$0.115 \pm 0,088^{aa}$
AMOSTRA B		
n.º 1	20,80	0,140
2	17,90	0,130
3	19,20	0,120
4	17,60	0,120
5	17,90	0,120
6	17,30	0,130
7	17,50	0,140
8	19,30	—
média	$18,44 \pm 1,21^{aa}$	$0,128 \pm 0,009^{aa}$

a — microgramos / grama de minério

aa — desvio padrão

### Determinação do urânio

Os efluentes e lavagens da coluna de resina aniônica foram aquecidos, neutralizados com hidróxido de amônio e tratados com ácido clorídrico até um leve excesso. À essa solução juntou-se cloreto de hidroxilamina até que a cor amarela do ferro descorou, assegurando-se assim a completa redução do neptúnio. A solução foi transferida para um cadinho de platina e um ml de ácido fluorídrico 20M foi juntado, gotejando-se depois uma solução de nitrato de lantânio contendo 20 mg de lantânio. A mistura foi agitada durante 5 minutos e centrifugada num tubo de poliestireno. O precipitado foi lavado duas vezes com 1 ml de mistura de  $HF-IM - HNO_3$  1M, novamente centrifugada e depois contada no espectrômetro gama.

O padrão contendo ouro e urânio, como já foi mencionado, depois de passar pela resina aniônica, foi submetido a um tratamento idêntico.

### Identificação do Neptúnio

A identificação do neptúnio, como no caso do ouro, foi feita pelo seu espectro de energia gama e a sua pureza foi verificada pela meia-vida.

O decaimento do  $Np-239$  foi seguido pela contagem total da energia gama do precipitado de fluoreto de lantânio (neptúnio). Como na determinação do ouro, o conteúdo de neptúnio, consequentemente de urânio, foi calculado através das áreas dos picos, das alturas dos picos e pela contagem total da energia gama, comparadas com os correspondentes medidas dos padrões.

A tabela III apresenta os resultados das análises de urânio em duas amostras do minério, expressos em porcentagem de  $U_3O_8$ .

### Discussão

Observou-se que  $Np$  e  $Au$  separam-se da sílica com relativa facilidade pelo ataque do minério com água régia. Após uma digestão do minério todo o ouro e considerável fração do neptúnio foi solubilizada. Usando-se resina aniônica forte para a retenção do ouro, o complexo cloroaurico é adsorvido mesmo em concentrações muito baixas, sem a adição de ouro como carregador. Outras impurezas foram eliminadas da resina pela lavagem com ácido clorídrico.

Os métodos comuns nos quais o ouro é separado por extração com solvente (eter ou acetato de etila), e depois precipitado pela redução a ouro metálico, requerem de 20 a 40 miligramas de ouro como carregador. O complexo cloroaurico é fortemente fixado pela resina aniônica de soluções clorídricas cuja concentração em  $HCl$  varia de 0,1 a 12,0 M<sup>(38)</sup> e a resina pode ser contada diretamente, sem necessidade de eluição do ouro fixado. Outra vantagem em

se reter o ouro numa resina aniônica é que a adsorção se dá bem mesmo na presença de ácido nítrico<sup>(38)</sup>, enquanto que nos processos comuns de redução a metal é necessária a eliminação completa do ion nitrato para garantir a redução quantitativa.

Quanto à abertura do minério, é melhor operar em etapas, i.e., primeiro com água régia, depois solubilização do resíduo com mis-

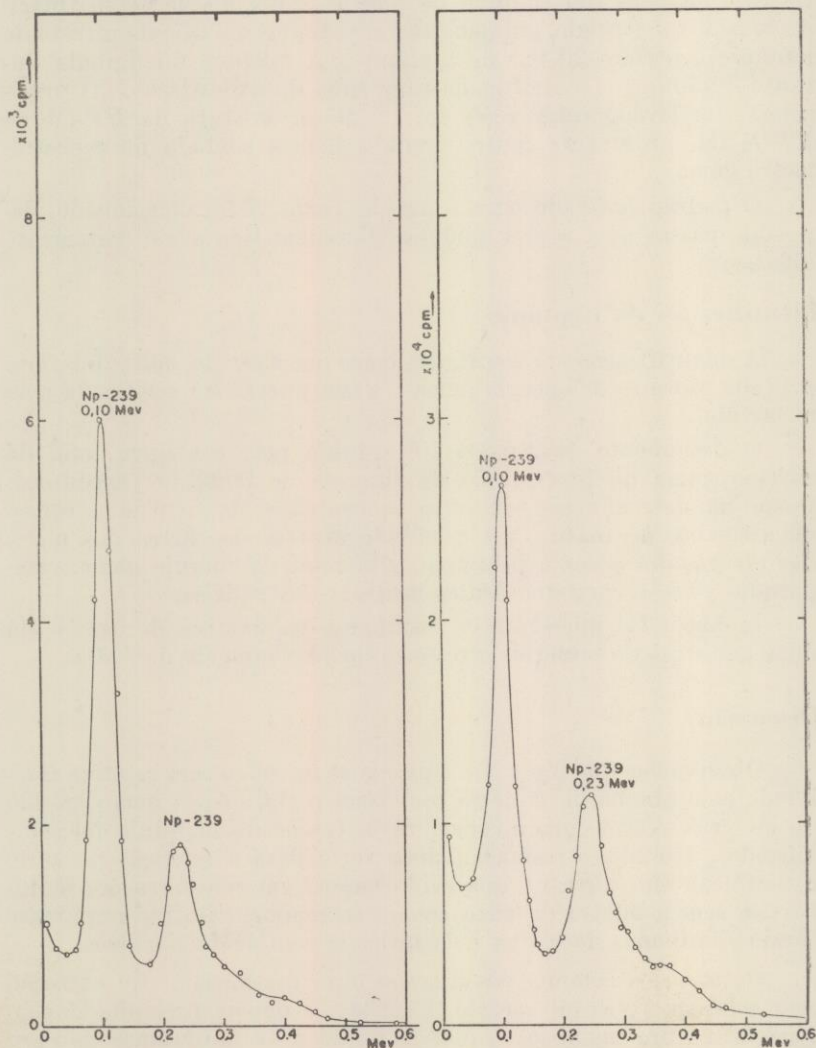


Figura 4 — Espectro dos efluentes da resina, concentrados por evaporação (Mistura sintética de ouro irradiado mais urânio irradiado).

Figura 4A — Espectro dos efluentes da resina, concentrados por evaporação (Padrão de urânio irradiado).

tura nítrico-fluorídrica. Assim, a desagregação do minério é mais eficiente e menos trabalhosa que a digestão direta com mistura de ácidos nítrico e fluorídrico.

A separação do ouro das atividades do urânio irradiado foi verificada usando-se u'a mistura sintética contendo 28 microgramas de ouro e 200 microgramas de urânio irradiado, em 20 mililitros de solução e analisando-se a mistura pelo mesmo método usado para o minério.

A acidês desta mistura foi acertada para 0,5 M em *HCl* e percolada através de uma coluna de *R-Cl* de 0,5 cm x 2,0 cm, com um fluxo de 2 ml/min. A coluna foi lavada com 10 ml de *HCl* 0,5 M e depois com água. A resina foi transferida para um tubo plástico e examinado no espectrômetro gama. A fig. 3 mostra o espectro, onde apenas os picos do *Au-198* estão presentes. Os efluentes da coluna e as lavagens foram reunidas e concentradas simplesmente por evaporação, transferidos a um tubo plástico e também examinados no espectrômetro gama. A fig. 4 mostra o espectro onde apenas os picos do *Np-239* estão presentes.

A fig. 4A foi obtida pela "varredura" do efluente de uma resina aniônica (*R-Cl*) à qual foi percolada uma solução padrão de urânio irradiado.

Experiências feitas com soluções de concentrações menores em ouro e urânio mostraram que os carregadores isotópicos de ouro e não isotópicos para neptúnio (lantânio p.ex.) são dispensáveis quando a separação destes elementos é feita com o auxílio de resinas aniônicas. Finalmente, o método de MAHLMAN e LEDDICOTTE pode ser simplificado pela omissão da precipitação dos hidróxidos, precipitando-se diretamente os fluorêtos, desde que não é necessária a separação do *Pu-239* por ser um emissor alfa.

### Precisão

A precisão do método está dentro dos limites recomendados para as análises por ativação, i.e., de 1 a 10%, conforme os desvios padrões da tabela III.

### Agradecimentos

O autor agradece ao Dr. FAUSTO W. LIMA, Chefe da Divisão de Radioquímica do IEA, pelas discussões referentes a êste trabalho e pelo seu contínuo interesse e entusiasmo pelos trabalhos de pesquisa conduzidos naquela Divisão.

## B I B L I O G R A F I A

- (1) G. V. HEVESY and H. LEVI, *Kgl. Danske Videnskab. Selskab Matfys. Medd.* **14**, 5 (1936).
- (2) BOYD, G. E., *U. S. Atomic Energy Comm.*, AECD 2507 (March 1949); *Anal. Chem.* **21**, 335 (1949).
- (3) *Isotopic 2*, n.º 2, 4 (1952). *Isotopies* é uma publicação da Isotopes Division, U. S. AEC, Oak Ridge, Tenn.
- (4) TAYLOR, T. I. e HAVENS, H. W., JR., *Nucleonics* **6**, n.º 4 (1950).
- (5) SENFTLE, F. E., e LEAVITT, W. Z., *Nucleonics* **6**, n.º 5, 54 (1950).
- (6) LEDDICOTTE, G. W., e REYNOLDS, S. A., *Nucleonics* **8**, n.º 3, 63 (1951).
- (7) TOSHIO NAKAI, SEISHI YAJIMA, ISAO FUJII e MINORU OKADA, *Nippon Kagaku Zashi*, **80**, 49-52 (1959).
- (8) Symposium on Radioisotopes — ASTM — Special Technical Publication n.º 215, December 1957.
- (9) BLANCHARD, RICHARD, L., LEDDICOTTE, GEORGE W. and MOELLER, DADE W. J. *Am. Water Works associations*, vol. **51**, n.º 8, August 1959, p. 967.
- (10) LIMA, e ABRÃO — Tratamento de água para o reator de piscina do Instituto de Energia Atômica — *Revista Engenharia*, n.º 191.
- (11) BLANCHARD, R. L., LEDDICOTTE, G. W., *U. S. Atomic Energy Comm*, Rept ORNL 2620, 1-78 (1959); *Nuclear Sci. Abstr.* **13**, 17809 (1959). Determ. of trace elements in water by neutronactivation analysis.
- (12) BLANCHARD, R. L., LEDDICOTTE, G. W., *Proc. Second International Conference on Peaceful Uses of Atomic Energy*, Geneva, 1958, Paper 796, 1-17; *Nuclear Sci. Abstr.* **12**, 14617 (1958). Neutron activation analysis of drinking water.
- (13) MEINKE, W. WAYNE AND ANDERSON, RICHARD E., *Anal. Chem.*, **26**, 907 (1957).
- (14) CONISH, F. W. — A.E.R.E. C/R 1224, HARWELL, BERKS, 1956 (Unclassified).
- (15) LEIPUNSKAYA, D. I., GAUER, Z. E., PLEROV, G. N., *Atom naya Energy*. **6**, 315-20 (1959); *Nuclear Sci. Abstr.* **13**, 12525 (1959). Neutron Activation Analysis of rock and ore concentrate specimens.
- (16) REED, G. W., KIGOSHI, K., TURKEVICH, A., *Proc. Second International Conference on Peaceful Uses of Atomic Energy*, Genova, 1958, Paper **953**, 1-11; *Nuclear Sci. Abstr.* **12**, 14624 (1958), Activation analysis for heavy elements in stone meteorites.
- (17) SMALES, A. A., et al., *Proc. Second International Conference on Peaceful Uses of Atomic Energy*, Geneva, 1958, Paper **282**. 1-15; *Nuclear Sci. Abstr.* **13**, 6603 (1959). Geochemical determinations using radioactive and stable isotopes.
- (18) WINCHSTER, J. W. "Progress in Inorganic Chemistry", vol 2, Interscience, N. Y., 10,59. Radioactivation analysis in inorganic geochemistry.
- (19) BATE, G. L., HUIZENGA, J. R., POTRATZ, H. A., *Geochim. et Cosmochim Acta* **16**, 88-100 (1959); *Nuclear Sci. Abstr.* **13**, 16037 (1959). Thorium in stone meteorites by neutron activation analysis.

- (20) BATE, G. L., POTRATZ, H. A., HZIZENGA, J. R., *Geochim et Cosmochim Acta* **14**, 118-25 (1958); *Anal. Abstr.* **6**, 885 (1959). Thorium in iron meteorites. Preliminary investigation.
- (21) EHMANN, W. D., HUIZENGA, J. R., *Geochim et Cosmochim. Acta* **17**, 125 (1950). Bismuth, Thallium, and mercury in stone meteorites by activation analysis.
- (22) REED, G. W., HAMAGUCHI, H., KEVICH, A., *Geochim. et Cosmochim Acta* **13**, 248-55 (1958); *Nuclear Sci. Abstr.* **12**, 9546 (1958). Uranium contents of iron meteorites.
- (23) EBERT, K. H., KÖNIG, H., WÄKE, H., *Z. Naturforsch* **12a**, 763-5 (1957); *Anal. Abstr.* **5**, 4094 (1958). New Methods for Determination of Very Small Amounts of Uranium and Application to Analysis of Stone Meteorites.
- (24) LEDDICOTTE, G. W., MULLINS, W. T., BATE, L. C. ENERGY, J. F., U. S. Atomic Energy Comm., Rept. TID-7555, 192-215 (1958); *Anal. Abstr.* **6**, 2472 (1959). Determination of trace elements in reactor material by neutron activation analysis.
- (25) SPENCER, R. P. MICHELL, T. G., KING, E. R., *Intern. 5, Appl. Radiation and Isotopes* **3**, 104-12 (1958). Medical applications of neutrons activation analysis.
- (26) BERG, D. G., *Proc. Second International Conference on Peaceful Uses of Atomic Energy*, Geneva, 1958. Paper 841, 1-14; *Nuclear Sci. Abstr.* **12**, 14619 (1958). Activation analysis in biological and medicinal research.
- (27) BENSON, A. A., *Proc. Second International Conference on Peaceful Uses of Atomic Energy*, Geneva, 1958, Paper 858, 1-13; *Nuclear Sci. Abstr.* **12**, 14619 (1958). Application of nuclear reactor in biochemical analysis. Neutrons activation chromatography.
- (28) GIBBONS, D., *Intern. J. Appl. Radiation and Isotopes* **4**, 45-9 (1958). Determination of gold in biological materials by neutron activation analysis.
- (29) MERZ, E., HERR., W., *Proc. Second International Conference on Peaceful Uses of Atomic Energy*, Geneva, 1958, Paper 984, 1-11, *Nuclear Sci. Abstr.* **13**, 6968 (1958). Micro determination of isotope abundance by neutron activation.
- (30) WHITE, MAX, G. "Urânio nos Conglomerados Auríferos da Mina de Ouro Canavieiras, Estado da Bahia, Brasil" — Conselho Nacional de Pesquisas, 1957.
- (31) BENEDICT, MANSON AND PIGFORD, THOMAS H., "Nuclear Chemical Engineering". Mc-Graw Hill Company, Inc. 1957 — pg. 134 and 142.
- (32) PRICE, T. D., and TELFORD R. E., "Analytical Chemistry of the Manhattan Project", Clement J., Rodden, Editor, Mc-Graw-Hill Book Company, Inc. 1950, Division VIII, Volume 1, pg. 410.
- (33) MAHLMAN, H. A., LEDDICOTTE, G. W., *Anal. Chem.* **27**, 823 (1955).
- (34) HUDGENS, J. E., JR. *Anal. Chem.* **24**, 1704 (1952).
- (35) COWEN, G. A., *Collected Radiochemical Procedures*, La — 1721 (Rev.) 197 (1954).
- (36) WEISS, L. C., STEERS, A. W., BOLLINGER, H. M., *Anal. Chem.* **26**, 586 (1954).
- (37) SCHWEITZER, G. X. and BISHOP, W. N., *J. Am. Chem. Soc.* **75**, 6330 (1953)

- (38) SUSSMAN, S., NACHOD, F. C. and WOOD, W., *Ind. Eng. Chem.* **37**, 618 (1954).
- (39) KRAUS, KURT, A., NELSON FREDERICK "Symposium on Ion Exchange and Chromatography in Analytical Chemistry". ASTM Special Technical Publication n.º 195, 1956.
- (40) LIMA, F. W., ABRÃO, A., and PAGANO, C., "Análises por Ativação levadas a efeito com o Reator de Piscina do IEA. Parte I — XIII Congresso Brasileiro de Química Bahia, 1958.
- (41) LIMA, F. W., ABRÃO A., PAGANO C., TOGNOLI L., "Análises por Ativação levadas a efeito com o Reator de Piscina do IEA — Parte II — XIII Congresso Brasileiro de Química, Bahia, 1958.
- (42) CROUTHAMEL, CAL E., and FUDGE, ALAN J. *Inorg. Nucl. Chem.* **5**, n.º 3, 240 (1956).
- (43) CONNALY, R. E., and LEBOUÉ, M. B. *Anal. Chem.* **25**, 1095 (1953).

DIVISÃO DE RADIOQUÍMICA  
INSTITUTO DE ENERGIA ATÔMICA  
SÃO PAULO

Recebido em 12 de Junho de 1960