

## DETERMINAÇÃO DE ELEMENTOS MUTUAMENTE INTERFERENTES EM ANÁLISE POR ATIVAÇÃO. ESTUDO DOS GRUPOS: Sc-Zn, Hg-Se E As-Sb-Br.

Ana Maria G. Figueiredo e Laura T. Atalla  
Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares  
São Paulo — Brasil

### RESUMO

A determinação dos elementos presentes nos grupos Sc-Zn, Hg-Se e As-Sb-Br constitui um problema clássico em análise por ativação com nêutrons, já que os radioisótopos formados apresentam fotopicos em energias muito próximas no espectro de raios gama.

Faz-se, no presente trabalho, um estudo da possibilidade de determinação instrumental e simultânea desses elementos por meio da técnica de subtração de espectros. Para esse estudo prepararam-se misturas artificiais dos elementos interferentes, em proporções variadas.

Estudaram-se também separações radioquímicas para os elementos mencionados, por meio de traçadores.

### SUMMARY

The determination of the elements present in the groups Sc-Zn, Hg-Se and As-Sb-Br represents a classical problem in thermal neutron activation analysis, since the energy values of the gamma-ray photopeaks of the radioisotopes of these elements formed by thermal neutron activation are very close located in the spectrum.

A study is presented of the possibility of simultaneous instrumental determination of these elements by means of spectrum stripping technique. For this purpose, artificial mixtures of the interfering elements, in varying proportions, were prepared.

Radiochemical separations procedure for the above mentioned elements were also studied by means of tracers.

### INTRODUÇÃO

Um dos problemas mais sérios encontrados em análise por ativação multielementar é o das interferências. Dentre essas, deve-se ressaltar a que ocorre quando os raios gama emitidos por dois ou mais radioisótopos dão origem a fotopicos muito próximos no espectro de raios gama.

Neste trabalho, realizou-se um estudo sobre este tipo particular de interferências, muito freqüente em análise por ativação, já que o espectro de raios gama de muitos radioisótopos apresenta mais de um fotopico e, algumas vezes, um grande número deles.

Quando existiam apenas detectores Geiger-Müller, a análise por ativação multielementar requeria separações radioquímicas para cada elemento. Mais tarde, com a introdução dos detectores de cintilação de NaI(Tl), tornou-se possível, algumas vezes, a realização de análises instrumentais. A técnica de subtração de espectros<sup>(1)</sup> foi então introduzida para melhorar a análise por ativação instrumental já que, por meio desta técnica, o espectro complexo pode ser reduzido até que o fotopico de interesse esteja livre de atividades interferentes.

Entretanto, o maior progresso da análise por ativação instrumental ocorreu com a introdução dos detectores de estado sólido. Seu poder de resolução, muito maior que o dos detectores de NaI(Tl), levou os radioquímicos a acreditarem num domínio da análise por ativação instrumental e, conseqüentemente, na possibilidade de deixar completamente de lado as separações radioquímicas.

Todavia, apesar de o poder de resolução dos detectores de Ge(Li) ser muito alto, há muitos casos de análises de vários materiais que não podem ser resolvidos inteiramente sem que se recorra a separações radioquímicas em grupos de elementos, ou mesmo de cada elemento isoladamente.

As separações em grupo não são suficientes, no caso de estarem presentes, no grupo, dois ou mais elementos que dêem origem a radioisótopos com fotopicos em energias muito próximas.

Os elementos dos grupos Sc-Zn, Hg-Se e As-Sb-Br são exemplos típicos desse problema, já que, por ativação com nêutrons, apresentam as seguintes reações nucleares:

$^{64}\text{Zn}(n, \gamma) \text{ } ^{65}\text{Zn}$  (T 1/2 = 243,8 dias;  $E_{\gamma} = 1115,52$  keV)

$^{45}\text{Sc}(n, \gamma) \text{ } ^{46}\text{Sc}$  (T 1/2 = 83,9 dias;  $E_{\gamma} = 889,30$  e  $1120,50$  keV)

$^{202}\text{Hg}(n, \gamma) \text{ } ^{203}\text{Hg}$  (T 1/2 = 46,6 dias;  $E_{\gamma} = 279,17$  keV)

$^{74}\text{Se}(n, \gamma) \text{ } ^{75}\text{Se}$  (T 1/2 = 120,0 dias;  $E_{\gamma} = 135,90; 264,50; 279,50$  keV)

$^{75}\text{As}(n, \gamma) \text{ } ^{76}\text{As}$  (T 1/2 = 1,10 dias;  $E_{\gamma} = 559,10; 657,10$  keV)

$^{121}\text{Sb}(n, \gamma) \text{ } ^{122}\text{Sb}$  (T 1/2 = 2,70 dias;  $E_{\gamma} = 564,08; 692,76$  keV)

$^{81}\text{Br}(n, \gamma) ^{82}\text{Br}$  (T 1/2 = 1,48 dias;  $E\gamma = 554,34; 619,10; 698,36; 776,50; 827,79; 1044,00$  keV)

O objetivo deste trabalho é estabelecer qual a precisão e exatidão que pode ser esperada dos resultados, quando os elementos citados estão presentes em misturas de várias proporções e são analisados sem separação química, aplicando a técnica da subtração visual de espectros.

Deve-se ter em mente que a desintegração radioativa é um fenômeno aleatório que obedece à distribuição de Poisson. Por esse motivo, o número de contagem Ni, obtido em cada canal i do multianalisador é afetado de um erro que corresponde a  $\sqrt{Ni}$ . Em cada subtração um erro estatístico adicional é introduzido no espectro remanescente. Conseqüentemente, a técnica de subtração de espectros apresenta uma limitação que depende da relação entre as alturas dos fotopicos a serem subtraídos e também de suas energias.

Levando em conta as limitações da análise por ativação instrumental para os elementos estudados neste trabalho, aplicaram-se também algumas separações radioquímicas. Sc foi separado de Zn por cromatografia de extração, usando-se fosfato de tri n-butila (TBP) como agente complexante, tomando como base o fato de já ter sido mostrado<sup>(2, 3, 4)</sup> que a retenção de Sc, em meio HCl, é quase completa quando se usa esse agente complexante. Realizou-se a separação de Hg e Se por meio de uma resina aniônica na forma sulfato, usando-se as condições indicadas por Miya-

mary e Lima<sup>(5)</sup>. As e Sb foram separados de Br por coprecipitação com  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , aplicando-se a técnica descrita por Vasconcelos<sup>(6)</sup>. Em seguida, As foi separado de Sb por meio de uma resina aniônica na forma cloreto, conforme descrito por Samsahl<sup>(7)</sup> e também aplicado por Miyamaru e Lima<sup>(5)</sup>.

## INTERFERÊNCIAS NO ESPECTRO DE RAIOS GAMA

a) **Grupo do Sc-Zn** – A análise de traços de Zn é feita geralmente por meio da atividade do  $^{65}\text{Zn}$ .

O espectro de raios gama do  $^{65}\text{Zn}$  apresenta um único fotopico em 1115,52 keV de baixa intensidade, devido às características nucleares dos isótopos envolvidos na reação (n,  $\gamma$ ).

A presença de Sc na amostra a ser analisada é uma séria interferência, devido ao fotopico em 1120,5 keV do  $^{46}\text{Sc}$ . É claro que a interferência será mais ou menos séria dependendo das concentrações relativas dos núclídeos presentes na amostra.

b) **Grupo do Hg-Se** – O radioisótopo mais favorável para a determinação de Hg por análise por ativação com nêutrons é o  $^{203}\text{Hg}$ . Este radioisótopo, como o  $^{65}\text{Zn}$ , apresenta, no seu espectro de raios gama, um único fotopico ( $E\gamma = 279,2$  keV) que coincide com o fotopico de 279,5 keV do  $^{75}\text{Se}$ . A interferência do  $^{75}\text{Se}$  no espectro de raios gama do  $^{203}\text{Hg}$  pode ser vista na Figura 1, onde se pode notar que é impossível discriminar os dois fotopicos.

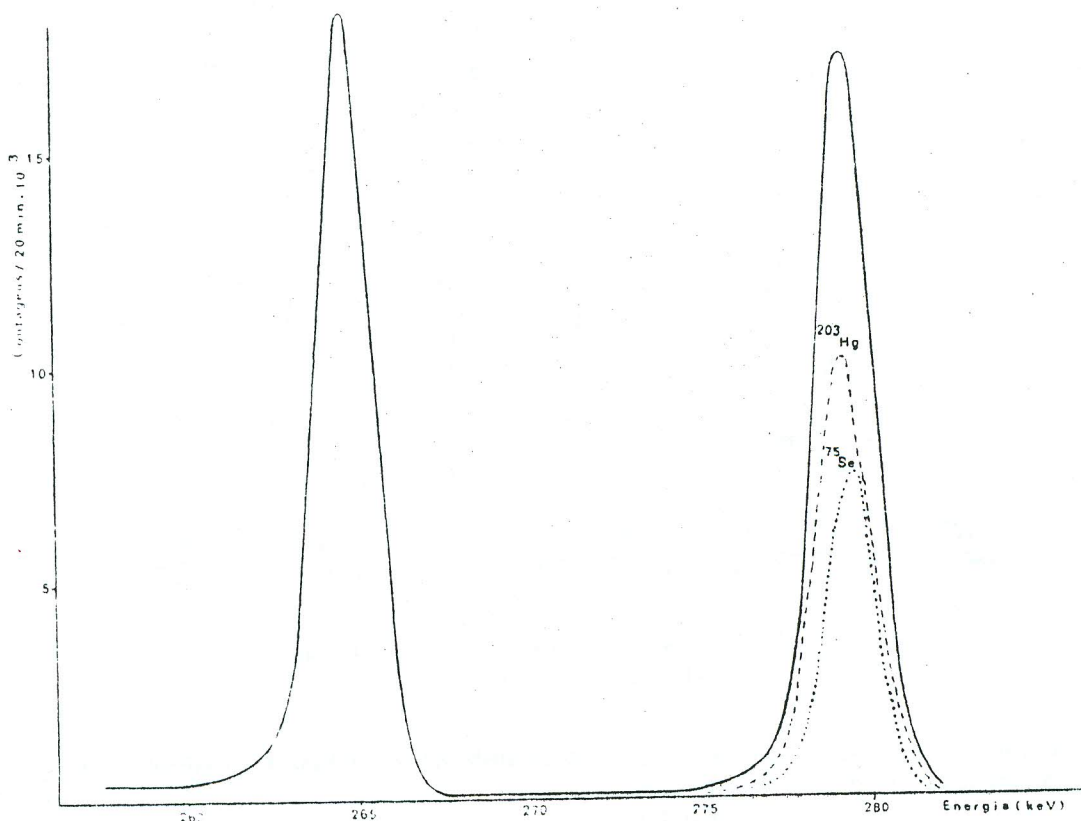


Figura 1 – Espectro de uma mistura de  $^{203}\text{Hg}$  e  $^{75}\text{Se}$  em detector de Ge-Li com Resolução de 3,0 keV.

c) **Grupo do As-Sb-Br** – A determinação de As, por análise por ativação instrumental sofre a interferência tanto de antimônio como de bromo, já que o fotopico principal do  $^{76}\text{As}$  ( $E_\gamma = 559,1$  keV) é muito próximo do  $^{122}\text{Sb}$  ( $E_\gamma = 564,1$  keV) e do  $^{82}\text{Br}$  ( $E_\gamma = 554,3$  keV). O espectro de raios gama do  $^{76}\text{As}$  apresente também um fotopico em 657,1 keV, de baixa intensidade, não podendo, portanto, ser usado para determinação de traços de As.

Como o radioisótopo  $^{76}\text{As}$  tem meia vida mais curta que o  $^{82}\text{Br}$  e o  $^{122}\text{Sb}$ , o espectro de raios gama de uma amostra irradiada deve ser registrado o mais rápido possível após a irradiação, para se obter a maior relação entre as áreas dos fotopicos. Esta é uma condição desfavorável para a análise por ativação instrumental, já que, freqüentemente, é necessário esperar o decaimento da matriz ou dos radioisótopos de meia vida curta formados.

A interferência do  $^{122}\text{Sb}$  no espectro de raios gama do  $^{76}\text{As}$  é vista na Figura II.

## PARTE EXPERIMENTAL

### I – Análise por Ativação Instrumental

#### Aparelhagem:

1 – Analisador de 400 canais TMC – modelo 404-6 acoplado a um detector de NaI (T1), tipo poço –  $7,5 \times 7,5$  cm.

2 – Analisador de 4096 canais Nuclear Chicago, acoplado a um detector de Ge(Li), ORTEC, coaxial, modelo 8001 – 0424. A resolução do sistema foi de 3,0 keV para a linha de 1332 keV do  $^{60}\text{Co}$ .

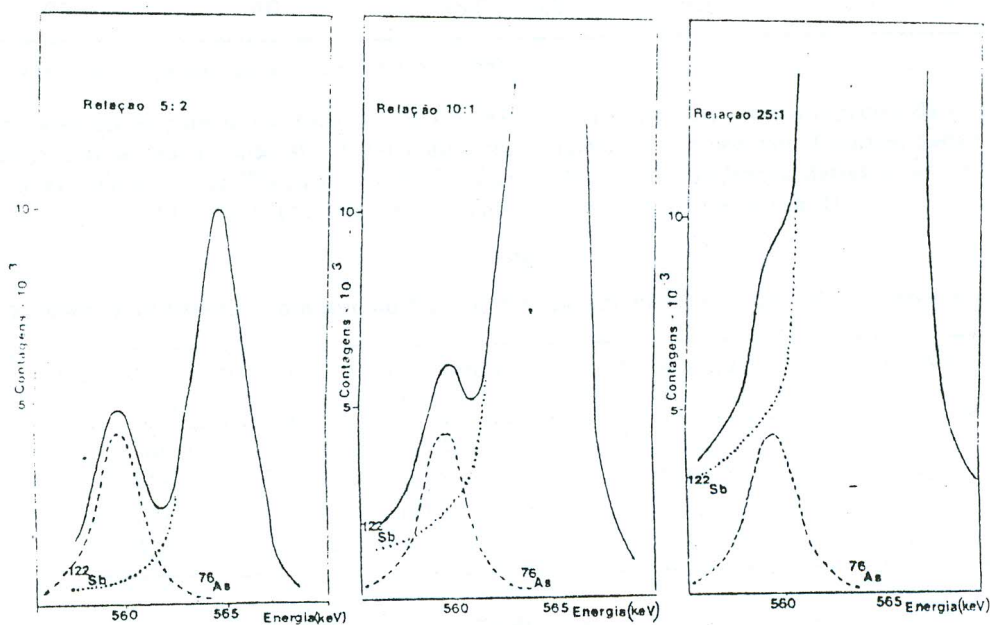


Figura II – Espectros de misturas de  $^{122}\text{Sb}$  e  $^{76}\text{As}$  em detector de Ge-Li (Resolução: 3,0 keV)

### Preparação das Soluções de Traçadores e das Misturas de Radioisótopos

Os elementos ou seus óxidos, após um período de irradiação de 8 horas em um fluxo de nêutrons térmicos de  $10^{12} \text{ n cm}^{-2} \text{ S}^{-1}$ , foram dissolvidos com reagentes adequados. As soluções foram então diluídas com água desionizada. Os traçadores de Hg e Se foram preparados por irradiação de soluções de  $\text{HgNO}_3$  e  $\text{H}_2\text{SeO}_3$  com ampolas de quartzo.

As misturas foram preparadas diretamente nos tubos de contagem. Uma quantidade fixa de traçador do elemento a ser analisado foi adicionada a vários tubos, sendo um deles usado como padrão. Adicionaram-se, então, quantidades crescentes do radioisótopo interferente nos outros tu-

bos. Paralelamente, preparou-se um tubo de contagem contendo apenas o elemento interferente, para ser usado na subtração do espectro.

### Técnica de Subtração de Espectros

A subtração de espectros foi realizada registrando-se o espectro complexo no analisador multicanal e, em seguida, subtraindo-se visualmente o espectro interferente no osciloscópio. A subtração foi feita tomando como referência o desaparecimento de um segundo fotopico do espectro de raios gama do radioisótopo interferente. A área do fotopico de interesse no espectro final foi comparada com a área do fotopico correspondente do espectro padrão. Por meio da equação:

$$m = m_p \frac{C}{C_p}$$

onde:  $m_p$  = quantidade do elemento **M** no padrão  
 $C_p$  = taxa de contagem do radioisótopo  $M^*$  em  $m_p$   
 $C$  = taxa de contagem de  $M^*$  na mistura, após a subtração do interferente

é possível encontrar a quantidade  $m$  do elemento **M** na mistura.

O valor médio  $m$ , o desvio padrão  $s$  e o erro percentual médio  $E_m$  foram calculados por meio de  $n$  determinações de  $m$ .

O erro percentual médio é definido pela seguinte relação:

$$E_m = \frac{|\bar{m} - \mu|}{\mu} \times 100$$

onde  $\mu$  é o valor real de  $m$ .

a) **Aplicação da técnica a misturas de  $^{46}\text{Sc}$  e  $^{65}\text{Zn}$**   
 Para verificar a extensão dos erros que podem ser esperados na determinação de  $\text{Zn}$ , quando a amostra irradiada contém  $\text{Sc}$ , manteve-se fixa a atividade do  $^{65}\text{Zn}$  e adicionaram-se quantidades crescentes de  $^{46}\text{Sc}$ . O fotopico de 889,3 keV do  $^{46}\text{Sc}$  foi usado como referência para a subtração visual. Os resultados obtidos encontram-se na Tabela I.

Como o fotopico de 889,3 keV do  $^{46}\text{Sc}$  situa-se no patamar Compton do espectro do  $^{65}\text{Zn}$ , a interferência do

TABELA I

Análise de  $\text{Zn}$ , por meio da Atividade do  $^{65}\text{Zn}$ , após Subtração do Espectro do  $^{46}\text{Sc}$ .

Sc Adicionado ( $\mu\text{g}$ )	Zn Adicionado ( $\mu\text{g}$ )	DETECTOR DE NaI(T1)		DETECTOR DE Ge-Li	
		Zn encontrado ( $\mu\text{g}$ )	Erro Médio (%)	Zn encontrado ( $\mu\text{g}$ )	Erro Médio (%)
0,13	46,2	48,0 $\pm$ 1,0 <sup>(*)</sup>	1,0	40,5 $\pm$ 6,0 <sup>(*)</sup>	12,3
0,32	46,2	47,7 $\pm$ 0,6	0,6	38,4 $\pm$ 6,9	16,9
0,64	46,2	46,1 $\pm$ 2,4	2,4	40,6 $\pm$ 6,9	12,1
0,96	46,2	46,2 $\pm$ 3,9	3,9	36,0 $\pm$ 3,6	22,1
1,28	46,2	45,2 $\pm$ 5,2	5,2	30,1 $\pm$ 6,5	34,9

(\*) Médias e desvios-padrão para cinco determinações.

$\text{Zn}$  na determinação do  $\text{Sc}$  parecia também ser possível. Fizaram-se experiências adicionando-se atividades crescentes do  $^{65}\text{Zn}$  a uma atividade fixa de  $^{46}\text{Sc}$ , para confirmar essa suposição. A técnica de subtração de espectros não foi apli-

cada neste caso, pois o espectro de raios gama do  $^{65}\text{Zn}$  não apresenta um segundo fotopico para ser usado como referência. Os resultados destas séries de experiências encontram-se nas Tabelas II e III.

TABELA II

Interferência do Patamar Compton do  $^{65}\text{Zn}$  no fotopico de 889,3 keV do  $^{46}\text{Sc}$  - (Detector: NaI(T1))

Zn Adicionado ( $\mu\text{g}$ )	Sc Adicionado ( $\mu\text{g}$ )	Sc Encontrado ( $\mu\text{g}$ )	Erro Médio (%)
46,2	0,13	0,12	7,7
115,5	0,13	0,13	0,0
231,0	0,13	0,15	15,4
462,0	0,13	0,16	23,1

TABELA III

Interferência do Patamar Compton do  $^{65}\text{Zn}$  no fotopico de 889,3 keV do  $^{46}\text{Sc}$  - (Detector: Ge(Li))

Zn Adicionado (mg)	Sc Adicionado ( $\mu\text{g}$ )	Sc Encontrado ( $\mu\text{g}$ )	Erro Médio (%)
0,235	0,64	0,66	3,1
0,462	0,64	0,63	1,6
1,155	0,64	0,63	1,6
2,310	0,64	0,62	3,1

b) **Aplicação da técnica a misturas de  $^{203}\text{Hg}$  e  $^{75}\text{Se}$**  – A interferência de Se na determinação de Hg foi estudada aumentando-se a atividade do  $^{75}\text{Se}$  e mantendo-se fixa a

atividade do  $^{203}\text{Hg}$ . O fotopico de referência usado para a subtração do espectro do  $^{75}\text{Se}$  foi o de 135,9 keV. Os resultados obtidos estão nas Tabelas IV e V.

TABELA IV

Análise de Hg, por meio da Atividade do  $^{203}\text{Hg}$ , após Subtração do Espectro do  $^{75}\text{Se}$  – (Detector: NaI(Tl))

Se Adicionado ( $\mu\text{g}$ )	Hg Adicionado ( $\mu\text{g}$ )	Hg Encontrado ( $\mu\text{g}$ )	Erro Médio (%)
5,0	1,0	$1,01 \pm 0,02^{(*)}$	1,0
10,0	1,0	$1,04 \pm 0,02$	4,0
20,0	1,0	$0,89 \pm 0,01$	11,0
30,0	1,0	$0,88 \pm 0,04$	12,0
50,0	1,0	$0,82 \pm 0,08$	18,0
100,0	1,0	$0,69 \pm 0,07$	31,0

(\*) Médias e desvios-padrão para cinco determinações.

TABELA V

Análise de Hg por meio da Atividade do  $^{203}\text{Hg}$ , após Subtração do Espectro do  $^{75}\text{Se}$  – (Detector: Ge(Li))

Se Adicionado ( $\mu\text{g}$ )	Hg Adicionado ( $\mu\text{g}$ )	Hg Encontrado ( $\mu\text{g}$ )	Erro Médio (%)
42,5	16,0	$16,5^{(*)}$	3,1
85,0	16,0	15,0	6,2
170,0	16,0	15,0	6,2
260,0	16,0	13,5	15,6
340,0	16,0	12,8	20,0
430,0	16,0	12,1	24,4

(\*) Médias e desvios-padrão para cinco determinações.

c) **Aplicação da técnica a misturas de  $^{76}\text{As}$  e  $^{122}\text{Sb}$**  – A interferência simultânea do  $^{82}\text{Br}$  e  $^{122}\text{Sb}$  no espectro do  $^{76}\text{As}$  não foi estudada pois uma dupla subtração iria conduzir a erros maiores que os que seriam cometidos em apenas uma subtração.

O uso de um detector de NaI(Tl) para o estudo do par As-Sb não foi possível pois os fotopicos de referência (675,1 keV do  $^{76}\text{As}$  e 692,8 keV do  $^{122}\text{Sb}$ ) se superpõem

totalmente no espectro de raios gama. A subtração do espectro do  $^{122}\text{Sb}$  de um espectro mais complexo também não foi possível, mesmo usando-se um detector de Ge(Li), porque o fotopico de referência que seria usado para a subtração do  $^{122}\text{Sb}$  tem uma intensidade muito baixa. O procedimento inverso, isto é, a subtração do espectro do  $^{76}\text{As}$  foi, portanto, adotada. A Tabela VI mostra os resultados obtidos.

TABELA VI

Análise de Sb, por meio da Atividade do  $^{122}\text{Sb}$ , após Subtração do Espectro do  $^{76}\text{As}$  – (Detector: Ge(Li))

As Adicionado ( $\mu\text{g}$ )	Sb Adicionado ( $\mu\text{g}$ )	R <sup>(**)</sup> As : Sb	Sb Encontrado ( $\mu\text{g}$ )	Erro Médio (%)
2,96	3,90	1 : 1	$3,67 \pm 0,15^{(*)}$	5,9
8,30	3,30	3 : 1	$3,27 \pm 0,18$	0,9
29,64	5,61	5 : 1	$5,21 \pm 0,55$	7,1
7,41	0,85	9 : 1	$0,98 \pm 0,19$	15,3
25,37	2,40	11 : 1	$2,11 \pm 0,26$	21,1

(\*) Médias e desvios-padrão para cinco determinações.

(\*\*) Relação entre as áreas dos fotopicos de  $^{76}\text{As}$  e  $^{122}\text{Sb}$ .

d) **Aplicação da técnica a misturas de  $^{82}\text{Br}$  e  $^{76}\text{As}$**  – O mesmo estudo foi aplicado a misturas de  $^{82}\text{Br}$  e  $^{76}\text{As}$ . O fotopico de 679,1 keV do  $^{82}\text{Br}$  foi usado como referência para a subtração da atividade do  $^{82}\text{Br}$ . Os resultados obtidos encontram-se nas Tabelas VII e VIII.

## II – Análise por Ativação com Separação Química

**Aparelhagem:** Analisador monocanal Chicago, modelo 8775, acoplado a um detector de NaI(Tl) tipo poço de 5,0 x 4,4 cm.

TABELA VII

Análise de As por meio da Atividade do  $^{76}\text{As}$ , após Subtração do Espectro do  $^{82}\text{Br}$  – (Detector: NaI(Tl))

Br Adicionado ( $\mu\text{g}$ )	As Adicionado ( $\mu\text{g}$ )	R(**) Br : As	As Encontrado ( $\mu\text{g}$ )	Erro Médio (%)
26,80	1,43	1 : 1	1,43 $\pm$ 0,03(*)	0,0
35,94	0,78	3 : 1	0,70 $\pm$ 0,02	10,3
40,26	0,45	5 : 1	0,35 $\pm$ 0,06	22,2
10,45	0,069	9 : 1	0,066 $\pm$ 0,010	4,4
15,20	0,034	25 : 1	0,031 $\pm$ 0,016	8,2

(\*) Médias e desvios-padrões para cinco determinações.

(\*\*) Relação entre o fotopico de 554 keV do  $^{82}\text{Br}$  e o fotopico de 559 keV do  $^{76}\text{As}$ .

TABELA VIII

Análise de As, por meio da Atividade do  $^{76}\text{As}$ , após Subtração do Espectro do  $^{82}\text{Br}$  – (Detector: Ge(Li))

Br Adicionado ( $\mu\text{g}$ )	As Adicionado ( $\mu\text{g}$ )	R(**) Br : As	As Encontrado ( $\mu\text{g}$ )	Erro Médio (%)
22,3	0,68	1 : 1	0,58 $\pm$ 0,02(*)	14,7
55,9	0,38	5 : 1	0,36 $\pm$ 0,00	5,3
12,4	0,049	9 : 1	0,047 $\pm$ 0,011	4,1
202,1	0,57	12 : 1	0,60 $\pm$ 0,23	5,3
99,5	0,17	20 : 1	0,14 $\pm$ 0,04	17,7

(\*) Médias e desvios-padrão para cinco determinações.

(\*\*) Relação entre o fotopico de 554 keV do  $^{82}\text{Br}$  e o fotopico de 559 keV do  $^{76}\text{As}$ .

**Reagentes:** Além dos reagentes químicos usuais, usaram-se também os seguintes:

Kieselguhr silanizado Merck – grãos de 0,2 a 0,3 mm  
Tributilfosfato (TBP)

Resina Aniônica Amberlite CG-400 – tipo I – 100-200 mesh

Resina Aniônica Bio-Rad Ag<sup>2</sup> X-8 100 a 200 mesh

Todos os reagentes usados neste trabalho foram de grau analítico e usou-se água desionizada em todas as separações químicas.

**Procedimento:** Para evitar interferências entre os radioisótopos estudados neste trabalho, os experimentos foram realizados com um único radioisótopo de cada vez, para a determinação dos rendimentos das separações.

a) **Separação de Sc e Zn** – Aplicou-se a técnica de cromatografia de extração na separação de Sc e Zn. Utilizou-se kieselguhr impregnado com TBP (relação 1 : 1) como fase estacionária e HCl 8N como fase móvel. As condições experimentais foram idênticas às aplicadas por Vasconcelos e Lima<sup>(4)</sup> para análise por ativação de minerais. Os resultados referentes aos rendimentos obtidos na separação de Sc e Zn encontram-se na Tabela IX.

b) **Separação de Se e Hg** – A separação de Se e Hg foi realizada por meio de uma resina aniônica na forma sulfato. As condições aplicadas foram semelhantes às já utilizadas por Miyamaru e Lima<sup>(5)</sup> para análise de partículas de aerossóis. O mercúrio foi retido na resina e o Se foi praticamente todo recuperado no efluente. O mercúrio pode ser eluído da coluna com uma solução 0,1N de HCl. Os resultados encontram-se na Tabela X.

TABELA IX  
Comportamento de Sc e Zn em Kieselguhr Impregnado com TBP

EXPERIMENTO	Sc		Zn	
	RETENÇÃO (%)	EFLUENTE (%)	RETENÇÃO (%)	EFLUENTE (%)
1	91,0	0,8	0,5	99,5
2	94,7	1,0	1,6	101,1
3	92,9	3,7	1,4	100,8
4	92,6	0,1	1,0	98,9
5	93,4	0,6	1,0	98,4
Média e Desvio-Padrão	92,9 ± 1,3	1,2 ± 1,4	1,1 ± 0,4	99,7 ± 1,2

TABELA X  
Comportamento de Se e Hg em uma Resina Aniônica na forma sulfato

EXPERIMENTO	Hg		Se	
	RETENÇÃO (%)	EFLUENTE (%)	RETENÇÃO (%)	EFLUENTE (%)
1	101,1	0,5	1,0	102,3
2	100,8	0,0	1,1	101,8
3	101,4	0,3	1,6	101,3
4	98,5	0,9	1,0	98,9
5	99,8	1,2	0,9	97,6
6	101,5	0,0	–	–
Média e Desvio-Padrão	100,5 ± 1,1	0,5 ± 0,5	1,1 ± 0,3	100,2 ± 1,9

c) **Separação de bromo de arsênio e antimônio** – A separação de bromo de arsênio e antimônio foi realizada por meio da técnica de coprecipitação de As e Sb com  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ . Adicionaram-se apenas carregadores de Br e Fe (10 mg de cada) antes da precipitação de  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  com  $\text{NH}_4\text{OH}$ . Br foi quantitativamente recuperado do filtrado

por meio de precipitação com AgBr. A Tabela XI mostra o comportamento de Br, As e Sb, ainda que os experimentos tenham sido realizados em separado.

d) **Separação de arsênio e antimônio** – A separação de arsênio e antimônio foi obtida por meio de um trocador

TABELA XI  
Coprecipitação de As, Sb e Br com  $\text{Fe}(\text{OH})_3$

EXPERIMENTO	As		Sb		Br	
	Coprecip. (%)	Filtrado (%)	Coprecip. (%)	Filtrado (%)	Coprecip. (%)	Filtrado (%)
1	97,5	1,9	102,8	1,0	0,1	101,3
2	96,3	2,3	98,8	3,2	0,2	101,1
3	98,8	1,4	96,3	2,0	0,1	99,7
4	102,0	1,4	104,9	0,6	0,2	101,5
5	94,6	2,7	102,6	0,0	0,1	100,8
Média e Desvio-Padrão	97,8 ± 2,8	1,9 ± 0,6	101,1 ± 3,5	1,4 ± 1,3	0,14 ± 0,05	100,9 ± 0,7

aniônico (Bio-Rad Ag 2 X 8) na forma cloreto. As condições foram as mesmas descritas por Miyamaru e Lima<sup>(5)</sup>. O rendimento da retenção de Sb pela resina foi calculado por meio da atividade do <sup>122</sup>Sb presente no trocador e no

efluente. O mesmo procedimento foi realizado para verificar o comportamento de As por meio da atividade do <sup>76</sup>As. Os resultados para a separação de As e Sb estão na Tabela XII.

TABELA XII  
Comportamento de As e Sb em Resina Aniônica na forma Cloreto

EXPERIMENTO	As		Sb	
	RETENÇÃO (%)	EFLUENTE (%)	RETENÇÃO (%)	EFLUENTE (%)
1	1,1	98,4	96,9	0,6
2	1,7	100,1	98,8	0,3
3	1,6	99,2	97,7	0,7
4	3,1	100,3	98,6	0,9
5	1,9	101,0	(*)	(*)
Média e Desvio-Padrão	1,9 ± 0,7	99,8 ± 0,8	98,0 ± 0,9	0,6 ± 0,3

(\*) Experimento perdido.

## DISCUSSÕES E CONCLUSÕES

O estudo realizado neste trabalho permite fazer uma estimativa das possibilidades da técnica de subtração de espectros em análise por ativação instrumental.

Escândio e Zinco — Os resultados (Tabela I) mostram que é possível analisar o Zn pela atividade do <sup>65</sup>Zn, após a subtração do espectro do <sup>46</sup>Sc. Observa-se também uma melhor exatidão e precisão dos resultados, quando se usa um detector de NaI(Tl), provavelmente por sua eficiência ser bem maior que a do detector de Ge(Li).

Por outro lado, o patamar Compton do espectro do <sup>65</sup>Zn tem um efeito mais significativo nos resultados obtidos com um detector de NaI(Tl) do que naqueles obtidos com um detector de Ge(Li). (Tabelas II e III).

O método proposto para a separação química de Sc e Zn é rápido e simples e apresenta boa reprodutibilidade nos resultados (Tabela IX).

Selênio e Mercúrio — Para Se e Hg, (Tabela IV e V), o erro médio percentual aumenta com a relação entre as quantidades de Se e Hg na amostra. Aqui também o detector de NaI(Tl) apresenta um melhor desempenho que o detector de Ge(Li).

O método de separação química usado para Se e Hg é simples e apresenta os resultados esperados (Tabela X).

Arsênio, Antimônio e Bromo — Para o par <sup>76</sup>As-<sup>122</sup>Sb, o problema se torna mais difícil. Não é possível usar um detector de NaI(Tl) e mesmo com um detector de Ge(Li) são necessários vários resultados paralelos para se obter um valor médio representativo do valor real (Tabela VI).

Para misturas de <sup>82</sup>Br e <sup>76</sup>As, o erro médio percentual apresenta valores aleatórios (Tabela VII); não há uma relação lógica entre o aumento do erro médio percentual e o aumento da relação entre as atividades de <sup>82</sup>Br e <sup>76</sup>As. Os resultados obtidos com um detector de Ge(Li) apresentam a mesma irregularidade (Tabela VIII). Pode-se concluir que

a análise instrumental de As em presença de Br ou Sb pode conduzir a erros inadmissíveis.

Pode-se concluir também que, além dos erros estatísticos decorrentes da subtração de espectros, existem também erros devidos à subjetividade da operação visual.

A separação de As e Sb do Br, por coprecipitação com Fe(OH)<sub>3</sub> é praticamente completa (Tabela XI) e a técnica pode ser usada principalmente em análises do nível de traços.

A retenção de Sb, como um cloro complexo em resina aniônica, permite uma boa descontaminação de As (Tabela XII) e o método é rápido.

Deve-se ressaltar que o estudo desenvolvido neste trabalho limitou-se a uma certa faixa de relação de atividades. É provável que, mesmo para o <sup>46</sup>Sc e <sup>65</sup>Zn, os erros sejam maiores se for aumentada a relação entre as atividades do <sup>46</sup>Sc e <sup>65</sup>Zn.

Deve-se reconhecer, porém, que detectores com maior resolução poderão ampliar o campo de aplicação das análises instrumentais. Sempre existirão problemas de interferências espectrais, como por exemplo o caso do <sup>75</sup>Se e <sup>203</sup>Hg, que não poderão ser resolvidos com o aumento do poder de resolução do detector.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 — D. DE SOETE; R. GIJBELS; J. HOSTE, Neutron Activation Analysis, Interscience, London 1972, p. 406.
- 2 — G. H. MORRISON; S. T. GERARD; A. TRAVESI; R. L. CURRIE; S. F. PETERSON; N. M. POTTER, Analyt. Chem., 41 (1969) 1633.
- 3 — D. F. PEPPARD; J. P. FARIS; P. R. GRAY; G. W. MASON, J. Phys. Chem., 57 (1953) 294.



- 4 – M. B. A. VASCONCELLOS; F. W. LIMA, J. Radioanal. Chem., 44 (1978) 55.
- 5 – M. MIYAMARU; F. W. LIMA, Revta. Bras. Tecnol., 4 (1973) 133.
- 6 – M. B. A. VASCONCELLOS, Dissertação de Mestrado, Instituto de Química, Universidade de São Paulo, 1972.
- 7 – K. SAMSAHL, Analyt. Chem., 39 (1967) 1480.