

APLICAÇÃO DA ANÁLISE POR ATIVAÇÃO COM NÊUTRONS INSTRUMENTAL EM ESTUDOS DE PRECIPITAÇÃO ATMOSFÉRICA

Rosemeire P. Paiva*, Casimiro S. Munita*, Maria Aparecida F. Pires*, Maria de Fátima Andrade**, Fábio L. T. Gonçalves** e Osvaldo Massambani**

*Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - CNEN/SP
Caixa Postal 11049
05422-970, São Paulo, SP, Brasil

**Instituto Astronômico e Geofísico - USP
Caixa Postal 9638
01065-904, São Paulo, SP, Brasil

RESUMO

No presente trabalho são apresentadas as condições analíticas que permitem a determinação de Al, As, Ca, Cd, Cl, Cr, Cs, Fe, K, La, Mn, Na, Sb, Sm, V e Zn, em concentrações na faixa de $\mu\text{g L}^{-1}$ e ng L^{-1} , em amostras de precipitação úmida, de maneira simples, utilizando o método de análise por ativação com nêutrons instrumental. A validade do procedimento foi verificada por meio da análise dos materiais de referência NIST-1643c e NRCC-SLRS-2.

INTRODUÇÃO

A precipitação úmida é um dos processos de maior eficiência na remoção dos contaminantes que são liberados para a atmosfera por processos naturais e antropogênicos. O conhecimento de seus constituintes fornece subsídios para a identificação das principais fontes destes contaminantes.

Como a maioria destes constituintes estão presentes na faixa de $\mu\text{g L}^{-1}$, para a sua determinação necessita-se de métodos que apresentem alta sensibilidade.

A análise por ativação com nêutrons instrumental (AANI), além de ser um método multielementar, apresenta alta sensibilidade e exatidão para um grande número de elementos de interesse ambiental.

Muitos autores [1-3] fazem uma preconcentração dos elementos antes de submeter as amostras a irradiação, porém, neste trabalho optou-se por estabelecer condições analíticas que permitissem a análise direta da água de chuva, evitando-se, assim, os riscos de contaminação durante o processamento e a necessidade de utilização de reagentes suprapuros. Além disso, algumas precipitações são de pequena intensidade e/ou duração e o volume amostrado é muito pequeno (da ordem de 20 mL), não sendo viável a aplicação de métodos de preconcentração.

EXPERIMENTAL

Amostragem. As amostras de água de chuva estão sendo coletadas desde setembro de 1993 na parte superior do Edifício do Instituto Astronômico e Geofísico, situado na Universidade de São Paulo, região oeste da cidade de São Paulo, utilizando um coletor automático de marca Thies-Clima, que coleta separadamente as precipitações seca e úmida.

Tratamento das amostras. Ao final de cada evento as amostras são filtradas em filtro Nuclepore 0,4 μm e medido o pH. Uma fração das amostras é armazenada a 4°C sem adição de reagentes para a análise de espécies iônicas por cromatografia iônica e outra é acidificada a pH 1,5 com ácido nítrico "subboiling" e também armazenada a 4°C para a AANI.

Método analítico. Aliquotas de 2 a 3 mL de amostras são colocadas em recipientes de polietileno, previamente limpos, e submetidos, juntamente com padrões dos elementos a serem determinados, a duas irradiações com nêutrons térmicos no Reator IEA-R1 do IPEN-CNEN/SP. A primeira por 5 minutos em um fluxo da ordem de $5 \times 10^{11} \text{ n cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ para a determinação dos elementos Al, Cl, Mn, Na e V e a segunda por 8 horas em um fluxo da ordem de $10^{12} \text{ n cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ para a determinação de As, Ca, Cd, Cr, Cs, Fe, K, Mn, Rb, Sb, Sm e Zn. Após a irradiação as amostras são transferidas para recipientes não irradiados

e previamente pesados, para a medida da radiação gama induzida.

A radiação gama induzida é medida em um espectrômetro constituído por um detector de Ge hiperpuro, modelo 20190P da EG & G Ortec, com resolução de 1,80 keV no pico de 1332 keV do ^{60}Co , uma placa ACE CARD modelo 916 MCB com 8192 canais e eletrônica associada. Estas medidas são realizadas após 3, 20 e 90 minutos, nas irradiações de 5 minutos e após 2 e 10 dias, nas irradiações de 8 horas.

A aquisição dos espectro é feita utilizando-se o programa Maestro II da EG & G Ortec e o processamento usando-se o programa Vispect II, desenvolvido pelo Dr. Denis Piccot, do Laboratório Pierre Süe, Saclay, França.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Controle analítico do método. O método analítico proposto foi comprovado por meio da análise de dois materiais de referência: Trace elements in water (NIST-1643c) e Riverine water certified for trace elements (NRCC-SLRS-2). Os resultados são apresentados nas Tabelas 1 e 2.

Os limites de detecção foram calculados segundo o critério da IUPAC [4] e estão apresentados na Tabela 3.

TABELA 1. Resultados obtidos para o material de referência NIST-1643c, em $\mu\text{g L}^{-1}$, exceto quando indicado.

	Média \pm DP ^a	Valor Certificado[5]	Erro, %
Al	101 \pm 14	114,6 \pm 5,1	12
As	63,1 \pm 0,8	82,1 \pm 1,2	23
Ca (mg L^{-1})	37 \pm 3	36,8 \pm 1,4	0,5
Cd	11,3 \pm 1,1	12,2 \pm 1,0	7,3
Cl	4,6 \pm 0,2	b	
Cr	16,1 \pm 1,5	19,0 \pm 0,6	15,3
Cs	3,7 \pm 0,1	b	
Fe	78 \pm 34	106,9 \pm 3,0	27
K	2122 \pm 361	(2300) ^c	7,7
Mn	35 \pm 2	35,1 \pm 2,2	0,3
Na (mg L^{-1})	11,6 \pm 0,2	12,19 \pm 0,36	4,8
Rb	10,4 \pm 0,5	11,4 \pm 0,2	8,8
Sb	0,52 \pm 0,02	b	
Sm (ng L^{-1})	22 \pm 4	b	
V	30 \pm 2	31,4 \pm 2,8	4,4
Zn	71 \pm 5	73,9 \pm 0,9	3,9

^aMédia e desvio padrão da média de duas determinações

^bNão apresenta valor certificado

^cValor não certificado.

O método apresentou um erro inferior a 10% para a maioria dos elementos analisados. Erros maiores foram obtidos para os elementos Cr e Fe. No caso do Fe as incertezas devido a estatística de contagem foram da ordem de 30%, o que explica o erro obtido. O Cr no material de referência SLRS-2 está abaixo do limite de detecção e o erro na contagem foi de 40%.

TABELA 2. Resultados obtidos para o material de referência NRCC-SLRS-2, em $\mu\text{g L}^{-1}$, exceto quando indicado

	Média \pm DP ^a	Valor Certificado[6]	Erro, %
Al	100 \pm 1	84,4 \pm 3,4	18,5
As	0,66 \pm 0,02	0,77 \pm 0,09	14
Ca (mg L^{-1})	5,0 \pm 0,5	5,70 \pm 0,13	12,2
Cl	1,95 \pm 0,07	b	
Cr	0,8 \pm 0,3	0,45 \pm 0,07	78
Cs	0,12 \pm 0,05	b	
Fe	173 \pm 35	129 \pm 7	34
K	641 \pm 78	690 \pm 90	7,1
Mn	11,0 \pm 0,4	10,1 \pm 0,3	9
Na (mg L^{-1})	1,8 \pm 0,2	1,86 \pm 0,11	3,2
Sb	0,26 \pm 0,09	0,26 \pm 0,05	0
Sm (ng L^{-1})	54 \pm 6	b	

^aMédia e desvio padrão da média de duas determinações

^bNão apresenta valor certificado

TABELA 3. Limites de detecção, em $\mu\text{g L}^{-1}$.

Elemento	Limite de detecção
Al	2,3
As	0,2
Ca	2000
Cd	2,5
Cl	80
Cr	0,7
Cs	0,1
Fe	66
K	97
La	0,04
Mn	0,3
Na	16
Sb	0,04
Sm	0,003
V	0,3
Zn	5

Aplicação do método a amostras de água de chuva. Estudos ambientais, normalmente, envolvem a análise de um número muito grande de amostras (50-100), por esta razão a preferência de utilizar métodos instrumentais, não só para evitar riscos de contaminação e perda dos elementos, como também simplificar as análises.

Alguns reagentes utilizados nos procedimentos de preconcentração como: resinas, carvão ativo, carbamatos, ácidos, hidróxidos, etc., apresentam impurezas da mesma ordem de grandeza da água de chuva, sendo necessário a purificação destes reagentes e/ou a utilização de reagentes suprapuros, o que encarece as análises. Além disso, a maioria dos métodos de preconcentração são seletivos para alguns elementos. A evaporação e a liofilização, apesar de não serem seletivos, apresentam problemas de perdas de elementos voláteis.

TABELA 4. Resultados obtidos para amostras de água de chuva coletadas na cidade de São Paulo, em $\mu\text{g L}^{-1}$.

DATA	08/12/93	13/01/94	19/01/94	20/01/94	28/01/94	21/02/94	23/02/94	24/05/94
Al	47±4	261±22	60±6	21±2	59±7	41±3	17±2	118±9
As	0,22±0,02	1,70±0,09	0,20±0,01	0,18±0,02		0,12±0,01		0,22±0,02
Cl	513±56	1876±188	1065±80	454±55	216±22	511±47	297±25	2020±98
Cr	1,24±0,54	5,8±1,4	1,5±0,5		4,7±0,7	5,2±0,3	0,7±0,3	1,8±0,5
Cs	0,60±0,08	2,0±0,3		0,26±0,09	0,47±0,06	0,25±0,05	0,24±0,05	0,6±0,1
Fe	236±20	1486±139	230±40		346±24	559±25	268±24	112±42
K	1409±12	4757±85	777±7	291±15		2522±18		1120±27
La	0,24±0,03	0,80±0,05	0,16±0,01	0,066±0,006	0,27±0,07	0,105±0,005	0,176±0,004	0,033±0,006
Mn	7,2±0,2	8,3±0,9	2,6±0,2	1,5±0,2	1,4±0,1	7,7±0,4	6,7±0,2	6,7±0,3
Na	284±10	483±51	228±18	148±12	113±8	173±16	145±7	280±13
Sb	0,10±0,01	1,89±0,06	0,19±0,03	0,09±0,01	0,05±0,01	0,07±0,01	0,03±0,01	0,089±0,007
Sm	0,061±0,003	0,160±0,006	0,044±0,001	0,007±0,001	0,04±0,01	0,0034±0,0005	0,032±0,008	0,006±0,001
Th	0,22±0,01	0,9±0,3	0,20±0,04	0,14±0,04	0,12±0,03	0,50±0,05	0,12±0,03	0,16±0,04
V	1,4±0,2	1,2±0,2	0,6±0,2	0,4±0,1	0,2±0,1	0,6±0,2	0,2±0,1	0,9±0,2
Zn	32±4	329±11	21±2	24±3	12±1	5±1	37±2	11±2

Resultados de uma determinação com o erro devido a estatística de contagem

Os métodos de preconcentração são particularmente interessantes quando a matriz interfere na determinação dos elementos presentes em baixas concentrações, como a água de mar e estuário, onde a alta concentração de Na e Br impede a determinação dos demais elementos. No caso de água de chuva isto não ocorre pois todos elementos estão na mesma faixa de concentração, $\mu\text{g L}^{-1}$.

Para verificar a aplicabilidade do procedimento estabelecido, à análise de amostras reais, foram analisadas 8 amostras de água de chuva coletadas na cidade de São Paulo. Os resultados são apresentados na Tabela 4.

Pode-se observar que os elementos Al, Cl, Cr, Fe, K, La, Mn, Na e Zn estão presentes na água de chuva em concentração bastante superior aos limites de detecção, mostrando que é possível a análise destes elementos de forma direta, sem a necessidade de utilizar qualquer método de preconcentração.

Para os elementos As, Cs, Sb, Sm e V em algumas amostras as concentrações estão próximas ao limite de detecção, por esta razão as incertezas são mais elevadas. Considerando-se os pequenos volumes disponíveis para análise e os riscos de contaminação e perdas durante os processamentos químicos, quando se trabalha em concentrações tão baixas, não seriam obtidas incertezas menores utilizando um método de preconcentração.

CONCLUSÃO

O procedimento estabelecido permite a análise de 16 elementos: Al, As, Ca, Cd, Cl, Cr, Cs, Fe, K, La, Mn, Na, Sb, Sm, V e Zn, em concentrações de ng L^{-1} e $\mu\text{g L}^{-1}$ em amostras de água de chuva, de maneira simples, sem a utilização de métodos de preconcentração, evitando contaminações e perdas dos elementos. A determinação destes elementos nas amostras de água de chuva servirão de subsídio para a identificação das principais fontes poluidoras na cidade de São Paulo.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à AIEA, à FAPESP e ao CNPq o suporte financeiro para a realização deste trabalho.

REFERÊNCIAS

- [1] GREENBERG, R.R. and KINGSTON, H.M., Trace element analysis of natural water samples by neutron activation analysis with chelating resin, Analytical Chemistry, vol.55, n.7, p.1160-1165, 1983.
- [2] MILLEY, J.E. and CHATT, A., Preconcentration and instrumental neutron activation analysis of acid rain for trace elements, Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, Articles, vol.110, n.2, p.345-368, 1987.
- [3] PIETRA, R. FORTANER, S. and SABBIONI, E., Use of Chelex 100 resin in preconcentration and radiochemical separation neutron activation analysis applied to environmental toxicology and biomedical research, Journal Trace and Microprobe Techniques, Vol.11, n.1-3, p.235-250, 1993.
- [4] IUPAC-Commission on spectrochemical and other optical procedures, Nomenclature, symbols, units and their usage in spectrochemical analysis II. Data interpretation, Spectrochimica Acta, Vol.33B, p.241, 1978.
- [5] National Institute of Standards & Technology, Certificate of analysis, SRM-1643c, 1991.
- [6] National Research Council Canada, Certificate of analysis, SLRS-2, 1990.

ABSTRACT

In the present work the analytical conditions to determine Al, As, Ca, Cd, Cl, Cr, Cs, Fe, K, La, Mn, Na, Sb, Sm, V and Zn, at ng L^{-1} and $\mu\text{g L}^{-1}$ levels in wet precipitation, in a simple way, using instrumental neutron activation analysis were established. The validation of the procedure was checked by means of the NIST-1643c and NRCC-SLRS-2 reference materials analysis.