

DETERMINAÇÃO DE ELEMENTOS-TRAÇO NO MATERIAL DE REFERÊNCIA ESTUARINE SEDIMENT (NIST-1646a) POR ATIVAÇÃO NEUTRÔNICA

Fábio Pellegatti, Ana M.G. Figueiredo e Déborah I.T. Fávoro

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

RESUMO

O presente trabalho tem como objetivo apresentar os valores de concentração determinados para os elementos Ba, Ce, Co, Cs, Eu, La, Lu, Nd, Rb, Sc, Sm, Tb, Th e Yb no material de referência Estuarine Sediment (NIST-1646a). A técnica utilizada foi a análise por ativação neutrônica instrumental (AANI). Esta consistiu na irradiação do material em questão e padrões, com nêutrons térmicos no reator IEA-R1m do IPEN-CNEN/SP, seguida de espectrometria gama de alta resolução com um detector de germânio hiperpuro. Os resultados obtidos foram comparados com valores encontrados na literatura para alguns elementos.

Palavras-chave: sedimento, análise por ativação, análise multielementar, materiais de referência.

I. INTRODUÇÃO

Os sedimentos são camadas de materiais relativamente finos e divididos, que cobrem o fundo dos rios, riachos, lagos, reservatórios, baías, estuários e oceanos. São constituídos por uma mistura de minerais com frações granulométricas finas, médias e grossas, incluindo-se argilas, silte e areia, agregada a materiais orgânicos. Os sedimentos são depósitos de uma variedade de detritos biológicos, químicos e poluentes no corpo da água. A transferência de espécies químicas dos sedimentos para a cadeia alimentar aquática acaba assumindo especial importância, e ocorre, principalmente, através de organismos que passam parte significativa de sua vida em contato com, ou vivendo em sedimentos[1].

A poluição de sistemas aquáticos com metais pesados e outros elementos, provenientes de resíduos industriais e de fontes antropogênicas, constitui grande interferência nos ciclos geoquímicos naturais. Para tanto, o estudo da contaminação em áreas costeiras é de vital importância.

Com o emprego da análise de sedimentos provenientes destes sistemas aquáticos, podemos: avaliar a contaminação dos mesmos por metais pesados e outros elementos[2] e compreender os fenômenos de transporte que se dão nestes complexos sistemas, para que se possa traçar um histórico da poluição[3].

A necessidade de métodos analíticos sensíveis e exatos para a determinação de elementos-traço (elementos

ou substâncias que ocorrem em concentrações da ordem de partes por milhão ou parte por bilhão), torna-se importante, quando se deseja analisar sedimentos. A análise por ativação neutrônica (AAN) é uma técnica reconhecida-mente exata e precisa, e vem sendo amplamente utilizada na certificação de materiais de referência. Ela baseia-se na medida da radiação gama induzida em uma amostra, após irradiação com nêutrons térmicos. Os processos físicos envolvidos são muito bem conhecidos e as leis que regem o decaimento radioativo são rigorosamente exponenciais.

Na AAN, o nêutron interage com um núcleo alvo, em um choque inelástico, formando um núcleo composto excitado, que perde energia por um processo de desintegração da ordem de 10^{-16} a 10^{-14} s, emitindo os chamados raios gama prontos e formando um novo radionuclídeo. Este, por sua vez, sofrerá contínuos processos de decaimento, até que o novo núcleo atinja uma estabilidade. Nesta etapa, são emitidos os raios gama (que serão medidos por espectrometria gama de alta resolução) e as partículas β [4].

O material a ser analisado e os padrões são irradiados juntos, sob as mesmas condições, e a concentração dos elementos de interesse é calculada comparando-se as atividades registradas nos respectivos espectros. Assim, temos que a concentração de um elemento qualquer a ser determinada é dada pela equação:

$$C_{\text{amostra}} = C_{\text{padrão}} \frac{A_{\text{amostra}} m_{\text{padrão}} e^{\lambda t}}{A_{\text{padrão}} m_{\text{amostra}}} \quad (1)$$

onde:

C_{amostra} = concentração do elemento na amostra

$C_{\text{padrão}}$ = concentração do elemento no padrão

A_{amostra} = atividade da amostra no tempo $t = t$

$A_{\text{padrão}}$ = atividade do padrão no tempo $t = 0$

m_{amostra} = massa da amostra

$m_{\text{padrão}}$ = massa do padrão

λ = constante de decaimento do isótopo formado

t = tempo de decaimento

Com o uso de detectores de Ge hiperpuro, a Análise por Ativação Neutrônica Instrumental (AANI) tem sido o tipo de análise empregado mais freqüentemente, quando se fala em AAN. Contudo, em alguns casos, em que a concentração do elemento de interesse aparece com valores baixos, ou em regiões do espectro com interferência de picos de energia de outros elementos, se faz necessário o uso da Análise por Ativação Neutrônica com Separação Radioquímica (AANR).

A AAN tem como vantagens: (1) possibilitar a análise multielementar em uma única medida, (2) eliminar o problema do branco analítico, (3) possibilitar a separação dos elementos através de suas respectivas meias-vidas, (4) ser uma técnica não destrutiva com aplicação direta para amostras dificilmente solúveis[5].

II. PARTE EXPERIMENTAL

Preparação das amostras e dos padrões. Para a análise do Estuarine Sediment, foram utilizados, como material de referência, os padrões GS-N Granite (ANRT) e Buffalo River Sediment (NIST-SRM-2704).

Além destes materiais de referência, foram empregados padrões pipetados. Os padrões dos elementos Ba, Co, Cs, Rb, Sc e Th foram preparados a partir de soluções-padrão da marca SPEX CERTIPREP, diluídas a concentrações adequadas. Os óxidos de terras-raras, Johnson Matthey, espectrometricamente puros, foram calcina-dos por duas horas a 800 °C, dissolvidos em ácidos inorgânicos e diluídos até os valores de concentração desejados. Em seguida, as soluções foram pipetadas em uma tira de papel de filtro Wathman nº 40. Nas tiras de papel, foram pipetados 50 µL das soluções-padrão, de tal forma que os elementos pudessem ser agrupados conforme é mostrado na Tabela 1.

TABELA 1. Concentrações dos Padrões

Grupos	Padrões	Concentração
I	Ba	125,80 µg
II	Eu	4,29 µg
III	Rb Sc	9,97 µg 1003 ng
IV	Ce Tb Yb	5,03 µg 17,43 µg 44,44 µg
V	Co Sc Th	997 ng 998 ng 1003 ng
VI	La Lu Nd Sm	942 µg 6,01 µg 8,51 µg 949 ng

Procedimento da análise. As amostras e os materiais de referência foram pesados (aproximadamente 200 mg de cada um) e selados em envelopes plásticos. Em seguida, foram irradiados no reator IEA-R1m, sob um fluxo de aproximadamente 10^{12} n cm⁻² s⁻¹, durante 10 horas.

Após tempo de decaimento de 5 dias, as amostras e os materiais de referência tiveram sua atividade medida em um sistema de espectrometria gama, constituído de um detector de Ge hiperpuro e eletrônica associada. Os tempos de contagem variaram de 1 a 2 horas. Uma nova série de contagens foi feita 10 a 15 dias após a irradiação. As informações obtidas nos espectros foram processadas através de um programa de computador, SAMPO 90, e o cálculo das concentrações foi efetuado por comparação entre os espectros obtidos para o padrão e para a amostra.

Os elementos e algumas de suas principais características nucleares estão listados na TABELA 2.

TABELA 2. Radioisótopos Utilizados e Suas Principais Características Nucleares[4]

Elemento	Radioisótopo	Meia-Vida	Energia (keV)
Ba	¹³¹ Ba	11,5 d	496,3
Ce	¹⁴¹ Ce	32,5 d	145,4
Co	⁶⁰ Co	5,24 a	1332,2
Cs	¹³⁴ Cs	2,7 a	795,8
Eu	¹⁵² Eu	12,2 a	1407,5
La	¹⁴⁰ La	47,27 h	328,6 1595,4
Lu	¹⁷⁷ Lu	6,75 d	208,4
Nd	¹⁴⁷ Nd	11,1 d	91,4 531,0
Rb	⁸⁶ Rb	18,66 d	1076,6
Sc	⁴⁶ Sc	83,9 d	889,4
Sm	¹⁵³ Sm	47,1 h	103,2
Tb	¹⁶⁰ Tb	73 d	879,4
Th	²³³ Pa	27 d	311,8
Yb	¹⁷⁵ Yb ¹⁶⁹ Yb	101 h 30,6 d	396,1 197,8

III. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados obtidos estão relacionados na TABELA 3.

TABELA 3. Resultados Obtidos para o Material de Referência Estuarine Sediment e Dados da Literatura, em $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$

Elementos	Padrões utilizados			Literatura ^d
	GS-N e BRS ^a	GS-N ^b	P ^c	
Ba	209 ± 6	208 ± 12	197 ± 8	210
Ce	38,6 ± 0,2	37,2 ± 0,2	-	34
Co	4,6 ± 0,1	4,38 ± 0,07	4,5 ± 0,1	5
La	18,5 ± 0,1	19,3 ± 0,2	18,0 ± 0,3	17
Nd	18 ± 2	18 ± 2	17 ± 1	15
Rb	34,3 ± 0,8	34 ± 2	32 ± 2	38
Sc	4,82 ± 0,01	4,65 ± 0,02	4,18 ± 0,02	5
Th	5,43 ± 0,04	4,89 ± 0,05	4,95 ± 0,07	5,8
Cs	1,27 ± 0,03	1,20 ± 0,06	1,22 ± 0,06	-
Eu	0,63 ± 0,01	0,61 ± 0,02	0,52 ± 0,02	-
Lu	0,27 ± 0,01	0,25 ± 0,02	0,24 ± 0,01	-
Sm	3,30 ± 0,04	3,30 ± 0,06	3,64 ± 0,04	-
Tb	0,44 ± 0,03	0,42 ± 0,04	-	-
Yb	1,4 ± 0,1	1,26 ± 0,04	-	-

a. Média de quatro medidas efetuadas com os padrões GS-N Granite e Buffalo River Sediment, exceto para Tb, que não possui valor certificado no Buffalo River Sediment.

b. Média de duas medidas efetuadas com o padrão GS-N Granite.

c. Média das duas medidas efetuadas com os padrões pipetados.

d. NIST – Certificate of Analysis, SRM 1646a, Estuarine Sediment[6].

Os valores de Ce, Yb e Tb, calculados a partir dos padrões pipetados, foram descartados, pois apresentavam um desvio muito grande dos valores esperados. Este desvio, provavelmente, ocorreu devido a problemas na preparação dos padrões pipetados, já que todos estes elementos fazem parte do mesmo grupo (ver TABELA 1).

Os valores da literatura correspondem aos valores de informação do NIST[6].

IV. CONCLUSÕES

Os resultados obtidos para o material de referência Estuarine Sediment foram semelhantes aos apresentados pelo NIST[6] e, quando comparados, ficaram numa faixa da ordem de 1 a 20 % de erro. O desvio padrão relativo variou entre 0,2 a 8,4 %, indicando uma boa precisão das medidas.

Estes resultados mostram que a AANI pode servir como uma técnica conveniente para a determinação dos valores de concentração em sedimentos e, especificamente, para elementos como Ba, Ce, Co, Cs, Eu, La, Lu, Nd, Rb, Sc, Sm, Tb, Th e Yb, na faixa de concentração de $\mu\text{g.g}^{-1}$.

Os resultados contribuem como uma fonte para a certificação dos valores de concentração desses elementos no material de referência Estuarine Sediment (NIST 1646a).

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Manahan, S. E., **Environmental Chemistry** - 6th ed., CRC Press, Boca Ranton, Florida, 1994.
- [2] Presley, B. J.; Trefry, J.H.; Shokes, R.F., **Heavy metal input to Mississippi delta sediments**, *Air Water and Soil Pollution*, 13: 481-494 (1980).
- [3] 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): 145-151 (1987).
- [4] **Practical Aspects of Operating a Neutron Activation Analysis Laboratory** - IAEA, Vienna, 1990, IAEA-TECDOC-564, ISSN 1011-4289, Austria, 1990
- [5] Alfassi, A.B.; **Activation Analysis**, V.1, CRC Press, Boca Ranton, Florida, 1990.
- [6] **National Institute of Standards & Technology** – Certificate of Analysis, SRM 1646a, Estuarine Sediment, USA, 1995

ABSTRACT

The purpose of the present work was to present the concentration values determined to the elements Ba, Ce, Co, Cs, Eu, La, Lu, Nd, Rb, Sc, Sm, Tb, Th and Yb in the standard reference material Estuarine Sediment (NIST-1646a). The instrumental neutron activation analysis (INAA) was used. Samples and standards were irradiated under a thermal neutron flux of $10^{12} \text{ n cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$, at the IEA-R1m nuclear reactor. The gamma-ray activities were measured in a gamma spectrometer with a hyperpure Ge detector. The results obtained were compared and agreed with the literature values.

Key words: sediment, activation analysis, reference material.