

ANÁLISE POR ATIVAÇÃO COM NÊUTRONS DOS MATERIAIS DE REFERÊNCIA "LICHEN IAEA-336" E "CABBAGE IAEA-359"

César G. Chaparro, Mitiko Saiki e
Marina B.A. Vasconcellos

IPEN-CNEN/SP- Supervisão de Radioquímica
Caixa Postal: 11049, CEP: 05422-970, São Paulo, SP

ABSTRACT

In this work instrumental neutron activation analysis has been applied to determine the elements Al, As, Br, Ca, Cl, Co, Cr, Cs, Fe, Hf, K, lanthanides, Mg, Mn, Na, Rb, Sb, Sc, Se, Th, U and Zn in two biological reference materials: "Lichen IAEA-336" and "Cabbage IAEA-359". The purpose of this work is to contribute to the certification of these materials. Precision of the results was evaluated and for some elements results were compared with published data. Interferences present in the determination of some elements are also discussed.

INTRODUÇÃO

O controle de qualidade de resultados analíticos é de suma importância, principalmente quando se trata da análise de elementos traço.

Uma das etapas mais importantes deste controle é a análise de materiais de referência, com valores certificados para os elementos de interesse. Analisando esses materiais, pode-se determinar a exatidão e a precisão do procedimento analítico que será utilizado.

Consequentemente, nos últimos anos uma grande variedade de materiais biológicos tem sido preparados para serem certificados e posteriormente utilizados como materiais de referência.

Para um determinado elemento ser certificado, sua concentração é geralmente determinada por duas ou mais técnicas analíticas independentes⁽¹⁾. Dentre as diversas técnicas analíticas, o método de análise por ativação desempenha um papel importante na certificação destes materiais devido a sua alta sensibilidade, exatidão, precisão e também devido ao seu caráter multielementar.

Neste trabalho, o método instrumental de análise por ativação foi aplicado à análise de materiais biológicos de referência "Lichen IAEA-336" e "Cabbage IAEA-359", ambos fornecidos pela Agência Internacional de Energia Atômica (AIEA). O objetivo deste trabalho foi avaliar a exatidão e a precisão dos resultados obtidos bem como obter os valores não determinados visando uma

contribuição na certificação destes materiais.

O material de referência "Lichen IAEA-336" preparado por Freitas e colaboradores⁽²⁾ é constituído de amostras de líquen epifítico da espécie Evenia prunastri, coletadas em regiões não poluídas de Portugal. O material "Cabbage IAEA-359" trata-se amostras de repolho coletadas nas imediações do Laboratório Seibersdorf da AIEA em 1990⁽³⁾.

PARTE EXPERIMENTAL

Determinação da Percentagem de Perda de Material na Secagem.

Para expressar os teores dos elementos na base seca do material analisado foram obtidas as percentagens de perda de peso na secagem. Para isso cerca de 200 mg de cada material foram submetidos à secagem a 80°C por 2 e 72 horas para os materiais "Lichen IAEA-336" e "Cabbage IAEA-359", respectivamente.

Os valores médios das percentagens de perda de peso obtidos foram: 10,6% para "Lichen" e de 8,8% para "Cabbage" foram utilizados no presente trabalho.

Preparação dos Padrões Sintéticos dos Elementos. Inicialmente foram preparadas as soluções padrões primárias dos elementos fazendo a dissolução dos elementos na forma de metais, sais ou óxidos, todos de alta pureza, com reagentes apropriados e posterior diluição com água destilada. Para o caso do padrão de Ti foi utilizada a solução Titrisol da Merck e para Th, a solução padrão deste elemento adquirida da Carlo Erba.

As concentrações dos elementos nas soluções padrões estoque preparadas variaram entre 0,5 e 20 mg/mL e foram guardadas em frascos de plástico.

A partir destas soluções estoques foram preparadas soluções mais diluídas contendo um ou mais elementos. Aliquotas de 50 a 100 µL destas soluções foram pipetadas sobre tiras de papel Whatman No. 42, as quais foram secas num dessecador a temperatura ambiente e posteriormente embaladas em invólucros plásticos para irradiação junto com as amostras.

Procedimento Para a Análise por Ativação Instrumental.

Pesaram-se cerca de 100 mg de cada um dos materiais em invólucros de plástico e foram irradiados simultaneamente com os padrões sintéticos dos elementos no reator nuclear IEA-R1. Foram realizadas duas séries de irradiações: as curtas, que variaram de 3 a 10 minutos sob fluxo de nêutrons térmicos de 5×10^{11} n.cm⁻².s⁻¹ para a análise de Al, Cl, K, Mg, Mn, Na, e irradiações longas, de 16 horas sob fluxo de 10^{13} n. cm⁻².s⁻¹ para a análise de As, Br, Ca, Ce, Co, Cr, Cs, Eu, Fe, Hf, La, Lu, Na, Nd, Rb, Sb, Sc, Se, Sm, Tb, Th, U, Yb e Zn.

Após adequados tempos de decaimento, as amostras e os padrões foram fixados em pranchetas de aço inoxidável e as atividades gama dos radioisótopos formados foram medidas usando um detetor de Ge hiperpuro modelo GEM20190 da EG&G Ortec ligado a um cartão ACE8K, a um microcomputador IBM/PC e eletrônica associada. Os espectros gama foram processados utilizando programa de computação GEMINI, uma nova versão do programa VISPECT, em linguagem Turbo Basic. Este programa nos fornece os valores das energias dos raios gama e os valores das taxas de contagem (áreas sob o picos).

Com os valores das energias dos raios gama, identificaram-se

os radioisótopos provenientes dos elementos presentes na amostra. Tendo os valores das taxas de contagens da amostra e do padrão e conhecendo-se a massa do elemento no padrão e a massa total da amostra, a concentração do elemento na amostra foi calculada pelo método comparativo de análise por ativação.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nas Tabelas 1 e 2 estão os resultados obtidos no "Lichen" e "Cabbage", respectivamente, bem como os valores da literatura. Os resultados obtidos nestas Tabelas correspondem às médias de quatro a doze determinações. Somente para os elementos Al, As, Cr, Fe, K, Mn, Se e Zn no material de "Lichen" são apresentados os valores certificados, os quais comparados com os resultados obtidos no presente trabalho indicam uma boa concordância com percentagens de erro variando de 2,5 a 10,6%. O resultado menos satisfatório foi obtido para o Al com percentagem de erro relativo de 17,2%. Esta discrepância se deve provavelmente à interferência de P e Si que na irradiação formam o ^{28}Al , o mesmo radioisótopo utilizado na análise do Al.

Tabela 1: Resultados obtidos no material de referência "Lichen IAEA-336"

ELEMENTOS	ESTE TRABALHO	REF. [2,4]	ELEMENTOS	ESTE TRABALHO	REF. [2,4]
Al ($\mu\text{g/g}$)	791 \pm 49	655 (583-728)	Mg ($\mu\text{g/g}$)	773 \pm 115	
As ($\mu\text{g/g}$)	614 \pm 59	634 (597-671)	Mn ($\mu\text{g/g}$)	64,7 \pm 2,3	63,1(59,9-66,4)
Br ($\mu\text{g/g}$)	11,4 \pm 0,5	10,6 \pm 0,3	Na ($\mu\text{g/g}$)	287 \pm 30	276 \pm 8
Ca ($\mu\text{g/g}$)	2122 \pm 171	2100 - 2700	Nd ($\mu\text{g/Kg}$)	622 \pm 60	500 - 1000
Ce ($\mu\text{g/g}$)	1,14 \pm 0,06	1,12 - 1,62	Rb ($\mu\text{g/g}$)	1,60 \pm 0,16	1,03 - 4,3
Cl ($\mu\text{g/g}$)	1889 \pm 92		Sb ($\mu\text{g/Kg}$)	78,6 \pm 9,5	47 - 87
Co ($\mu\text{g/Kg}$)	282 \pm 24	147 - 300	Sc ($\mu\text{g/Kg}$)	182 \pm 6	122 - 209
Cr ($\mu\text{g/Kg}$)	999 \pm 42	1040 (940-1140)	Se ($\mu\text{g/Kg}$)	232 \pm 28	218(195-240)
Cs ($\mu\text{g/Kg}$)	114 \pm 7	47 - 156	Sm ($\mu\text{g/Kg}$)	106 \pm 11	97 \pm 9
Eu ($\mu\text{g/Kg}$)	23,4 \pm 2,3	12 - 26	Tb ($\mu\text{g/Kg}$)	13,1 \pm 1,6	7-13
Fe ($\mu\text{g/g}$)	394 \pm 37	441 (418-464)	Th ($\mu\text{g/Kg}$)	136 \pm 4	108 - 198
Hf ($\mu\text{g/Kg}$)	57,3 \pm 4,6		U ($\mu\text{g/Kg}$)	81,8 \pm 10,1	
K ($\mu\text{g/g}$)	1646 \pm 105	1840(1780-1900)	Yb ($\mu\text{g/Kg}$)	34,8 \pm 3,7	
La ($\mu\text{g/Kg}$)	559 \pm 20	522 \pm 45	Zn ($\mu\text{g/g}$)	29,9 \pm 1,8	30,9(29,4-32,5)
Lu ($\mu\text{g/Kg}$)	6,3 \pm 0,5				

Tabela 2: Resultados obtidos no material de referência "Cabbage IAEA-359"

ELEMENTOS	ESTE TRABALHO	REF. [3]	ELEMENTOS	ESTE TRABALHO	REF. [3]
Al ($\mu\text{g/g}$)	206 \pm 27		Mg ($\mu\text{g/g}$)	2180 \pm 333	2000
As ($\mu\text{g/Kg}$)	78,3 \pm 4,4		Mn ($\mu\text{g/g}$)	34,4 \pm 3,1	40
Br ($\mu\text{g/g}$)	5,85 \pm 0,31		Na ($\mu\text{g/g}$)	532 \pm 44	600
Ca (%)	1,69 \pm 0,14	2,0	Rb ($\mu\text{g/g}$)	5,64 \pm 0,23	
Cl ($\mu\text{g/g}$)	8319 \pm 447		Sb ($\mu\text{g/Kg}$)	24,4 \pm 2,9	
Co ($\mu\text{g/Kg}$)	116 \pm 9		Sc ($\mu\text{g/Kg}$)	26,5 \pm 1,9	
Cr ($\mu\text{g/Kg}$)	1182 \pm 87	2000	Se ($\mu\text{g/Kg}$)	108 \pm 18	
Fe ($\mu\text{g/g}$)	119,6 \pm 7,3	170	Th ($\mu\text{g/Kg}$)	28,5 \pm 5,1	
K (%)	2,78 \pm 0,33	3,0	Zn ($\mu\text{g/g}$)	36,5 \pm 1,7	40
La ($\mu\text{g/Kg}$)	75,9 \pm 4,5				

Para os demais elementos como Br, Ca, Ce, Co, Cs, Eu, La, Mn, Na, Nd, Rb, Sb, Sc, Sm, Tb e Th no material "Lichen" os resultados obtidos estão bastante próximos ou dentro dos intervalos de concentrações apresentados na literatura.

Para o material "Cabbage" não dispondo de valores certificados, são apresentados os valores estimados das concentrações apresentados na folha de informação deste material.

A precisão do método foi examinada pela análise das amostras em réplicas. Os desvios padrões relativos dos resultados para a maioria dos elementos variaram de 3,6 a 15%. O resultado menos preciso com desvio padrão relativo de 18% foi obtido para o Th na amostra de "Cabbage".

Foi também examinado experimentalmente que a interferência devida a formação de produtos de fissão do U na determinação de La, Ce e Sm pode ser considerada desprezível.

Os resultados obtidos neste trabalho confirmam a viabilidade do uso da análise por ativação na intercomparação de resultados e os valores apresentados constituem uma contribuição para a certificação de materiais de referência.

AGRADECIMENTOS

A FAPESP e ao CNPq pelo apoio financeiro.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] GREENBERG, R.R. The role of neutron activation analysis in the certification of NBS standard reference materials. J. Radioanal. Nucl. Chem. Articles 113(1): 233-47, 1987.
- [2] FREITAS, M. C.; CATARINO, F. M.; BRANQUINHO, C.; MAGUAS, C. Preparation of a lichen reference material. J. Radioanal. Nucl. Chem. Articles 169(1): 47-55, 1993.
- [3] LABORATÓRIO NACIONAL DE ENGENHARIA E TECNOLOGIA INDUSTRIAL - DEPARTAMENTO DE ENERGIA E ENGENHARIA NUCLEARES. Determination of trace elements in Cabbage. Information Sheet, Sacavem, Portugal, 1992.
- [4] INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY, Analytical Quality Control Services 1994-1995. Information Booklet: 31-2, 1994.