

27/12/77

✓ 3774



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

**Ana Maria Graciano Figueiredo**

**DISSERTAÇÃO E TESE - IEA 157  
IEA - DT - 157**

**FEVEREIRO/1979**

**CONSELHO DELIBERATIVO**

**MEMBROS**

Klaus Reinach — Presidente  
Roberto D'Utra Vaz  
Heício Modesto da Costa  
Ivano Humbert Marchesi  
Admar Cervellini

**PARTICIPANTES**

Regina Elisabete Azevedo Beretta  
Flávio Gori

**SUPERINTENDENTE**

Rômulo Ribeiro Pireoni

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

**Ana Maria Graciano Figueiredo**

**Dissertação para obtenção do Título de "Mestre - Área  
Tecnologia Nuclear" - Orientador Dra. Laura Tognoli  
Atalla. Apresentada e defendida em 22 de agosto de  
1978, no Instituto de Energia Atômica**

**INSTITUTO DE ENERGIA ATÔMICA  
SÃO PAULO - BRASIL**

Série DISSERTAÇÃO E TESE IEA

**INIS Categories and Descriptors**

**B11**

**Activation analysis**

**Arsenic**

**Antimony**

**Bromine**

**Scandium**

**Mercury**

**Scandium**

**Zinc**

**Interfering elements**

**Extraction chromatography**

**Ion exchange**

**Coprecipitation**

---

**NOTA: A redação, ortografia, conceitos e revisão final são de responsabilidade dos autores.**

## SUMÁRIO

	Página
<b>CAPÍTULO I</b>	
INTRODUÇÃO .....	1
<b>CAPÍTULO II</b>	
ESTUDO DE INTERFERÊNCIAS NO ESPECTRO DE RAIOS GAMA .....	7
II.1 – Escândio e Zinco .....	7
II.2 – Mercúrio e Selênio .....	8
II.3 – Arsênio, Antimônio e Bromo .....	8
II.4 – Possibilidades de Análise Instrumental .....	9
<b>CAPÍTULO III</b>	
PARTE EXPERIMENTAL: ANÁLISE INSTRUMENTAL DOS ELEMENTOS INTERFERENTES. ....	13
III.1 – Equipamento de Contagem .....	13
III.2 – Preparo das Soluções de Traçadores .....	13
III.3 – Técnica de Subtração de Espectros .....	18
III.4 – Cálculo da Atividade .....	18
III.5 – Preparo das Misturas para Contagem e Aplicação da Técnica de Subtração de Espectros ..	18
III.6 – Cálculo das Massas .....	20
III.7 – Aplicação da Técnica de Subtração de Espectros a Misturas de $^{46}\text{Sc}$ e $^{65}\text{Zn}$ .....	20
III.8 – Aplicação da Técnica de Subtração de Espectros a Misturas de $^{203}\text{Hg}$ e $^{75}\text{Se}$ .....	23
III.9 – Aplicação da Técnica de Subtração de Espectros a Misturas de $^{76}\text{As}$ , $^{122}\text{Sb}$ e $^{82}\text{Br}$ .....	24
III.9.1 – Aplicação da Técnica de Subtração de Espectros a Misturas de $^{76}\text{As}$ e $^{122}\text{Sb}$ ..	24
III.9.2 – Aplicação da Técnica de Subtração de Espectros a Misturas de $^{76}\text{As}$ e $^{82}\text{Br}$ ..	29
<b>CAPÍTULO IV</b>	
PARTE EXPERIMENTAL: ANÁLISE COM SEPARAÇÃO QUÍMICA .....	29
IV.1 – Procedimentos Gerais .....	29

	Página
IV.1.1 – Preparo das Soluções de Carregadores .....	29
IV.1.2 – Preparo das Soluções de Traçadores .....	29
IV.1.3 – Equipamento de Contagem .....	29
<b>IV.2 – Estudo da Separação de Escândio e Zinco .....</b>	<b>29</b>
IV.2.1 – Reagentes .....	29
IV.2.2 – Preparação e Dimensões da Coluna .....	32
IV.2.3 – Preparação da Solução Influyente .....	32
IV.2.4 – Vazão e Lavagem da Coluna .....	33
IV.2.5 – Estudo do Comportamento do Escândio na Coluna .....	33
IV.2.6 – Estudo do Comportamento do Zinco na Coluna .....	33
<b>IV.3 – Estudo da Separação de Mercúrio e Selênio .....</b>	<b>33</b>
IV.3.1 – Reagentes Usados .....	33
IV.3.2 – Preparação e Dimensões da Coluna .....	34
IV.3.3 – Preparação da Solução Influyente .....	34
IV.3.4 – Vazão e Lavagem da Coluna .....	34
IV.3.5 – Estudo do Comportamento do Mercúrio na Coluna .....	35
IV.3.6 – Estudo do Comportamento do Selênio na Coluna .....	35
<b>IV.4 – Estudo da Separação de Arsênio, Antimônio e Bromo .....</b>	<b>35</b>
IV.4.1 – Reagentes Usados .....	35
IV.4.2 – Estudo da Separação de Bromo .....	36
IV.4.2.1 – Comportamento do Arsênio na Precipitação do $\text{Fe}(\text{OH})_3$ .....	36
IV.4.2.2 – Comportamento do Antimônio na Precipitação do $\text{Fe}(\text{OH})_3$ .....	37
IV.4.2.3 – Comportamento do Bromo na Precipitação do $\text{Fe}(\text{OH})_3$ .....	37
IV.4.2.4 – Comportamento de Bromo-Arsênio e Bromo-Antimônio na Precipitação do Hidróxido Férreo .....	38
IV.4.3 – Separação dos Elementos Arsênio e Antimônio .....	38
IV.4.3.1 – Preparação e Dimensões da Coluna .....	38
IV.4.3.2 – Preparação da Solução Influyente .....	43
IV.4.3.3 – Vazão e Lavagem da Coluna .....	43
IV.4.3.4 – Estudo do Comportamento de Arsênio e Antimônio na Coluna .....	43
 <b>CAPÍTULO V</b>	
<b>DISCUSSÃO E CONCLUSÕES .....</b>	<b>43</b>
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>48</b>

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

Ana Maria Graciano Figueiredo

**RESUMO**

A determinação dos elementos presentes nos grupos escândio-zinco, mercúrio-selênio e arsênio-antimônio-bromo, constitui um problema clássico em análise por ativação com nêutrons térmicos, porque os radioisótopos formados apresentam picos em energias muito próximas, no espectro de raios gama.

Faz-se, no presente trabalho, um estudo da possibilidade de determinação instrumental simultânea desses elementos, pela técnica de subtração de espectros, usando-se um multianalisador de 400 canais, acoplado a um detector de NaI(Tl) e também um analisador de 4096 canais, acoplado a um detector de Ge(Li).

O estudo baseia-se na realização de misturas artificiais dos elementos interferentes, variando-se as proporções entre as respectivas massas, de modo a se reproduzir possíveis amostras reais, onde esses elementos se encontrem em concentrações variadas.

Propõem-se, também, técnicas de separação radioquímica, dos elementos estudados, por meio de traçadores.

Para a separação de escândio e zinco, usa-se a técnica de cromatografia de extração. A separação de mercúrio e selênio é feita por meio de técnica de troca iônica. Arsênio e antimônio são separados de bromo por meio da técnica de coprecipitação e, em seguida, separados entre si, por troca iônica.

Discutem-se precisão e exatidão dos resultados obtidos.

**CAPÍTULO I**

**INTRODUÇÃO**

Um dos problemas mais sérios encontrados na análise por ativação multielementar, principalmente quando se adota um procedimento puramente instrumental, é o das interferências. Essas interferências podem ser divididas em quatro tipos principais:

- 1) Interferências obtidas quando um mesmo radioisótopo se forma por reações nucleares diferentes (interferências de primeira ordem).
- 2) Interferências resultantes da formação de radioisótopos com secção de choque muito alta e que, por sua vez, dão origem a outros radioisótopos por reação  $(n,\gamma)$  (interferências de segunda ordem).

Aprovada para publicação em fevereiro/1979.

3) Interferências devidas a atividades muito fortes de determinados radioisótopos que mascaram as atividades menos intensas.

4) Interferências entre radioisótopos que emitem raios gama com energias muito próximas.

Enfoca-se, neste trabalho, o estudo das interferências do quarto tipo, escolhendo-se, para isso, alguns elementos cujos radioisótopos, emitindo raios gama com valores de energia muito próximos, constituem problemas clássicos em análise por ativação com nêutrons térmicos. Esse tipo de interferência é muito freqüente, visto que o espectro de raios gama de muitos radioisótopos apresenta mais que um fotopico e até um grande número deles.

Quando se dispunha apenas de detectores Geiger-Muller, a prática mais difundida na análise por ativação de uma série de elementos, em vários materiais, consistia na irradiação com nêutrons térmicos, seguida de separações radioquímicas, em que se isolavam os radioisótopos de interesse, individualmente, para posterior contagem. Como esses detectores não possuem capacidade para discriminar energias de valores próximos, impunha-se a necessidade de pureza radioquímica do nuclídeo a ser medido, pois, não satisfeita essa condição, incorrer-se-ia em sérios erros analíticos.

Até a metade dos anos 60, a análise por ativação instrumental e a análise por ativação com separação química, combinada com espectrometria de raios gama, era aplicada usando-se detector de NaI(Tl). Já havia sido introduzido o uso de técnicas de computação de dados que incluíam o desdobramento e subtração de espectros, para simplificar a interpretação dos resultados obtidos por meio da espectrometria de raios gama.

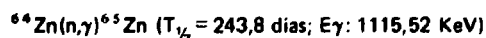
Com o aparecimento dos detectores de estado sólido de Ge(Li), a análise por ativação instrumental multielementar passou a ser usada com bastante freqüência. A resolução muito melhor desse detector, em relação ao de NaI(Tl), levou a se acreditar num domínio da análise por ativação puramente instrumental e na possibilidade de deixar completamente de lado as separações radioquímicas.

No entanto, apesar de o detector de estado sólido de Ge(Li) apresentar um poder de resolução 10 a 20 vezes maior que o detector de NaI(Tl), existem muitos casos de análises de vários materiais que não podem ser resolvidos inteiramente, sem que se recorra a separações em grupos de elementos, ou mesmo de cada elemento isoladamente.

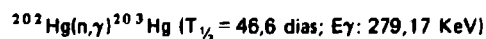
É preciso salientar que a separação em grupos nem sempre é suficiente, em particular no caso de haver, no grupo, elementos que dão origem a radioisótopos que apresentam um espectro de raios gama com picos de energias muito próximas, ou, em outras palavras, elementos que apresentam interferências do quarto tipo.

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

#### Grupo do Escândio e Zinco

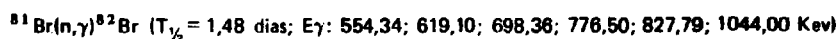
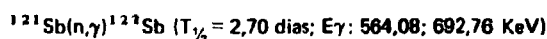


#### Grupo do Mercúrio e Selênio





### Grupo do Arsênio, Antimônio e Bromo



Observa-se que os radioisótopos formados em cada grupo emitem raios gama com energias muito semelhantes, ocasionando interferência nos espectros. Esse problema será examinado no Capítulo II, onde se faz um estudo pormenorizado desse tipo de interferência que ocorre em análise por ativação com nêutrons.

A importância da determinação simultânea dos elementos arsênio-antimônio e arsênio-bromo tem sido ressaltada em vários trabalhos<sup>(1,2,4,5,14,15,24,28)</sup>, onde os autores determinaram simultaneamente esses elementos, por análise por ativação com nêutrons, usando separações radioquímicas e, em alguns casos, análise instrumental.

Adams e Hoste<sup>(1)</sup> determinaram As e Sb, por análise por ativação com nêutrons, juntamente com selênio e telúrio, em soluções eletrolíticas de sulfato de zinco. O arsênio e o antimônio eram precipitados como sulfetos e separados por destilação como cloretos a diferentes temperaturas (arsênio a 109°C e antimônio a 160°C).

Bobrov e Salmin<sup>(5)</sup> elaboraram um método de determinação de arsênio e antimônio em baixas concentrações, também por análise por ativação. Extraíram o arsênio como tricloreto e separaram o antimônio por deposição sem eletrólise, em folha de cobre, seguindo-se uma etapa de purificação em resina iônica.

Maenhaut e colaboradores<sup>(15)</sup> publicaram um trabalho sobre a determinação de arsênio e antimônio em estanho. Após destilação em meio ácido bromídrico-ácido sulfúrico, o arsênio e antimônio eram precipitados com tioacetamida e o antimônio era separado por deposição sobre ferro em pó. Esse mesmo esquema analítico foi recentemente aplicado por Armelin<sup>(4)</sup>, para a determinação de arsênio e antimônio em cassiterita.

Lee e colaboradores<sup>(14)</sup> determinaram simultaneamente bromo e arsênio, juntamente com cádmio e mercúrio, em amostras biológicas, por ativação com nêutrons, seguida de uma destilação dos componentes voláteis. Mercúrio e bromo foram determinados por espectrometria gama e arsênio e cádmio foram posteriormente separados por troca iônica e determinados similarmente.

A análise por ativação com nêutrons não destrutiva também foi utilizada em alguns casos, como no trabalho de Rudelli e colaboradores<sup>(24)</sup>, onde arsênio e antimônio foram analisados pela área dos fotopicos de menor porcentagem de desintegração dos radioisótopos arsênio-76 (657,10 KeV, de 6,4%) e antimônio-122 (692,76 KeV, de 3,27%), usando um detector de Ge<sup>(i)</sup>.

Tanner e Friedman<sup>(28)</sup> determinaram arsênio e antimônio em detergentes, por serem agentes poluidores de rios e fontes, no Estado de Kansas e em outras áreas dos Estados Unidos. Aplicaram análise por ativação instrumental, baseada na atividade dos radioisótopos  ${}^{76}\text{As}$  e  ${}^{122}\text{Sb}$  e usaram um detector de Ge(Li) com resolução de 2,09 KeV para o fotopico de 1332 KeV do  ${}^{60}\text{Co}$  e uma eficiência de 5% em relação ao NaI(Tl). A proporção de arsênio em relação ao antimônio nas amostras analisadas variou de cerca de 3:1 até cerca de 8:1.

Adams e Hoste<sup>(2)</sup> determinaram As e Sb, em chumbo, por análise por ativação não destrutiva. Nesse trabalho, as atividades do  ${}^{122}\text{Sb}$  e  ${}^{76}\text{As}$  foram resolvidas por um sistema de equações e o método foi testado em amostras sintéticas para arsênio e antimônio na faixa de concentração de 1 a  $10^{-6}\%$ . A

proporção entre arsênio e antimônio nessas amostras foi de cerca de 10:1, em massa, de antimônio em relação a arsênio.

Outro exemplo de interferência do quarto tipo aparece na determinação conjunta de mercúrio e selênio, muito importante em estudos de poluição, porque são ambos elementos altamente tóxicos. Vários trabalhos foram publicados nesse sentido. Pillay e Thomas<sup>(22)</sup>, num estudo de elementos traços em poluentes atmosféricos, determinaram vários elementos, entre os quais mercúrio e selênio, por análise por ativação e separações radioquímicas. O selênio foi separado por destilação com ácido nítrico e ácido perclórico. Todos os outros elementos, exceto chumbo, foram determinados empregando-se irradiação com nêutrons, diferentes períodos de decaimento e espectrometria de alta resolução.

Deve-se notar que a determinação simultânea de mercúrio e selênio encontra, também, grande aplicabilidade na análise de amostras biológicas.

Byrne e Kosta<sup>(7)</sup> afirmam que, embora vários trabalhos descrevam técnicas de análise por ativação não destrutiva para mercúrio e selênio, por meio de detector de Ge(Li) de alta resolução, as sensibilidades não são adequadas para a maioria das amostras. No trabalho, descrevem um método de determinação conjunta de mercúrio e selênio em amostras biológicas por análise por ativação com nêutrons, baseado na volatilização quantitativa de ambos.

O terceiro par de elementos, considerado no presente trabalho, é constituído de escândio e zinco e é particularmente importante em análises por ativação de amostras geológicas.

Treuil e colaboradores<sup>(29)</sup> analisaram escândio e zinco, juntamente com lantanídeos, Hf, Cr, Mn, Co e Cu, em minerais e rochas por análise por ativação com nêutrons, usando dois esquemas para a separação química dos elementos: num deles, utilizaram trocadores inorgânicos e, no outro, usaram resinas trocadoras de íons e cromatografia de extração.

Kudo e colaboradores<sup>(13)</sup> determinaram escândio e zinco, presentes como impurezas ao nível de traços, em vidros de alta pureza usados na confecção de lentes ópticas, por análise por ativação sem separação química. Esta determinação foi feita por meio da atividade dos radioisótopos <sup>65</sup>Zn e <sup>46</sup>Sc, por comparação direta das áreas dos fotopicos característicos com as de padrões de zinco e escândio irradiados simultaneamente com as amostras.

Existem trabalhos onde se fazem análises puramente instrumentais, com detectores de Ge(Li) de alta resolução, combinados com computadores, que são programados para resolver os espectros de raios gama, de modo a aumentar sobremaneira a possibilidade de realização de análise não destrutiva de uma série de elementos.

Zoller e Gordon<sup>(32)</sup> usaram esse recurso quando determinaram escândio e zinco e uma série de outros elementos em poluentes atmosféricos. Salbu e Pappas<sup>(26)</sup> propuseram um método para determinação de elementos, em água natural, por análise por ativação puramente instrumental, baseada em espectrometria gama com um detector de Ge(Li) e avaliação dos dados registrados, por meio de um computador. Deste modo, determinaram As, Sb, Br, Sc, Zn, Hg e Se e muitos outros elementos com um limite de detecção de cerca de 1 µg por litro.

É importante notar que, dependendo da sensibilidade desejada, mesmo com o auxílio de detectores de alta resolução e de computadores para a interpretação dos dados, as interferências podem ocasionar erros, sendo esses maiores ou menores, conforme a proporção em que se encontram os elementos interferentes.

O propósito do presente trabalho é fazer um estudo dessas interferências, analisando, instrumentalmente, misturas dos elementos mencionados, em proporções diversas, para se caracterizar os erros que essas interferências podem causar e como se pode contornar o problema.



Por outro lado, Morrison e colaboradores<sup>(17)</sup> usaram a extração com TBP para separar os elementos escândio, zircônio e háfnio dos lantanídeos e de outros elementos como potássio, rubídio, cério, etc.

Vasconcellos e Lima<sup>(31)</sup>, quando fizeram um estudo comparativo de métodos destrutivos e não destrutivos, em análise por ativação de rochas, propuseram uma separação de escândio de vários outros elementos, por meio da técnica de cromatografia de extração, usando uma coluna de terra silícea siliconizada, impregnada com TBP, em meio HCl 8N.

No presente trabalho, adotou-se esta técnica para a separação de zinco e escândio, reproduzindo-se as condições experimentais determinadas por Vasconcellos e Lima<sup>(31)</sup>. Verificou-se que a técnica é aplicável à separação de escândio e zinco, apresentando bons resultados e boa reprodutibilidade.

Para a separação de mercúrio e selênio, fizeram-se algumas tentativas infrutíferas.

De acordo com Goto e colaboradores<sup>(12)</sup>, o selênio é extraído por metilisobutilcetona (MIBK), em meio HCl 8N, enquanto que o mercúrio não o é. Fez-se, então, uma tentativa de separação de mercúrio e selênio por meio de uma cromatografia de extração, usando terra silícea siliconizada como suporte, impregnada com MIBK. Não houve, entretanto, retenção de selênio, como era esperado.

Tentou-se, a seguir, uma extração líquido-líquido de selênio com MIBK em meio HCl 8N, mas o procedimento não deu bons resultados, pois, parte do mercúrio também foi extraída.

De acordo com Girardi e colaboradores<sup>(10)</sup>, usando-se uma coluna cromatográfica contendo pentóxido de antimônio hidratado (HAP), em meio HNO<sub>3</sub> 7N, há retenção de mais de 95% de selênio e eluição de mais de 95% de mercúrio. Aplicou-se esta técnica, mas a retenção de selênio obtida foi apenas de cerca de 40%, e o procedimento foi abandonado.

Partiu-se, então, para uma tentativa de extração de mercúrio com tetraciclina em álcool benzílico, baseado em ser bastante conhecido o fato de que as tetraciclina formam complexos com vários íons metálicos<sup>(3,25)</sup> e a extração de lantanídeos por um sistema extrator tetraciclina-álcool benzílico ter sido estudada por Nastasi e Lima<sup>(19)</sup> e por Nastasi<sup>(18)</sup>

O rendimento obtido, entretanto, foi tão baixo, que não deixou possibilidade de prever obtenção de resultados satisfatórios com o prosseguimento do estudo.

A técnica finalmente adotada para a separação de mercúrio e selênio, foi a de troca iônica. Usou-se uma resina aniônica, na forma sulfato, reproduzindo-se as condições experimentais determinadas por Miyamaru e Lima<sup>(16)</sup>. Desse modo, pode-se reter o mercúrio na resina e obter selênio no efluente.

A separação radioquímica dos elementos arsênio, antimônio e bromo foi dividida em partes. Inicialmente, para a separação do bromo dos elementos arsênio e antimônio, tentou-se a destilação do bromo com uma mistura de ácidos sulfúrico e nítrico, numa adaptação da técnica usada por Samsahi<sup>(27)</sup>. Desse modo, esperava-se que apenas o bromo fosse destilado na forma de ácido bromídrico, enquanto que arsênio e antimônio permaneceriam no resíduo. Os resultados, nesse sentido, foram satisfatórios, isto é, apenas o bromo passou para o destilado. O procedimento, entretanto, foi abandonado, pois, embora o método seja reproduzível, o rendimento obtido para o bromo foi da ordem de 70%.

Sabe-se que o precipitado de ferro III, com hidróxido de amônio, hidróxido férrico, tem a propriedade de arrastar elementos eventualmente presentes, pelo fenômeno de coprecipitação.

Vasconcellos<sup>(30)</sup> usou a técnica de coprecipitação com hidróxido férrico para separar cobre de arsênio e selênio de antimônio. Adaptou-se esse procedimento ao caso da separação de arsênio,

antimônio e bromo. Desse modo, reteve-se arsênio e antimônio em hidróxido férrico, por co-precipitação, enquanto que o bromo manteve-se em solução.

Tentou-se, então, uma separação de arsênio e antimônio, retidos no precipitado de hidróxido férrico, usando-se a mesma técnica. Por uma reprecipitação do hidróxido férrico, pretendeu-se arrastar o arsênio no precipitado e manter o antimônio em solução. Isso, entretanto, não foi possível, pois o antimônio apresenta a tendência a se hidrolizar e, a presença de ácido tartárico, que evita a hidrólise, inibe a precipitação do hidróxido férrico.

Procurou-se, então, separar arsênio e antimônio por meio de uma cromatografia de extração, com tribenzilamina (TBA), usando um suporte de sílica gel, como foi feito por Pollito e Lima<sup>(23)</sup>. Esperava-se a retenção de antimônio na coluna e obtenção de arsênio no efluente. Entretanto, os resultados obtidos não foram satisfatórios, provavelmente por interferência do ferro presente (proveniente da dissolução do hidróxido férrico), que também é extraído pelo TBA, ficando retido na coluna, juntamente com o antimônio.

A separação de arsênio e antimônio foi então efetuada por troca iônica, conforme método descrito por Miyamaru e Lima<sup>(16)</sup>. Usou-se uma resina aniônica, na forma cloreto e, assim pode-se reter antimônio na resina e obter arsênio no efluente.

Por se tratar de outro aspecto da parte experimental, as separações radioquímicas serão tratadas, em detalhes, em um capítulo separado, para maior clareza e facilidade na exposição dos dados.

## CAPÍTULO II

### ESTUDO DE INTERFERÊNCIAS NO ESPECTRO DE RAIOS GAMA

Faz-se, neste capítulo, uma análise mais pormenorizada das interferências realmente significativas, em análise por ativação, quando estão presentes, numa amostra, elementos que dão origem a radioisótopos que emitem raios gama com energias muito próximas. Focalizam-se, em particular, três grupos de elementos, já citados na introdução deste trabalho, cujos radioisótopos, produzidos por irradiação com nêutrons térmicos, apresentam espectros de raios gama onde ocorre esse tipo de interferência. Para maior clareza, esses grupos são apresentados isoladamente e indicam-se, ao lado de cada radioisótopo formado, as principais energias dos raios gama emitidos.

#### II.1 – Escândio e Zinco

<sup>46</sup>Sc – Energias dos raios gama em KeV – 889,30; 1120,50

<sup>65</sup>Zn – Energias dos raios gama em KeV – 1115,52

O pico de 1120,50 KeV do <sup>46</sup>Sc causa problemas relativamente ao pico de 1115,52 KeV do <sup>65</sup>Zn. O espectro de raios gama do <sup>65</sup>Zn apresenta um único fotopico, em 1115,52 KeV, não muito intenso, porque as características nucleares dos isótopos envolvidos na reação (n,γ) que dá origem a esse radioisótopo, não são muito favoráveis à ativação com nêutrons, conforme se pode ver no Apêndice I. Dependendo da composição da amostra, é possível determinar o zinco pela atividade do <sup>69m</sup>Zn, cujo espectro de raios gama apresenta um pico em 439 KeV. Por outro lado, a formação do <sup>69m</sup>Zn também não é favorecida por ativação com nêutrons e, como a meia vida desse radioisótopo é razoavelmente curta, (13,9 horas), é necessário que as contagens das amostras sejam feitas logo após a irradiação, o que nem sempre é possível, devido à atividade da matriz, ou mesmo dos radioisótopos de meia vida curta,

em particular a do  $^{24}\text{Na}$ , cuja meia vida (15,4 horas) é muito semelhante à do  $^{65}\text{Zn}$ . Para a determinação de escândio, por meio do radioisótopo  $^{46}\text{Sc}$ , a situação é contornada, fazendo-se cálculos pelo pico de 889,30 KeV, que não apresenta interferências. Gordon<sup>(11)</sup>, entretanto, chama a atenção para uma possível interferência mútua entre os dois picos do  $^{46}\text{Sc}$ , ressaltando que o primeiro cai justamente na fronteira Compton do segundo. Esse autor calcula a concentração de escândio, em rochas, por meio da atividade do pico em 2009 KeV, num espectro obtido em detector NaI(Tl). Todavia, esse tipo de interferência, mencionado por Gordon, entre dois picos do espectro de raios gama de um mesmo radioisótopo, deixa de existir, quando se comparam as atividades de amostra e padrão, que é a técnica normalmente usada em análises por ativação.

## II.2 – Mercúrio e Selênio

$^{203}\text{Hg}$  – Energias dos raios gama em KeV – 279,17

$^{75}\text{Se}$  – Energias dos raios gama em KeV – 135,90; 264,50; 279,50

A determinação de  $^{203}\text{Hg}$  em presença de  $^{75}\text{Se}$  é difícil, visto que o  $^{203}\text{Hg}$  apresenta um único fotopico em 279,17 KeV, que é praticamente a mesma energia onde se encontra um dos fotopicos do  $^{75}\text{Se}$  (279,50 KeV). A determinação de selênio, entretanto, pode ser feita por meio de um outro fotopico do  $^{75}\text{Se}$  (135,90 KeV, eventualmente), que não apresenta interferência frente ao radioisótopo  $^{203}\text{Hg}$ . Por ativação com nêutrons, além do  $^{203}\text{Hg}$ , forma-se também o  $^{197}\text{Hg}$ , cuja meia vida, de 64,1 horas, seria adequada, mesmo se fosse necessário esperar o decaimento de radioisótopos de meia vida mais curta, formados durante a irradiação. Entretanto, o espectro de raios gama do  $^{197}\text{Hg}$  apresenta picos em energias muito baixas (70 e 77 KeV), onde há muita superposição de picos, quando se irradiam amostras complexas. Por esse motivo, a possibilidade de usar a atividade do  $^{203}\text{Hg}$  em análise por ativação é muito limitada.

## II.3 – Arsênio, Antimônio e Bromo

$^{76}\text{As}$  – Energias dos raios gama em KeV – 559,10; 657,10

$^{122}\text{Sb}$  – Energias dos raios gama em KeV – 564,08; 692,76

$^{82}\text{Br}$  – Energias dos raios gama em KeV – 554,34; 619,10; 698,36; 776,50

A presença de bromo causa interferência na determinação de arsênio, em análise por ativação, porque o  $^{76}\text{As}$  é o único radioisótopo formado por ativação de arsênio com nêutrons. A diferença de cerca de 5 KeV, entre as energias do  $^{82}\text{Br}$  (554,34 KeV) e do  $^{76}\text{As}$  (559,10 KeV), causa interferências entre os dois fotopicos, principalmente quando a concentração de bromo na amostra for muito maior que a de arsênio. Como consequência, a análise por ativação de arsênio, que se baseia na área desse fotopico, pode ser prejudicada. A determinação simultânea de antimônio e arsênio, é bastante difícil, já que esses dois elementos formam radioisótopos que apresentam picos principais em energias muito próximas (diferença de cerca de 5 KeV), no espectro de raios gama. Os outros picos dos radioisótopos  $^{122}\text{Sb}$  e  $^{76}\text{As}$  são de intensidade muito pequena e, portanto, insuficientes para uma determinação, no caso de análise de traços. A determinação de antimônio, por outro lado, pode ser feita por meio do  $^{124}\text{Sb}$ , que apresenta picos em energias de 603 e 1691 KeV e que possui uma meia vida de 60 dias. A atividade do  $^{124}\text{Sb}$  permite, então, a determinação de antimônio por meio de contagens longas, quando as atividades do  $^{76}\text{As}$  e  $^{122}\text{Sb}$  já tiverem decaído. O  $^{82}\text{Br}$  pode ser detectado em presença de ambos, pois apresenta outros picos, em diferentes energias. Considerando as alternativas para a determinação de antimônio e bromo, o problema mais sério, nesse grupo de elementos, seria a determinação quantitativa de arsênio em presença dos outros dois elementos.

#### 11.4 – Possibilidades de Análise Instrumental

As interferências espectrais, causadas por radioisótopos que possuem picos de raios gama de energias muito próximas, sempre causam dificuldades na análise por ativação, sem separação química, de materiais em cuja composição estejam presentes elementos que dão origem a radioisótopos desse tipo. Surge, então, a necessidade de aplicação de programas de computação, para a resolução dos picos ou de algum recurso matemático para a interpretação do espectro. Como, neste trabalho, fez-se um estudo de alguns radioisótopos que apresentam esse tipo de interferência (interferência do quarto tipo, segundo classificação feita na Introdução), julgou-se oportuna uma análise crítica de trabalhos, encontrados na literatura, onde esses mesmos radioisótopos são determinados instrumentalmente.

É o caso, por exemplo, do trabalho de Adams e Hoste<sup>(2)</sup>. O método instrumental para a determinação de arsênio e antimônio, proposto por esses autores, baseia-se em considerações matemáticas usadas por Obrink e Ulfendhal<sup>(20)</sup> em análises de cromo e iodo, por meio das atividades dos radioisótopos  $^{51}\text{Cr}$  e  $^{131}\text{I}$ . Os fundamentos teóricos envolvidos nos cálculos são válidos, porque partem do fato de que a altura ou a área de dois fotopicos de um mesmo radioisótopo guardam, entre si, uma relação constante no espectro de raios gama, desde que as condições de contagens sejam mantidas invariáveis. Entretanto, no caso particular de arsênio e antimônio, os fotopicos de 657,10 KeV do  $^{76}\text{As}$  e 692,76 KeV do  $^{122}\text{Sb}$ , usados nos cálculos, são pouco intensos, pois nos respectivos esquemas de desintegração, o primeiro apresenta uma porcentagem de 6,4% e o segundo, de 3,27%<sup>(9)</sup>. Os fotopicos principais desses radioisótopos estão em 559,10 KeV, para o  $^{76}\text{As}$  e 564,08 KeV, para o  $^{122}\text{Sb}$  e apresentam uma porcentagem de desintegração de 44,6% e 63,0%. Se houver uma concentração muito baixa de arsênio e antimônio numa amostra irradiada, as contagens correspondentes aos fotopicos secundários dos radioisótopos formados serão conseqüentemente baixas e suas flutuações estatísticas podem-se tornar muito representativas e conduzir a erros consideráveis. Do mesmo modo, se houver maior concentração de um dos radioisótopos em relação ao outro, os erros envolvidos nos cálculos serão grandes. Isto se observa, principalmente, quando há predominância de antimônio, porque se for o arsênio o elemento presente em maior concentração, o problema se torna mais simples, por ser menor a meia vida do  $^{76}\text{As}$  (26,4 horas), que a do  $^{122}\text{Sb}$  (2,8 dias). O decaimento do  $^{76}\text{As}$  permite a análise do antimônio, sem interferência. Isto, porém, é válido dentro de certos limites, porque, se a desproporção entre as concentrações dos dois elementos for muito grande, pode haver uma compensação entre as atividades e os decaimentos dos dois radioisótopos.

Para confirmar o que foi exposto, é suficiente observar a variação dos resultados obtidos por Adams e Hoste<sup>(2)</sup>, para arsênio, numa amostra de chumbo. Entre dez resultados obtidos para uma mesma amostra, observam-se valores que vão de 0,9 a 5,4 partes por bilhão (ppb), com uma média de 2,3 ppb e um coeficiente de variação de cerca de 70%. Em outra amostra de chumbo, com maior concentração de arsênio (0,18 ppm), os mesmos autores obtiveram um coeficiente de variação de 44% para oito resultados. Deve-se ressaltar, também, que no espectro de raios gama, analisado por esses autores, não havia interferência do efeito Compton, produzido por fotopicos em energias mais altas, o que certamente deixaria de tornar válidas as relações entre as alturas dos pares de fotopicos, estabelecidas a partir de  $^{76}\text{As}$  e  $^{122}\text{Sb}$  puros.

Esses artifícios matemáticos eram válidos quando não se dispunha de detectores com boa resolução. Atualmente, com os detectores de Ge(Li) é possível discriminar as energias de 657,10 KeV do  $^{76}\text{As}$  e 692,76 KeV do  $^{122}\text{Sb}$ , e usar as respectivas áreas em análises por ativação, desde que as concentrações de arsênio e antimônio sejam suficientemente altas e que não haja outros fotopicos com energias muito próximas.

Mais recentemente, Tanner e Friedman<sup>(28)</sup> determinaram As e Sb em detergentes, por análise por ativação instrumental, usando detector de Ge(Li). Nesse trabalho, embora o método usado na determinação não tenha sido descrito em pormenores, observa-se, pelos resultados, que há sempre predominância de arsênio, já que a concentração de arsênio em relação à de antimônio está no intervalo de 3:1 até 8:1. A resolução do detector usado nesse trabalho foi realmente favorável (2,09 KeV para o

fotopico de 1332 KeV do  $^{60}\text{Co}$ ), mas, se houvesse predominância de antimônio sobre arsênio, os resultados teriam sido afetados de erros bem maiores que os observados, sendo que, mesmo para 1 ppm de antimônio, esses autores obtiveram um coeficiente de variação bastante alto (50%).

Salbu e Pappas<sup>(26)</sup>, em análises de águas, determinaram todos os elementos estudados no presente trabalho, por espectrometria gama, usando um detector de Ge(Li), com resolução de 2,7 KeV para o fotopico de 1332 KeV do  $^{60}\text{Co}$ . Esses autores usaram um programa de computação para a localização e cálculo das áreas dos picos. De acordo com esse programa, a presença de um pico é acusada quando a tangente à curva muda de sinal. Uma limitação desse método é a aceitação de um pico para determinação quantitativa, somente se a área "líquida" do pico em questão for duas vezes maior que seu desvio padrão. Pelos resultados apresentados no trabalho, vê-se que arsênio e antimônio estão, praticamente, na proporção de 1:1 (0,26  $\mu\text{g/l}$  de As e 0,23  $\mu\text{g/l}$  de Sb), o que facilita bastante a sua determinação conjunta. O erro obtido, entretanto, já é da ordem de 20%. Se houvesse desproporção de antimônio em relação a arsênio, a determinação quantitativa deste último teria sido prejudicada. No caso de escândio e zinco, também a concentração dos dois elementos é favorável, no trabalho citado, pois há excesso de zinco em relação a escândio (cerca de 400 vezes mais zinco que escândio). Nesse caso, é possível determinar o escândio pelo pico em 889,30 KeV e o zinco pelo pico em 1115,52 KeV, que estará pouco afetado pela presença de escândio. Se o caso fosse inverso, a determinação de zinco seria muito difícil, podendo mesmo não se detectar a sua presença. Quanto à determinação conjunta de mercúrio e selênio, o limite de determinação, em  $\mu\text{g/l}$ , encontrado pelos autores é de 0,34 para o selênio e 0,06 para o mercúrio. Entretanto, uma desproporção entre as concentrações desses dois elementos numa amostra, pode mascarar completamente a presença do outro, porque os fotopicos considerados são praticamente coincidentes. Será feito, mais adiante, um estudo gráfico da determinação desses dois elementos por espectrometria de raios gama, usando-se uma resolução de 2,0 KeV, que é, aproximadamente, a resolução usada no trabalho citado.

Sobre a determinação instrumental de escândio e zinco, deve-se mencionar, também, o trabalho de Zoller e Gordon<sup>(32)</sup>, que usaram um programa de computação para a interpretação dos espectros de raios gama, obtidos com um detector de Ge(Li), com resolução de 2,3 KeV para o fotopico de 1332 KeV do  $^{60}\text{Co}$ . A identificação dos radioisótopos nos espectros era feita por meio de curvas de calibração, considerando-se que havia uma correspondência linear entre a energia e o número do canal, em pequenos intervalos de energia. A concentração de zinco encontrada pelos autores nos aerossóis coletados em filtros, para análise de poluentes atmosféricos, foi de 0,1  $\mu\text{g/m}^3$  para zinco e  $8 \times 10^{-4}$   $\mu\text{g/m}^3$  para escândio. Vê-se que, nesse trabalho, repete-se a situação favorável encontrada no trabalho de Salbu e Pappas<sup>(26)</sup>. Vale, portanto, a mesma ressalva feita em relação àquele trabalho.

Para se poder fazer uma melhor apreciação dos trabalhos citados e, para uma melhor análise do problema das interferências espectrais, fez-se, na presente dissertação, um estudo gráfico dos espectros de raios gama dos radioisótopos estudados, tomando-se, primeiramente, uma resolução de 3,0 KeV, que foi a resolução do detector usado para a realização do presente trabalho, e de 2,0 KeV, resolução aproximadamente igual à do detector usado nos trabalhos analisados.

Fizeram-se gráficos que mostram a interferência recíproca do  $^{122}\text{Sb}$  e  $^{76}\text{As}$ , no espectro de raios gama, quando há desproporção entre as atividades desses dois radioisótopos. O gráfico da Figura 2.1 foi construído a partir de medidas dos radioisótopos  $^{76}\text{As}$  e  $^{122}\text{Sb}$ , com o detector de Ge(Li) de que se dispõe, e que apresenta uma resolução de 3,0 KeV para o fotopico de 1332 KeV do  $^{60}\text{Co}$ . Na Figura 2.2, estão os espectros que seriam obtidos se a resolução fosse de 2,0 KeV, que é aproximadamente, a resolução usada por Tanner e Friedman<sup>(28)</sup> e Salbu e Pappas<sup>(26)</sup> em seus trabalhos. Nesses dois gráficos, mostra-se a interferência do antimônio, na determinação de arsênio.

Pode-se observar, na Figura 2.2, que, mesmo com um detector de Ge(Li), com resolução de 2,0 KeV, quando a proporção de antimônio em relação a arsênio for de 25:1 ou mais, embora o fotopico do  $^{76}\text{As}$  esteja bem separado, o cálculo da área será afetado de um erro muito grande. A área do fotopico é calculada pela diferença entre a área total e a área do trapézio ABCD. Isto prova que existem condições tais, como a desproporção entre as massas, em que não se pode dispensar a separação química ou alguma técnica instrumental que elimine a interferência.



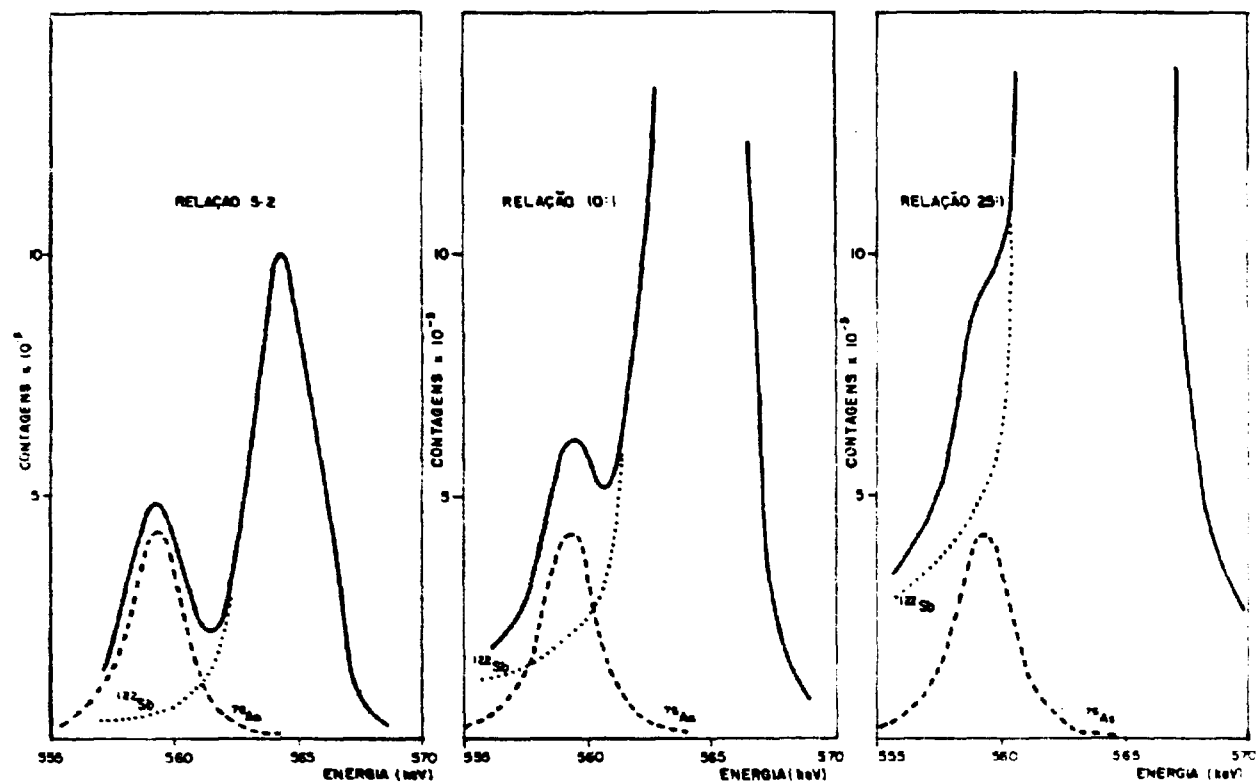


Figura 2.1 — Espectro de Misturas de <sup>122</sup>Sb e <sup>76</sup>As em Detector de Ge(Li), Variando a Relação entre as Atividades — Resolução do Detector: 3,0 keV

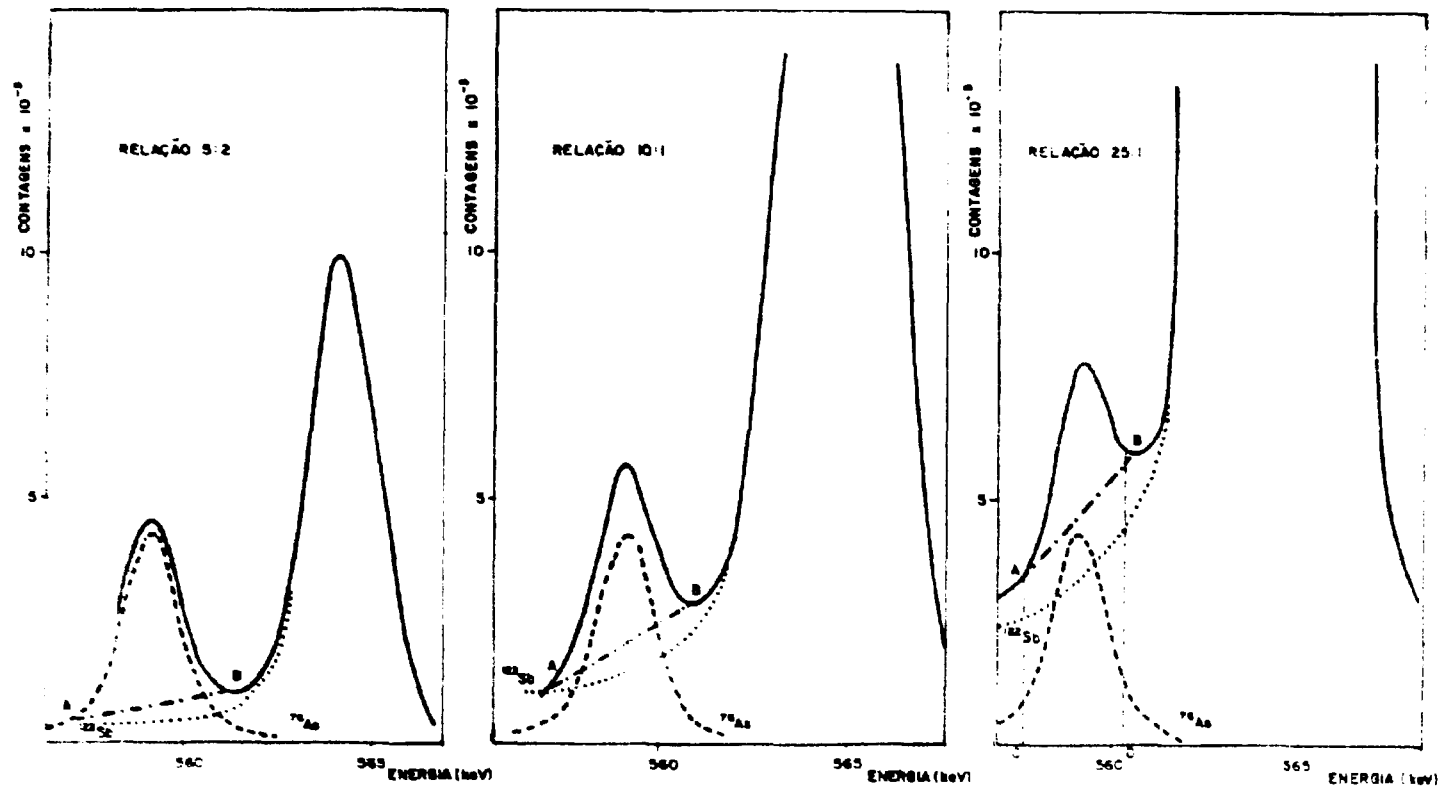


Figura 2.2 — Espectros de Misturas de  $^{122}\text{Sb}$  e  $^{76}\text{As}$  em Detector de Ge(Li), Variando a Relação entre as Atividades — Resolução do Detector: 2.0 keV

Nas Figuras 2.3 e 2.4, apresentam-se os gráficos que mostram a interferência do arsênio no antimônio, quando há excesso do primeiro. O mesmo comentário feito para a Figura 2.2 é válido para o caso do antimônio na Figura 2.4, embora, neste caso, o fotopico do  $^{122}\text{Sb}$  não seja afetado pelo patamar Compton do  $^{76}\text{As}$ .

Finalmente, nas Figuras 2.5 e 2.6, apresenta-se o mesmo tipo de gráfico em relação ao selênio e mercúrio. Neste caso, não foi necessário variar as relações entre as intensidades dos fotopicos do  $^{203}\text{Hg}$  e  $^{76}\text{Se}$ , porque a interferência é válida em qualquer proporção desses dois elementos.

Não foram feitos gráficos para as interferências entre  $^{82}\text{Br}$  e  $^{76}\text{As}$  e também  $^{46}\text{Sc}$  e  $^{65}\text{Zn}$ , por serem semelhantes às consideradas nas Figuras 2.1 e 2.4, porque as diferenças entre as energias dos fotopicos são, também, de cerca de 5 KeV.

### CAPÍTULO III

#### PARTE EXPERIMENTAL: ANÁLISE INSTRUMENTAL DOS ELEMENTOS INTERFERENTES

Neste capítulo, faz-se um estudo da possibilidade de determinação instrumental, simultânea, dos elementos presentes nos grupos:

- 1) Arsênio, antimônio e bromo
- 2) Mercúrio e selênio
- 3) Escândio e zinco

##### III.1 – Equipamento de Contagem

Utilizou-se um multianalisador de 400 canais TMC, Modelo 404-6, acoplado a um cristal de cintilação de NaI(Tl), tipo poço, de 7,5 x 7,5 cm. Foi usado, também, um espectrômetro de raios gama de Nuclear Chicago de 4096 canais, acoplado a um detector de Ge(Li), Modelo 8001-0424, com resolução de 3,0 KeV, para o fotopico de 1332 KeV do  $^{60}\text{Co}$  e eficiência de 4,4% em relação ao NaI(Tl).

##### III.2 – Preparo das Soluções de Traçadores

Os elementos, na forma química conveniente, foram submetidos à irradiação durante oito horas, num fluxo de  $10^{12} \text{ n cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ . As soluções de traçadores foram preparadas pela dissolução das amostras irradiadas em reagentes adequados, todos de grau analítico. A diluição dessas soluções a volumes convenientes foi feita com água desionizada. Os compostos de mercúrio, selênio e bromo foram irradiados em ampolas de quartzo, depois de dissolvidos em água.

Na Tabela III.1, apresentam-se as formas químicas das substâncias irradiadas, os solventes usados e as concentrações finais das soluções de traçadores. Pode-se observar que a concentração de  $^{65}\text{Zn}$  é bem maior que as demais, em virtude das características nucleares do  $^{64}\text{Zn}$  e do  $^{65}\text{Zn}$ , envolvidos na reação ( $n,\gamma$ ) (ver Apêndice I).

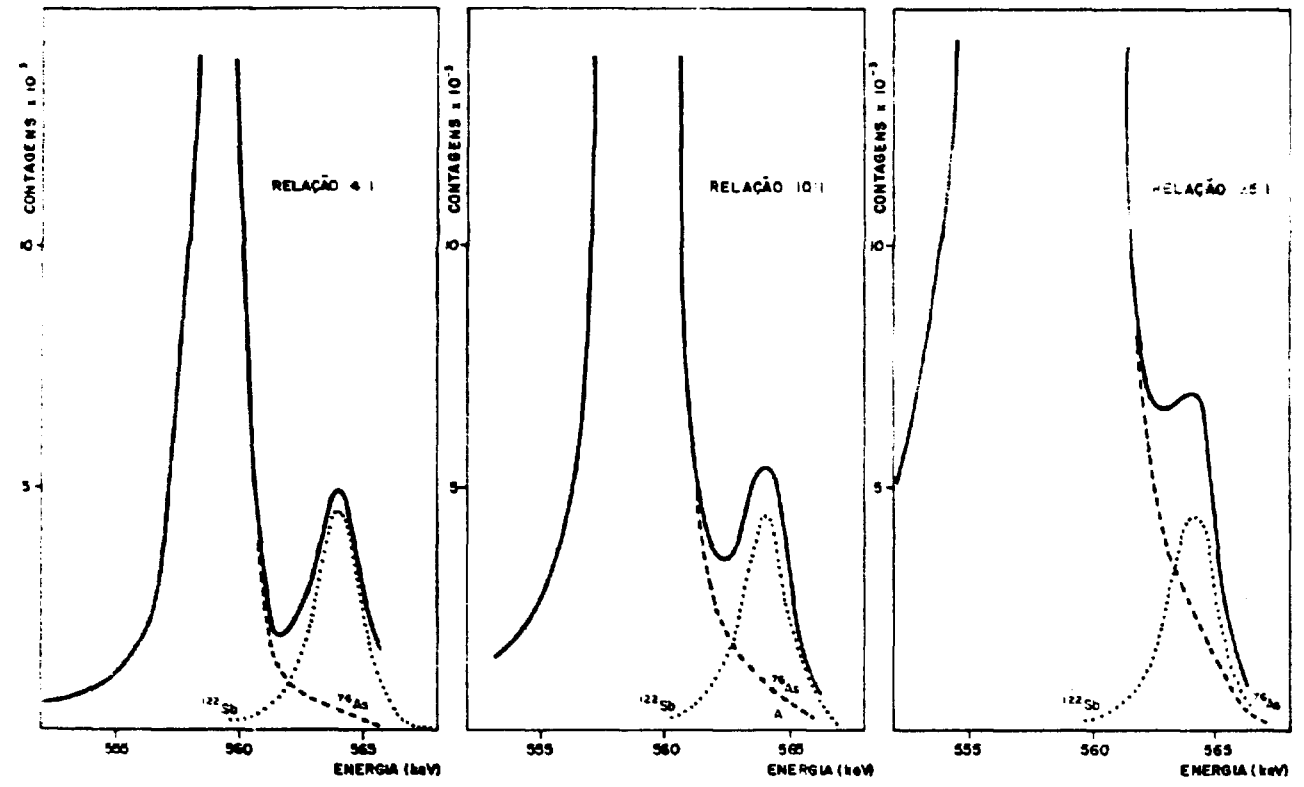


Figura 2.3 - Espectros de Misturas de  $^{76}\text{As}$  e  $^{122}\text{Sb}$  em Detector de Ge(Li). Variando a Relação entre as Atividades - Resolução do Detector: 3,0 keV

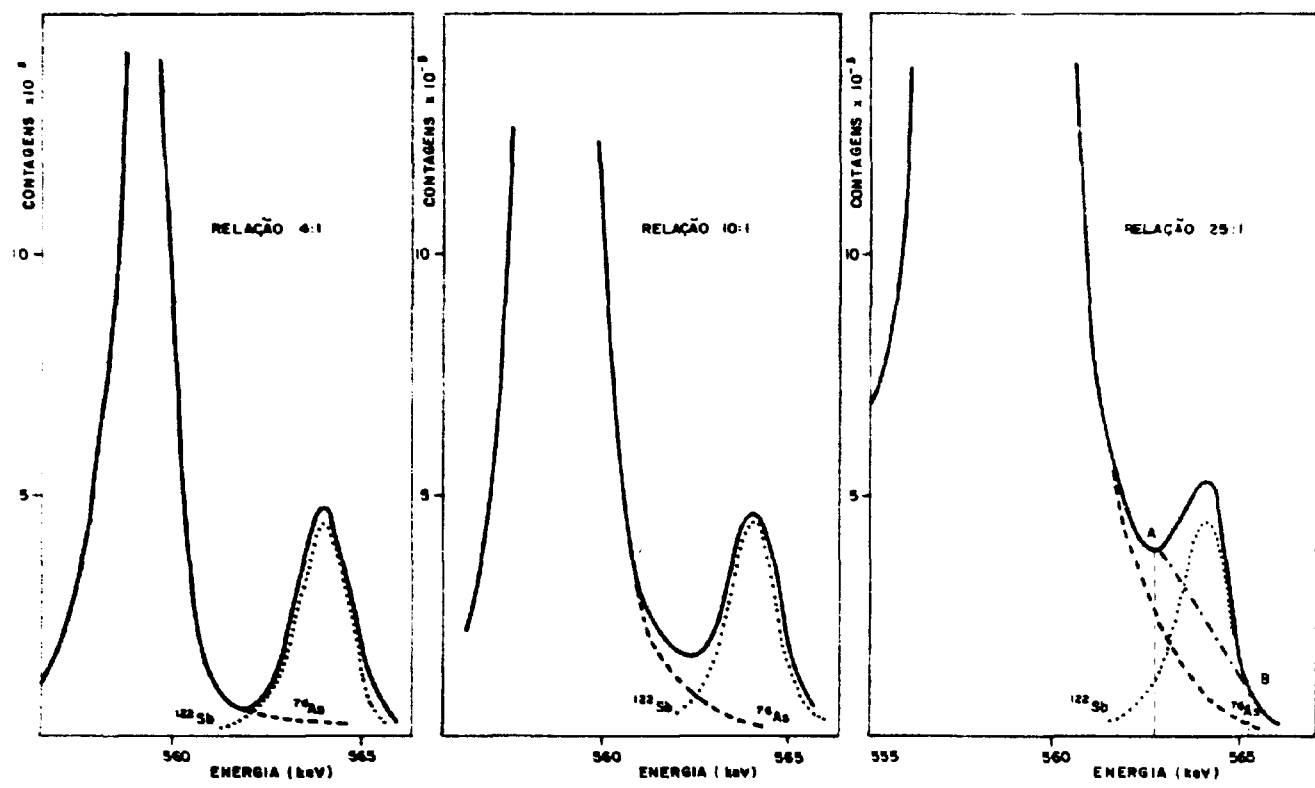


Figura 2.4 — Espectros de Misturas de <sup>76</sup>As e <sup>122</sup>Sb em Detector de Ge(Li), Variando a Relação entre as Atividades — Resolução do Detector: 2,0 keV

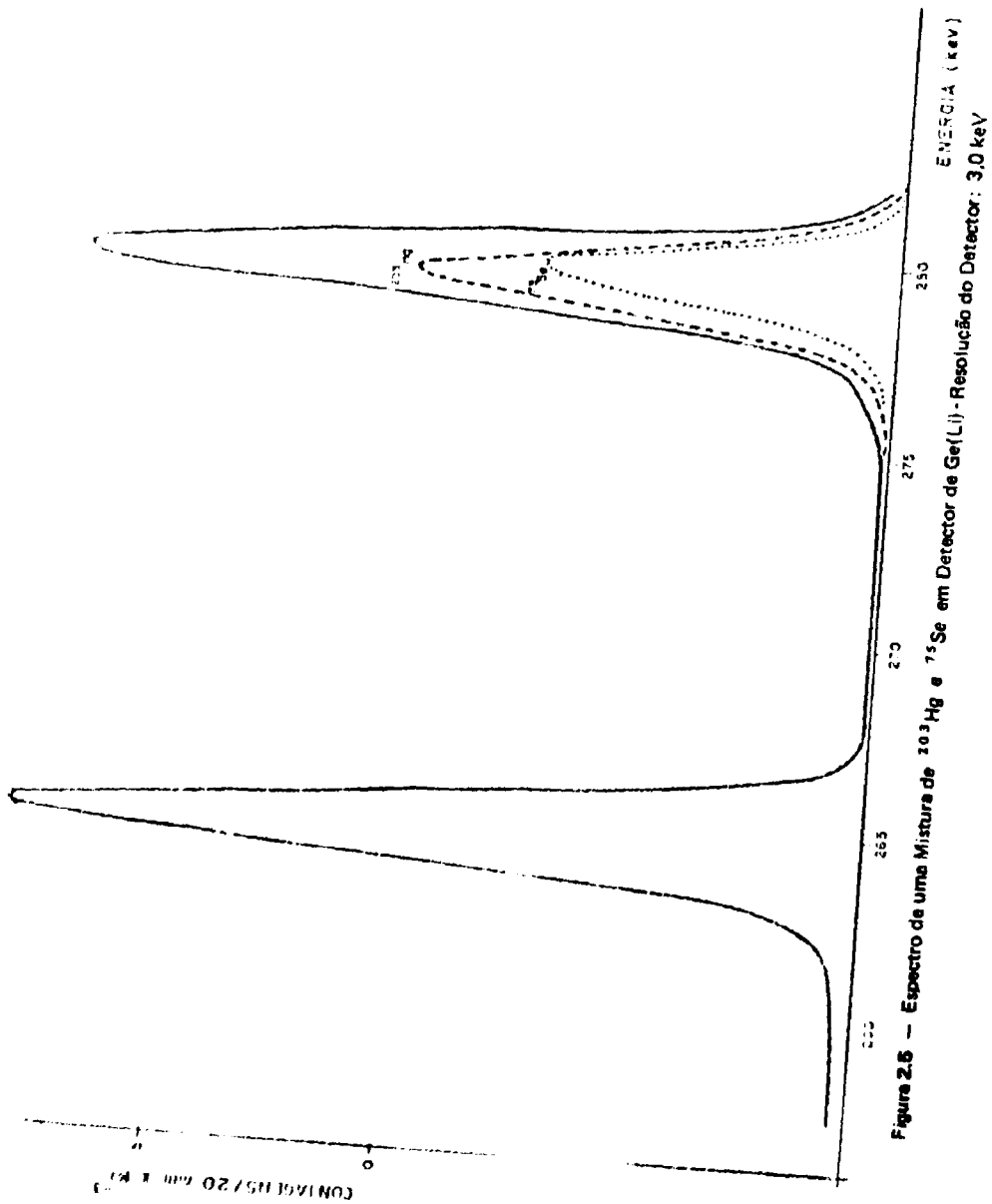


Figura 2.15 — Espectro de uma Mistura de  $^{203}\text{Hg}$  e  $^{75}\text{Se}$  em Detector de Ge(Li) - Resolução do Detector: 3,0 keV

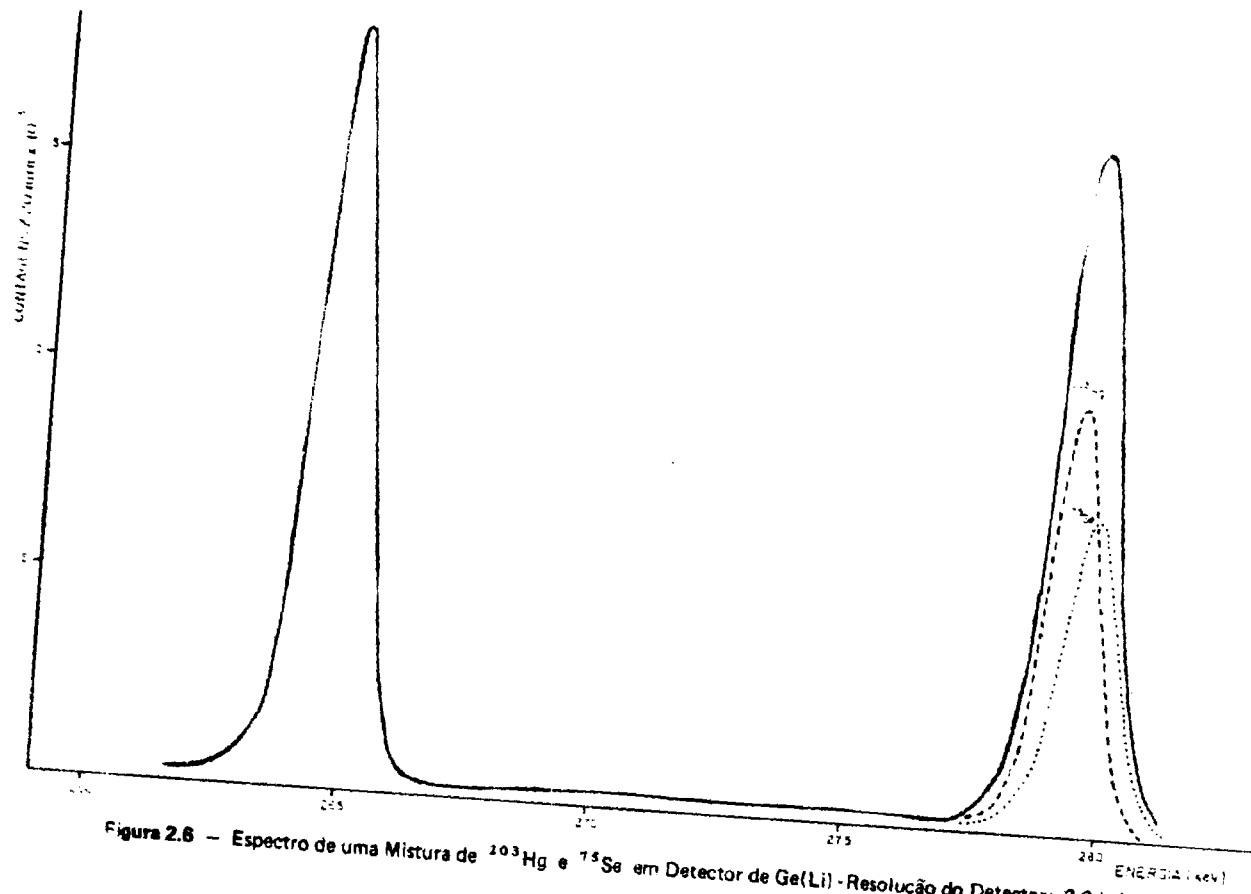


Figura 2.6 - Espectro de uma Mistura de  $^{203}\text{Hg}$  e  $^{75}\text{Se}$  em Detector de Ge(Li) - Resolução do Detector: 2,0 keV

Tabela III.1

## Soluções de Traçadores Utilizados

Radioisótopos	Substância Irradiada	Dissolução com	Solução (mg/ml)
$^{76}\text{As}$	$\text{As}_2\text{O}_3$	água régia	0,2 <sup>(*)</sup>
$^{122}\text{Sb}$	$^{\circ}\text{Sb}$	água régia	0,2 <sup>(*)</sup>
$^{82}\text{Br}$	KBr	água	0,2 <sup>(*)</sup>
$^{203}\text{Hg}$	$\text{HgNO}_3$	água	0,200
$^{75}\text{Se}$	$\text{H}_2\text{SeO}_3$	água	0,200
$^{46}\text{Sc}$	$\text{Sc}_2\text{O}_3$	$\text{HNO}_3$ conc.	$25,5 \times 10^{-3}$
$^{65}\text{Zn}$	$^{\circ}\text{Zn}$	água régia	4,62

(\*) As soluções de traçadores de As, Sb, e Br foram preparadas várias vezes, porque a meia vida dos radioisótopos correspondentes é curta. Por esse motivo, só está indicada a ordem de grandeza da concentração dessas soluções.

## III.3 – Técnica de Subtração de Espectros

A técnica de subtração de espectros pode ser visualizada, de um modo mais claro, por meio da Figura 3.1. Um espectro puro (1) do radioisótopo interferente, que tenha pelo menos 2 picos, A e B, é subtraído instrumentalmente, por contagem negativa, até que o fotopico A (referência) atinja o nível da radiação de fundo. Desse modo o fotopico de interesse (C) pode ser obtido livre de interferências.

## III.4 – Cálculo da Atividade

No presente trabalho, as atividades dos radioisótopos foram calculadas pela área dos fotopicos característicos no espectro de raios gama, segundo o método proposto por Covell<sup>(8)</sup>. Esta técnica é muito rápida e dá excelentes resultados, tanto em detectores de NaI(Tl) como de Ge(Li).

## III.5 – Preparo das Misturas para Contagem e Aplicação da Técnica de Subtração de Espectros

Colocou-se, em tubos de contagem, uma quantidade fixa do traçador do elemento a ser determinado e quantidades variáveis do traçador do elemento interferente, formando misturas de várias proporções. Um tubo de contagem, contendo apenas o traçador do elemento a ser determinado, na mesma quantidade presente nas misturas, foi tomado como padrão. Num outro tubo foi colocado apenas o traçador do elemento interferente, para ser usado na subtração de espectros.

A técnica de subtração de espectros consistiu na contagem da mistura e, em seguida, na subtração visual do espectro relativo ao elemento interferente, feita no próprio multianalisador, observando a tela do tubo de raios catódicos. Essa subtração foi feita, tomando-se como referência outro fotopico que o elemento interferente possui. Por exemplo, no caso do par escândio-zinco, o pico de referência tomado para a subtração da atividade do  $^{46}\text{Sc}$  foi o de 889,30 KeV. A contagem final foi registrada e comparada com a do padrão, contado previamente.



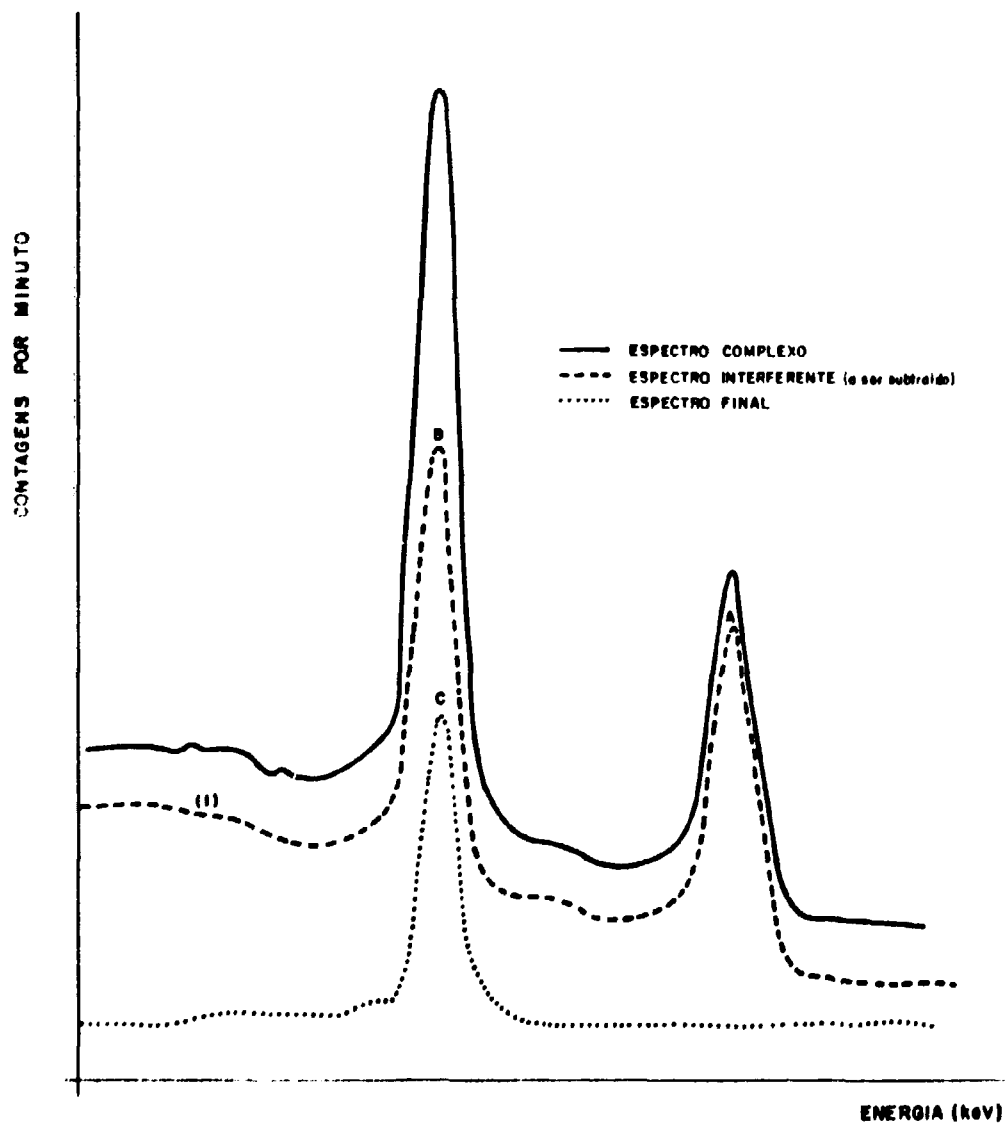


Figura 3.1 – Subtração de Espectros – Ilustração da Técnica

### III.6 – Cálculo das Massas

Como as contagens do padrão,  $C_p$ , e da amostra composta eram feitas nas mesmas condições (um dos requisitos para a aplicação da técnica de subtração de espectros), a contagem  $C$ , obtida depois de feita a subtração, permitia calcular a massa ( $m$ ), por comparação com a massa do padrão ( $m_p$ ) por meio da seguinte equação:

$$m = m_p \frac{C}{C_p} \quad (III-1)$$

Sabe-se que o erro médio pode ser definido pela seguinte relação:

$$Em = |\bar{m} - \mu| \quad (III-2)$$

onde  $\mu$  é o valor verdadeiro da massa analisada e  $\bar{m}$ , o valor médio obtido para a massa em  $n$  determinações, de acordo com a equação:

$$\bar{m} = \frac{\sum_{i=1}^n m_i}{n} \quad (III-3)$$

Calculou-se, então, o erro médio percentual, que caracteriza a exatidão ou acurácia do método, pela seguinte relação:

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

Calculou-se, também, o desvio padrão,  $s$ , e o coeficiente de variação,  $C_v$ , aplicando-se as seguintes equações:

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (m_i - \bar{m})^2}{n - 1}}$$

$$C_v = \frac{s}{\bar{m}} \times 100$$

### III.7 – Aplicação da Técnica de Subtração de Espectros a Misturas de $^{46}\text{Sc}$ e $^{65}\text{Zn}$

Com as soluções de traçadores, prepararam-se cinco misturas, mantendo-se fixa a quantidade de  $^{65}\text{Zn}$  e variando-se a quantidade de  $^{46}\text{Sc}$ . Foram realizadas cinco séries de cinco contagens cada uma, pela técnica de subtração de espectros, primeiramente usando o cintilador de NaI(Tl), e em seguida, o detector de Ge(Li). O objetivo desse estudo foi a determinação do erro percentual introduzido pela interferência do pico de 1120,50 KeV do  $^{46}\text{Sc}$  no pico de 1115,52 KeV do  $^{65}\text{Zn}$ . O pico tomado como referência para a aplicação de técnica de subtração visual de espectros foi o de 889,30 KeV do  $^{46}\text{Sc}$ . Os resultados desse estudo encontram-se nas Tabelas III.2 e III.3.

**Tabela III.2**

Valores Obtidos para A Determinação de Zinco em Presença de Massas Crescentes de Escândio – Detector: NaI(Tl) Massa de Zn Analisada: 46,2  $\mu\text{g}$

Sc ( $\mu\text{g}$ )	Massas de Zn Obridas ( $\mu\text{g}$ )					Média ( $\mu\text{g}$ )	Desvio Padrão ( $\mu\text{g}$ )	Coefficiente de variação (%)	Erro Médio (%)
0,13	47,7	47,7	47,0	49,6	48,1	48,0	1,0	2,1	3,9
0,32	47,4	47,0	47,8	48,2	48,1	47,7	0,6	1,3	3,3
0,64	46,2	48,3	46,7	42,1	47,0	46,1	2,4	5,2	0,2
0,96	48,7	46,8	39,6	46,5	49,3	46,2	3,9	8,4	0,0
1,28	41,9	37,8	48,0	50,0	48,4	45,2	5,2	11,5	2,2

Tabela III.3

Valores Obtidos para A Determinação de Zinco em Presença de Massas Crescentes de Escândio – Detector: Ge(Li) Massa de Zn Analisada: 46,2  $\mu\text{g}$

Sc ( $\mu\text{g}$ )	Massas de Zn Obtidas ( $\mu\text{g}$ )					Média ( $\mu\text{g}$ )	Desvio Padrão ( $\mu\text{g}$ )	Coefficiente de variação (%)	Erro Médio (%)
0,13	45,8	31,7	41,8	45,6	37,4	40,5	6,0	14,8	12,3
0,32	42,5	36,7	34,1	41,9	36,7	38,4	3,7	9,6	16,9
0,64	40,5	38,6	31,4	50,5	42,0	40,6	6,9	17,0	12,1
0,96	36,1	35,5	31,0	38,2	41,2	36,0	3,6	10,0	22,1
1,28	21,8	37,9	25,2	31,8	33,9	30,1	6,5	21,6	34,9

Um segundo passo foi o estudo da interferência do pico de 1115,62 KeV do  $^{65}\text{Zn}$  no pico de 889,30 KeV do  $^{46}\text{Sc}$ , devido ao patamar Compton do  $^{65}\text{Zn}$ . Esse estudo é válido no caso de determinação de escândio pelo pico de 889,30 KeV, em presença de grande quantidade de  $^{65}\text{Zn}$ . As misturas foram preparadas da mesma maneira que anteriormente, mas manteve-se fixa, desta feita, a quantidade de  $^{46}\text{Sc}$  e variou-se a quantidade de  $^{65}\text{Zn}$ . Neste caso, não se fez subtração de espectros por duas razões: 1º) o zinco não apresenta um segundo pico no espectro de raios gama, que possa ser usada como referência; 2º) o problema examinado não é propriamente de interferências de picos e sim o efeito do patamar Compton na área de um fotopico. Os resultados obtidos estão nas Tabelas III.4 e III.5.

Tabela III.4

Valores Obtidos para a Determinação de Escândio em Presença de  
Massas Crescentes de Zn – Detector: NaI(Tl)

Massa de Escândio a ser analisada: 0,13  $\mu\text{g}$

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

Tabela III.5

Valores Obtidos para a Determinação de Escândio em Presença de  
Massas Crescentes de Zinco – Detector: Ge(Li)

Massa de Escândio a ser analisada: 0,64  $\mu\text{g}$

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

### III.8 – Aplicação da Técnica de Subtração de Espectros a Misturas de $^{203}\text{Hg}$ e $^{75}\text{Se}$

Prepararam-se as misturas com os traçadores  $^{203}\text{Hg}$  e  $^{75}\text{Se}$ , mantendo-se constante a massa de mercúrio (1,00  $\mu\text{g}$ ) e, conseqüentemente, a atividade do  $^{203}\text{Hg}$ . Foram realizadas seis séries de cinco contagens cada uma, aplicando-se a mesma técnica já descrita anteriormente. O pico de referência, usado

para a subtração visual do espectro de  $^{75}\text{Se}$  foi o de 135,90 KeV. O objetivo desse estudo foi a determinação do erro introduzido pela interferência entre os picos de 279,17 KeV e 279,50 KeV dos radioisótopos  $^{203}\text{Hg}$  e  $^{75}\text{Se}$ , respectivamente. Como no caso anterior, usou-se para as contagens um detector de NaI(Tl), cujos resultados estão na Tabela III.6 e um detector de Ge(Li), com o qual se obtiveram os resultados na Tabela III.7.

### III.9 – Aplicação da Técnica de Subtração de Espectros a Misturas de $^{76}\text{As}$ , $^{122}\text{Sb}$ e $^{82}\text{Br}$

No caso de uma mistura desses três radioisótopos, o maior problema é a determinação de arsênio pela atividade do  $^{76}\text{As}$ . A dificuldade numa análise sem separação química está na necessidade de subtração da atividade do  $^{122}\text{Sb}$  e do  $^{82}\text{Br}$ . A subtração de um espectro já envolve erros. Se fizermos duas subtrações consecutivas, os erros podem se tornar muito grandes. Só em situações muito favoráveis, quando a atividade do  $^{76}\text{As}$  é bem maior que a do  $^{82}\text{Br}$  e do  $^{122}\text{Sb}$  é possível usar esta técnica, em análises de arsênio. Por este motivo, as interferências causadas pela presença desses três radioisótopos num espectro de raios gama, só foram analisadas duas a duas, considerando-se, inicialmente o par arsênio-antimônio, para depois estudar o par arsênio-bromo. Se houver excesso de atividade de  $^{82}\text{Br}$  em presença de baixa atividade de  $^{122}\text{Sb}$ , é possível que o próprio bromo chegue a prejudicar a determinação de antimônio. Entretanto, se for usado um detector com boa resolução, a diferença de 10 KeV entre os dois fotopicos deve permitir a sua separação. Existem sempre casos extremos, mas estes já podem ser incluídos num outro tipo de interferência, classificado como sendo a interferência produzida pela própria matriz.

#### III.9.1 – Aplicação da Técnica de Subtração de Espectros a Misturas de $^{76}\text{As}$ e $^{122}\text{Sb}$

Não foi possível a aplicação da técnica de subtração de espectros para o par  $^{76}\text{As}$  e  $^{122}\text{Sb}$ , em detector de NaI(Tl), como se pode ver na Figura 3.2, onde se representam os espectros de  $^{76}\text{As}$  e  $^{122}\text{Sb}$ , obtidos nesse detector. Pode-se ver que há superposição não só dos picos principais (559,10 e 564,08 KeV), como também dos picos de referência (675,10 e 692,76 KeV).

Com as soluções de traçadores dos dois elementos, fizeram-se misturas de modo a se ter quantidades crescentes de arsênio em relação a antimônio. Foram feitas cinco séries de cinco contagens cada uma, conforme Tabela III.8. Os resultados apresentados nesta Tabela foram obtidos a partir de contagens realizadas em um detector de Ge(Li). O propósito desse estudo foi verificar o erro decorrente da interferência do pico de 559,10 KeV do  $^{76}\text{As}$  no pico de 564,08 KeV do  $^{122}\text{Sb}$ . O pico de referência usado na subtração do espectro do  $^{76}\text{As}$  foi o de 675,10 KeV.

O estudo do caso inverso, isto é, maior quantidade de antimônio em relação à de arsênio, não pode ser realizado, devido à dificuldade na subtração visual do espectro do  $^{122}\text{Sb}$ , por ser muito pouco intenso o pico de 692,76 KeV do  $^{122}\text{Sb}$ , que seria o pico de referência para a subtração. Conseqüentemente, uma determinação de arsênio por subtração da atividade do  $^{122}\text{Sb}$  da atividade do  $^{76}\text{As}$ , conduziria a erros maiores que os cometidos para o caso estudado.

Para realizar a série de experimentos, ou análises, da Tabela III.8, foram necessárias aproximadamente duas semanas. Como as meias vidas dos radioisótopos  $^{76}\text{As}$  e  $^{122}\text{Sb}$  são diferentes e curtas em relação ao período em que foram realizadas todas as contagens, adotou-se relacionar as atividades e não as massas. Para manter uma uniformidade em relação às Tabelas anteriores, as massas reais foram corrigidas para os valores que teriam 72 horas após a irradiação, tomando como base as respectivas atividades.

**Tabela III.6**

**Valores Obtidos para a Determinação de Mercúrio em Presença de Massas Crescentes de Selênio – Detector: NaI(Tl) Massa de Mercúrio Analisada: 1,00  $\mu\text{g}$**

Se ( $\mu\text{g}$ )	Massas de Mercúrio Obtidas ( $\mu\text{g}$ )						Média ( $\mu\text{g}$ )	Desvio Padrão ( $\mu\text{g}$ )	Coefficiente de variação (%)	Erro Médio (%)
5,00	1,02	1,03	0,99	1,02	1,01	1,01	0,02	2,0	1,0	
10,00	1,04	1,05	1,06	1,03	1,02	1,04	0,02	1,9	4,0	
20,00	0,89	0,90	0,89	0,88	0,88	0,89	0,01	1,1	11,0	
30,00	0,89	0,91	0,91	0,90	0,81	0,88	0,04	4,6	12,0	
50,00	0,76	0,73	0,89	0,87	0,87	0,82	0,08	9,8	18,0	
100,00	0,62	0,71	0,80	0,63	0,70	0,69	0,07	10,1	31,0	

Tabela III.7

Valores Obtidos para a Determinação de Mercúrio em Presença de Massas Crescentes de Selênio – Detector: Ge(Li) Massa de Mercúrio Analisada: 16,00  $\mu\text{g}$

Se ( $\mu\text{g}$ )	Massas de Mercúrio Obtidas ( $\mu\text{g}$ )					Média ( $\mu\text{g}$ )	Desvio Padrão ( $\mu\text{g}$ )	Coeficiente de variação (%)	Erro Médio (%)
42,5	17,08	15,77	16,67	16,18	16,77	16,49	0,52	3,2	3,1
85,0	14,49	15,39	14,39	15,23	15,39	14,98	0,50	3,3	6,4
170,0	18,44	13,45	14,11	14,67	14,17	14,97	1,99	13,3	6,4
260,0	12,24	13,90	14,11	14,15	13,29	13,54	0,80	5,9	15,4
340,0	13,61	12,03	13,35	12,97	11,85	12,76	0,79	6,2	20,3
430,0	13,40	13,39	11,57	8,54	13,36	12,05	2,11	17,5	24,7



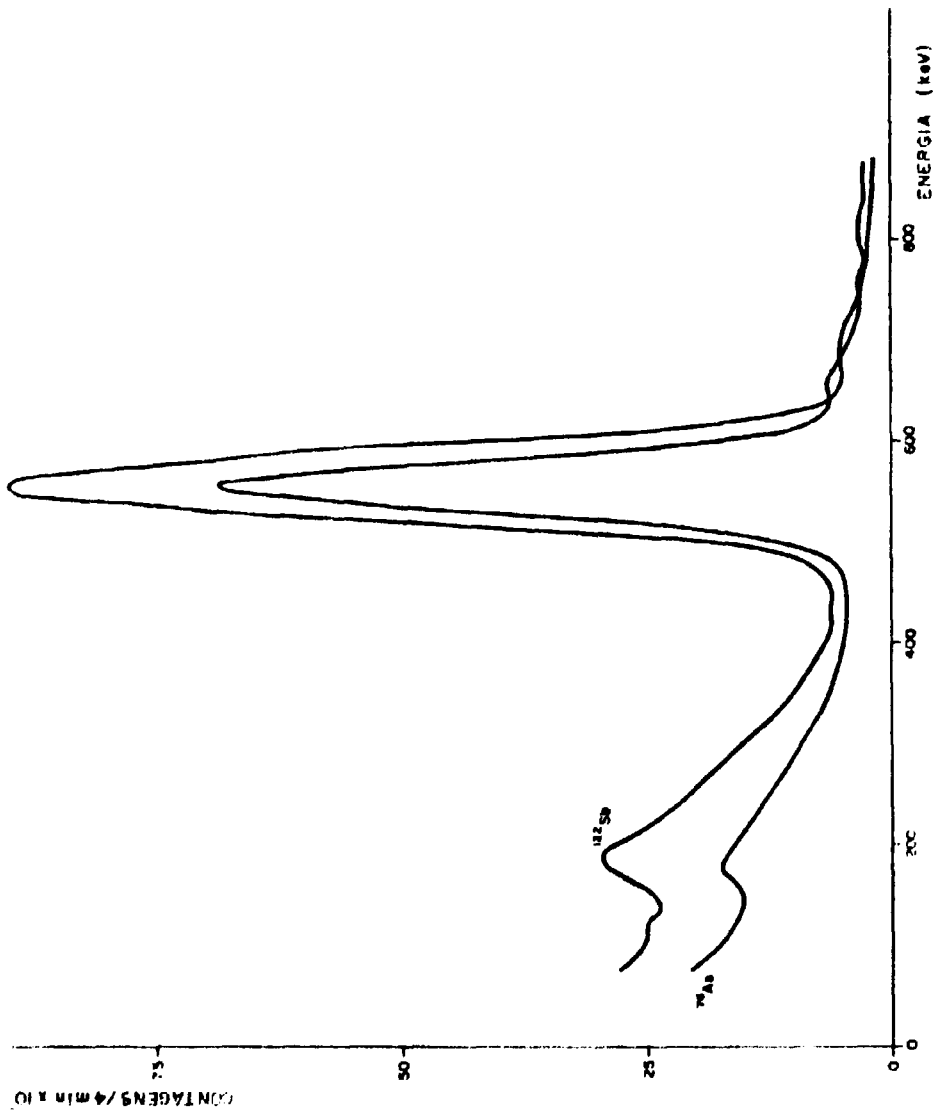


Figura 3.2 - Espectros Obtidos para  $^{76}\text{As}$  e  $^{122}\text{Sb}$  em Detector de NaI(Tl)

Tabela III.8

Valores Obtidos para a Determinação de Antimônio em Presença de Arsênio - Detector: Ge(Li)

Massa de Sb ( $\mu\text{g}$ )	Massa de As ( $\mu\text{g}$ )	A(*) As:Sb	Massas de Sb obtidas ( $\mu\text{g}$ )					Média ( $\mu\text{g}$ )	Desvio Padrão ( $\mu\text{g}$ )	Coefficiente de Variação (%)	Erro Médio (%)
3,90	2,96	1:1	3,65	3,68	3,65	3,48	3,89	3,67	0,15	4,1	5,9
3,30	8,30	3:1	3,07	3,45	3,47	3,20	3,17	3,27	0,18	5,5	0,9
5,61	29,64	5:1	5,43	5,78	5,53	4,87	4,43	5,21	0,55	10,6	7,1
0,85	7,41	9:1	1,28	0,85	1,01	0,79	0,97	0,98	0,19	19,4	15,3
2,40	25,37	11:1	1,88	1,96	2,42	1,93	2,36	0,26	0,26	12,3	12,1

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

### III.9.2 – Aplicação da Técnica de Subtração de Espectros a Misturas de $^{76}\text{As}$ e $^{82}\text{Br}$

Para o estudo do par arsênio-bromo, usou-se o mesmo procedimento dos estudos anteriores. As misturas dos radioisótopos  $^{76}\text{As}$  e  $^{82}\text{Br}$  foram feitas de modo a se ter sempre um excesso de bromo em relação a arsênio. Usou-se, primeiramente, detector de NaI(Tl) e, a seguir, detector de Ge(Li). O objetivo proposto foi a verificação da interferência do pico de 554,34 KeV do  $^{82}\text{Br}$  no pico de 559,10 KeV do  $^{76}\text{As}$ . O pico de referência usado na subtração do espectro do  $^{82}\text{Br}$  foi o de 619,10 KeV. Os resultados obtidos estão nas Tabelas III.9 e III.10. As proporções, em termos de massa entre os elementos arsênio e bromo, foram calculadas da mesma maneira, conforme foi feito para o par arsênio-antimônio.

## CAPÍTULO IV

### PARTE EXPERIMENTAL: ANÁLISE COM SEPARAÇÃO QUÍMICA

Como consequência do estudo realizado no capítulo anterior, propõem-se, neste capítulo, processos químicos de separação dos elementos interferentes entre si, por meio das técnicas de cromatografia de extração, troca iônica e coprecipitação.

Os grupos de elementos são tratados separadamente, quanto à análise em si, enquanto que os procedimentos e equipamentos comuns a todos são descritos inicialmente.

#### IV.1 – Procedimentos Gerais

##### IV.1.1 – Preparo das Soluções de Carregadores

As soluções de carregadores dos elementos estudados foram preparadas a partir dos elementos, óxidos ou sais, dissolvidos em reagentes apropriados, todos de grau analítico, conforme Tabela IV.1. A diluição a um determinado volume foi feita com água desionizada, exceto no caso do antimônio, onde se usou ácido tartárico, devido à tendência desse elemento a se hidrolizar. A concentração final foi, em todos os casos, de 10 mg/ml.

##### IV.1.2 – Preparo das Soluções de Traçadores

As soluções de traçadores foram preparadas conforme descrito no item III.2.

##### IV.1.3 – Equipamento de Contagem

Utilizou-se um espectrômetro de raios gama, monocanal, Modelo 8775 NC, acoplado a um detector de NaI(Tl), tipo poço, de 5,0 x 4,4 cm.

#### IV.2 – Estudo da Separação de Escândio e Zinco

##### IV.2.1 – Reagentes

Foram usados os seguintes reagentes:

Tabela III.9

Valores Obtidos para a Determinação de Arsênio em Presença de Bromo - Detector: NaI(Tl)

Massa de As ( $\mu\text{g}$ )	Massa de Br ( $\mu\text{g}$ )	A(*) Br:As	Massas de As obtidas ( $\mu\text{g}$ )					Média ( $\mu\text{g}$ )	Desvio Padrão ( $\mu\text{g}$ )	Coefficiente de Variação (%)	Erro Médio (%)
1,43	26,08	1:1	1,44	1,40	1,48	1,43	1,41	1,43	0,03	2,1	0,0
0,78	35,94	3:1	0,72	0,69	0,72	0,69	0,67	0,70	0,02	2,9	10,3
0,45	40,26	5:1	0,45	0,28	0,35	0,32	0,36	0,35	0,06	17,1	22,2
0,069	10,49	9:1	0,068	0,056	0,056	0,080	0,068	0,066	0,010	15,2	4,4
0,034	15,20	25:1	0,037	0,029	0,045	0,005	0,039	0,031	0,016	51,6	8,22

(\*) - Relação aproximada entre as áreas dos fotopicos interferentes do  $^{76}\text{As}$  e  $^{82}\text{Br}$ .

Tabela III.10

Valores Obtidos para a Determinação de Arsênio em Presença de Bromo - Detector: Ge(Li)

Massa de As ( $\mu\text{g}$ )	Massa de Br ( $\mu\text{g}$ )	A(*) Br:As	Massas de As obtidas ( $\mu\text{g}$ )					Média ( $\mu\text{g}$ )	Desvio Padrão ( $\mu\text{g}$ )	Coefficiente de Variação (%)	Erro Médio (%)
0,68	22,27	1:1	0,60	0,61	0,57	0,55	0,58	0,58	0,02	3,5	14,7
0,38	55,90	5:1	0,36	0,36	0,36	0,36	0,37	0,36	0,00	0,0	5,3
0,049	12,38	9:1	0,053	0,030	0,056	0,055	0,040	0,047	0,011	23,4	4,1
0,57	202,16	12:1	1,00	0,59	0,47	0,50	0,43	0,60	0,23	38,3	5,3
0,17	99,52	20:1	0,17	0,19	0,11	0,13	0,08	0,14	0,04	28,6	17,7

(\*) - Relação aproximada entre as áreas dos fotopicos interferentes do  $^{76}\text{As}$  e  $^{82}\text{Br}$ .

- Terra silícea (kieselguhr) silanizada (tratada com dimetildiclorossilano), Merck, de granulometria entre 0,2 e 0,3 mm (45 a 70 mesh ASTM)
- Tributilfosfato (TBP)
- Ácido clorídrico p.a.
- Hidróxido de amônio p.a.
- Tioacetamida p.a.
- Éter etílico p.a.

Tabela IV.1

Preparo das Soluções de Carregadores.  
Concentração Final: 10 mg do Elemento por Mililitro

Elemento	Forma	Dissolução em
Zn	Zn <sup>o</sup>	Água Régia
Sc	Sc <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	HNO <sub>3</sub> conc.
Hg	Hg <sup>o</sup>	HNO <sub>3</sub> con.
Se	H <sub>2</sub> SeO <sub>3</sub>	Água Régia
As	As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Água Régia
Sb	Sb <sup>o</sup>	Água Régia
Br	KBr	Água desionizada

#### IV.2.2 – Preparação e Dimensões da Coluna

Inicialmente, preparou-se a terra silícea, misturando-a com TBP dissolvido em éter, na proporção de 1:2. A mistura foi agitada manualmente com um bastão de vidro até que o éter estivesse praticamente evaporado. A eliminação total do éter foi feita por meio de vácuo em dessecador. Utilizou-se uma relação de 1:1 entre a massa de terra silícea, em gramas, e o volume de TBP, em mililitros. O material era então colocado na coluna e compactado levemente com bastão de vidro. Usou-se uma coluna de vidro de 1,4 cm de diâmetro, por aproximadamente 4 cm de altura. A seguir, a coluna foi condicionada com uma solução de HCl 8N, estando assim pronta para o uso.

#### IV.2.3 – Preparação da Solução Influenta

Em virtude da interferência existente entre os fotopicos do <sup>46</sup>Sc e <sup>65</sup>Zn, não é possível estudar simultaneamente o comportamento do zinco e do escândio na coluna. As experiências foram, então, realizadas com um radioisótopo de cada vez. A solução influente tinha uma concentração 8N em HCl, carregador de ambos os elementos (0,5 mg de Sc e 10 mg de Zn) e o traçador do radioisótopo do elemento em estudo, em um volume de 10 ml.

#### IV.2.4 – Vazão e Lavagem da Coluna

Constatou-se que uma vazão aproximada de 0,5 ml/min era conveniente para que se obtivesse bons resultados. Não foi necessário o emprego de vácuo para se obter essa vazão. A coluna foi lavada com HCl 8N (cerca de 35 ml).

#### IV.2.5 – Estudo do Comportamento do Escândio na Coluna

A solução influente contendo traçador de  $^{46}\text{Sc}$  foi percolada pela coluna que, a seguir, foi lavada com 35 ml de HCl 8N. Ao efluente, foram adicionados 10 mg de carregador de escândio e hidróxido de amônio até precipitação do hidróxido de escândio ( $\text{Sc}(\text{OH})_3$ ). A terra silícea, depois de seca em banho de areia e o precipitado de  $\text{Sc}(\text{OH})_3$ , foram transferidos para tubos de contagem, sendo necessários três deles para conter todo o material da coluna. As contagens foram realizadas frente a um padrão de  $^{46}\text{Sc}$ . Os resultados das contagens encontram-se na Tabela IV.2, para uma série de cinco experimentos.

Tabela IV.2

Retenção de Escândio Numa Coluna Contendo Terra Silícea Impregnada com TBP

Experimento	Escândio na Coluna (%)	Escândio no Eluente (%)
1	91,0	0,8
2	94,7	1,0
3	92,9	3,7
4	92,6	0,1
5	93,4	0,6
Média	92,9	1,2
Desvio Padrão	1,3	1,4

#### IV.2.6 – Estudo do Comportamento do Zinco na Coluna

O procedimento adotado para verificar o comportamento do zinco foi idêntico ao descrito para o escândio, com a diferença que, nesse caso, a solução influente continha traçador de zinco. À solução influente adicionou-se tioacetamida até precipitação do sulfeto de zinco ( $\text{ZnS}$ ). Do mesmo modo que foi feito para o escândio, o precipitado de sulfeto e a terra silícea foram transferidos para tubos de contagem e as atividades obtidas foram comparadas com a atividade do padrão de  $^{65}\text{Zn}$ . Realizou-se uma série de cinco experimentos. Os resultados obtidos estão na Tabela IV.3.

#### IV.3 – Estudo da Separação de Mercúrio e Selênio

##### IV.3.1 – Reagentes Usados

– Resina Amberlite CG-400 (Cl) tipo I-100-200 mesh

- Ácido sulfúrico p.a.
- Ácido clorídrico p.a.
- Hidróxido de sódio p.a.
- Tioacetamida p.a.

Tabela IV.3

Retenção de Zinco Numa Coluna Contendo Terra Silícea  
Impregnada com TBP

Experimento	Zinco na Coluna (%)	Zinco no Eluente (%)
1	0,5	99,5
2	1,6	101,1
3	1,4	100,8
4	1,0	98,9
5	1,0	98,4
Média	1,1	99,7
Desvio Padrão	0,4	1,2

#### IV.3.2 – Preparação e Dimensões da Coluna

A coluna utilizada tinha 7,5 mm de diâmetro, por 40 mm de altura. A resina foi previamente tratada com solução de NaOH 2N, lavada com água desionizada e, a seguir, foi condicionada para a forma sulfato, por percolação de cerca de 20 ml de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 3,6 N.

#### IV.3.3 – Preparação da Solução Influenta

Do mesmo modo que para o escândio e zinco, os experimentos foram realizados usando um radioisótopo de cada vez, para ser possível a obtenção de resultados corretos.

A solução influenta continha 10 mg de carregador de selênio, 5 mg de carregador de mercúrio, traçador do elemento em estudo de uma concentração final de 3,6 N em H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. O volume total da solução foi de 25 ml.

#### IV.3.4 – Vazão e Lavagem da Coluna

Uma vazão aproximada de 0,6 ml/min foi utilizada sem que fosse necessária a aplicação de vácuo. A lavagem da coluna foi realizada com 10 ml de uma solução 0,1N em HCl, com a mesma vazão.



#### IV.3.5 – Estudo do Comportamento do Mercúrio na Coluna

Ao efluente, obtido pela percolação da solução contendo traçador de  $^{203}\text{Hg}$  e subsequente lavagem da coluna, adicionou-se carregador de mercúrio (10 mg) e tioacetamida até precipitação do sulfeto de mercúrio. O precipitado e a resina foram transferidos para tubos de contagem e os rendimentos foram calculados por comparação das atividades com a de um padrão de mercúrio, que continha a mesma massa introduzida na resina. Os resultados obtidos estão na Tabela IV.4.

Tabela IV.4

Retenção de Mercúrio Numa Coluna Contendo Resina Aniônica na Forma Sulfato

Experimento	Mercúrio na Resina (%)	Mercúrio no Eluente (%)
1	101,1	0,5
2	100,8	0,0
3	101,4	0,3
4	98,5	0,9
5	99,8	1,2
6	101,5	0,0
Média	100,5	0,5
Desvio Padrão	1,1	0,5

#### IV.3.6 – Estudo do Comportamento de Selênio na Coluna

O procedimento usado foi semelhante ao do mercúrio, usando-se traçador de  $^{76}\text{Se}$ .

No início do trabalho, tentou-se adicionar ao efluente metabissulfito de sódio para se conseguir a redução de selênio ao estado metálico, para posterior contagem, mas o rendimento não foi satisfatório. Em vista dessa dificuldade, o efluente foi recolhido em balão volumétrico de 50 ml e, dessa solução, tomou-se uma alíquota de 2 ml que foi contada e a atividade comparada com a do padrão de selênio. A contagem foi, então, corrigida para os 50 ml de solução total. Do mesmo modo que no estudo do mercúrio, a resina foi transferida para um tubo de contagem e contada nas mesmas condições de amostra. Os resultados obtidos estão na Tabela IV.5.

#### IV.4 – Estudo da Separação de Arsênio, Antimônio e Bromo

##### IV.4.1 – Reagentes Usados

- Resina trocadora de íons Bio-Rad Ag 2-X8
- Nitrato de prata p.a.
- Tioacetamida p.a.

- Cloreto férrico p.a.
- Nitrato de amônio p.a.
- Brometo de potássio p.a.
- Hidróxido de amônio p.a.
- Ácido nítrico p.a.
- Ácido clorídrico p.a.

Tabela IV.5

Retenção de Selênio Numa Coluna Contendo Resina Aniônica  
na Forma Sulfato

Experimento	Selênio na Resina (%)	Selênio na Eluente (%)
1	1,0	102,3
2	1,1	100,8
3	1,6	101,3
4	1,0	98,9
5	0,9	97,6
Média	1,1	100,2
Desvio Padrão	0,3	1,9

#### IV.4.2 – Estudo da Separação de Bromo

O estudo foi realizado em etapas. Primeiramente, usou-se um só traçador de cada vez e, em seguida, usaram-se misturas de arsênio e bromo e de antimônio e bromo, com os respectivos traçadores radioativos.

##### IV.4.2.1 – Comportamento do Arsênio na Precipitação do $\text{Fe}(\text{OH})_3$

Realizou-se uma série de cinco experimentos, conforme descrição abaixo.

Adicionou-se, a um bequer, cloreto férrico (10 mg de Fe), brometo de potássio (10 mg de Br), traçador de arsênio e água desionizada até 40 ml. Precipitou-se, a quente, o hidróxido férrico ( $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ), por adição de  $\text{NH}_4\text{OH}$ . Filtrou-se o precipitado, que foi lavado com 30 ml de uma solução a 10% de  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  e transferido para um tubo de contagem. Esta operação foi feita por comparação com o padrão de arsênio, de massa igual à usada na experiência. Ao filtrado, adicionou-se carregador de arsênio (10 mg) e precipitou-se o sulfeto de arsênio,  $\text{As}_2\text{S}_3$ , por adição de tioacetamida. O precipitado foi contado nas mesmas condições anteriores. Os resultados do estudo estão na Tabela IV.6.

Tabela IV.6

## Retenção de Arsênio no Precipitado de Hidróxido Férrico

Experimento	As no Precipitado (%)	As na Solução (%)
1	97,5	1,9
2	96,3	2,3
3	98,8	1,4
4	102,0	1,4
5	94,6	2,7
Média	97,8	1,9
Desvio Padrão	2,8	0,6

IV.4.2.2 – Comportamento do Antimônio na Precipitação do  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 

Foram realizados cinco experimentos, nas mesmas condições do caso anterior, sendo que, desta vez, utilizou-se  $^{124}\text{Sb}$  como traçador. Nesse caso, adicionou-se, ao filtrado, carregador de antimônio (10 mg) e precipitou-se o sulfeto de antimônio por adição de tioacetamida. Os precipitados de  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  e  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  foram contados e as atividades foram comparadas com a do respectivo padrão. Os resultados estão na Tabela IV.7.

Tabela IV.7

## Retenção de Antimônio no Precipitado de Hidróxido Férrico

Experimento	Sb no Precipitado (%)	Sb na Solução (%)
1	102,8	1,0
2	98,8	3,2
3	96,3	2,0
4	104,9	0,6
5	102,6	0,0
Média	101,1	1,4
Desvio Padrão	3,5	1,3

IV.4.2.3 – Comportamento do Bromo na Precipitação do  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 

A precipitação do  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , nesse caso, foi realizada em presença de  $^{82}\text{Br}$  e de carregador de bromo (10 mg). Adicionou-se ao filtrado nitrato de prata (solução a 10% massa/volume), para a

precipitação do brometo de prata (AgBr), em meio  $\text{HNO}_3$ . As atividades contidas nos precipitados de  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  e AgBr foram medidas e comparadas com a do padrão de  $^{82}\text{Br}$ . Os resultados obtidos, para uma série de cinco experiências, estão na Tabela IV.8.

Tabela IV.8

## Retenção de Bromo no Precipitado de Hidróxido Férrico

Experimento	Br no Precipitado (%)	Br na Solução (%)
1	0,1	101,3
2	0,2	101,1
3	0,1	99,7
4	0,2	101,5
5	0,1	100,8
Média	0,14	100,9
Desvio Padrão	0,05	0,7

## IV.4.2.4 – Comportamento de Bromo-Arsênio e Bromo-Antimônio na Precipitação do Hidróxido Férrico

Colocou-se, em quatro béqueres, traçador de  $^{82}\text{Br}$ , sendo que a dois deles adicionou-se, também,  $^{76}\text{As}$  e, aos dois restantes, adicionou-se  $^{124}\text{Sb}$ . Procedeu-se da mesma maneira descrita anteriormente para a precipitação do hidróxido férrico. As atividades contidas nos precipitados de  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  e de AgBr, correspondentes aos radioisótopos  $^{76}\text{As}$  e  $^{82}\text{Br}$ , respectivamente, foram examinadas em um espectrômetro de raios gama da Hewlett Packard, de 4096 canais, acoplado a um detector de  $\text{Ge}(\text{Li})$  ORTEC, Modelo 8001-0521, com resolução de 4,2 KeV para o fotopico de 1332 KeV do  $^{60}\text{Co}$  e eficiência de 5,2% em relação ao  $\text{NaI}(\text{TI})$ . As atividades do  $^{124}\text{Sb}$  e  $^{82}\text{Br}$ , contidas nos precipitados de  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  e AgBr foram examinadas em relação aos respectivos padrões, em um multianalisador de 400 canais TMC, Modelo 404-6, acoplado a um cristal de cintilação de  $\text{NaI}(\text{TI})$ , tipo poço, de 7,5 x 7,5 cm. Os espectros obtidos para o arsênio, no precipitado de  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  e no padrão, estão na Figura 4.1. Os espectros relativos ao bromo, no precipitado de AgBr e no padrão, estão na Figura 4.2.

A separação total do bromo e do arsênio pode ser comprovada pela análise da Figura 4.1, onde não se observa o pico de 619,10 KeV, que evidenciaria a presença de  $^{82}\text{Br}$ , como também pela análise da Figura 4.2, onde se mantém a relação dos picos de 554,34 KeV e 619,10 KeV do  $^{82}\text{Br}$ , tanto no espectro proveniente do precipitado de AgBr, como no do padrão.

Pela análise das Figuras 4.3 e 4.4, pode-se verificar, também, que não houve contaminação de bromo no antimônio e vice-versa, comprovando a separação desses elementos pelo método proposto.

## IV.4.3 – Separação dos Elementos Arsênio e Antimônio

## IV.4.3.1 – Preparação e Dimensões da Coluna

A coluna utilizada tinha 1,0 cm de diâmetro por 3,5 cm de altura. A resina foi previamente condicionada para a forma cloreto, por percolação de cerca de 8,0 ml de  $\text{HCl}$  4,5 N.

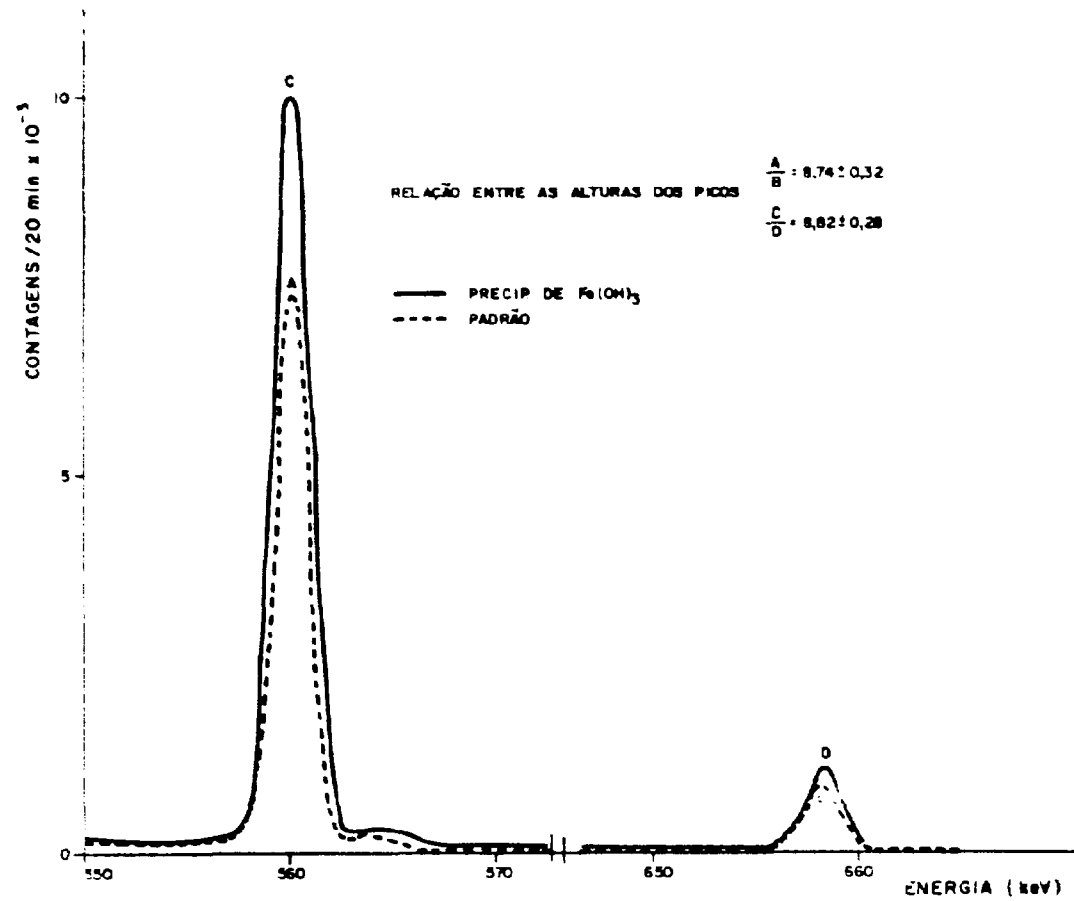


Figura 4.1 - Espectro Obtido para o  $^{76}As$  no Precipitado de  $Fe(OH)_3$  e no Padrão - Detector de Ge(Li)

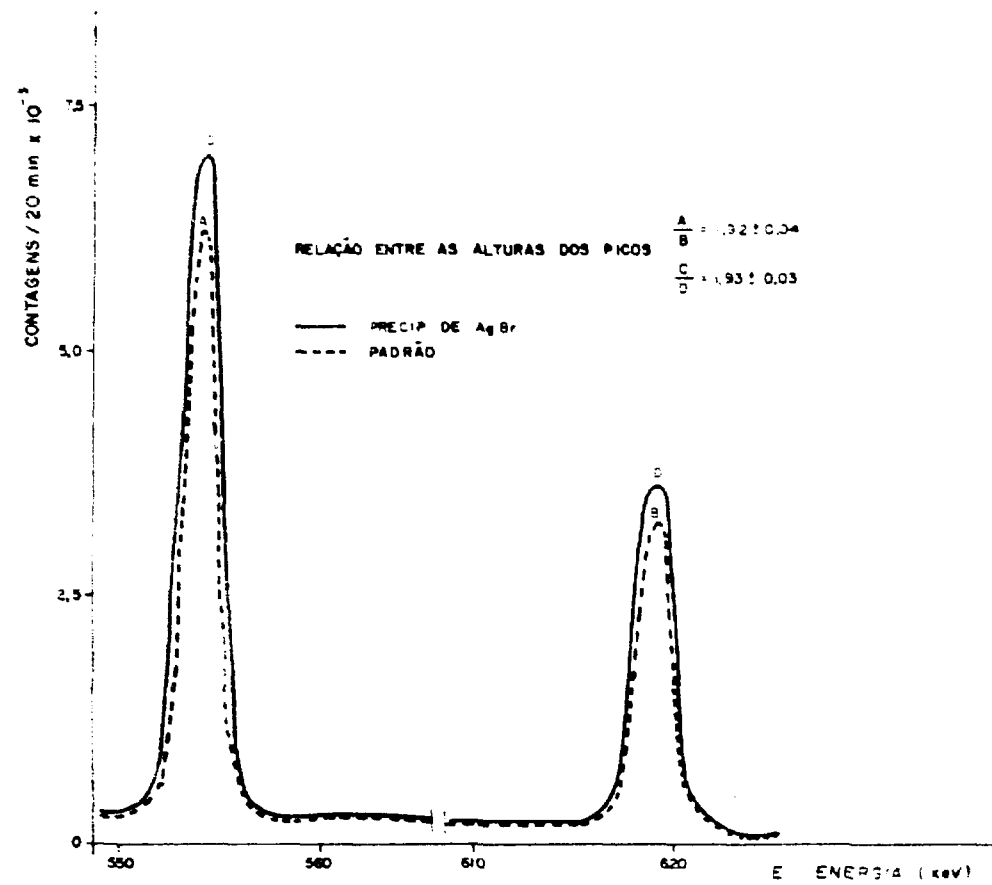


Figura 4.2 – Espectros Ob tidos para o  $^{82}\text{Br}$  no Precipitado de AgBr e no Padrão, Apos Separação de  $^{76}\text{As}$ -Detector de Ge(Li)

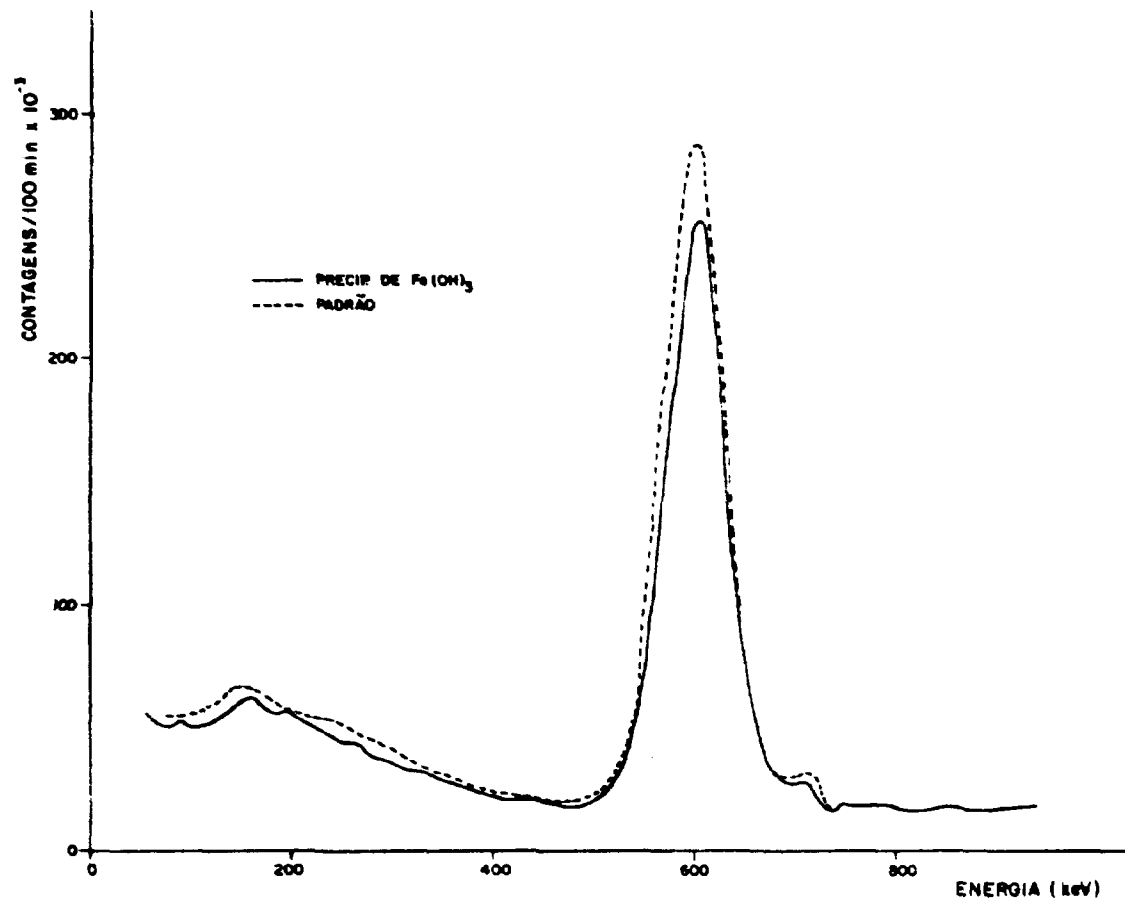


Figura 4.3 - Espectros Obtidos para o  $^{124}\text{Sb}$  no Precipitado de  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  e no Padrão - Detector de  $\text{NaI}(\text{Tl})$

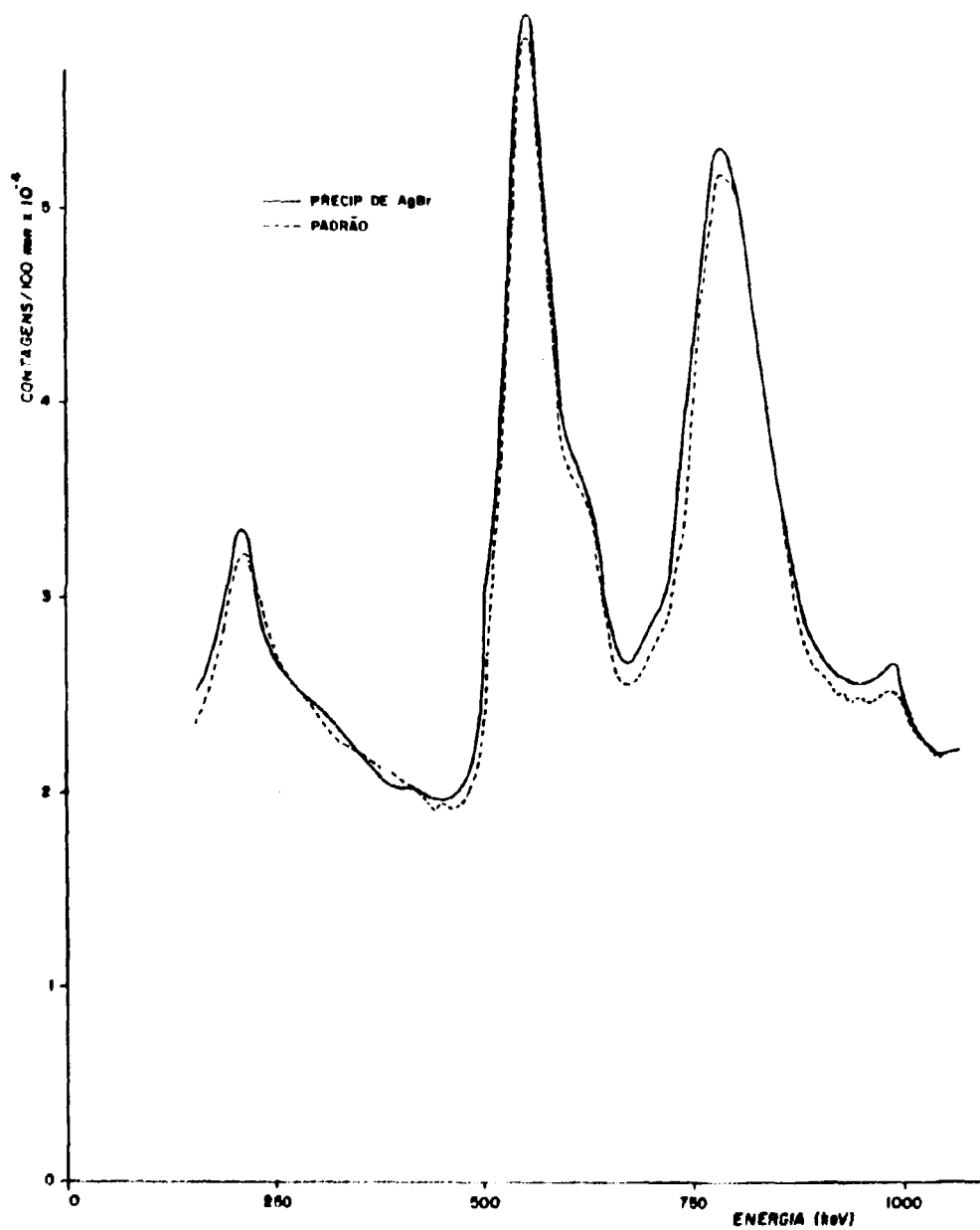


Figura 4.4 - Espectros Obtidos para o  $^{82}\text{Br}$  no Precipitado de AgBr e no Padrão, Após Separação de  $^{124}\text{Sb}$ -Detector de NaI(Tl)



#### IV.4.3.2 – Preparação da Solução Influyente

A solução influyente continha carregador de ferro (10 mg), traçadores do elemento em estudo a uma concentração final de 4,5 N em HCl. O volume total da solução foi de 10 ml.

#### IV.4.3.3 – Vazão e Lavagem da Coluna

Foi utilizada uma vazão de cerca de 0,3 ml/min, com o emprego de vácuo. A lavagem da coluna foi realizada com 10 ml de uma solução de HCl 4,5 N, com a mesma vazão.

#### IV.4.3.4 – Estudo do Comportamento de Arsênio e Antimônio na Coluna

Ao efluente, adicionou-se carregador de ferro (10 mg) e hidróxido de amônio até precipitação do  $\text{Fe(OH)}_3$ . Tanto no estudo do arsênio, como no do antimônio, estudos esses que foram realizados separadamente, a resina e o precipitado de  $\text{Fe(OH)}_3$  foram transferidos para tubos de contagem e suas atividades examinadas por comparação com as dos respectivos padrões. Os resultados obtidos estão na Tabela IV.9.

Tabela IV.9

Comportamento de Arsênio e Antimônio em Resina Aniônica  
na Forma Cloreto

Experimento	Porcentagem na Resina		Porcentagem no Eluente	
	As	Sb	As	Sb
1	1,1	96,9	98,4	0,6
2	1,7	98,8	100,1	0,3
3	1,6	97,7	99,2	0,7
4	3,1	98,6	100,3	0,9
5	1,9	-(*)	99,8	-(*)
Média	1,9	98,0	99,6	0,6
Desvio Padrão	0,7	0,9	0,8	0,3

(\*) – Experiência perdida

## CAPÍTULO V

### DISCUSSÃO E CONCLUSÕES

O estudo realizado no presente trabalho permite fazer um julgamento mais objetivo sobre a realização de análises instrumentais pela técnica de subtração de espectros de raios gama.

Escolheram-se para o estudo os três grupos de elementos cuja importância já foi ressaltada na introdução deste trabalho.

### Escândio e Zinco

Um exame dos resultados obtidos para escândio e zinco (Tabelas III.2 e III.3) permite concluir que a análise instrumental, por subtração de espectros, pode ser aplicada na determinação desses dois elementos, no intervalo de concentração estudado. Essa constatação pode ser justificada pelo fato de o  $^{46}\text{Sc}$  apresentar um fotopico em 889,30 KeV, muito bem definido e com alta porcentagem de desintegração (100%), que, usado como referência na subtração da atividade do  $^{46}\text{Sc}$  do espectro composto, permite a obtenção de resultados com boa reprodutibilidade. Os erros de subtração, no sentido positivo ou negativo, têm pouca influência no resultado, porque representam, percentualmente, uma fração muito pequena da área do pico de 889,30 KeV do  $^{46}\text{Sc}$ . Em outras palavras, a subtração visual da atividade do  $^{46}\text{Sc}$  não é difícil e, como consequência, é possível a obtenção de bons resultados analíticos para o zinco. Os resultados obtidos, com detector de NaI(Tl) (Tabela III.2), apresentam um erro médio percentual inferior a 5%, o que traduz uma boa exatidão. Por outro lado, o coeficiente de variação é aceitável, porque o valor máximo obtido, quando a relação entre as massas de zinco e escândio era da ordem de 40:1, foi de 11,5%.

Quando se usa um detector de Ge(Li) (Tabela III.3), a situação é menos favorável, havendo maior dificuldade na subtração do espectro do  $^{46}\text{Sc}$ , observada pelo aumento do coeficiente de variação e do erro médio percentual. O que se pode salientar aqui é que a menor eficiência do detector de Ge(Li), em relação ao de NaI(Tl), a despeito de sua maior resolução, dificulta a operação.

O estudo da interferência da linha Compton do  $^{65}\text{Zn}$ , no pico de 889,30 KeV do  $^{46}\text{Sc}$ , mostrou que, mesmo em detector de NaI(Tl) (Tabela III.4), é necessária uma desproporção da ordem de  $1,3 \times 10^3$  entre as massas de Zn e Sc, para que haja um erro de pouco mais de 20%. Já em detector de Ge(Li) (Tabela III.5), observa-se que é desprezível o erro causado pela interferência citada. Mesmo com uma relação entre as massas de zinco e escândio de cerca de  $1,3 \times 10^3$ , o erro observado é da ordem de 3,0%.

O método proposto, no capítulo IV, para a separação química de Zn e Sc é bastante rápido e permite obter bons resultados. Analisando a Tabela IV.2, observa-se que a porcentagem de escândio no efluente da coluna, que contém terra silícea e TBP, é, em média 1,2%. Tomando como base essa média, pode-se concluir que a retenção pela coluna deve ser de aproximadamente 99%. Esse resultado não é confirmado pela contagem da terra silícea contida na coluna, mas, deve-se ressaltar que os resultados relativamente baixos obtidos para a porcentagem de Sc na terra silícea podem ser atribuídos à distribuição do material em três tubos, para não prejudicar a geometria de contagem. Nessa distribuição, podem ter ocorrido perdas ou talvez a própria geometria da amostra não tenha sido correta e, como consequência, os resultados foram baixos. Outra causa de erro poderia ser a atenuação, pelo material da coluna, dos raios gama emitidos pelo  $^{46}\text{Sc}$ . Entretanto essa possibilidade é muito remota, porque os raios gama em questão têm energia bastante alta para que possa ocorrer esse fenômeno. A Tabela IV.3 mostra que o rendimento obtido para o zinco, nas mesmas condições adotadas para o escândio, é muito bom, já que a porcentagem de contaminação de zinco na coluna é apenas de cerca de 1,0% para quase 100% no efluente.

### Mercúrio e Selênio

No estudo do comportamento do par mercúrio e selênio, quando se aplica a técnica de subtração de espectros, usando um detector de NaI(Tl) (Tabela III.6), nota-se um aumento do erro médio percentual com o aumento da massa de selênio em relação à de mercúrio. Admitindo-se como aceitável um erro médio da ordem de 10%, pode-se concluir que é possível determinar mercúrio e selênio, por esta técnica, até uma proporção de cerca de 30:1 de selênio em relação a mercúrio. Se for usado um detector de Ge(Li) (Tabela III.7), essa determinação pode ser feita até uma relação de cerca de 15:1. Mais uma vez, chega-se à conclusão de que, para esse tipo de técnica instrumental, o detector de NaI(Tl) é mais eficiente que o de Ge(Li).

O que se pode dizer em relação a esse par é que a subtração do espectro do  $^{75}\text{Se}$  não é tão favorável quanto a do espectro do  $^{46}\text{Sc}$ , pois o pico usado como referência, nesse caso, apesar de possuir uma porcentagem de desintegração razoável (58%), em 135,90 KeV, apresenta interferências de outros fotopicos presentes. O espectro de raios gama do  $^{75}\text{Se}$  apresenta outros picos que poderiam ser usados como referência na subtração (264,50 e 400,70 KeV). O primeiro, porém, não é conveniente, porque a sua energia tem um valor muito próximo da energia dos picos do  $^{203}\text{Hg}$  e  $^{75}\text{Se}$  em estudo (279,17 e 279,50 KeV) enquanto que o segundo possui baixa porcentagem de desintegração (12%), apesar de estar bem isolado no espectro de raios gama.

Diante desses compromissos, o melhor pico de referência para ser usado na técnica de subtração do  $^{75}\text{Se}$  ainda é aquele usado no presente trabalho, isto é, em 135,90 KeV.

O método proposto para a separação de mercúrio e selênio é eficiente, dando bons resultados, além de ser rápido e pouco trabalhoso. Os resultados da Tabela IV.4, obtidos para o estudo da retenção de mercúrio por resina aniônica na forma sulfato, mostram que o mercúrio é praticamente todo retido na resina, havendo uma contaminação menor que 1,0% no efluente. Por outro lado, o mesmo estudo feito para o selênio, (Tabela III.5), mostra que a sua retenção na resina é quase nula (cerca de 1,0%), podendo ser encontrado totalmente no efluente, provando que a separação é completa.

#### **Arsênio, Antimônio e Bromo**

Quanto à determinação conjunta de arsênio e antimônio, vê-se, pela Figura 3.2, que a análise em detector NaI(Tl), pela técnica de subtração de espectros não é possível, pois a superposição dos espectros é total, isto é, não existe um pico de referência que possibilite a subtração.

Quando as contagens são feitas em detector de Ge(Li) (Tabela III.8), tanto o erro médio percentual, como o coeficiente de variação já se tornam maiores que 10%, se a relação entre as atividades do  $^{76}\text{As}$  e  $^{122}\text{Sb}$  é da ordem de 10:1. Pelos resultados aleatórios obtidos, pode-se concluir que a técnica é muito subjetiva e requer, então, um número razoável de medidas para se obter um valor médio representativo do resultado esperado.

Para as contagens das misturas de  $^{76}\text{As}$  e  $^{82}\text{Br}$ , em detector de NaI(Tl), também se obtém resultados (Tabela III.9) com coeficiente de variação alto a partir de relações de 1:5 entre as atividades dos dois radioisótopos. Observa-se, também, que o erro médio percentual apresenta valores aleatórios, isto é, não há um comportamento lógico entre o valor do erro médio percentual e o aumento da relação entre as atividades. Isso apenas confirma, mais uma vez, a incerteza do método, devido à dificuldade visual na subtração do espectro de  $^{82}\text{Br}$ . Para o estudo feito com as contagens das misturas de  $^{76}\text{As}$  e  $^{82}\text{Br}$  em detector de Ge(Li) (Tabela III.10), ocorre o mesmo, valendo, portanto, as mesmas considerações. Conclui-se que as análises instrumentais de amostras onde estão presentes radioisótopos formados por irradiação de arsênio e bromo ou arsênio e antimônio, podem concluir a erros não admissíveis se os resultados forem exigidos com boa precisão e exatidão. Pode-se deduzir, então, que os erros seriam maiores se, nas amostras irradiadas, estivessem presentes os três elementos, porque seriam necessárias subtrações duplas. A não ser em casos extremamente favoráveis, quando a atividade do  $^{76}\text{As}$  fosse predominante, a análise instrumental não seria possível.

Por esse motivo, estudou-se um método para a separação química desses três elementos, visando em primeiro lugar a separação química do bromo. O método baseia-se no fenômeno de coprecipitação, por isso, se aplica a baixas concentrações, que é o caso geral da análise por ativação. Utilizou-se, nessa separação, o fato de arsênio e antimônio serem coprecipitados por hidróxido férrico, quando se adiciona  $\text{NH}_4\text{OH}$  a uma solução que contém sais férricos.

O arraste praticamente total de arsênio e antimônio pelo precipitado de  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  pode ser verificado pelos resultados apresentados nas Tabelas IV.6 e IV.7, onde se obtém, em média, uma porcentagem de arraste de cerca de 98% para o arsênio e de cerca de 100% para o antimônio.

Verifica-se, pelos resultados da Tabela IV.8, que o bromo não é arrastado pelo precipitado de  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , havendo somente uma contaminação da ordem de 0,1% de  $^{82}\text{Br}$  no precipitado.

As Figuras 4.1 e 4.2 comprovam a pureza radioquímica dos radioisótopos  $^{76}\text{As}$  e  $^{122}\text{Sb}$ , no precipitado de  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  e, as Figuras 4.3 e 4.4, a pureza do  $^{82}\text{Br}$  precipitado na solução como  $\text{AgBr}$ .

A separação de  $\text{As}$  e  $\text{Sb}$ , pela técnica de troca iônica, em resina aniônica na forma cloreto, é satisfatória, pois, como se pode ver pelos resultados obtidos, é possível incorrer-se em erros consideráveis, numa análise puramente instrumental dos elementos estudados. Isso ainda é mais sério quando não se conhecem as proporções em que se encontram esses elementos. Dependendo da precisão e exatidão desejadas na análise, faz-se necessário, muitas vezes, uma separação química que, obviamente, dará melhores resultados.

A técnica de subtração de espectros é válida até certo ponto, na análise de elementos interferentes, pois, como se pode ver pelos resultados obtidos, é possível incorrer-se em erros consideráveis, numa análise puramente instrumental dos elementos estudados. Isso ainda é mais sério quando não se conhecem as proporções em que se encontram esses elementos. Dependendo da precisão e exatidão desejadas na análise, faz-se necessário, muitas vezes, uma separação química que, obviamente, dará melhores resultados.

Mesmo no caso de par escândio-zinco, onde se obtiveram resultados razoáveis, deve-se considerar que o estudo realizado foi feito dentro de certos limites de concentração relativa dos dois elementos. Fora desses limites, pode ser que os erros cometidos numa análise instrumental ultrapassem os requeridos.

Deve-se ressaltar ainda um aspecto importante que se apresenta em análise por ativação de amostras reais. Dificilmente se obtém espectros de raios gama, onde estejam presentes somente dois radioisótopos, principalmente quando a meia vida é razoavelmente curta e não se pode esperar o resfriamento da amostra, como no caso do  $^{82}\text{Br}$ ,  $^{76}\text{As}$  e  $^{122}\text{Sb}$ . A técnica de subtração de espectros se tornaria impraticável porque, mesmo se os fotopicos de referência estivessem isolados, haveria a influência do efeito Compton de outros radioisótopos presentes.

As técnicas de separação propostas neste trabalho são rápidas e pouco trabalhosas, para que, numa análise multielementar, onde esses elementos estejam presentes, possam ser aplicadas. Naturalmente, será necessária uma separação prévia desses grupos e a técnica que deverá ser usada dependerá da constituição da amostra.

## ABSTRACT

The determination of the elements present in the groups scandium-zinc, mercury-selenium and arsenic-antimony-bromine represents a classical problem in thermal neutron activation analysis because the gamma-ray peaks of the radioisotopes produced from these elements by activation appear very close in the spectrum.

In the present work, a study is made of the possibility of simultaneous instrumental determination of these elements by means of the spectrum stripping technique, using a 400-channel analyser coupled to a  $\text{NaI}(\text{TI})$  detector and a 4096-channel analyser coupled to a  $\text{Ge}(\text{Li})$  detector.

Artificial mixtures of the interfering elements in varying proportions are prepared, so as to reproduce possible real samples, where the elements may be present at several concentrations.

Radiochemical separation techniques for the cited elements are studied with the use of tracers.

For the separation of scandium and zinc, the technique of extraction chromatography is applied. The separation of mercury and selenium is accomplished by means of ion exchange. The technique of coprecipitation is used to separate bromine from arsenic and antimony followed by ion exchange to isolate these two elements from each other.

The precision and the accuracy of the results are discussed.

APÊNDICE I

Reação	T <sub>1/2</sub> (dias)	% do Isótopo Alvo	Secção de Choque (barns)	Raios Gama (keV)	Porcentagem de Desintegração
<sup>64</sup> Zn(n,gama) <sup>65</sup> Zn	243,8	48,9	0,47	511,00	3,10
				1115,52	49,80
<sup>45</sup> Sc(n,gama) <sup>46</sup> Sc	83,9	100,0	10,40	889,30	100,00
				1120,50	100,00
<sup>202</sup> Hg(n,gama) <sup>203</sup> Hg	46,6	29,8	3,8	279,17	81,5
<sup>74</sup> Se(n,gama) <sup>75</sup> Se	120,0	0,87	26	121,10	16,5
				135,90	58,0
				264,50	58,5
				279,50	25,0
				400,70	12,0
<sup>75</sup> As(n,gama) <sup>76</sup> As	1,10	100,0	5,4	559,10	44,6
				657,10	6,4
<sup>81</sup> Br(n,gama) <sup>82</sup> Br	1,48	49,5	3,3	554,34	72,5
				619,10	39,6
				698,36	28,0
				776,50	83,2
				827,79	24,2
<sup>121</sup> Sb(n,gama) <sup>122</sup> Sb	2,70	57,3	6,8	1044,00	28,0
				564,08	63,0
				692,76	3,27

OBS: Nesta Tabela encontram-se apenas as principais energias dos raios gama dos radioisótopos em questão.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS\*

1. ADAMS, R. & HOSTE, J. Neutron analysis of traces in electrolytic zinc sulfate solutions. III. Simultaneous determination of tellurium, selenium, arsenic and antimony. *Analytica chim. Acta*, 41(2):205-15, 1968.
2. ADAMS, R. & HOSTE, J. Nondestructive activation analysis of arsenic and antimony in lead. *Talanta*, 10:1093-102, 1963.
3. ALBERT, A. Adivity of terramycin and aureomycin for metallic cations. *Nature (London)*, 172:201, 1953.
4. ARMELIN, M. J. *Aplicação da análise por ativação para alguns elementos em amostras de cassiterita*. São Paulo, 1978. (Dissertação de mestrado, Instituto de Química, Universidade de São Paulo).
5. BOBROV, V. A. & SALMIN, Y. P. Development of neutron activation method for determination of arsenic and antimony at low levels of these elements. *Tr. Konf. Molodykh. Issled. Vses. Nauch-Issled. Inst. Miner. Syr'ya, Sekts. Anal. Teknol.*, (7):13, 1969 apud *Chem. Abstr.*, 74(2):18985n, 1971.
6. BROADHEAD, K. G.; SHANKS, D. E.; HEADY, H. H. Fast-neutron activation analysis in Molten-Salt electrometallurgical research. In: PROCEEDINGS of 1965 international conference on modern trends in activation analysis. sem local, editor, 1965.
7. BYRNE, A. R. & KOSTA, L. Simultaneous neutron-activation determination of selenium and mercury in biological samples by volatilization. *Talanta*, 21:1083-90, 1974.
8. COVELL, D. F. Determination of gamma-ray abundance directly from the absorption peak. *Analyt. Chem.*, 31(11):1785-90, Nov. 1951.
9. ERDTMANN, G. & SOYKA, W. *Die Linien der Radionuklide*, v.1. Jülich, Kernforschungsanlage, 1973. (JUL-1003-AC).
10. GIRARDI, F.; PIETRA, R.; SABBIONI, E. *Radiochemical separation by retention on ionic precipitates adsorption tests on 17 materials*. Ispra, European Atomic Energy Commission, 1969. (EUR-4287e).
11. GORDON, G. Instrumental activation analysis of standard rocks with high resolution gamma ray detectors. *Geochim. cosmochim. Acta*, 32:369, 1968.
12. GOTO, H.; KAKITA, Y.; FURUKAWA, T. *Studies on methyl isobutyl ketone extraction and determination of metallic salts, first report: extraction of iron, antimony, tin, arsenic, selenium, tellurium, and germanium mainly from hydrochloric acid solutions*. sem local, editor, 1960. (UCRL-trans-541(L)).
13. KUDO, K.; KOBAYASHI, K.; SHIGEMATSU, T. Substoichiometric and non-destructive determination of trace impurities in high purity optical glasses by neutron activation analysis. *J. Radioanal. Chem.*, 27:329-44, 1975.
14. LEE, C. L.; KIM, N. B.; PARK, E. B. Simultaneous determination of mercury, bromine, arsenic and cadmium in biological material by neutron activation analysis. *J. Korean Nucl. Soc.*, 5(4):279, 1973.

(\*) As referências bibliográficas relativas a documentos localizados pelo IEA foram revistas e enquadradas na NB-66 da ABNT.

15. MAENHAUT, W.; ADAMS, F.; HOSTE, J. Determination of trace impurities in Tin by neutron activation analysis. I. Determination of arsenic, selenium and antimony. *J. Radioanal. Chem.*, 6(1):83-95, 1970.
16. MIYAMARU, M. & LIMA, F. W. Aplicação do método de análise por ativação à determinação de poluentes atmosféricos. *Rev. Bras. Tecnol.*, 4:133-40, 1973.
17. MORRISON, G. H.; GERARD, J. T.; TRAVESI, A.; CURRIE, R. L.; PETERSON, S. F.; POTTER, N. M. Multielement neutron activation analysis of rock using chemical group separations and high resolution gamma spectrometry. *Analyt. Chem.*, 41(12):1633-7, Oct. 1969.
18. NASTASI, M. J. C. *Estudo da extração com solventes dos elementos lantanídeos, escândio, urânio e tório usando tetraciclina como agente complexante*. São Paulo, 1974. (Tese de doutoramento. Instituto de Química. Universidade de São Paulo).
19. NASTASI, M. J. C. & LIMA, F. W. Complex formation between rare earth elements and tetracycline. *Radiochem. Radioanal. Lett.*, 11(2):69-76, 1972.
20. OBRINK, K. J. & ULFENDAHL, H. R. Gammaspectrometry for analysis of mixtures of radioisotopes in biological and medical research. *J. appl. Radiat. Isotopes*, 5:99, 1959.
21. PEPPARD, D. F.; FARIS, J. P.; GRAY, P. R.; MASON, G. W. Studies of the solvent extraction behavior of the transition elements. 1. Order and Degree of fractionation of the trivalent rare earths. *J. phys. Chem. (Washington)*, 57:294-301, Mar. 1953.
22. PILLAY, K. K. S. & THOMAS JR., C. C. Determination of the trace elements level in atmospheric pollutants by neutron activation analysis. *J. Radioanal. Chem.*, 7:107-18, 1971.
23. POLLITO, W. L. & LIMA, F. W. Separation of antimony from arsenic and copper by extraction chromatography. *Radiochem. Radioanal. Lett.*, 19(5-6):297-302, 1974.
24. RUDELLI, M. D.; ROCCA, H. C.; BARO, G. B. Nondestructive activation analysis for arsenic and antimony in soft soldering alloys. *Natl. Bur. Stands, Spec. Publ.*, 312(1):544, 1969.
25. SAKAGUCHI, T.; TAGUCHI, K.; FUKUSHIMA, S.; OBI, N. Metal chelate compounds of tetracycline derivatives. VI. Behavior of separated metal chelate compounds of chlortetracycline and oxytetracycline. *Yakugaku Zasshi*, 78:177-82, 1958. apud *Chem. Abstr.*, 52:10990c, 1958.
26. SALBU, B.; STEINNES, E.; PAPPAS, A. C. Multielement neutron activation analysis of fresh water using Ge(Li) gamma spectrometry. *Analyt. Chem.*, 47(7):1011-6, Jun. 1975.
27. SAMSAHL, K. Radiochemical method for determination of arsenic, bromine, mercury, antimony and selenium in neutron irradiated biological material. *Analyt. Chem.*, 39(12):1480-3, Oct. 1967.
28. TANNER, J. T. & FRIEDMAN, J. H. Arsenic and antimony in Laundry Aids by instrumental neutron activation analysis. *Analytica chim. Acta*, 66:456-9, 1973.
29. TREUIL, M.; JAFFREZIC, H.; DESCHAMPS, N.; DERRE, C.; GUICHARD, F.; JORON, J. L.; PELLETIER, B.; NOVOTNY, S.; COURTOIS, C. Analyse des lanthanides, du Hf, du Sc, du Cr, du Mn, du Co, et du Zn, dans les minéraux et les roches par activation neutronique. *J. Radioanal. Chem.*, 18:55-68, 1973.
30. VASCONCELLOS, M. B. A. *Coprecipitação com hidróxido férrico: aplicação à separação de cobre e arsênio e de arsênio e antimônio*. São Paulo, 1972. (Dissertação de mestrado. Instituto de Química Universidade de São Paulo).

31. VASCONCELLOS, M. B. A. & LIMA, F. W. Activation analysis of alkaline rocks. A comparison of the destructive and non-destructive methods. *J. Radioanal. Chem.*, 44(1):55-81, 1978.
32. ZOLLER, W. H. & GORDON, G. E. Instrumental activation analysis of atmospheric pollutants utilizing Ge(Li)  $\gamma$ -ray detectors. *Analyt. Chem.*, 42(2):257-65, Feb. 1970.





**INSTITUTO DE ENERGIA ATÔMICA**  
**Caixa Postal, 11049 – Pinheiros**  
**CEP 06508**  
**01000 – São Paulo – SP**

**Telefone: 211-8011**  
**Endereço Telegráfico – IEATOMICA**  
**Telex – 011-23592 IENA BR**