

K. M. Cardoso e J. M. Godoy^a

Comissão Nacional de Energia Nuclear - Instituto de Radioproteção e Dosimetria - Av. Salvador Allende, s/nº - Jacarepaguá - CP 37750 - 22642-970 - Rio de Janeiro - RJ

Recebido em 27/10/94; aceito em 19/5/95

The applicability of the so-called monostandard method for the neutron activation analysis using the IEA-R1 reactor (Instituto de Pesquisas Energéticas Nucleares, Comissão Nacional de Energia Nuclear, São Paulo) was tested. Assessment of the method was made by using of reference materials and applying statistical tests. Preliminary results suggested the existence of validity limits for the application of the monostandard method, as neutron flux stability or irradiation position, when carried out with the IEA-R1 reactor. On the other hand, the method has shown its special applicability for the determination of mercury with an error lower than 6% for the tested materials.

Keywords:neutron activation analysis; environmental samples; monostandard method.

INTRODUÇÃO

O estudo de um método analítico pressupõe o conhecimento das suas limitações, a detecção de interferências e a avaliação de erros antes de sua aplicação. O procedimento deve, então, testar primordialmente a precisão e a exatidão dos resultados da determinação dos elementos de interesse, minimizar suas limitações, detectar e avaliar fontes de incerteza. Além disso, deve otimizar condições e sensibilidade de análise, identificando e superando, quando possível, as interferências. O teste consiste em aplicar o método a diferentes materiais de referência, que apresentem valores certificados para os elementos de interesse, ou em padrões. A precisão e a exatidão dos resultados obtidos, quando da aplicação do teste, constituem os instrumentos para a avaliação da qualidade do método.

O método monopadrão, que determina o índice espectral (razão entre o fluxo de nêutrons térmicos e epitérmicos) por meio de monitores irradiados simultaneamente com as amostras, é adequado para reatores não estáveis¹ como o IEA-R1, do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares/Comissão Nacional de Energia Nuclear. A proposta deste trabalho consistiu na investigação da aplicabilidade do método monopadrão desenvolvido por Kim e Stärk², empregando monitores de irradiação de ouro e cobalto, na análise por ativação neutrônica utilizando-se o reator IEA-R1.

TEORIA

O método monopadrão é capaz de determinar quaisquer dos elementos normalmente determinados pela análise por ativação neutrônica, presente numa matriz, pela comparação com um elemento de concentração conhecida e de constantes nucleares bem determinadas (elemento comparador ou comparador), irradiados sob o mesmo fluxo, eliminando a necessidade do uso de material de referência. O método é vantajoso porque amplia o número de elementos determinados, evita o uso de materiais de referência ou a preparação de padrões sintéticos para cada elemento a ser analisado e os cálculos podem ser feitos com o auxílio de um programa simples em microcomputador. No entanto, devido ao envolvimento de diversas variáveis no método

monopadrão, erros, interferências e limitações tendem a se tornar mais evidentes. A equação geral do método é:

$$C = \frac{m^*}{m_a} \cdot \frac{A^*}{A} \cdot \frac{S \cdot D}{C_1 \cdot C_2 \cdot C_3 \cdot C_4} \quad (1)$$

onde,

$$C_1 = \frac{M^* \cdot f}{M \cdot f^*}, C_2 = \frac{b^*}{b}, C_3 = \frac{\epsilon^*}{\epsilon}, C_4 = \frac{\sigma^*}{\sigma}, D = \frac{e^{-\lambda^* \cdot t_m^*}}{e^{-\lambda \cdot t_r}}$$

$$\frac{A}{A^*} = \frac{\text{área}}{\text{área}^*} \cdot \frac{\lambda}{\lambda^*} \cdot \frac{(1 - e^{-\lambda^* \cdot t_m^*})}{(1 - e^{-\lambda \cdot t_m})}$$

$$S = \frac{(1 - e^{-\lambda^* \cdot t_i^*})}{(1 - e^{-\lambda \cdot t_i})}$$

onde,

(*) refere-se ao padrão,

c = concentração do elemento de interesse, g.g⁻¹ amostra

m = massa do elemento existente no alvo, g

m_a = massa da amostra, g

M = átomo grama do elemento a ser determinado, g.mol⁻¹

f = abundância isotópica do nuclídeo ativado

b = porcentagem de emissão do raio gama medido

ε = eficiência de detecção do raio gama medido

σ = seção de choque efetiva do isótopo ativado, cm²

λ = constante de decaimento do radionuclídeo produzido, s⁻¹

t_r = intervalo de tempo entre o final da irradiação e o início da medida, s

t_m = intervalo de duração da medida, s

t_i = intervalo de duração da irradiação, s

área = área líquida do espectro na região do raio gama medido, impulsos

Seção de Choque Efetiva:

Sequindo a convenção de Westcott³, a seção de choque efetiva é definida como a soma de um componente térmico (maxwelliano) e outro ressonante, corrigido para desvios da lei 1/v³:

$$\sigma = \sigma_0 \cdot (g_T + r \cdot \sqrt{\frac{T}{T_0}} \cdot S_0) \quad (2)$$

^aEndereço Atual: Depto. de Química - PUC/RJ. - Rua: Marquês de São Vicente, 225 - Gávea - Rio de Janeiro - RJ - Cep 22453-900.

onde,

σ_0 = seção de choque térmica (para $T_0 = 293,6K$)

g_T = fator que mede o desvio da seção de choque da lei $1/v$,

onde T é a temperatura na posição de irradiação

$r.(T/T_0)^{1/2}$ = índice espectral ou índice de fluxo

O fator s_0 é definido como:

$$S_0 = \frac{2 \cdot I_0}{\sqrt{\pi} \cdot \sigma_0} \quad (3)$$

onde,

I_0 = integral de ressonância

A expressão "integral de ressonância" é interpretada como a diferença entre a seção de choque total e a componente $1/v$ na região epitérmica. Desse modo, a seção de choque efetiva não é constante, mas é função do espectro de nêutrons do reator.

Índice de Fluxo:

O índice de fluxo $r.(T/T_0)^{1/2}$ é a densidade relativa de nêutrons epitérmicos em uma dada posição do reator:

$$r \cdot \sqrt{\frac{T}{T_0}} = \frac{\sqrt{\pi} \cdot \phi_{epi}}{2 \cdot \phi_{ter}} \quad (4)$$

onde,

ϕ_{epi} = fluxo de nêutrons na região epitérmica

ϕ_{ter} = fluxo de nêutrons na região térmica

Em condições de estabilidade do reator, a distribuição do fluxo de nêutrons não varia com o tempo e o índice de fluxo permanece constante. Na realidade, o índice de fluxo representa o índice médio durante o tempo de irradiação e pode ser avaliado por monitores de irradiação^{1,4}, contendo núclídeos que sofram preferencialmente reações (n,γ) e que sejam, um sensível na região térmica e o outro na região epitérmica, com constantes nucleares bem conhecidas e de meias-vidas adequadas:

$$r \cdot \sqrt{\frac{T}{T_0}} = \frac{(g_1 \cdot \sigma_{01} - g_2 \cdot \sigma_{02} R_{1/2})}{(S_{02} \cdot \sigma_{02} R_{1/2} - S_{01} \cdot \sigma_{01})} \quad (5)$$

A razão $R_{1/2}$ representa a razão entre as seções de choque efetiva ($=\sigma^1/\sigma^2$) dos monitores de fluxo, e pode ser calculada pela razão entre as atividades, obtidas quando da irradiação, utilizando-se a equação (2). Um dos monitores empregados é utilizado também como comparador no método. O par ouro-cobalto é largamente utilizado na determinação do índice espectral. O ^{59}Co é relativamente mais sensível na região epitérmica em relação ao ^{198}Au , sendo o cobalto o comparador do método. Além do par cobalto-ouro, outros elementos podem ser usados como monitores: manganês, ferro e cobre em substituição ao cobalto e, índio e prata em substituição ao ouro. Como outra opção de monitoração, os elementos multi-isotópicos rutênio⁵ e zircônio⁶, quando ativados, são adequados para a medida do índice espectral devido à diferença nos valores de s_0 dos seus isótopos (tabela 1).

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Preparação das Amostras para Irradiação

Três tipos diferentes de materiais de referência foram utilizados: "Coal (Bituminous)" 1632a do National Institute of Standards and Technology (NIST, antigo NBS) e "Sediment" SD-N-1/2 e "Mussel Tissue" MA-M-2/TM da Agência Internacional de Energia Atômica. Alíquotas de 90 a 35 mg destes materiais foram utilizadas nas irradiações curtas e, alíquotas de

Tabela 1. Dados e constantes físicas e nucleares de alguns monitores de fluxo¹.

nuclídeo	abundância isotópica	seção de choque térmica (barn)	integral de ressonância (barn)	radio-núclídeo produzido	meia-vida
^{197}Au	1,00	98,8	1560	^{198}Au	2,70d
^{59}Co	1,00	37,2	56	^{60}Co	5,27a
^{96}Ru	0,0552	0,25	6,6	^{97}Ru	2,89d
^{102}Ru	0,316	1,3	4,1	^{103}Ru	39,8d
^{104}Ru	0,187	0,47	4,6	^{105}Ru	4,44h
^{94}Zr	0,1728	0,56	0,30	^{95}Zr	65,5d
^{96}Zr	0,0276	0,017	5,0	^{97}Zr	16,8h

120 a 150mg nas irradiações longas. Juntamente com os materiais de referência, foram irradiados monitores de ouro e cobalto, sob a forma de fios de 0,5mm de diâmetro, a 0,1163% e 0,1275%, respectivamente, em liga de alumínio. Cerca de 7mg do monitor de ouro e 60mg do monitor de cobalto foram utilizados nas irradiações curtas e, 15mg de ambos nas irradiações longas. Todas as amostras foram acondicionadas em envólucro de polietileno, resistente aos danos de irradiação, formando alvos finos e planos de 2 cm x 2 cm.

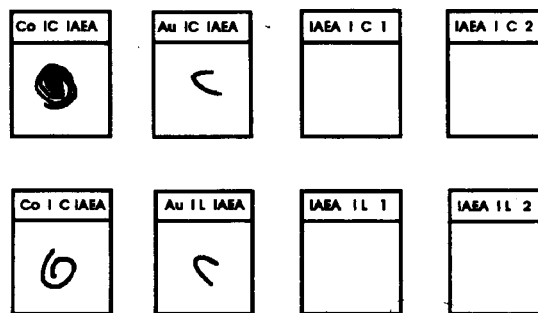


Figura 1. Amostras e padrões prontos para irradiação. Onde Co e Au indicam os monitores de fluxo, C e L as irradiações curtas e longas, 1 e 2 as alíquotas e IAEA o código da amostra propriamente dita.

Irradiação

Duas alíquotas de cada material de referência foram irradiadas, simultaneamente com monitores de ouro e cobalto, no reator IEA-R1 do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN). Na análise preliminar, irradiações de 3 minutos e de 2 horas foram realizadas no núcleo do reator, de modo a obter-se o maior fluxo possível. Nas análises seguintes, irradiações de 3 minutos e de 2 horas foram feitas em posições de fluxo neutrônico eminentemente térmico.

Espectrometria Gama e Análise Espectral

As amostras irradiadas por 3 minutos foram medidas após 1 dia de decaimento em sistema formado por detector de germânio de alta pureza Ortec EG&G de 20% de eficiência relativa e 1,9 keV de resolução para o raio gama de 1332 keV do ^{60}Co , operado a 2000 V, osciloscópio H51-180A, conversor analógico digital 5416B, processador digital 5422B e teletipo 2752A, todos da Hewlett-Packard. Após um tempo de medida que variou entre 2 e 20 minutos de contagem, conforme a atividade produzida, os espectros obtidos, em escala de energia de 0,5 keV/canal, foram analisados por um programa desenvolvido no próprio IPEN⁷. As amostras irradiadas por 2 horas foram medidas após 12 dias para permitir o decaimento de ^{24}Na , ^{42}K , ^{82}Br , ^{140}La e outros radionúclídeos produzidos e medidos na irradiação de 3 minutos. As medidas variaram entre 2 e 6 horas

e foram feitas em sistema formado por detector germânio de alta pureza tipo N (gama-X) Ortec EG&G de 15% de eficiência relativa e 2,0 keV de resolução, para o raio gama de 1332 keV do ^{60}Co , operado a -3000 V, amplificador Ortec 572 e analisador multicanal ND65 da Nuclear Data. Os espectros obtidos, em escala de energia de 0,38 keV/canal, foram analisados pelo programa MCC desenvolvido no IRD/CNEN. Para melhor reprodução da posição de medida, adotou-se o uso de uma plaqueta de acrílico, adaptável ao detector usado, contendo uma pequena cavidade semelhante ao envólucro da amostra.

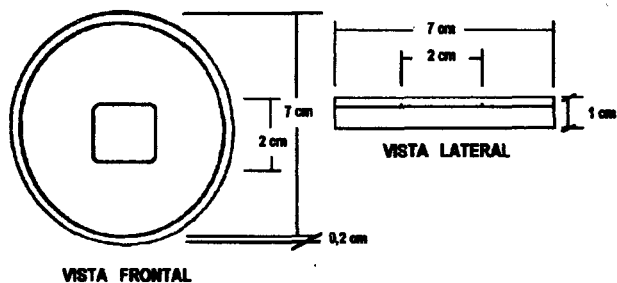


Figura 2. Suporte em acrílico adaptável ao detector utilizado, visando fixar a geometria de medição da amostra.

Processamento de Dados

Os dados gerados na aplicação do método monopadrão foram processados em duas etapas sucessivas pelos programas MONOSTD1, 2 e 3⁸, que permite a determinação do índice espectral na posição de irradiação usada e a determinação do elemento na matriz analisada.

Estes programas, que são versões do programa GAMMA desenvolvido na Universidade Técnica de Munique, fazem todos os cálculos relativos ao método e incluem dados de correção de linhas interferentes, calibração de eficiência e banco de dados com constantes como meia-vida, porcentagem de emissão gama, massa atômica, abundância isotópica, seção de choque para nêutrons térmicos e fator s_0 .

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Determinação do Índice de Fluxo no Reator IEA-R1

A tabela 2 mostra os índices de fluxo determinados na posição pneumática do IEA-R1 ao longo de dois dias de funcionamento.

A grande variação temporal do índice de fluxo de 0,064 a 0,094 revela a instabilidade da distribuição de nêutrons no reator IEA-R1.

Tabela 2. Índices espectrais do reator IEA-R1 na posição pneumática.

Data da Medida	21/03	21/03	21/03	22/03	22/03	22/03
$r\sqrt{(T/T_0)}$	0,064	0,094	0,076	0,090	0,088	0,068

Avaliação do Método

No uso do material de referência, duas hipóteses básicas recomendadas pelo Vocabulário Internacional de Metrologia⁹ foram utilizadas:

- o valor certificado é a melhor estimativa do valor real,
 - a variabilidade tanto do material (homogeneidade) quanto do processo metroológico (medidas, resultados) é aleatória.
- Para avaliar a exatidão do método, assumiu-se que $g_T = 1$

(equação 2), isto é, todos os núclídeos alvo comportaram-se segundo a lei $1/v^3$. Os resultados são mostrados nas tabelas 3 a 5 para um tempo de irradiação de 3 minutos e nas tabelas 6 a 8 para 2 horas de irradiação. Para efeito de comparação, são mostrados os resultados da primeira irradiação (junto ao núcleo do reator) ao lado da segunda (fluxo eminentemente térmico).

Tabela 3. Resultados de análise para a amostra de referência de carvão NBS 1632a, com tempo de irradiação de 3 minutos.

Elemento (1),(2)	Valor certificado (μg/g), (3)	1ª análise		2ª análise	
		x (μg/g)	desvio (%)	x (μg/g)	desvio (%)
Eu(152m)	(0,5)	0,42	-16	0,44	-12
As	9,3	4,5	-52	6,2	-33
Ga	(8,5)	6,4	-25	6,5	-23
K (*)	0,42	0,32	-24	0,38	-9
Na	840	656	-22	685	-18
Mn	28	27,0	-4	25,7	-8

b

Tabela 4. Resultados de análise para a amostra de referência de sedimento IAEA SD-N-1/2, com tempo de irradiação de 3 minutos.

Elemento (1) (2)	Valor certificado (μg/g), (3)	1ª análise		2ª análise	
		x (μg/g)	desvio (%)	x (μg/g)	desvio (%)
Eu(152m)	1,16	1,05	-10	1,00	-13
Br	52,0	26,3	-49	29,1	-44
As	50,0	33,6	-33	40,5	-19
Sm	5,58	4,16	-25	4,5	-19
La	31,9	24,1	-24	26,9	-16
Mn	777	820	+6	700	-10
Na (*)	1,04	0,85	-18	0,92	-12
K (*)	1,54	1,27	-18	1,40	-9

b

Tabela 5. Resultados de análise para a amostra de referência de molusco IAEA MA-M-2/TM, com tempo de irradiação de 3 minutos.

Elemento (2)	Valor certificado (mg/g)	x (mg/g)	Desvio (%)
Br	357,8	176	-51
Na (*)	1,04	0,92	-12

b

A discrepância dos resultados de bromo e de lantânio nas amostras de sedimento e molusco pode ser explicada pelo efeito-soma, presente nos espectros dos radionuclídeos produzidos (^{82}Br e ^{140}La), que tende a diminuir os valores medidos da área líquida.

A ativação secundária do ^{198}Au , produto de ativação do monitor de fluxo epitérmico ^{197}Au ($\sigma_0 = 25000$ barn e $I_0 = 41000$ barn), não afeta a exatidão dos resultados de elementos cujos núclídeos-alvos possuem altos valores de s_0 (≥ 1)¹, pois o fator de correção desse efeito para o tempo de irradiação de 2 horas é praticamente igual a 1. Estão incluídos nessa categoria: ^{81}Br , ^{75}As , ^{71}Ga e ^{152}Sm . Considerando-se esse fato, desvios do fluxo neutrônico epitérmico da lei $1/v$ no sítio de irradiação usado (estação 3) podem estar afetando a exatidão dos resultados de tais elementos.

^b(1) A indicação entre parênteses refere-se ao radionuclídeo produzido.

(2) A indicação (*) refere-se à concentração em %.

(3) Os valores entre parênteses são valores não certificados.

Tabela 6. Resultados de análise para a amostra de referência carvão NBS 1632a, com tempo de irradiação de 2 horas.

Elemento (1) (2)	Valor certificado (µg/g), (3) (4)	1ª análise		2ª análise	
		x (µg/g) (%)	desvio (4)	x (µg/g) (%)	desvio
Ce	(30)	64	+53	36	+20
Fe (*)	1,11	2,30	+107	1,35	+22
Cr	(34,4)	78,6	+129	41,2	+19
Eu(152)	(0,5)	1,13	+126	0,5	0
Eu(154)	(0,5)	0,58	+16	0,6	+20
Cs	(2,4)	0,96	-60	2,1	-13
Co	(6,8)	9,6	+42	7,5	+9
Hf	(1,6)	1,4	-13	1,2	-25
U	1,28	0,40	-66	N.D.	—
Se	2,6	1,6	-39	2,8	+8
Th	4,5	2,4	-47	4,3	-4
Sb(124)	(0,6)	0,13	-78	N.D.	—
Sb(122)	(0,6)	0,2	-67	0,5	-17
Rb	(31)	18	-42	34	+7
Na	840	650	-23	N.D.	—
Sc	(6,3)	15,6	+148	7,7	+22
Hg	(0,13)	N.D.	—	0,13	0

c

Tabela 7. Resultados de análise para a amostra de referência de sedimento IAEA SD-N-1/2, com tempo de irradiação de 2 horas.

Elemento	Valor certificado (µg/g)	1ª análise		2ª análise	
		x (µg/g)	desvio (%)	x (µg/g)	desvio (%)
Hf	8,40	10,3	+23	7,12	-15
Fe (*)	3,64	9,23	+154	4,22	+16
Cr	149	470	+215	192	+29
Ag	2,3	1,1	-51	1,9	-17
Cs	4,9	2,7	-45	1,9	-17
Co	12,1	22,6	+87	12,5	+3
Ce	60,3	162	+169	68,7	+14
Au	0,04	0,05	+23	N.D.	—
Eu(152)	1,16	2,62	-126	1,12	-4
Ba	289	149	-48	241	-17
Br	52,0	33,8	-35	N.D.	—
As	50,0	44,4	-11	N.D.	—
Nd	31,8	45,0	+42	27,1	-15
Ta	1,10	0,39	-65	0,65	-41
Yb(169)	2,25	1,50	-18	1,84	-18
Lu	0,35	2,14	+511	0,69	+97
Th	7,04	5,28	-25	6,8	-3
Sb(122)	3,62	1,97	-46	3,97	10
Sb(124)	3,62	1,09	-70	3,7	+2
Tb	0,86	0,38	-56	0,45	-48
Sc	7,10	22,4	+214	8,05	+13
Rb	74,2	65,6	-11	78	+5
Hg	1,46	N.D.	—	1,52	+4
Se	2,90	N.D.	—	2,0	-31
Zr	327	N.D.	—	374	+14

^c(4) N.D. significa não detetado.
Os demais já foram identificados anteriormente.

Tabela 8. Resultados de análise para a amostra de referência de molusco IAEA MA-M-2/TM, com tempo de irradiação de 2 horas.

Elemento	Valor certificado (mg/g)	2ª análise	
		x mg/g)	desvio (%)
Br (5)	357,8	275	-23
Br	357,8	210	-41
Na (5)(*)	4,55	3,67	-19
Na (*)	4,55	3,39	-26
Zn (5)	156,5	115	-26
Zn	156,5	141	-10
Hg	0,95	1,01	+6
Au (**)	15,5	27,1	+75
Fe	256,2	238	-7
Co	0,88	0,89	+1
Cr	1,25	1,2	-4
Ca (*)	1,48	1,26	-15
As	12,8	16,9	+32
Se	2,27	2,56	+13
Sc	45,1	34,1	-24
Rb	6,96	5,8	-17

d

Da tabela 6 observa-se que os resultados de háfnio (¹⁸¹Hf) e cério (¹³⁴Cs) podem estar sofrendo a influência do efeito-soma, o mesmo pode estar contribuindo também na inexatidão dos resultados de háfnio (¹⁸¹Hf), bário (¹³¹Ba), cério (¹³⁴Cs), prata (^{110m}Ag), selênio (⁷⁵Se), tântalo (¹⁸²Ta), itérbio (¹⁶⁹Yb) e térbio (¹⁶⁰Tb) na amostra de sedimento (tabela 7).

O comportamento anômalo observado nas irradiações com alto índice de fluxo, 0,44652 para carvão e 0,38390 para sedimento, na primeira irradiação indica uma série de fatores atuantes em fluxos mais energéticos. A influência do índice de fluxo no resultado analítico da determinação de um elemento, a princípio, seria linear, pois a componente epitérmica é ponderada na seção de choque efetiva pelo produto do índice mais o fator s_0 . Por outro lado, à medida em que o fluxo é enriquecido energeticamente, a seção de choque para reações (n, γ) diminui (lei 1/v) e a energia limiar de reações (n, p), (n, α) e (n, f) são alcançadas fazendo aumentar a probabilidade de ocorrência de interferências nucleares. Esta situação complexa torna inviável uma simples análise de propagação de erros do índice espectral no resultado final. Os resultados da 2ª irradiação mostraram-se mais fidedignos aos valores certificados dos materiais de referência utilizados na avaliação do método monopadrão, do que os da 1ª irradiação.

Alian e Sansoni¹⁰ apontam como causa provável da inexatidão dos valores de concentração obtidos para escândio, através de ⁴⁶Sc, a reação nuclear ⁴⁶Ti(n,p)⁴⁶Sc ($\sigma = 4,1$ mbarn, $f = 8,2\%$). Particularmente na matriz de sedimento, o titânio encontra-se numa concentração de 0,27%.

Os mesmos autores¹⁰ consideram o aumento de valor da concentração de cério causado pela fissão do ²³⁵U por nêutrons térmicos. A fissão do ²³⁵U ($\sigma_f = 583$ barn, $f = 0,72\%$) produz ¹⁴¹La, com um rendimento de 5,78%, o qual decai por emissão β^- a ¹⁴¹Ce, com meia-vida de 3,9 horas. Outra provável causa é a proximidade do pico de 142,6 keV do ⁵⁹Fe.

O ¹⁷⁷Lu é produzido paralelamente pela ativação do ¹⁷⁶Yb ($\sigma_0 = 2,4$ barn e $f = 12,73\%$), pela reação ¹⁷⁷Yb (n, γ) ¹⁷⁷Yb \rightarrow ¹⁷⁷Lu.

Os erros alcançados na determinação do ferro pelo ⁵⁹Fe indicam reação nuclear interferente, provavelmente a reação ⁵⁹Co(n,p)⁵⁹Fe ($\sigma = 12$ barn, $f = 100\%$).

^d(5) Medido a 10 cm de distância.
(**) refere-se à concentração em ppb.

A diminuição da concentração de ferro acompanhada da diminuição da interferência do ^{51}Cr na matriz de molusco é uma forte evidência da interferência da reação $^{54}\text{Fe}(n, \alpha)^{51}\text{Cr}$ na determinação do cromo pelo ^{51}Cr .

O resultado obtido para o ^{82}Br medido a 10cm de distância, em face do resultado obtido na medida feita próximo ao detector, acusa, claramente, o efeito-soma como principal responsável pela inexatidão na determinação do bromo. Em seu trabalho, Simonits et al.⁴ já observavam a influência do efeito-soma na exatidão dos resultados.

Pela análise dos resultados alcançados para os elementos cujos núclídeos alvo possuem altos valores de s_0 , observou-se uma tendência a erros negativos nas matrizes de carvão (^{181}Hf , ^{134}Cs e ^{122}Sb) e de sedimento (^{181}Hf , ^{131}Ba , ^{134}Cs , ^{110}Ag , ^{75}Se , ^{182}Ta e ^{169}Yb); por outro lado os resultados de ouro, arsênio e selênio (^{198}Au , ^{76}As e ^{75}Se) desviaram-se positivamente na amostra de molusco. O teor de Sb na amostra de carvão é um valor de referência apenas, ou seja, não certificado. Deste modo, a diferença entre o valor de referência e o resultado de Sb obtido para esta amostra (0,6 $\mu\text{g/g}$ e 0,5 $\mu\text{g/g}$, respectivamente) foi considerada aceitável.

A avaliação da precisão das medidas da segunda irradiação foi realizada mediante a aplicação do teste F (avaliação da precisão), seguido do teste das médias (igualdade das médias). Os elementos para os quais o teste F foi negativo foram para a amostra de carvão (bromo, potássio, háfnio, európio e cobalto), a amostra de sedimento (bromo e európio) e a amostra de molusco (selênio).

Os elementos que apresentaram teste de médias negativo foram para a amostra de carvão (potássio), a amostra de sedimento (sódio, cobalto e escândio) e a amostra de molusco (sódio e zinco).

A imprecisão das medidas de bromo parece estar associada com o efeito-soma que ocorreu com o ^{82}Br , quando as medidas foram realizadas próximas ao detector.

O sódio é um elemento majoritário, da ordem de concentração da ordem de % nas matrizes de sedimento e molusco, e a diferença encontrada entre as alíquotas pode ser consequência da atenuação do fluxo de nêutrons de uma alíquota para outra. Esse efeito parece estar ausente na matriz de carvão, onde o sódio encontra-se na ordem de concentração de ppm. A diferença entre os resultados de potássio nas alíquotas de carvão e sedimento pode ser explicada da mesma forma.

O ^{60}Co e o ^{152}Eu são radionúclídeos que possuem decaimento em cascata e, portanto, sujeitos ao efeito-soma. A imprecisão das medidas de európio e cobalto parece estar também associada com esse efeito.

CONCLUSÕES

Os resultados da primeira irradiação (tempo de irradiação de 3 minutos, índice espectral = 0,4) e os resultados alcançados na

segunda irradiação (tempo de irradiação de 2 horas, índice espectral = 0,05), mostram que existem condições de contorno, tais como baixa componente epitérmica e a estabilidade do fluxo de nêutrons, bem como a distância amostra-detector, dentro das quais o método é capaz de produzir resultados satisfatórios. Uma vez violadas essas condições de contorno, afeta-se diretamente a exatidão dos resultados. O índice espectral, uma das variáveis que definem essas condições, deve ser o mais baixo possível, o que se traduz em fluxos menos energéticos, de forma que sejam minimizadas as reações limiares (n, α), (n, p) e de fissão (n, f), além de prováveis desvios do fluxo lei $1/v$.

Face a instabilidade do fluxo do IEA-R1 (tabela 2), o uso de monitores irradiados simultaneamente torna-se mais conveniente para a medida do índice do fluxo a uma determinada posição do que o método da razão de cádmio, onde ocorrem irradiações não simultâneas na mesma posição.

AGRADECIMENTOS

Aos Profs. Adilson Curtius, Marina Vasconcelos, Norbert Miekeley e Luiz Tauhata pelas críticas, correções e sugestões que ajudaram a aprimorar o presente trabalho.

REFERÊNCIAS

1. Kim, J. I.; Born, H. J.; *J. Radioanal. Chem.*, (1973) **13**, 427.
2. Kim, J. I.; Stark, H.; Proceedings in Activation Analysis in Geochemistry and Cosmochemistry, NATO, Advanced Study Institute, Kjeller, Norway, 7-12 Sept., (1970).
3. Wescott, C. W.; Walker, W. H.; Alexander, T. K.; Proceedings of the 2nd. International Conference Peaceful Uses of Atomic Energy, IAEA, Geneva, 16, 70-76, (1958).
4. Simonits, A., de Corte, F.; Hoste, J.; *J. Radioanal. Chem.*, (1975), **24**, 31.
5. Van Der Linden, R., de Corte, F.; Hoste, J.; *J. Radioanal. Chem.*, (1974), **20**, 729.
6. Simonits, A., de Corte, F.; Hoste, J.; *J. Radioanal. Chem.*, (1976), **31**, 467.
7. Lima, F. W.; Atalla, L. T.; *J. Radioanal. Chem.*, (1974), **20**, 769.
8. Cardozo da Silva, K. M.; "Estudo do Método Monopadrão na Análise por Ativação Neutrônica", Tese de Mestrado, Departamento de Físico-Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, (1991).
9. Waeny, C. C., "Materiais de Referência Certificados: Utilização na Avaliação de Metodologias", Comunicação Técnica 351, Instituto de Pesquisas Tecnológicas de São Paulo, (1985).
10. Alian, A.; Sansoni, B.; *J. Radioanal. Chem.*, (1980), **59**, 511.