

DR770 1081



**ANÁLISE POR ATIVAÇÃO DE AEROSÓIS. COMPARAÇÃO DOS
RESULTADOS POR DOIS PROGRAMAS DE COMPUTAÇÃO**

L. T. Atalla

**PUBLICAÇÃO IEA 435
CRO 68**

SETEMBRO/1976

**ANÁLISE POR ATIVAÇÃO DE AEROSÓIS. COMPARAÇÃO DOS
RESULTADOS POR DOIS PROGRAMAS DE COMPUTAÇÃO**

L. T. Atalla

**COORDENADORIA DE RADIOQUÍMICA
(CRQ)**

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

APROVADO PARA PUBLICAÇÃO EM MAIO/1976.

SUPERINTENDENTE

Prof. Dr. Rômulo Ribeiro Pieroni

INSTITUTO DE ENERGIA ATÔMICA
Caixa Postal 11.049 (Pinheiro)
Cidade Universitária "Armando de Salles Oliveira"
SÃO PAULO - BRASIL

ANÁLISE POR ATIVAÇÃO DE AEROSÓIS. COMPARAÇÃO DOS RESULTADOS POR DOIS PROGRAMAS DE COMPUTAÇÃO *

L. T. Atalla

RESUMO

Foram coletadas amostras de aerossóis no "Campus" da Universidade de São Paulo fazendo-se passar ar através de filtros "millipore" usando-se uma bomba aspirante.

Cada amostra representa a quantidade de aerossóis contida em cerca de 130 metros cúbicos de ar. A análise por ativação das amostras foi realizada pelo método não destrutivo usando-se um detector de Ge-Li acoplado a um multianalisador de 4096 canais conjuntamente com um minicomputador. Os tempos de irradiação foram de 2 minutos, 10 minutos e 8 horas em um fluxo de neutrons térmicos de $5 \times 10^{12} \text{ n cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$.

Foram obtidos resultados para 22 elementos sendo as contagens feitas depois de vários tempos de resfriamento, permitindo a determinação de radioisótopos com meias vidas variando desde alguns minutos até anos.

A análise dos espectros de raios gama foi feita usando dois programas para computadores: um escrito em linguagem "Instrumental Basic" para o sistema Hewlett Packard 5402 A (multianalisador de 4096 canais Modelo 5401-B; um minicomputador com memória de 16 K, um "teleprinter" Modelo HP 2752 A; uma perfuradora de fita Modelo HP 2895-A e uma ledora de fita Modelo HP 2748-A). Este programa identifica os fotopicos, os números de canal, as correspondentes energias dos raios gama, as áreas de cada fotopico e o desvio padrão das áreas. A correção devida às perdas por coincidência está incluída no programa. Um segundo programa (JANE), foi preparado para o computador IBM-370 e dá os resultados diretamente em miligramas por metro cúbico de ar. É feita a comparação das vantagens e desvantagens de cada sistema de computação. São comparados os resultados obtidos em ambos os computadores para as mesmas amostras.

INTRODUÇÃO

O problema de poluição do ar, principalmente nas cidades industriais, tem sido encarado seriamente pelas autoridades nos últimos anos.

De acordo com Schramel e colaboradores⁽¹⁰⁾, o método de análise por ativação é um dos mais importantes para se ter uma ideia geral sobre a concentração dos elementos poluentes do ar, se bem que nenhuma técnica analítica isolada, segundo Pillay e colaboradores⁽⁸⁾, seja suficiente para uma análise completa.

Certos elementos tóxicos, como Ni e Pb, por exemplo, não podem ser analisados, em baixas concentrações, por análise por ativação com neutrons. Aras e colaboradores⁽¹⁾, chamam a atenção para esse fato e utilizam ativação com ftons para determinar Ti, Ni, As, I, e Pb, sem separação química.

Grande parte dos trabalhos desenvolvidos nesse campo se dedica à determinação de alguns elementos, visando principalmente aqueles que, por serem tóxicos, constituem um perigo para a saúde. Assim, muitos autores, entre os quais podem ser citados Schramel e colaboradores⁽¹⁰⁾, Miyamaru⁽⁷⁾, Pillay e colaboradores⁽⁸⁾ se preocuparam com separações químicas, tendo em vista a obtenção de alta sensibilidade de análise para certos elementos.

(*) Trabalho apresentado na III Reunião Interamericana de Radioquímica realizada em São Paulo de 02-06 de dezembro de 1974. Trabalho feito sob auspícios da Comissão Nacional de Energia Nuclear.

Entretanto, a alta resolução dos detetores de Ge-Li torna possível uma análise instrumental dos aerossóis, coletados em filtros apropriados, para um grande número de elementos, conforme já foi demonstrado em trabalhos publicados sobre o assunto^(2,3,6,12). A interpretação manual de um espectro de raios gama complexo é, porém, muito laboriosa.

Com o desenvolvimento da aplicação dos computadores em trabalhos científicos, foram elaborados numerosos programas para a interpretação de espectros de raios gama. Com essa técnica, Lobanov e colaboradores⁽⁶⁾ analisaram instrumentalmente vários tipos de minerais e determinaram quantitativamente 24 elementos, entre os quais 10 terras raras. Keane e Fisher⁽³⁾ usaram esse mesmo tipo de análise instrumental para 13 elementos em aerossóis. Dale e colaboradores⁽²⁾ e Zoller e Gordon⁽¹²⁾ pelo mesmo processo analisaram respectivamente 13 elementos e 23 elementos em aerossóis.

No presente trabalho, foram usados paralelamente, dois tipos de programas. O primeiro^(4,5), em linguagem "BASIC", para um minicomputador Hewlett-Packard, fornece a localização dos picos (número do canal), a energia em keV, a área dos picos e o respectivo desvio padrão. Faz também a correção das áreas, por meio de um pulsador, dos erros decorrentes das atividades das amostras e padrão, isto é, quando o tempo morto de uma série de contagens correlacionadas difere muito de uma para a outra. O programa não resolve, porém, picos múltiplos, não faz correção de decaimento, e os radioisótopos devem ser identificados pelas energias com o auxílio de tabelas. O segundo programa, em FORTRAN IV para um computador IBM-370, de autoria de Schubiger et al.⁽¹¹⁾, fornece uma análise qualitativa completa, resolve picos múltiplos e dá o resultado quantitativo com todas as correções necessárias. O critério de reconhecimento de picos múltiplos tem limitações porque se baseia na resolução dos picos que, por sua vez, obedece a certos limites impostos pela calibração do detetor. Se houver uma predominância da intensidade de um dos picos, em relação aos que lhe são adjacentes, de tal maneira que sua resolução não seja afetada, a presença dos picos assim mascarados deixa de ser acusada pelo programa.

O presente trabalho tem dois objetivos: um é de verificar as possibilidades de uma análise por ativação instrumental de amostras de aerossóis, dentro das nossas condições de trabalho, isto é, intensidade do fluxo de neutrons correspondentes a 5×10^{12} n/s.cm² e regime descontínuo de operação do reator e o segundo é a comparação dos resultados obtidos e das vantagens oferecidas pelos dois programas, para eventuais análises de rotina.

PARTE EXPERIMENTAL

Coleta das Amostras

As amostras foram coletadas por meio de um "millipore filter" da "Millipore Corporation, Bedford, Massachusetts", tipo AA, recomendado para amostragens de ar, colocado sobre uma tela de aço inoxidável presa a um coletor (aerosol Open-Type Filter Holder). O diâmetro do filtro é de 47 mm e o diâmetro dos poros $0,8 \mu \pm 0,05 \mu$. A área filtrante é de aproximadamente 9,6 cm². Todas as amostras foram coletadas na face sul do Bloco 00 do Instituto de Energia Atômica, numa janela afastada dos laboratórios de química. O tempo de coleta foi de 8 a 9 horas por dia, durante 5 a 6 dias consecutivos, por meio de uma bomba de vácuo cuja vazão é de 2,9 m³ /h.

Preparação e Embalagem dos Padrões e das Amostras

Os padrões foram preparados a partir do metal, óxido ou carbonato dos elementos de interesse, por dissolução em ácido nítrico, quando possível. No caso do tântalo, por exemplo, foi usado ácido fluorídrico. Todos os reagentes químicos utilizados foram de grau analítico. As concentrações das soluções dos padrões foram tais que 25 μ l ou 50 μ l dessem uma atividade conveniente, após o período de irradiação adotado.

Na embalagem dos padrões e amostras foram usados invólucros de plástico de 8 mm de

diâmetro por 8 mm de altura, com tampa procedentes de "Free University, Amsterdam" e recomendados para análise por ativação instrumental. Não conhecemos a análise desse material, mas foram feitas provas em branco do invólucro com o filtro "millipore".

Para os padrões foram cortadas tiras de papel de filtro Whatman nº 40, de 6 mm de largura por 70 mm de comprimento. Essas tiras foram enroladas e introduzidas nos cilindros de plástico. Foi adotado um padrão múltiplo para cada amostra de acrosóis. Para isso, as soluções dos padrões foram secadas no papel de filtro por meio de lâmpada de raios infravermelhos. As soluções dos elementos voláteis, Br, Hg e Se foram as últimas a serem adicionadas e não foram secadas para evitar perda. A seguir, os invólucros foram fechados com a respectiva tampa, também de plástico, e selados por meio de um ferro de soldar.

A Tabela I fornece todos os dados relativos aos padrões. Para padrão de ouro foi irradiada uma liga de alumínio-ouro com 0,13% de ouro da "Reactor Experiments, Inc., San Carlos, California". A atividade do padrão de ouro foi medida separadamente, para evitar que qualquer impureza do alumínio alterasse a massa dos padrões preparados.

Tabela I
Composição do Padrão Múltiplo Usado nas Análises

Elemento	Massa (µg)	Radioisótopos	Energias dos Raios (keV)	Meia-Vida (horas)
Mg	250	Mg-27	843,8 - 1014,4	0,1583
Al	12,5	Al-28	1778,8	0,0373
K	400	K-42	1524,7	12,4
Sc	1	Sc-46	889,4	2014
Ca	250	Ca-49	3084,5	0,0146
V	20	V-52	1434,4	0,0619
Cr	165	Cr-51	320,1	667,2
Mn	40	Mn-56	846,8 - 1811,0	2,576
Fe	1200	Fe-59	1099,3	1080
Co	35	Co-60	1332,5	46080
Cu	250	Cu-64	511,0	12,8
		Cu-66	1039,0	0,085
Zn	200	Zn-69 m	438,9	13,8
		Zn-65	1115,5	5880
As	2,8	As-76	559,1 - 657,0	26,5
Se	250	Se-75	135,9 - 264,6	2889
Br	20	Br-82	554,3 - 776,5	35,34
Sr	250	Sr-87 m	388,5	2,83
Sb	2,6	Sb-122	564,0	67,2
		Sb-124	1600,9	1440
Cs	40	Sc-134	795,8	17960
Ba	500	Ba-139	165,8	1,382
La	20	La-140	1596,2 - 487,0	40,22
Ce	25	Ce-141	145,4	792,0
Sm	25	Sm-153	103,2	47,0
Eu	0,5	Eu-152 m	841,6	9,3
		Eu-152	344,3 - 1407,5	105100
Ta	5	Ta-182	1221,3 - 1221,4	2780
Hg	15	Hg-197 m	133,9	24,0
		Hg-203	279,2	1126
Au	3,1	Au-198	411,8	64,75

O "millipore filter" com os aerossóis coletados foi dobrado e introduzido em outro invólucro, igual ao usado para os padrões e também selado. Simultaneamente, foram preparadas provas em branco, tanto de "millipore filter" como do papel de filtro usado na preparação dos padrões. Estes também foram colocados cada um num invólucro de plástico, e também selados, como foi descrito acima.

Irradiação

Para a mesma amostra, padrão e provas em branco foram feitas 3 irradiações em fluxo de $5 \times 10^{12} \text{ n. seg}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$: a primeira de 2 minutos, para determinação de Al e V, a segunda de 10 minutos, com a finalidade de determinar Ca, Mg, Mn e Cu pela atividade do Cu-66 e a terceira de 8 horas para os demais elementos.

As irradiações de 2 minutos e 10 minutos foram acompanhadas de monitores de fluxo. Para isso foi utilizada a liga de alumínio-ouro com 0,13% de ouro, já mencionada no item anterior. A atividade de ouro-198, foi medida num cintilador de NaI (TI), Harshaw, tipo poço de 7,6 cm por 7,6 cm, acoplado a um analisador de 400 canais, TMC, modelo 404-6, 30 minutos após a irradiação.

A atividade das amostras e padrões irradiados por 2 minutos foi medida 2 minutos após o término de irradiação, enquanto que para as irradiações de 10 minutos, as contagens foram iniciadas após um decaimento de 10 minutos. Tanto as irradiações de 2 minutos como as de 10 minutos foram feitas duas vezes para cada amostra, padrão e provas em branco, porque foram utilizados 2 equipamentos de contagem. O primeiro consiste de um detector de Ge-Li da "Ortec" (tipo coaxial, volume ativo total de $30,0 \text{ cm}^3$ e resolução de 3,0 keV para o pico de 1,33 MeV do Co-60), acoplado a um conjunto da "Hewlett - Packard", formado por um analisador de 4096 canais em linha com um minicomputador com 16 K de memória. O segundo também consiste de um detector de Ge-Li da "Ortec" (tipo coaxial, volume ativo total de $27,8 \text{ cm}^3$ e resolução de 3,7 keV para o pico de 1,33 MeV do Co-60), acoplado a um analisador de 4096 canais da "Nuclear Chicago" que permite a saída dos dados do espectro de raios gama numa fita perfurada para ser interpretado por um programa, já mencionado na introdução deste trabalho, por um computador IBM-370. Depois de feitas as medidas das atividades obtidas com irradiações curtas, as amostras, padrões e provas em branco foram irradiadas durante 8 horas e as contagens iniciadas depois de um decaimento de 16 horas num equipamento e, em seguida, no outro

As contagens foram de 20 minutos para amostra e padrão e de 100 minutos para as provas em branco, para determinação de As, K, Br, Cu, Zn, Eu e La. Foram feitas novas contagens uma semana depois da irradiação por 50 minutos para o padrão, 100 minutos para a amostra e 1000 minutos para as provas em branco. Por intermédio dessas contagens foi determinado Au, Sb, La, Sm, Br, Sc e Hg. As contagens foram repetidas cerca de 20 dias e 40 dias após a irradiação para a determinação dos demais elementos que dão origem a radioisótopos de meia vida mais longa. Nessas contagens adotou-se um tempo de 200 minutos para padrão e amostra e 1000 minutos para as provas em branco.

Os resultados obtidos para 5 amostras de aerossóis constam na Tabela II onde são apresentados os valores mínimo e máximo de cada elemento em ng/m^3 de ar, encontrados pelos dois programas, depois de deduzir o valor da prova em branco.

Na Tabela III, estão os valores médios achados nas provas em branco, constituídas de invólucro e filtro "millipore". Como são valores muito baixos, a imprecisão é grande, chegando mesmo a ser mais de 50% em alguns casos.

As Figuras 1 e 2 apresentam os espectros obtidos no equipamento da "Nuclear Chicago" para a amostra e para a prova em branco. Na Figura 1 aparecem os radioisótopos de meia-vida curta, enquanto que na Figura 2, onde o decaimento é de 20 dias, aparecem os radioisótopos de meia-vida média e longa.

Tabela II
Valores Mínimo e Máximo De Elementos Encontrados em 5 Amostras
De Aerosóis Pelos 2 Programas

Elemento	Radioisótopo	Valores Mínimos (ng/m ³)		Valores Máximos (ng/m ³)	
		Programa 1*	Programa 2**	Programa 1*	Programa 2**
Al	Al-28	174 ± 9	167 ± 11	234 ± 12	242 ± 19
K	K-42	1117 ± 37	1092 ± 170	2882 ± 55	2302 ± 187
Sc	Sc-46	0,09 ± 0,01	0,10 ± 0,01	1,58 ± 0,07	1,30 ± 0,06
V	V-52	5,4 ± 0,5	5,6 ± 0,6	10,7 ± 0,7	9,4 ± 0,8
Cr	Cr-51	6,5 ± 0,2	6,3 ± 0,2	25,5 ± 0,8	23,5 ± 0,6
Mn	Mn-56	125 ± 5	162 ± 8	265 ± 13	252 ± 13
Fe	Fe-59	595 ± 29	549 ± 34	3766 ± 217	3652 ± 248
Co	Co-60	1,4 ± 0,1	1,7 ± 0,2	3,3 ± 0,2	3,2 ± 0,3
Cu	Cu-64	82 ± 2	76 ± 3	435 ± 10	474 ± 11
	Cu-66	—	—	867 ± 403	437 ± 208
Zn	Zn-69m	35 ± 5	38 ± 7	592 ± 92	744 ± 217
As	As-76	3,0 ± 1,4	—	5,1 ± 2,0	5,3 ± 2,2
Se	Se-75	1,1 ± 0,3	0,8 ± 0,3	3,3 ± 0,7	3,2 ± 0,6
Br	Br-82	17 ± 3	14 ± 3	66 ± 4	61 ± 3
Sb	Sb-122	1,6 ± 0,1	1,6 ± 0,2	13,6 ± 0,3	10,8 ± 0,7
	Sb-124	—	—	11,0 ± 1,1	11,6 ± 0,9
Cs	Cs-134	1,3 ± 0,3	1,0 ± 0,3	4,5 ± 0,3	4,6 ± 0,3
La	La-140	1,3 ± 0,2	1,4 ± 0,3	8,8 ± 0,8	7,3 ± 0,8
Ce	Ce-141	6,1 ± 0,5	6,3 ± 0,8	40 ± 2	38 ± 2
Sm	Sm-153	0,3 ± 0,1	0,5 ± 0,2	2,5 ± 0,2	2,6 ± 0,7
Eu	Eu-152m	—	—	< 0,15	< 0,15
	Eu-152	—	—	< 0,15	< 0,15
Ta	Ta-182	—	—	< 0,15	< 0,15
Au	Au-198	—	—	< 0,2	< 0,2
Hg	Hg-197m	—	—	< 0,3	< 0,3
	Hg-203	—	—	< 0,25	< 0,25

* Programa em FORTRAN IV para o computador IBM 370

** Programa em BASIC para minicomputador em linha com um analisador

— Nesses resultados foi descontada a contribuição dos valores achados na prova em branco

Tabela III
Valores Médios das Análises das Provas em Branco

Elemento	ng/unidade*
Al	750 ± 240
K	2130 ± 640
Se	< 20
Cr	400 ± 110
Mn	450 ± 155
Fe	130 ± 80
Co	15 ± 6
Cu	220 ± 83
Zn	530 ± 180
Sc	< 30
Br	63 ± 22
Sb	3 ± 2
Cs	50 ± 20

* — um filtro milíporo mais um invólucro de plástico

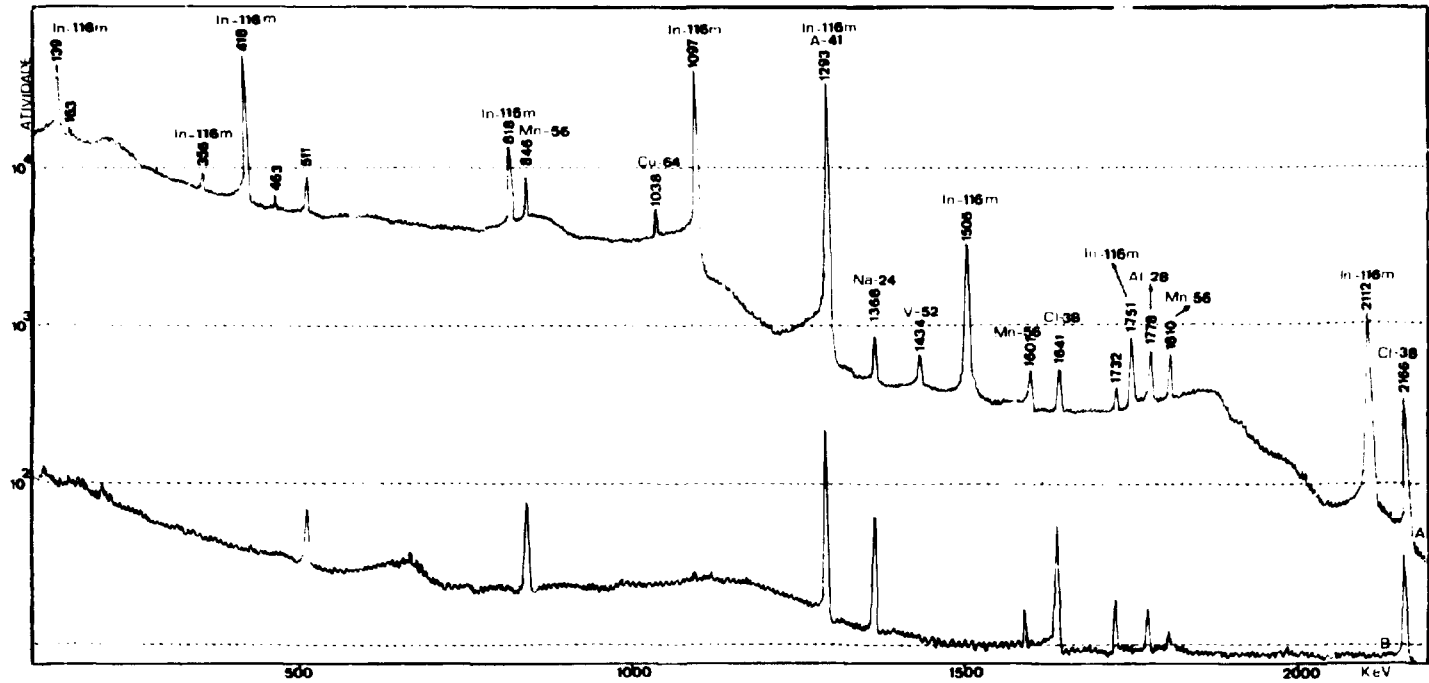


Figura 1 — Espectro de raios gama obtido após um decaimento de 20 minutos.

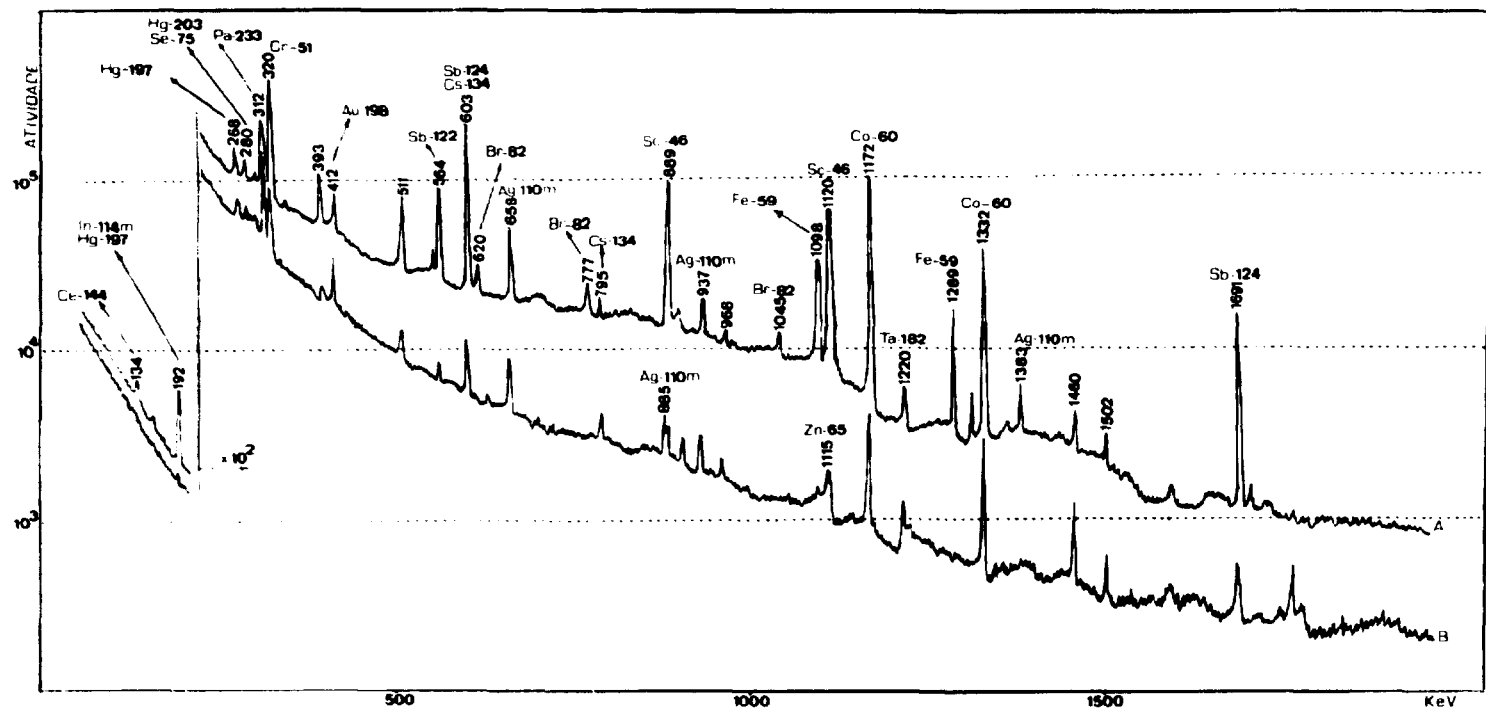


Figura 2 — Espectro de raios gama obtido após um decaimento de 20 dias.

DISCUSSÃO

Conforme pode ser observado na Tabela II, não constam resultados para Ca, Mg, Sr e Ba, cujas determinações eram previstas, quando foram preparados os padrões. Por outro lado, pelo espectro de raios gama da Figura 1, pode-se constatar a presença de In, bem definida por vários picos do In-116 m, mas esse elemento não foi determinado por ausência de padrão. Na Figura 2, pode-se também notar a presença de prata pelo isótopo Ag-110 m e de tório pela presença de Pa - 233, mas pelo mesmo motivo, não foi feita a determinação quantitativa de prata e do tório.

Cálcio e Magnésio

A sensibilidade para determinação desses dois elementos por análise por ativação é baixa, mesmo considerando para o cálcio, a possibilidade de usar o pico de 160 keV do Sc-47⁽⁹⁾. No caso do magnésio, o pico de 844 keV do Mg-27 é muito próximo do pico principal do Mn-56. Nestas condições, só um programa que permita a resolução de picos duplos pode calcular as duas atividades, sem a necessidade de contagens sucessivas para acompanhar a meia-vida. O programa para o computador IBM-370 não acusou a presença de Mg e o programa em BASIC, aplicado em três contagens sucessivas de 20 minutos cada uma, deu um decaimento de 2,5 horas, correspondente ao Mn-56. Para poder melhorar o limite de detecção de cálcio e magnésio são necessárias separações químicas e contagens em cintiladores de NaI (TI) o que foge ao objetivo deste trabalho.

Estrôncio e Bário

Os picos de 388,5 keV do Sr-87 m e o de 165,8 keV do Ba-139 apareceram muito bem definidos no espectro de raios gama do padrão, enquanto que o espectro de raios gama da amostra não apresenta picos com essas energias. Comparando as atividades da amostra e do padrão nas zonas correspondentes aos picos citados, pode-se afirmar que as concentrações desses dois elementos na amostra é menor que 20 ng/m³ de ar.

Zinco

A determinação de zinco, em presença de escândio, sem separação química, não oferece muita exatidão, porque torna-se necessária a dosagem do zinco pela atividade do Zn-69 m, cuja taxa de formação é baixa por ser só de 0,097 harns a secção do choque do Zn-68, para neutrons térmicos. O Zn-65, mais favorável para a análise do zinco, por causa da sua meia-vida relativamente longa, tem um pico de raios gama em 1115 keV muito próximo do pico de 1120 keV do Sc-46 que, em igualdade de condições de irradiação, apresenta uma atividade específica muito maior.

Cobre

A determinação do cobre pelo Cu-66 não é muito sensível, conforme pode ser observado pelos resultados da Tabela II, onde não consta um valor mínimo, porque em alguns espectros não apareceu o pico de raios gama de 1039 keV. Por outro lado, a determinação desse elemento pelo Cu-64 exige que seja medida a atividade do pico de 511 keV, para a qual podem contribuir outros radioisótopos, entre os quais o Na-24. O outro pico de Cu-64, em 1345,7 keV, tem baixa porcentagem e portanto não oferece boa sensibilidade. Em resumo, é preciso levar em conta essas dificuldades na determinação do cobre por método instrumental e considerar os valores encontrados, muito provavelmente mais altos que os realmente existentes na amostra.

Arsênio, Antimônio e Bromo

As principais energias de raios gama dos radioisótopos As-76, Sb-122 e Br-82 diferem entre si de poucos keV, conforme pode ser visto na Tabela I. Este fato dificulta muitas vezes a determinação do arsênio, porque se a concentração desse elemento for baixa, comparada com a concentração de bromo e antimônio, mesmo com o programa para o computador IBM-370 não é possível determinar o arsênio pelo pico de 559,1 keV. A análise do arsênio deve ser então feita pela atividade do pico de 657,0 keV que proporciona uma sensibilidade bem menor e às vezes insuficiente para a análise. Para o programa em BASIC, que não resolve picos múltiplos, o problema é mais sério, porque os três elementos não podem ser analisados pelos picos principais. Pelos resultados na Tabela II, verifica-se que não foi possível determinar o valor mínimo para arsênio com o programa em BASIC. Com o decaimento do As-76, cuja meia-vida é mais curta que a do Br-82 e Sb-122, é possível determinar esses dois elementos pelos picos de 554,3 e 564,0 keV. Os resultados para o antimônio podem ser confirmados pela atividade do Sb-124, depois de um decaimento de cerca de 20 dias. Nessas determinações foi usada a área do pico de 1690,9 keV, porque o pico principal de 602,6 keV está muito próximo ao de 604,7 keV do Cs-134. Por esse motivo, não foi possível determinar o valor mínimo para a concentração do antimônio por meio da atividade do Sb-124.

Európio

A determinação do európio pelo Eu-152 m é prejudicada pela presença de Mn-56 (energias de raios gama: 841,6 e 846,8 respectivamente) e pela atividade muito alta da amostra nas primeiras 24 horas após a irradiação. Para evitar um tempo morto excessivamente grande, as contagens devem ser feitas numa posição a cerca de 10 cm do detector. Isso contribuiu para que não se obtivessem valores bem definidos para a concentração de európio na amostra. A atividade do Eu-152, pela área dos picos de 344,2 e 1407,5 keV também deu valores com desvios padrões superiores a 50%. Por esse motivo, na Tabela II consta um limite superior para a concentração desse elemento.

Ouro

Esse elemento foi encontrado no filtro "millipore" e também no invólucro de plástico usado nas irradiações, em concentração bastante alta, conforme pode ser visto na Figura 2. Tomou-se então, como limite superior, a concentração total do ouro da amostra, filtro e invólucro de plástico.

Selênio e Mercúrio

Os picos principais do espectro de raios gama do Se-75 e do Hg-197 m têm energias muito próximas: 133,9 e 135,9 keV respectivamente. Como a meia-vida do Hg-197 m é curta (1 dia), para determinar o selênio basta esperar um decaimento de alguns dias, mas a análise de mercúrio pode ser prejudicada. Por esse motivo, na Tabela II, consta um limite superior para a concentração do mercúrio, determinado pela atividade do Hg-197 m. O mesmo acontece para o Hg-203 cujo único pico de energia gama é de 279,2 keV coincidente com o de 279,5 keV do Se-75.

Segundo Pillay e colaboradores⁽⁸⁾, a retenção de aerossóis em filtros "millipore" não é eficiente para o selênio, porque, por causa do seu isomorfismo com o enxofre, parte do selênio se encontra no estado gasoso. Para conseguir uma retenção total, esses autores aconselham intercalar uma solução conveniente entre o filtro e a bomba de tal maneira que o ar, depois de ter passado pelo filtro, borbulhe nessa solução. O selênio deve ser posteriormente analisado no filtro e na solução. Em vista desse fato, é provável que os valores obtidos para o selênio sejam inferiores aos reais.

Tântalo

Esse elemento está presente na amostra em concentração muito baixa e só é possível sua análise

pelo pico de raios gama com energia de 1221,4 keV porque o de 1121,3 keV é praticamente coincidente com o de 1120,5 keV do Sc-46. Como a imprecisão da determinação é grande na Tabela só consta o limite superior.

A determinação dos outros elementos que constam da Tabela II não ofereceu dificuldades com nenhum dos dois programas.

Comparando os resultados obtidos com os dois programas, pode-se concluir que a concordância é razoável, principalmente por se tratar de concentrações muito baixas. Uma das desvantagens apresentadas pelo programa em BASIC, quanto à análise dos elementos em geral, se relaciona com a determinação de arsênio, conforme já foi exposto.

Encarando a possibilidade de análises de rotina, a parte mais trabalhosa, se fosse utilizado o programa em BASIC, seria a análise qualitativa. Uma vez conhecida a composição da amostra, as correções para decaimento da amostra e padrão poderiam ser feitas ou por gráficos previamente preparados ou mesmo por Tabelas organizadas para esse fim.

Um problema muito sério em análises de aerossóis é a escolha do filtro. Para ressaltar a importância dessa afirmativa, basta examinar as Figuras 1 e 2 onde são apresentadas as atividades da amostra e da prova em branco. Alguns autores^(3,7,8,12) já chamaram a atenção sobre algumas impurezas dos filtros utilizados neste trabalho. Um modo de contornar a influência de contribuição do filtro e do invólucro de plástico seria a utilização de uma bomba com maior vazão, de maneira a ter uma amostra representativa de maior volume de ar ou então prolongar o tempo da coleta.

Tabela IV

Saída de Dados para o Programa "Basic"

```

READY
RUN
CALIBRATION RADIONUCLIDES? CO 57, CC 60
NUMBER OF CHANNELS IN CALIBRATION PEAKS? 11
LOWER CHANNEL AND ENERGY: PEAK 1 ? 207,121.97
LOWER CHANNEL AND ENERGY: PEAK 2 ? 2316,1332.49
R= .573944      X0=-.687988      T= 2.54
PAUSE
CONTINUE
SENSITIVITY? 2
CHANNEL & CPM FOR PULSER? 0,0
SPECTRUM INTERVAL Z1,Z2? 4001,4092
REMARKS:
? 0
DO YOU WANT TO SMOOTH? 0
PULSER CHANNEL:4047  PULSER CPM: 4091.9  L1= 15  T= 10
PAUSE
CONTINUE
SENSITIVITY? 2
CHANNEL & CPM FOR PULSER? 4047,4092
SPECTRUM INTERVAL Z1, Z2? 20,3600
REMARKS:
? PADRÃO AM 5 DE POLUIÇÃO  DECAIMENTO: 7 DIAS
DO YOU WANT TO SMOOTH? 1

```

CHANNEL	KEV	CPM	SD	
69.9985	40.5701	23276.4	131.672	
80.6833	46.7025	6717.42	89.4486	
119.695	69.0932	8686.62	87.1958	
133.805	77.1916	1902.22	77.0264	(Hg-197)
145	83.6167	OVERLAPPING PEAKS		
169	97.3914	OVERLAPPING PEAKS		
178.693	102.954	68340.9	107.493	(Sm-153)
210.12	120.992	1922.15	47.5569	(Se-75, Eu-152)
236	135.846	OVERLAPPING PEAKS		
244	140.437	OVERLAPPING PEAKS		
252.572	145.358	1920.47	41.2977	(Ce-141)
263.912	151.866	131.259	33.9622	(Ta-182)
300.01	172.584	204.887	32.6766	(Sm-153)
313.895	180.553	202.134	31.7057	(Mo-99)
333.347	191.717	73.0768	30.2411	(Hg-197)
375.138	215.703	164.848	29.2545	(Ba-131)
385.406	221.596	189.417	28.9404	(Br-82)
459.916	264.36	3277.22	31.8577	(Sc-75)
485.705	279.162	1697.73	28.4168	(Se-75, Hg-203)
556.333	319.099	2122.58	27.8041	(Cr-51)
571.59	328.455	1573.15	26.0156	(La-140)
606.773	400.304	437.438	20.8655	(Se-75)
715.772	411.208	114.951	19.7943	(Au-198)
752.122	432.071	151.371	18.8333	(La-140)
839	481.934	OVERLAPPING PEAKS		
847.169	486.022	2075.61	23.9146	(La-140)
863.101	495.766	134.564	17.0757	(Ba-131)
964.301	553.849	606.743	18.9838	(Br-82)
973	558.842	OVERLAPPING PEAKS		
981.086	563.483	578.082	19.2964	(Sb-124)
990.752	569.031	184.015	17.7154	(Cs-134)
1052.02	604.193	1517.75	21.339	(Cs-134, Sb-124)
1077.11	618.594	362.524	15.9615	(Br-82)
1215.25	697.878	181.387	13.6088	(Br-82)
1286.98	739.05	57.7375	12.0577	(Mo-99)
1308.04	751.135	118.674	12.5158	(La-140)
1351.73	776.21	461.561	14.9824	(Br-82, Mo-99)
1385.09	795.359	912.971	16.4547	(Cs-134)
1419.89	815.333	576.457	14.8281	(La-140)
1440.84	827.354	131.139	12.1071	(Br-82)
1510.17	867.145	124.207	12.3972	(La-140)
1547.94	888.825	674.942	15.5485	(Sc-46)
1601	919.279	OVERLAPPING PEAKS		
1610.36	924.851	134.773	11.9721	(La-140)
1817.75	1043.68	98.4581	10.0704	(Br-82)
1951.06	1120.19	496.772	14.0259	(Sc-46, Ta-182)
2042.92	1172.91	540.3	13.8468	(Co-60)
2294.18	1317.12	72.0544	8.8599	(Br-82)
2320.78	1332.139	434.526	13.5728	(Co-60)
2780.2	1596.07	723.555	16.4516	(La-140)
L1 = 5	T = 50	PULSER	CPM: 3901.52	PULSER RATIO: 1.04882
PAUSE				

ABSTRACT

Samples of air-borne particulates were collected at the Campus of the University of São Paulo by suction of air through millipore filters.

Each sample represents the amount of particulates contained in about 130 cubic meters of air. Activation analysis were performed instrumentally without chemical destruction of samples, using Ge-Li detectors coupled to 4096 channels analyser on line with minicomputers. Irradiations time were equal to 2 minutes, 10 minutes, and 8 hours in a thermal neutron flux of 5×10^{12} n/sec.cm².

Results were obtained for 22 elements by counting during various decay times, allowing determination of radioisotopes with half-life from minutes up to years.

Analysis of the gamma rays spectra was made by using two computers programs: one written in "INSTRUMENTAL BASIC" language for a 5402-A Hewlett-Packard Systems (4096 channels analyser, model 5401-B; a 2100-A minicomputer, 16 K memory; a teleprinter, model HP 2752-A; a tape punch model HP 2895-A; and a tape reader model HP 2748-A). This program identifies the photopeaks, the channel numbers, the corresponding gamma ray energies, the net areas for each photopeak and the standard deviation for the areas. Correction for coincidence losses is included in the program. A second program (JANE), was prepared for the IBM 370 and gives the results directly in milligrams per cubic meters of air. A comparison of practical advantages and disadvantages of each computing system is made. Results obtained in both computers for the same samples, are compared.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ARAS, N. K.; ZOLLER, W. H. & GORDON, G. E. Instrumental photon activation analysis of atmospheric particulate material. *Analyt. Chem.*, Easton, Pa., 45:1481-90, 1973.
2. DALE, I. M.; DUNCAN, H. J. & McDONALD, C. Neutron activation analysis of atmospheric particulates. *Radiochem. radioanal. Lett.*, Lausanne, Swiss., 15:77-86, 1973.
3. KEANE, J. R. & FISHER, E. M. R. Analysis of trace elements in air-borne particulates, by neutron activation and gamma-ray spectrometry. *Atmosph. Environment*, New York, 2:603-14, 1968.
4. LIMA, F. W. & ATALLA, L. T. A program in BASIC language for analysis of gamma spectra, using on-line minicomputers. São Paulo, Instituto de Energia Atômica, nov. 1973. (IEA-317).
5. _____ & ATALLA, L. T. A simple program in BASIC language for analysis of gamma-spectra using an on-line minicomputers. *J. radioanal. Chem.*, Lausanne, Swiss., 20:769-77, 1974.
6. LOBANOV, E. M.; LEWISHKIN, Y. A. & VLASYUGA, S. P. Instrumental neutron activation analysis of rocks and rock-forming minerals by using Ge(Li) detectors and a computer. *Soviet J. atom. Energy*, London, 35:905-10, 1973.
7. MIYAMARU, M. *Aplicação do método de análise por ativação à determinação de poluentes atmosféricos*. São Paulo, 1972. (Dissertação de mestrado).
8. PILLAY, K. K. S. & THOMAS JR., C. C. Determination of the trace element levels in atmospheric pollutants by neutron activation analysis. *J. radioanal. Chem.*, Lausanne, Swiss., 7:107-18, 1971.
9. SAMSAHL, K. *Accuracy and precision studies of a radiochemical multielement method for activation analysis in the field of life sciences*. Studsvik, Sweden Aktiebolaget Atomenergi, 1972. (AE-458).
10. SCHRAMMEL, P.; SAMSAHL, K. & PAVLU, J. Determination of 12 selected microelements in air particles by neutron activation analysis. *J. radioanal. Chem.*, Lausanne, Swiss., 19:329-37, 1974.

- 11 SCHUBIGER, P. A.; CHAKRABORTY, S.; WYTTENBACH, A. & BLASER, W. JANE-An easy to handle computer program for different levels of qualitative and quantitative gamma-ray spectra analysis *J radioanal Chem.*, Lausanne, Swiss, 25:141-54, 1975.
- 12 ZOLLER, W. H. & GORDON, G. E. Instrumental neutron activation analysis of atmospheric pollutants utilizing Ge(Li) γ -ray detectors. *Analyt Chem.*, Easton, Pa., 42:257-65, 1970.

