INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Autarquia Associada à Universidade de São Paulo

**IMPLEMENTAÇÃO DO MÉTODO k_0 -INAA NO LABORATÓRIO DE
ANÁLISE POR ATIVAÇÃO COM NÊUTRONS DO IPEN
UTILIZANDO O PROGRAMA k_0 -IAEA. APLICAÇÃO À ANÁLISE DE
AMOSTRAS GEOLÓGICAS**

DAVI BRIGATTO MARIANO

**Dissertação apresentada como parte
dos requisitos para obtenção do Grau
de Mestre em Ciências na Área de
Tecnologia Nuclear – Aplicações.**

Orientadora:

Dra. Ana Maria Graciano Figueiredo

SÃO PAULO

2011

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Autarquia Associada à Universidade de São Paulo

**IMPLEMENTAÇÃO DO MÉTODO k_0 -INAA NO LABORATÓRIO DE
ANÁLISE POR ATIVAÇÃO COM NÊUTRONS DO IPEN
UTILIZANDO O PROGRAMA k_0 -IAEA. APLICAÇÃO À ANÁLISE DE
AMOSTRAS GEOLÓGICAS**

DAVI BRIGATTO MARIANO

**Dissertação apresentada como parte
dos requisitos para obtenção do Grau
de Mestre em Ciências na Área de
Tecnologia Nuclear – Aplicações**

Orientadora:

Dra. Ana Maria Graciano Figueiredo

SÃO PAULO

2011

À minha esposa Laís

DEDICO

Eu poderia viver recluso numa casca de noz e me considerar rei do espaço infinito...

Shakespeare - Hamlet, Ato 2, Cena 2

Se um dia tiver que escolher entre o mundo e o amor... Lembre-se. Se escolher o mundo ficará sem o amor, mas se escolher o amor com ele você conquistará o mundo.

Albert Einstein

AGRADECIMENTOS

A DEUS, por nunca ter me desamparado e por ter me concedido capacidade, força e sabedoria para a realização desse trabalho.

À minha orientadora Dra. Ana Maria Graciano Figueiredo, pela confiança, orientação, paciência e amizade.

Ao Dr. Renato Semmler, pela Co-orientação, por toda ajuda na parte experimental e pela grande amizade.

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (Fapesp), pela bolsa de mestrado que foi de suma importância para realização dessa pesquisa.

Ao Instituto de Pesquisas Energética e Nucleares (IPEN) e Universidade de São Paulo (USP), pela oportunidade concedida para execução desse trabalho.

À minha esposa Laís, pessoa única que, com muito amor, esforço, paciência, trabalho e dedicação tem me ajudado a realizar essa conquista.

Aos meus pais Dalva & Mariano, pelo amor e valores morais, pela dedicação, esforço e sacrifício no auxílio da minha formação.

Aos meus irmãos Tiago, Filipe Léia e André, extensão do que sou e privilégio de sermos irmãos.

À Regina, por toda ajuda no Laboratório de Análise por Ativação com Nêutrons.

Aos funcionários e colegas de trabalho do Laboratório de Análise por Ativação com Nêutrons do IPEN.

IMPLEMENTAÇÃO DO MÉTODO k_0 -INAA NO LABORATÓRIO DE ANÁLISE POR ATIVAÇÃO COM NÊUTRONS DO IPEN UTILIZANDO O PROGRAMA k_0 -IAEA. APLICAÇÃO À ANÁLISE DE AMOSTRAS GEOLÓGICAS

Davi Brigatto Mariano

RESUMO

O Laboratório de Análise por Ativação com Nêutrons (LAN-IPEN) vem analisando amostras geológicas, tais como rochas, solos e sedimentos, há vários anos, empregando o método de análise por ativação com nêutrons comparativa, visando estudos geoquímicos e ambientais. Este trabalho apresenta os resultados obtidos na implementação do método de padronização k_0 -INAA no LAN-IPEN, para a análise de amostras geológicas, utilizando o programa k_0 -IAEA, fornecido pela Agência Internacional de Energia Atômica (IAEA). A razão do fluxo de nêutrons térmico-epitérmico f e o fator α da distribuição de fluxo de nêutrons epitérmicos do reator IEA-R1 do IPEN foram determinados na estação pneumática de irradiação, e em uma posição de irradiação selecionada, para irradiações curtas e longas, respectivamente. Para obter esses fatores, foi utilizado o chamado método *bare triple-monitor* com ^{197}Au - ^{96}Zr - ^{94}Zr . Para avaliar a exatidão e precisão do método, foram analisados os materiais geológicos de referência basalto JB-1 (GSJ) e BE-N (IWG-GIT), andesito AGV-1 (USGS), granito GS-N (ANRT), SOIL-7 (IAEA) e sedimento Buffalo River Sediment (NIST-BRS-8704), que representam diferentes matrizes geológicas. Os resultados obtidos para até 30 elementos concordaram com os valores recomendados, com erros relativos (*bias*) menores que 10%, exceto no caso do Zn no AGV-1 (11,4%) e Mg no GS-N (13,4%). Os critérios estatísticos *z-score*, *zeta-score* e *U-score* foram aplicados para avaliação dos resultados. Pelo critério do *z-score*, os resultados obtidos puderam ser considerados satisfatórios ($z < 2$), com exceção dos resultados obtidos para Mg no GS-N e no JB-1, e para Yb no Soil-7. O critério estatístico *zeta-score* se mostrou o mais restritivo, obtendo-se resultados questionáveis ($2 < \text{zeta} < 3$) para Mg no BE-N, Mn no GS-N e Yb no Soil-7, e

resultados insatisfatórios ($\text{zeta} > 3$) para Mn no BE-N, Mg, Ce e La no GS-N, Mg no JB-1, e Th e Eu no Buffalo River Sediment. Os valores de *U-score* mostraram que todos os resultados, com exceção do valor para Mg no JB-1, estão dentro de um intervalo de confiança de 95% (se for considerado 1,96 o valor limite para o *U*-teste para um nível de probabilidade de 95%). Estes resultados indicam excelentes possibilidades para o uso deste método paramétrico no LAN-IPEN para a análise de amostras geológicas em estudos geoquímicos e ambientais.

k_0 -NAA IMPLEMENTATION AND APPLICATION AT IPEN NEUTRON ACTIVATION LABORATORY BY USING THE k_0 -IAEA SOFTWARE. APPLICATION TO GEOLOGICAL SAMPLE ANALYSIS

Davi Brigatto Mariano

ABSTRACT

The Neutron Activation Analysis Laboratory (LAN-IPEN) has been analysing geological samples such as rocks, soils and sediments, for many years with the INAA comparative method, for geochemical and environmental research. This study presents the results obtained in the implementation of the k_0 -standardization method at LAN-IPEN, for geological sample analysis, by using the program k_0 -IAEA, provided by the International Atomic Energy Agency (IAEA). The thermal to epithermal flux ratio f and the shape factor α of the epithermal flux distribution of the IPEN IEA-R1 nuclear reactor were determined for the pneumatic irradiation facility and one selected irradiation position, for short and long irradiations, respectively. To obtain these factors, the “bare triple-monitor” method with ^{197}Au - ^{96}Zr - ^{94}Zr was used. In order to validate the methodology, the geological reference materials basalts JB-1 (GSJ) and BE-N (IWG-GIT), andesite AGV-1 (USGS), granite GS-N (ANRT), SOIL-7 (IAEA) and sediment Buffalo River Sediment (NIST-BRS-8704), which represent different geological matrices, were analysed. The concentration results obtained agreed with assigned values, with bias less than 10% except for Zn in AGV-1 (11.4%) and Mg in GS-N (13.4%). Three different scores were used to evaluate the results: *z-score*, *zeta-score* and *U-score*. The *z-score* showed that the results can be considered satisfactory ($z < 2$), except for Mg in GS-N and JB-1, and for Yb in Soil-7. *Zeta-score* was the most restrictive criterion, indicating questionable results ($2 < \text{zeta} < 3$) for Mg in BE-N, Mn in GS-N and Yb in Soil-7, and unsatisfactory results ($\text{zeta} > 3$) for Mn in BE-N, Mg, Ce and La in GS-N, Mg in JB-1, and Th and Eu in Buffalo River Sediment. The *U-score* test showed that all results, except Mg in JB-1, were within 95% confidence interval. These results indicate excellent possibilities of using this

parametric method at the LAN-IPEN for geological samples analysis in geochemical and environmental studies.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
1.1 Objetivo do Trabalho	7
2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS	8
2.1 Análise por ativação com nêutrons (NAA)	8
2.1.1 Princípio do método	10
2.1.2 Atividade induzida em um elemento alvo na NAA	12
2.1.3 Método absoluto em NAA	15
2.1.4 Método comparativo em NAA	16
2.2 O Método do k_0	18
2.3 A taxa de reação por núcleo	21
2.4 Espectro de energia dos nêutrons do reator	22
2.5 Algumas convenções utilizadas no cálculo da taxa reação	25
2.5.1 Convenção de Westcott	25
2.5.2 Convenção de Högdal	28
2.6 Determinação do parâmetro f	30
2.7 Determinação do parâmetro α	31
2.7.1 Método de razão de cádmio em multimonitores	32
2.7.2 Método de multimonitores cobertos com Cádmio	33
2.7.3 Método dos três monitores descobertos	33
2.8 Fontes de erro no método do k_0	34
3. O PROGRAMA k_0-IAEA	36
4. PARTE EXPERIMENTAL	39
4.1 Determinação dos parâmetros necessários para a implementação do método k_0 -NAA no laboratório de análise por ativação com nêutrons utilizando o programa k_0 -IAEA	39
4.1.1 Determinação das curvas de eficiência de detecção dos raios gama em detector de Ge hiperpuro	39
4.1.2. O reator nuclear IEA-R1 e a Estação Pneumática de Irradiação	45
4.1.3. Determinação dos parâmetros de fluxo	49
4.1.4. Análise de Materiais de Referência	52
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	55
5.1 Valores de f e α para as posições de irradiação utilizadas	55

5.2 Resultados obtidos para os materiais de referência analisados e avaliação estatística	55
5.2.1 <i>z-score</i> , <i>zeta-score</i> , <i>U-score</i> e erro relativo (<i>Bias</i>)	56
5.2.2 Avaliação estatística dos resultados	59
6. CONCLUSÕES.....	86
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	88
ANEXO 1 - UTILIZAÇÃO DO PROGRAMA k_0-IAEA.....	98

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 - Dados nucleares dos radionuclídeos mais importantes usados como monitores para determinação dos parâmetros α e f	31
Tabela 4.1 - Dimensões do sistema de espectrometria gama.....	42
Tabela 4.2 - Medições das fontes.....	43
Tabela 4.3 - Dados nucleares usados na caracterização do fluxo de nêutrons ...	50
Tabela 4.4 - Certificado dos monitores como um “mix”.....	51
Tabela 4.5 - Condições de medida para cada elemento nas irradiações curtas.....	53
Tabela 4.6 - Condições de medida para cada elemento nas irradiações longas.....	54
Tabela 5.1. Dados nucleares da posição de irradiação de Estação Pneumática.....	55
Tabela 5.2. Dados nucleares da posição de irradiação na Posição 24B/Prateleira 2	55
Tabela 5.3 - Valores obtidos para o material de referência andesito AGV-1 (USGS) nas irradiações curtas	61
Tabela 5.4 - Valores obtidos para o material de referência basalto BE-N (IWG-GIT) nas irradiações curtas	61
Tabela 5.5 - Valores obtidos para o material de referência granito GS-N (ANRT) nas irradiações curtas	62
Tabela 5.6 - Valores obtidos para o material de referência basalto JB-1 (GSJ) nas irradiações curtas	62

Tabela 5.7 - Valores obtidos para o material de referência sedimento Buffalo River Sediment (NIST–BRS-8704) nas irradiações curtas	63
Tabela 5.8 - Valores obtidos para o material de referência solo SOIL-7 (IAEA) nas irradiações curtas	63
Tabela 5.9 - Valores obtidos para o material de referência andesito AGV-1 (USGS) nas irradiações longas	72
Tabela 5.10 - Valores obtidos para o material de referência basalto BE-N (IWG-GIT) nas irradiações longas	73
Tabela 5.11 - Valores obtidos para o material de referência granito GS-N (ANRT) nas irradiações longas	74
Tabela 5.12 - Valores obtidos para o material de referência basalto JB-1 (GSJ) nas irradiações longas	75
Tabela 5.13 - Valores obtidos para o material de referência sedimento Buffalo River Sediment (NIST–BRS-8704) nas irradiações longas	76
Tabela 5.14 - Valores obtidos para o material de referência solo Soil-7 (IAEA) nas irradiações longas	77

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 - Típica reação nuclear do tipo (n,γ)	11
Figura 2.2 - Distribuição do fluxo neutrônico de um reator nuclear de pesquisa...	24
Figura 4.1 - Sistema de espectrometria gama.....	40
Figura 4.2 - Suporte utilizado nas medições com as diferentes posições de contagem.....	40
Figura 4.3 - Dimensões do suporte.....	41
Figura 4.4 - Dimensões do porta-amostras de lucite.....	41
Figura 4.5 - Vista lateral do suporte de alumínio.....	42
Figura 4.6 - Curva de eficiência para a posição 0.....	44
Figura 4.7 - Curva de eficiência para a posição 1.....	44
Figura 4.8 - Curva de eficiência para a posição 2.....	45
Figura 4.9 - Curva de eficiência para a posição 3.....	45
Figura 4.10 - Reator IEA-R1 do IPEN-CNEN/SP.....	46
Figura 4.11 - Configuração do reator IEA-R1.....	47
Figura 4.12 - Recipiente de irradiação utilizado na estação pneumática do reator IEA-R1.....	48
Figura 4.13 - Sistema pneumático de irradiação de amostras no reator IEA-R1.....	48
Figura 4.14 - Recipiente de irradiação utilizado na para irradiações longas no núcleo do reator IEA-R1.....	49

Figura 5.1 - Carta controle (<i>z-score</i>) para o material de referência AGV-1 (USGS) (irradiações curtas).....	64
Figura 5.2 - Carta controle (<i>U-score</i>) para o material de referência AGV-1 (USGS) (irradiações curtas).....	64
Figura 5.3 - Carta controle (<i>zeta-score</i>) para o material de referência AGV-1 (USGS) (irradiações curtas).....	64
Figura 5.4 - Carta controle (<i>z-score</i>) para o material de referência BE-N (IWG-GIT) (irradiações curtas).....	65
Figura 5.5 - Carta controle (<i>U-score</i>) para o material de referência BE-N (IWG-GIT) (irradiações curtas).....	65
Figura 5.6 - Carta controle (<i>zeta-score</i>) para o material de referência BE-N (IWG-GIT) (irradiações curtas).....	65
Figura 5.7 - Carta controle (<i>z-score</i>) para o material de referência GS-N (ANRT) (irradiações curtas).....	66
Figura 5.8 - Carta controle (<i>U-score</i>) para o material de referência GS-N (ANRT) (irradiações curtas).....	66
Figura 5.9 - Carta controle (<i>zeta-score</i>) para o material de referência GS-N (ANRT) (irradiações curtas).....	66
Figura 5.10 - Carta controle (<i>z-score</i>) para o material de referência JB-1 (GSJ) (irradiações curtas).....	67
Figura 5.11 - Carta controle (<i>U-score</i>) para o material de referência JB-1 (GSJ) (irradiações curtas).....	67
Figura 5.12 - Carta controle (<i>zeta-score</i>) para o material de referência JB-1 (GSJ) (irradiações curtas).....	67

Figura 5.13 - Carta controle (<i>z-score</i>) para o material de referência Buffalo River Sediment (NIST–BRS-8704) (irradiações curtas).....	68
Figura 5.14 - Carta controle (<i>U-score</i>) para o material de referência Buffalo River Sediment (NIST–BRS-8704) (irradiações curtas).....	68
Figura 5.15 - Carta controle (<i>zeta-score</i>) para o material de referência Buffalo River Sediment (NIST–BRS-8704) (irradiações curtas).....	68
Figura 5.16 - Carta controle (<i>z-score</i>) para o material de referência Soil-7 (IAEA) (irradiações curtas).....	69
Figura 5.17 - Carta controle (<i>U-score</i>) para o material de referência Soil-7 (IAEA) (irradiações curtas).....	69
Figura 5.18 - Carta controle (<i>zeta-score</i>) para o material de referência Soil-7 (IAEA) (irradiações curtas).....	69
Figura 5.19 - Gráfico de colunas para comparação entre os três critérios, para o material de referência AGV-1 (USGS) (irradiações curtas).....	70
Figura 5.20 - Gráfico de colunas para comparação entre os três critérios, para o material de referência BE-N (IWG-GIT) (irradiações curtas).....	70
Figura 5.21 - Gráfico de colunas para comparação entre os três critérios, para o material de referência GS-N (ANRT) (irradiações curtas).....	70
Figura 5.22 - Gráfico de colunas para comparação entre os três critérios, para o material de referência JB-1 (GSJ) (irradiações curtas).....	71
Figura 5.23 - Gráfico de colunas para comparação entre os três critérios, para o material de referência Buffalo River Sediment (NIST–BRS-8704) (irradiações curtas).....	71
Figura 5.24 - Gráfico de colunas para comparação entre os três critérios, para o material de referência Soil-7 (IAEA) (irradiações curtas).....	71

Figura 5.25 - Carta controle (<i>z-score</i>) para o material de referência AGV-1 (USGS) (irradiações longas).....	78
Figura 5.26 - Carta controle (<i>U-score</i>) para o material de referência AGV-1 (USGS) (irradiações longas).....	78
Figura 5.27 - Carta controle (<i>zeta-score</i>) para o material de referência AGV-1 (USGS) (irradiações longas).....	78
Figura 5.28 - Carta controle (<i>z-score</i>) para o material de referência BE-N (IWG-GIT) (irradiações longas).....	79
Figura 5.29 - Carta controle (<i>U-score</i>) para o material de referência BE-N (IWG-GIT) (irradiações longas).....	79
Figura 5.30 - Carta controle (<i>zeta-score</i>) para o material de referência BE-N (IWG-GIT) (irradiações longas).....	79
Figura 5.31 - Carta controle (<i>z-score</i>) para o material de referência GS-N (ANRT) (irradiações longas).....	80
Figura 5.32 - Carta controle (<i>U-score</i>) para o material de referência GS-N (ANRT) (irradiações longas).....	80
Figura 5.33 - Carta controle (<i>zeta-score</i>) para o material de referência GS-N (ANRT) (irradiações longas).....	80
Figura 5.34. Carta controle (<i>z-score</i>) para o material de referência JB-1 (GSJ) (irradiações longas).....	81
Figura 5.35 - Carta controle (<i>U-score</i>) para o material de referência JB-1 (GSJ) (irradiações longas).....	81
Figura 5.36 - Carta controle (<i>zeta-score</i>) para o material de referência JB-1 (GSJ) (irradiações longas).....	81

Figura 5.37 - Carta controle (<i>z-score</i>) para o material de referência Buffalo River Sediment (NIST–BRS-8704) (irradiações longas).....	82
Figura 5.38- Carta controle (<i>U-score</i>) para o material de referência Buffalo River Sediment (NIST–BRS-8704) (irradiações longas).....	82
Figura 5.39 - Carta controle (<i>zeta-score</i>) para o material de referência Buffalo River Sediment (NIST–BRS-8704) (irradiações longas).....	82
Figura 5.40 - Carta controle (<i>z-score</i>) para o material de referência Soil-7 (IAEA) (irradiações longas).....	83
Figura 5.41 - Carta controle (<i>U-score</i>) para o material de referência Soil-7 (IAEA) (irradiações longas).....	83
Figura 5.42 - Carta controle (<i>zeta-score</i>) para o material de referência Soil-7 (IAEA) (irradiações longas).....	83
Figura 5.43 - Gráfico de colunas para comparação entre os três critérios, para o material de referência AGV-1 (USGS) (irradiações longas).....	84
Figura 5.44 - Gráfico de colunas para comparação entre os três critérios, para o material de referência BE-N (IWG-GIT) (irradiações longas).....	84
Figura 5.45 - Gráfico de colunas para comparação entre os três critérios, para o material de referência GS-N (ANRT) (irradiações longas).....	84
Figura 5.46 - Gráfico de colunas para comparação entre os três critérios, para o material de referência JB-1 (GSJ) (irradiações longas).....	85
Figura 5.47 - Gráfico de colunas para comparação entre os três critérios, para o material de referência Buffalo River Sediment (NIST–BRS-8704) (irradiações longas).....	85
Figura 5.48 - Gráfico de colunas para comparação entre os três critérios, para o material de referência Soil-7 (IAEA) (irradiações longas).....	85

1. INTRODUÇÃO

O laboratório de Análise por Ativação com Nêutrons do IPEN (LAN-IPEN) vem analisando diferentes matrizes geológicas, tais como rochas, solos e sedimentos, há vários anos, empregando o método de análise por ativação com nêutrons, no reator IEA-R1 do IPEN. Utilizando-se esta técnica analítica, foram analisados elementos terras raras e outros elementos traço em rochas (BELLIENI *et al.*, 1998; MORAES *et al.*, 2003; MACHADO *et al.*, 2005; MACHADO *et al.*, 2008; SOMMER *et al.*, 2005), visando estudos geoquímicos, e metais pesados e outros elementos de interesse em sedimentos (PELLEGATTI *et al.*, 2001; RIBEIRO *et al.*, 2005) e solos (MORCELLI *et al.*, 2005; FIGUEIREDO *et al.*, 2009), para estudos de geoquímica ambiental. Nestes estudos, tem-se empregado o método de análise por ativação com nêutrons comparativa. Neste método, amostras e padrões são irradiados simultaneamente com nêutrons, nas mesmas condições, e a concentração do elemento é calculada comparando-se as atividades dos raios gama obtidos na amostra e no padrão. Em análises multielementares, este procedimento requer a preparação de padrões dos elementos analisados, o que é muito trabalhoso e demorado, além de requerer reagentes de alta pureza, que são usualmente caros. O tempo despendido na análise também aumenta, devido ao tempo de medida dos padrões. Além disso, alguns elementos presentes na amostra não podem ser analisados, devido à ausência de um padrão correspondente. O método do k_0 -INAA, desenvolvido no Nuclear Sciences Institute, em Gent, Bélgica (SIMONITS *et al.*, 1975), surgiu como alternativa aos métodos de análise por ativação absoluto e comparativa. O método de padronização k_0 se apóia em três pilares: a caracterização do fluxo de nêutrons do reator, a calibração de eficiência do detector de HPGe que será usado para a espectrometria gama e os parâmetros k_0 , que são constantes para cada radionuclídeo (DE CORTE, 1987b, 2001; SMODIŠ *et al.*, 1990). A caracterização do fluxo de nêutrons consiste em determinar os parâmetros f (relação entre o fluxo térmico e epitérmico) e α (descreve quanto o fluxo de nêutrons epitérmico se desvia do ideal $1/E$) na posição do reator onde as amostras são irradiadas. A calibração da eficiência de um detector HPGe inclui a eficiência total de detecção de picos de energia (ϵ_p) para diferentes distâncias

entre a fonte e o detector fazendo as devidas correções: escape simples, duplo escape e efeito de soma em cascata (JOVANOVIĆ *et al.*, 1988). Os valores para os fatores k_0 estão disponíveis na literatura (DE CORTE & SIMONITS, 2003; KOLOTOV & DE CORTE, 2004). O procedimento usado para aplicação do método de padronização k_0 consiste em irradiar cada amostra juntamente com um monitor de fluxo no mesmo canal de irradiação. Várias amostras podem ser irradiadas simultaneamente quando empilhadas dentro do recipiente de irradiação (coelho), intercaladas com monitores de fluxo (na forma de sanduíche). A concentração dos elementos é calculada em relação ao monitor, que geralmente é o ouro, eliminando a necessidade de padrões. O método do k_0 -NAA tem sido adotado em vários laboratórios do mundo, inclusive no Brasil (BACCHI & FERNANDES, 2003; BACCHI *et al.*, 2003; BACCHI *et al.*, 2004; MENEZES & JACIMOVIĆ, 2008), e houve um significativo desenvolvimento na determinação das constantes físicas envolvidas, assim como na melhoria de programas de computação utilizados nos cálculos necessários, possibilitando a obtenção de resultados confiáveis, comparáveis aos obtidos pelo método comparativo. Ainda que o método relativo seja muito mais preciso que o absoluto, tem o grande inconveniente de necessitar de padrões, cuja preparação é trabalhosa e está sujeita a possíveis contaminações, o que introduz a presença de erros sistemáticos nos resultados finais.

Uma desvantagem do método do k_0 são as dificuldades com os cálculos que, por serem muito complexos, necessitam de programas computacionais para resolvê-los. Existem vários programas computacionais disponíveis dedicados ao método de padronização k_0 , tais como k_0 -IAEA (ROSSBACH *et al.*, 2007) e o KayWin (Kayzero para Windows, 2008), que é comercializado; vários laboratórios desenvolveram seus próprios programas para realização dos cálculos, como é o caso do Centro de Energia Nuclear na Agricultura - CENA-USP (BACCHI & FERNANDES, 2003), ou uma planilha eletrônica com o Microsoft Excel (MONTROYA, 1995; SABINO *et al.*, 2004). A Agência Internacional de Energia Atômica (IAEA) distribuiu aos laboratórios de Análise por Ativação com Nêutrons, incluindo o LAN do IPEN, o programa k_0 -IAEA, sem custos, desenvolvido por Blaauw (ROSSBACH *et al.*, 2007), que tem sido continuamente aprimorado, e que já vem sendo utilizado em laboratórios

como o do *Interfaculty Reactor Institute of Technology* (IRT), da *Delft University of Technology* (Delft, Holanda), e o Instituto Nuclear Tecnológico (ITN), em Portugal (DUNG *et al.*, 2008).

Em 2011, Menezes e Jaćimović realizaram um estudo que teve como objetivo mostrar que o método de padronização k_0 é mais eficiente e preciso do que o método do comparador k_0 como foi chamado no trabalho. Os cálculos para o método do comparador k_0 foram realizados em uma planilha eletrônica, enquanto os cálculos para o método de padronização k_0 foram realizados pelo programa KeyWin (MENEZES *et al.*, 2003; MENEZES & JAĆIMOVIĆ, 2006) e o material de referência solo GBW07401 foi analisado. Ambos os métodos foram aplicados nas mesmas condições técnicas no CDTC/CNEN, utilizando o reator nuclear TRIGA MARK I IPR-R1. Para validação dos resultados globais foram calculados os erros relativos e *U-score* e, como era de se esperar, os resultados indicaram e confirmaram que o método de padronização k_0 é mais preciso e consistente do que o método do comparador k_0 . Todos os dados obtidos pelo programa KayWin foram satisfatórios ($u < 1,96$), enquanto os dados de alguns elementos como Fe e Sm excederam o $U\text{-score} < 5$ no método do comparador k_0 . Foi visto também que os resultados das concentrações de alguns elementos obtidos por meio do método do comparador k_0 , como o As, Ce, Cs, Sc, Sm e Zn, apresentaram erro sistemático acima de +20% e, para o Ce e o Sm, maiores que -30% e -50%, respectivamente.

O Laboratório de Análise por Ativação Neutrônica do Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear - CDTN/CNEN, adquiriu o programa k_0 -IAEA (ROSSBACK *et al.*, 2007) durante o Workshop sobre Dados Nucleares para Análise por Ativação, realizado em 2005, no Abdus Salam International Centre for Theoretical Physics, Itália. A Agência Internacional de Energia Atômica - AIEA distribuiu o programa para vários laboratórios para que fosse testado e aceitou sugestões dos usuários sobre o desempenho do programa. Um artigo foi escrito descrevendo o procedimento realizado visando a validação do programa (MENEZES & JAĆIMOVIĆ, 2008). No CDTN/CNEN, os materiais de referência SMELS (Synthetic Multi-Element Standard Material) (VERMAERCKE *et al.*, 2006) foram irradiados e analisados por espectrometria gama sob as mesmas condições. Apenas as concentrações elementares foram calculadas usando dois

programas diferentes, o KayWin (Kayzero para Windows, 2008), que já estava em uso no CDTN/CNEN, e o programa k_0 -IAEA, com o objetivo de validar o programa k_0 -IAEA no CDTN/CNEN. O mesmo procedimento foi aplicado em outro instituto, o Jožef Stefan Institute (JSI), na Eslovênia, e os resultados comparados com os dados obtidos no CDTN/CNEN. Três testes estatísticos foram aplicados: erros relativos (*bias*, em %), *z-score* e *U-score* (BROOKES *et al.*, 1979; SHAKHASHIRO *et al.*, 2006). Os resultados apontaram que, no CDTN/CNEN, os resultados dos erros relativos ficaram, em geral, dentro de uma faixa de -11,2% a 7,7% para KayWin e, para o k_0 -IAEA, de -12,3% a 13,1%. Estes resultados são comparáveis aos resultados obtidos no JSI com -10,2% a 4,7% no KayWin, e 17,0% a 8,3% no k_0 -IAEA. Embora o *z-score* tenha mostrado resultados diferentes do *U-score*, com base no requisito da ISO/IEC 17025:2005, o *U-score* foi o melhor critério. Este teste apontou que todos os resultados obtidos no JSI ficaram dentro do intervalo de confiança de 95% para *U-score* com 1,96 ($P = 95\%$ ou $\pm 2\sigma$), exceto para Se no SMELS Tipo III. Os resultados gerais apontam que o programa k_0 -IAEA no CDTN/CNEN funcionou corretamente.

O programa k_0 -IAEA (ROSSBACH, 2007) também foi implementado no Laboratório de Análise por Ativação com Neutrôns do reator de pesquisa Hanaro no Korea Atomic Energy Research Institute (KAERI), (MOON *et al.*, 2009). Para validação do programa, o material solo NIST SRM 2586 foi usado como amostra e irradiado na posição #3 (CHUNG *et al.*, 2006) de irradiação do reator de pesquisa Hanaro. Vinte e quatro elementos foram determinados e os desvios resultantes entre os resultados experimentais e os valores certificados foram todos dentro de 10%, exceto para Dy. Além disso, realizou-se uma análise de três tipos de padrões multielementares sintéticos (SMELS), (EGUSKIZA *et al.*, 2003) preparados pelo Instituto de Materiais e Medições de Referência (IRMM) e Instituto de Ciências Nucleares (INW) na Bélgica. Os resultados analíticos concordaram bem com os valores atribuídos e os *U-score* (BROOKS, *et al.*, 1979), para a maioria dos elementos, foram menores do que 2. No futuro, o instituto pretende caracterizar as posições #1 e #2, que foram recentemente instaladas, e será também implementada uma rotina prática para análise de amostras.

A Análise por Ativação com Nêutrons Instrumental (INAA) é uma das aplicações mais importantes do Egypt Second Research Reactor (ETRR-2), desde a primeira operação do ETRR-2 em 1998. Este método de padronização tem sido responsável por toda a demanda de Análise por Ativação com Nêutrons, atendendo às necessidades dos clientes externos e internos. O método de padronização k_0 -INAA foi implementado utilizando a instalação de irradiações curtas e algumas posições que servem para irradiações curtas ou longas (SOLIMAN *et al.*, 2011). Uma análise multielementar com base no método k_0 -INAA de acordo com a convenção de Högdahl foi desenvolvida (DE CORTE, 2001; DE CORTE *et al.*, 1987a). O método “bare triple monitor” (SIMONITS *et al.*, 1975; DE CORTE *et al.*, 1981; DE CORTE & SIMONITS, 2003) foi aplicado nesse trabalho para a determinação dos parâmetros do espectro de nêutrons (f e α), que são necessários para os cálculos das concentrações. Neste método, um conjunto de três monitores de fluxo de nêutrons são irradiados sem ser envoltos com Cd. Os parâmetros foram determinados em cada posição de irradiação utilizando Zr-Au como monitores de fluxo de nêutrons. Os materiais de referência carvão NIST 1632c e solo IAEA-Soil-7 foram analisados para validação dos dados e uma boa concordância entre os valores experimentais e os valores certificados foi obtida. Os resultados obtidos revelaram que o procedimento k_0 -INAA estabelecido no reator de pesquisa ETRR-2 pode ser considerado como um método de padronização confiável de INAA e como método analítico disponível para análise elementar de amostras, especialmente para aquelas para as quais é difícil encontrar um material de referência adequado. Os resultados apresentaram *bias* relativas de menos de 5%. O autor do trabalho sugere que os valores podem ser melhorados se o método do k_0 -INAA for aplicado conforme a convenção de Westcott, e que isso pode ser feito em trabalhos futuros.

A determinação dos fatores k_0 e a validação do método de padronização k_0 -INAA foram feitas no reator CIRUS da BARC, Mumbai, através da instalação pneumática (ACHARYA *et al.*, 2010a). Foram determinados os fatores k_0 de nuclídeos de meia-vida curta (de 11s a 37min) dos elementos F, Se, Sc, Al, V, Ti, Cu, Ca, Mg, I, e Cl em relação ao Au (^{197}Au) (DE CORTE & SIMONITS, 2003). A caracterização da instalação pneumática de irradiação foi realizada pelo método da razão de Cd usando Au e Zr (DE CORTE *et al.*, 1987a;

HIEN *et al.*, 1991). Para usar o método k_0 -INAA para nuclídeos de meia-vida curta, os fatores k_0 foram determinados em posições diferentes de irradiação do reator de pesquisa (HIEN *et al.*, 1991; SZENTMIKLOSI *et al.*, 2006). Para validação do método k_0 -NAA, três grupos de padrões sintéticos de múltiplos elementos, SMELS I, II, III (DE CORTE *et al.*, 1999; VERMAECKE *et al.*, 2006; ACHARYA *et al.*, 2010b), com elementos que irão produzir produtos de meia-vida curta, média e longa, respectivamente, foram analisados. Nos estudos atuais para a validação do método k_0 -INAA, foi analisado o SMELS-I. Os fatores k_0 dos radionuclídeos foram encontrados com uma boa concordância com os valores recomendados na maioria dos casos, como ficou evidente a partir dos valores dos erros relativos (*bias*) e *U-score* a um nível de confiança de 95%. O método foi validado pela determinação das concentrações (DE CORTE *et al.*, 1987b; ACHARYA *et al.*, 2002) de elementos através de seus nuclídeos de meia-vida curta utilizando o material sintético SMELS-I obtido a partir de SCK-CEN, Bélgica. O método também foi aplicado para a determinação das concentrações de alguns elementos dos materiais de referência da AIEA, SL-3, e SL-1.

Os valores do k_0 e Q_0 para as reações $^{64}\text{Zn}(n,\gamma)^{65}\text{Zn}$ e $^{68}\text{Zn}(n,\gamma)^{69\text{m}}\text{Zn}$ foram determinadas experimentalmente (DIAS *et al.*, 2011). As irradiações foram realizadas no núcleo do reator nuclear de pesquisa IEA-R1 3,5 MW do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - IPEN-CNEN/SP, em São Paulo, Brasil. Neste trabalho, os valores k_0 e Q_0 foram calculados com base nos trabalhos publicados por DE CORTE (1987b), KOLOTOV E DE CORTE (2002), DE CORTE E SIMONITS (2003), MARTINHO *et al.* (2003 e 2004) e por KODELI E TRKOV (2007). Foi feito um tratamento de dados bastante rigoroso neste trabalho levando em consideração todos erros parciais envolvidos e suas mútuas correlações. A análise de covariância para ambas as medições k_0 e Q_0 foi aplicada. A reação $^{64}\text{Zn}(n,\gamma)^{65}\text{Zn}$ pode ser considerada particularmente importante porque pode ser usada para dois propósitos: como monitor de fluxo nêutrons e medição de concentração de Zn. Os valores de k_0 para ^{64}Zn e ^{68}Zn concordaram bem com os valores descritos por DE CORTE E SIMONITS (2003), mas apenas o valor de k_0 para ^{68}Zn concordou com o valor obtido por FIRESTONE (2008, 2011) e MUGHABGHAB (2006). Os valores de k_0 para ambos os alvos ^{64}Zn e ^{68}Zn concordaram bem com os valores de DE CORTE E SIMONITS (2003), mas

apenas o valor de ^{68}Zn concordou com os valores obtidos por FIRESTONE (2008, 2011) e MUGHABGHAB (2006). O valor do fator de Q_0 para a reação ^{64}Zn concordou bem com o valor obtido por MUGHABGHAB (2006), mas apenas parcialmente com o valor de DE CORTE E SIMONITS (2003). Para o ^{68}Zn , o valor de Q_0 deste experimento não concordou com qualquer valor da literatura, indicando que novas medições são necessárias para confirmar os resultados presentes. Os resultados para os parâmetros f e α foram 49,7(19) e $-1,1(31)\times 10^{-3}$, respectivamente.

1.1 Objetivo do Trabalho

O objetivo deste trabalho foi implementar o método do k_0 -INAA no LAN-IPEN, utilizando-se o programa k_0 -IAEA, para a análise de amostras geológicas. O uso deste método quase absoluto no Laboratório de Análise por Ativação com Nêutrons do IPEN-CNEN/SP possibilitará uma diminuição no tempo de análise, eliminando-se a etapa de preparação e contagem de padrões, com conseqüente aumento no número de análises realizadas e, principalmente, propiciará a determinação de um maior número de elementos por amostra analisada, sem perda da qualidade dos resultados analíticos.

2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS

2.1 Análise por ativação com nêutrons (NAA)

A análise por ativação com nêutrons surgiu em meados da década de 1930. A primeira ativação nuclear ocorreu em 1934, quando o casal de físicos Irene Joliot Curie e Frédéric Joliot bombardearam os núcleos dos átomos de alumínio, boro e magnésio com partículas alfa, produzindo radionuclídeos artificiais (KELLER, 1988; FRIEDLANDER *et al.*, 1981; DE SOETE *et al.*, 1972).

Em 1936, Hevesy e sua orientanda Hilde Levy perceberam que, ao irradiar óxidos de terras raras com uma fonte de Ra (Ba), estes ficavam radioativos (HEVESY & LEVY, 1936). Observaram, então, que os elementos presentes em uma determinada amostra poderiam ser usados para análise qualitativa e quantitativa. Este evento foi o marco do descobrimento da análise por ativação com nêutrons, apenas quatro anos após a descoberta do nêutron.

Boyd, (BOYD, 1949) sugeriu o termo “análise por ativação” e Brown & Goldberg (BROWN & GOLDBERG, 1949) viabilizaram o uso de um reator nuclear como fonte de alto fluxo de nêutrons, oferecendo maior sensibilidade para a maioria dos elementos.

A rápida construção e distribuição de reatores de pesquisa após a segunda grande guerra foram os propulsores do desenvolvimento da análise por ativação com nêutrons. A separação radioquímica e os contadores Geiger ou proporcionais foram essenciais para aplicação da técnica até o final da década de 40 e início da década de 50. Entretanto, com o desenvolvimento dos detectores de cintilação em 1950, junto com os analisadores de alta resolução, e o grande avanço da eletrônica, foram estabelecidas as bases para o grande progresso da espectrometria gama e, conseqüentemente, da análise por ativação neutrônica.

No início da década de 60, surgiram os primeiros detectores semicondutores feitos de Ge dopados com Li, resultando em uma grande melhoria na resolução dos espectros de raios gama, em cerca de 30 vezes, em relação aos detectores de cintilação de NaI(Tl). Por volta de 1970, os detectores de Ge(Li) já eram disponibilizados comercialmente com 1000cm³ de volume sensível, além de analisadores multicanal de 4096 canais.

Na década de 80, os detectores de Ge(Li) foram substituídos pelos de Ge hiperpuros, a eletrônica nuclear se desenvolveu, houve a disseminação dos computadores pessoais (PC) e a criação e utilização de programas computacionais para o processamento de espectros. Todos esses eventos resultaram em um progresso bastante dinâmico e constante na análise por ativação com nêutrons (GLASCOCK, 2000).

Após os anos 70, a análise por ativação com nêutrons passou a ser uma das técnicas mais sensíveis para análise química qualitativa e quantitativa multielementar, e até os dias de hoje é uma das técnicas analíticas mais sensíveis e versáteis para análise de amostras das mais variadas matrizes.

A análise por ativação com nêutrons foi desenvolvida com base nos fundamentos da física nuclear e da química inorgânica. Esta técnica analítica transformou-se, com o passar do tempo, em um instrumento bastante útil para diversas áreas da pesquisa.

A aplicação da técnica puramente instrumental é denominada de análise por ativação com nêutrons instrumental (INAA). Esta técnica tem sido utilizada com sucesso em inúmeros experimentos realizados pelo Laboratório de Ativação Neutrônica (LAN) do IPEN/CNEN-SP (VASCONCELLOS, 2004).

Em alguns casos, a determinação de alguns radionuclídeos por análise por ativação instrumental sofre interferências que requerem um separação do nuclídeo de interesse de outras espécies radioativas. Isto é feito através da realização de separações radioquímicas que envolvem as técnicas de separação convencional da química analítica adaptada às necessidades especiais de radioquímica. A análise por ativação com nêutrons com separação pode ser divididas em dois tipos principais: no primeiro, a irradiação precede a separação ou, de maneira inversa, pode ser aplicada uma separação antes da irradiação. A vantagem da primeira seqüência é óbvia: evita-se possíveis contaminações. A segunda possibilidade é de interesse apenas se a meia-vida do radionuclídeo produzido for muito curta, ou se a dose de radiação para analista for muito alta no modo anterior. Esta última consideração é relevante para análises de rotina (DAS *et al.*, 1989).

2.1.1 Princípio do método

A análise por ativação com nêutrons é um método analítico que tem como base a medida da radiação gama induzida em uma amostra pela irradiação com nêutrons. Os núcleos atômicos sofrem reações nucleares, quando submetidos a um fluxo de nêutrons produzidos em um reator de pesquisa (BODE, 1996).

Quando um nêutron interage com um núcleo alvo por meio de uma colisão inelástica, forma-se um núcleo composto em um estado altamente excitado. Este núcleo pode perder sua energia por vários processos de desintegração, que duram da ordem de 10^{-16} a 10^{-14} s. Esses processos normalmente envolvem emissão de partículas ou os chamados raios gama prontos. Na maioria dos casos, o núcleo produto instável começa a decair buscando uma configuração de estabilidade através da emissão de radiação pelos seguintes processos: decaimento alfa, decaimento β^- , decaimento β^+ e captura eletrônica. Na maioria dos casos, raios X e radiação gama (*delayed gamma rays*) são também emitidos. O método de análise por ativação com nêutrons consiste na medida desses raios gama característicos para identificação dos elementos e determinação dos seus teores. Cerca de 70% dos elementos da tabela periódica possuem nuclídeos com propriedades favoráveis para análise por ativação com nêutrons.

A reação nuclear mais comum utilizada em NAA é a reação de captura de nêutrons térmicos, ou a reação (n,γ) . Como exemplo, uma reação típica de captura de nêutrons térmicos por um núcleo atômico é mostrada a seguir:

O núcleo produto ^{60}Co é radioativo e decai pela emissão de partículas β e pela emissão de radiação gama, formando por fim um núcleo estável. Por meio da energia da radiação gama de decaimento e da respectiva meia-vida, o radionuclídeo formado (núcleo produto) na reação nuclear pode ser identificado, permitindo assim realizar análises qualitativas e quantitativas do elemento contido na amostra. A reação nuclear citada é, em geral, representada de uma forma

mais compacta: $^{59}\text{Co}(n,\gamma)^{60}\text{Co}$. A Figura 2.1 (SEMMLER, 2007) mostra uma representação esquemática do processo.

Figura 2.1 - Típica reação nuclear do tipo (n,γ).

A técnica NAA pode pertencer a duas categorias:

- i) Análise por ativação com nêutrons de raios gamas prontos (*prompt gamma rays*), na qual a medição se dá durante a irradiação. Esta técnica é conhecida por PGNA.
- ii) Análise por ativação com nêutrons de raios gama de decaimento (*delayed gamma rays*).

Esta última é a mais comum. A PGAA é menos sensível que a NAA e tem aplicação na determinação de elementos de elevada secção de choque para captura de nêutrons, como o B, Cd, Sm, Gd; elementos que decaem muito rapidamente para serem medidos por NAA; elementos que produzem apenas radionuclídeos estáveis ou para elementos com intensidades de decaimento de raios gama fracas.

A sensibilidade da análise por ativação depende fundamentalmente do fluxo de nêutrons a que a amostra está submetida, da secção de choque, que representa a probabilidade de um nêutron interagir com o núcleo do elemento de interesse, e da abundância isotópica do núcleo alvo. Quanto mais elevados forem esses valores, maior será a atividade do radioisótopo produzido. Outros parâmetros, como as energias e o tipo das radiações emitidas por esses

nuclídeos e a meia-vida do nuclídeo formado, interferem na sensibilidade da análise.

A determinação qualitativa e quantitativa dos nuclídeos formados é feita por espectrometria de raios gama, com detectores semicondutores de alta resolução (Ge hiperpuro), pois cada nuclídeo radioativo tem características peculiares para estas emissões (meia-vida e energia), o que permite que se realizem análises multielementares.

Os pulsos gerados da interação da radiação incidente com o cristal do detector de Ge hiperpuro são amplificados e coletados na memória de analisadores de altura de pulsos, na forma de um espectro de energias. O espectro é interpretado por programas de computação, que localizam os picos de raios gama, determinam sua energia e calculam as suas áreas.

A relação entre a radiação emitida e aquela realmente detectada dependerá de algumas características dos instrumentos disponíveis para a realização das medições. Essas características se referem à eficiência de medida, arranjo geométrico para contagem, efeitos de espalhamento e absorção da radiação.

2.1.2 Atividade induzida em um elemento alvo na NAA

A atividade de um radionuclídeo produzido em uma reação nuclear é a medida direta da quantidade do elemento alvo presente na amostra irradiada. Com a finalidade de se obter a atividade induzida em um elemento Y após determinado tempo de irradiação, consideramos, como exemplo, a reação $X(n,\gamma)Y$. A taxa de formação do núcleo produto Y é dada por:

$$\frac{dN_Y}{dt} = \sigma \cdot \phi \cdot N_X \quad (1)$$

onde N_X é o número de átomos do núcleo alvo X, ϕ é o fluxo total de nêutrons e σ é a secção de choque da reação. Considerando que o tempo de irradiação de apenas pequenas quantidades do elemento alvo seja curto, podemos assumir que o fluxo da partícula incidente permaneça constante em todo o volume do elemento alvo durante o período de irradiação, e que N_X permaneça constante, isto é, que o número de núcleos que sofreram transmutação na reação nuclear

possa ser desprezado. Se o núcleo produto Y produzido pela reação $X(n,\gamma)Y$ é radioativo, então a sua taxa de decaimento (λN_Y) durante o tempo de irradiação deve ser levado em consideração e a equação (1) é escrita como:

$$\frac{dN_Y}{dt} = \sigma \cdot \phi \cdot N_X - \lambda N_Y \quad (2)$$

onde λ é a constante de decaimento do núcleo produto Y.

Integrando a equação (2) desde o início da irradiação ($t = 0$) até o tempo final da irradiação ($t = t_i$), e considerando que no instante $t = 0$, $N_Y = 0$, temos:

$$N_Y = \frac{\sigma \cdot \phi \cdot N_X}{\lambda} (1 - e^{-\lambda t_i}) \quad (3)$$

Usualmente, o que se determina não é a quantidade N_Y formada na irradiação, mas sim a taxa de decaimento de N_Y , conhecida por atividade (A):

$$A = -\frac{dN_Y}{dt} = \lambda N_Y \quad (4)$$

O número de átomos N_X do núcleo alvo pode ser expresso em função da sua massa m:

$$N_X = \frac{N_0}{M} \cdot \theta \cdot m \quad (5)$$

onde N_0 é a Constante de Avogadro, M é a massa atômica do elemento, θ é a abundância isotópica do núcleo alvo X.

Substituindo as equações (4) e (5) na equação (3) temos que:

$$A = \frac{\sigma \cdot \phi \cdot N_0 \cdot \theta \cdot m}{M} (1 - e^{-\lambda t_i}) \quad (6)$$

A atividade produzida é diretamente proporcional à quantidade do núcleo alvo, como mostra a equação (6), desde que as condições de irradiação

permaneçam inalteradas. Ainda, a atividade produzida e a sensibilidade da NAA aumentam com o aumento do fluxo ϕ .

Para a reação nuclear do tipo (n, γ) discutida neste trabalho, a atividade induzida A em um elemento alvo pode ser medida experimentalmente, após um tempo de irradiação t_i , por meio de um sistema de detecção adequado. Sendo ε a eficiência do sistema de detecção de pico da energia E_γ e I_γ a probabilidade da emissão gama por decaimento da linha considerada, a equação (6) para a reação em questão é dada por:

$$A = \frac{\varepsilon \cdot I_\gamma \cdot \sigma \cdot \phi \cdot N_0 \cdot \theta \cdot m}{M} (1 - e^{-\lambda t_i}) \quad (7)$$

Normalmente, a atividade induzida A em um elemento alvo não é medida experimentalmente imediatamente após o tempo de irradiação t_i . Existe um intervalo de tempo t_d entre o final da irradiação e o tempo de início da medida experimental. Levando-se em consideração o tempo de decaimento t_d , a equação (7) torna-se:

$$A = \frac{\varepsilon \cdot I_\gamma \cdot \sigma \cdot \phi \cdot N_0 \cdot \theta \cdot m}{M} \cdot (1 - e^{-\lambda t_i}) \cdot e^{-\lambda t_d} \quad (8)$$

Levando-se ainda em consideração o decaimento durante o tempo de medida t_m , a equação (8) é dada por:

$$A = \frac{\varepsilon \cdot I_\gamma \cdot \sigma \cdot \phi \cdot N_0 \cdot \theta \cdot m}{M} \cdot (1 - e^{-\lambda t_i}) \cdot e^{-\lambda t_d} \cdot \frac{(1 - e^{-\lambda t_m})}{\lambda t_m} \quad (9)$$

e a equação (9) pode ser expressa por:

$$A = \frac{\varepsilon \cdot I_\gamma \cdot \sigma \cdot \phi \cdot N_0 \cdot \theta \cdot m \cdot S \cdot D \cdot C}{M} \quad (10)$$

onde,

A – atividade induzida, em contagens por segundo;

ε – eficiência do sistema de detecção de pico da energia E_γ ;

I_γ – a probabilidade da emissão gama por decaimento da linha considerada;

σ – secção de choque da reação, em cm^2 ;

ϕ – fluxo total de nêutrons incidentes no núcleo alvo, em $\text{cm}^{-2}\text{s}^{-1}$;

N_0 – Constante de Avogadro;

θ – abundância isotópica do núcleo alvo;

m – massa do núcleo alvo, em g;

M – massa atômica do núcleo alvo;

S – fator de saturação: $S = (1 - e^{-\lambda t_i})$;

t_i – tempo de irradiação, em segundos;

D – fator de decaimento: $D = e^{-\lambda t_d}$;

t_d – tempo de decaimento, em segundos;

C – fator de contagem: $C = \frac{(1 - e^{-\lambda t_m})}{\lambda t_m}$;

t_m – tempo de medida, em segundos;

λ – é a constante de decaimento do núcleo produto, em s^{-1} , sendo $\lambda = \frac{\ln 2}{T_{1/2}}$.

2.1.3 Método absoluto em NAA

O método de NAA que utiliza a equação (10) é conhecido como método absoluto. Através da equação (10) é possível se obter a massa m , em gramas, do elemento na amostra:

$$m = \frac{A \cdot M}{\varepsilon \cdot I_\gamma \cdot \sigma \cdot \phi \cdot N_0 \cdot \theta \cdot S \cdot D \cdot C} \quad (11)$$

e

$$m = \frac{C_L \cdot M}{\varepsilon \cdot I_\gamma \cdot \sigma \cdot \phi \cdot N_0 \cdot \theta \cdot S \cdot D \cdot C \cdot t_m} \quad (12)$$

onde a atividade induzida A , em contagens por segundo, medida para para fótons gama de uma dada energia E_γ é dada por:

$$A = \frac{C_L}{t_m} \quad (13)$$

sendo C_L o número de contagens líquidas sob o pico de absorção total para a energia gama considerada durante o tempo de medida t_m .

A equação (12) pode ser representada em termos da concentração ρ do elemento contido na amostra:

$$\rho = \frac{m}{M_T} \quad (14)$$

Substituindo a equação (12) na equação (14) temos:

$$\rho = \frac{C_L \cdot M}{\varepsilon \cdot I_\gamma \cdot \sigma \cdot \phi \cdot N_0 \cdot \theta \cdot S \cdot D \cdot C \cdot t_m \cdot M_T} \quad (15)$$

onde M_T é massa total da amostra, em gramas.

Teoricamente, é possível o uso do método absoluto, mas não é muito comum, uma vez que muito dos parâmetros nucleares apresentados na equação (15) não são conhecidos com muita exatidão, tornando este método bastante limitado. Dessa forma, uma vez que as secções de choque σ de captura de nêutrons térmicos para a maioria dos radionuclídeos não são bem conhecidas, e como o fluxo ϕ de nêutrons incidentes no núcleo alvo pode variar durante o período de irradiação, o método comparativo de NAA, ou o método quase-absoluto, com uso de monitores de fluxo, são os mais utilizados.

2.1.4 Método comparativo em NAA

No método comparativo de análise por ativação com nêutrons, a amostra e um padrão do elemento que será determinado são irradiados simultaneamente, sob as mesmas condições, e ambos medidos nas mesmas condições de contagem. Desta forma, o fluxo ϕ de nêutrons incidentes no elemento, a secção de choque σ de captura, o tempo de irradiação e a eficiência ε do sistema de detecção são constantes tanto para a amostra como para o padrão, tornando possível a determinação da concentração do elemento na amostra através de uma comparação entre as atividades induzidas na amostra e no padrão, uma vez que a taxa de emissão de radiação por um material é proporcional ao número de átomos. O método comparativo não exige a

necessidade do conhecimento dos valores dos parâmetros nucleares mostrados na equação (15), tornando mais simples o cálculo da concentração de um elemento presente na amostra em estudo.

De acordo com a equação (15) e considerando que a taxa de contagem da amostra e do padrão não são obtidas simultaneamente, a concentração ρ_a em um elemento da amostra e a concentração ρ_p em um mesmo elemento do padrão são dadas por:

$$\rho_a = \frac{C_{L_a} \cdot M}{\varepsilon \cdot I_\gamma \cdot \sigma \cdot \phi \cdot N_0 \cdot \theta \cdot S \cdot D_a \cdot C_a \cdot t_{m_a} \cdot M_{T_a}} \quad (16)$$

e

$$\rho_p = \frac{C_{L_p} \cdot M}{\varepsilon \cdot I_\gamma \cdot \sigma \cdot \phi \cdot N_0 \cdot \theta \cdot S \cdot D_p \cdot C_p \cdot t_{m_p} \cdot M_{T_p}} \quad (17)$$

Dividindo-se a equação (16) pela equação (17) temos:

$$\frac{\rho_a}{\rho_p} = \frac{\frac{C_{L_a}}{D_a \cdot C_a \cdot t_{m_a} \cdot M_{T_a}}}{\frac{C_{L_p}}{D_p \cdot C_p \cdot t_{m_p} \cdot M_{T_p}}} \quad (18)$$

Assim, a concentração do elemento contido na amostra é dada por:

$$\rho_a = \frac{\left(\frac{C_L}{D \cdot C \cdot t_m \cdot M_T} \right)_a}{\left(\frac{C_L}{D \cdot C \cdot t_m \cdot M_T \cdot \rho} \right)_p} \quad (19)$$

A concentração do elemento contido na amostra é calculada, pelo método comparativo, através da equação (19). Os termos exponenciais dos fatores C e D da equação (19) levam em consideração o decaimento da amostra e do padrão, uma vez que a taxa de contagem da amostra e do padrão não são obtidas simultaneamente. A simplicidade deste cálculo é uma grande vantagem do método comparativo, pois não é necessário conhecer todos os parâmetros

nucleares envolvidos. De uma forma geral, a massa m de uma amostra é medida e depois irradiada simultaneamente com um material cuja concentração ρ_p do elemento a ser determinado já é conhecida (elemento padrão). Em seguida, obtém-se a taxa de contagem para a amostra e para o padrão utilizando-se um sistema de detecção adequado. A comparação entre estas taxas de contagens é a base para o cálculo da concentração do elemento contido na amostra.

2.2 O Método do k_0

O conceito de padronização k_0 -INAA, desenvolvido no Nuclear Sciences Institute, em Gent, Bélgica e proposto por Simonits em 1975 (SIMONITS *et al.*, 1975), surgiu como alternativa aos métodos de análise por ativação absoluto e comparativo. Esse método consiste em parametrizar os conjuntos de dados nucleares experimentais ou teóricos que aparecem na expressão do método absoluto, em uma única grandeza que por sua vez pode ser determinada com relativa facilidade.

A determinação experimental do conjunto de dados nucleares necessários aos cálculos da atividade é feita através da irradiação de monitores de fluxo. A concentração dos elementos é calculada em relação a um elemento, geralmente ouro, eliminando a necessidade de padrões.

O fato de que os coeficientes k_0 possam ser medidos experimentalmente com erros inferiores aos obtidos dos dados nucleares, deu força a este método analítico instrumental nos últimos 15 anos.

Foi por isso que, em 1975, Simonits, De Corte e Hoste introduziram o método do k_0 como um procedimento que combina a simplicidade experimental do método absoluto, com a precisão do método relativo, de maneira que, com a ajuda de um único monitor, a concentração do elemento possa ser determinada.

O fator k_0 de um isótopo elemento a ser analisado pode ser definido, com referência ao comparador ouro, como (SIMONITS *et al.*, 1975):

$$k_{0,Au}(a) = \frac{M_{Au} \theta_a I_{\gamma_a} \sigma_{0,a}}{M_a \theta_{Au} I_{\gamma_{Au}} \sigma_{0,Au}} \quad (20)$$

onde

o índice “a” é para o analito (elemento da amostra a ser analisado);

o índice “Au” é para o ouro (e refere-se à reação $^{197}\text{Au}(n,\gamma)^{198}\text{Au}$, $E_\gamma = 411,8 \text{ keV}$ e $k_{0,Au} = 1$);

M – massa atômica do elemento irradiado;

θ – a abundância isotópica;

I_γ – probabilidade de emissão gama por decaimento para a transição considerada;

σ_0 – a secção de choque para nêutrons térmicos (2200 m/s).

Os fatores k_0 para a maioria dos elementos que podem ser analisados por meio da análise por ativação com nêutrons têm sido determinados experimentalmente com boa exatidão e são encontrados na literatura (SIMONITS *et al.*, 1975 e DE CORTE *et al.*, 1987a).

O método k_0 foi desenvolvido utilizando a convenção de Högdahl (HÖGDAHL, 1962), a qual assume que a secção de choque (n,γ) varia com a lei $1/v$ na região térmica, isto é, até $\sim 1,5 \text{ eV}$, para o qual o fator de Westcott é igual a 1 ($g=1$). Para os núclídeos que não seguem a lei $1/v$, o formalismo de Westcott (DE CORTE *et al.*, 1993) é adotado e requer a determinação do índice espectral modificado $r(\alpha)\sqrt{T_n/T_0}$ e do fator de Westcott $g(T_n)$, com $T_0 = 293,6\text{K}$ correspondendo à velocidade do nêutron de 2200 m/s, e T_n é a temperatura do nêutron para uma distribuição Maxwelliana.

Este método exige a caracterização precisa das instalações de irradiação e detecção, a utilização de constantes nucleares da literatura (fatores k_0 , Q_0 e constantes de desintegração) assim como a determinação de parâmetros necessários para o cálculo da atividade das amostras irradiadas (eficiências de detecção e intensidades gama).

A caracterização precisa da instalação de irradiação requer a determinação da razão entre os fluxos de nêutrons térmico e epitérmico (f) e do parâmetro α relacionado com a distribuição de fluxo de nêutrons epitérmicos, aproximadamente dada por $1/E^{1+\alpha}$. É uma medida de quanto se afasta o fluxo de nêutrons epitérmicos do comportamento ideal $1/E$. Estes parâmetros são característicos da posição de irradiação no reator nuclear.

Na caracterização do sistema de detecção, um parâmetro de grande importância a ser determinado é a eficiência de detecção no intervalo de energia de interesse e a geometria do arranjo experimental.

Além disso, as constantes nucleares k_0 e $Q_0 = I_0/\sigma_0$, onde I_0 é a integral de ressonância para a reação (n, γ), precisam ser conhecidas para a determinação da concentração de um determinado elemento na amostra.

Usando o método k_0 , a concentração (ρ) pode ser calculada por

$$\rho_a = \frac{A_{sp,a}}{A_{sp,Au}} \cdot \frac{\varepsilon_{p,Au}}{\varepsilon_{p,a}} \cdot \frac{1}{k_{0,Au}(a)} \cdot \frac{G_{th,Au} \cdot f + G_{e,Au} \cdot Q_{0,Au}(\alpha)}{G_{th,a} \cdot f + G_{e,a} \cdot Q_{0,a}(\alpha)} \quad (21)$$

sendo

$$A_{sp} = \frac{C_L}{m \cdot t_m \cdot S \cdot D \cdot C} \quad (22)$$

onde

A_{sp} – taxa de contagem específica;

C_L – número de contagens líquidas sob o pico de absorção total para a energia gama considerada durante o tempo de medida t_m .

m – massa do elemento na amostra ou do comparador irradiados;

t_m – tempo de medida;

S – fator de saturação: $S = (1 - e^{-\lambda t_i})$;

λ – a constante de decaimento;

t_i – tempo de irradiação, em segundos;

D – fator de decaimento: $D = e^{-\lambda t_d}$;

t_d – tempo de decaimento, em segundos;

C – fator de contagem: $C = \frac{(1 - e^{-\lambda t_m})}{\lambda t_m}$;

t_m – tempo de medida, em segundos;

ε – eficiência de detecção de pico da energia E_γ ;

$k_{0,Au}(a)$ – fator k_0 para o isótopo analisado, com referência ao comparador ouro;

G_{th} – fator de correção para auto-blindagem para os nêutrons térmicos;

G_e – fator de correção para auto-blindagem para os nêutrons epitérmicos;

f – razão entre os fluxos de nêutron térmico e epitérmico;

Q_0 – razão entre a integral de ressonância (I_0) e a secção de choque para nêutrons térmicos (σ_0), ou seja, $Q_0 = I_0/\sigma_0$, onde σ_0 (n,γ) é a secção de choque para nêutrons térmicos.

2.3 A taxa de reação por núcleo

A análise por ativação neutrônica utiliza preferencialmente a reação nuclear (n,γ) produzida por nêutrons térmicos e epitérmicos. Dentre as fontes de nêutrons existentes, o reator nuclear oferece as vantagens de maior sensibilidade analítica (alto fluxo) e ativação de muitos nuclídeos (espectro amplo). Em um reator, a taxa de reação por núcleo, R (em s^{-1}), de um nuclídeo é dada por (DE CORTE, 1986):

$$R = \int_0^{\infty} \sigma(v)\varphi(v)dv = \int_0^{\infty} \sigma(E)\varphi(E)dE \quad (23)$$

onde

$\sigma(v)$ – secção de choque para reações (n,γ), em cm^2 [1 barn = 1 b = $10^{-24} cm^2$] para a velocidade v do nêutron em $cm \cdot s^{-1}$;

$\sigma(E)$ – secção de choque para reações (n,γ), em cm^2 , para a energia E do nêutron, em eV;

$\varphi(v)$ – fluxo de nêutrons por unidade de velocidade, em cm^{-3} , para a velocidade v do nêutron;

$\varphi(E)$ – fluxo de nêutrons por unidade de energia, em $cm^{-2} \cdot s^{-1} \cdot eV^{-1}$, para a energia E do nêutron.

Calcular R pela equação (23) não é nada simples, já que não se dispõe de funções analíticas integrais de $\sigma(E)$ e $\varphi(E)$ (ERDTMANN & PETRI, 1986). Por isso, é necessário fazer algumas considerações sobre a forma das funções $\sigma(E)$ e $\varphi(E)$. Historicamente, as primeiras considerações (também conhecidas por convenções) sobre tais funções foram levantadas por Westcott em 1955 (WESTCOTT, 1955, WESTCOTT *et al*, 1958), em seguida por Stoughton e Halpering, em 1959 (STOUGHTON & HALPERING, 1959), Högdal em 1962 (HÖGDAL, 1962) e, a mais recente, lançada por Blaauw em 1993 (BLAAUW,

1991) (embora nesta última, o próprio Blaauw reconheça que não há muita diferença com a de Högdal).

2.4 Espectro de energia dos nêutrons do reator

Em um reator de pesquisa, a função distribuição do fluxo neutrônico pode ser dividida aproximadamente da seguinte forma (MAC MAHON, 1988):

- Uma região térmica caracterizada pela distribuição de Maxwell-Boltzmann abaixo de 0,35eV.
- Uma região epitérmica acima dos 0,35eV onde se espera que o fluxo em um moderador ideal seja proporcional a $1/E$, onde E é a energia do nêutron.
- Um espectro de nêutrons rápidos ou de fissão, mostrando um máximo na região de energia dos nêutrons ao redor de 0,7MeV, que é descrita frequentemente pela expressão semi-empírica de Watt.

No reator de pesquisas do tipo piscina IEA-R1, os nêutrons produzidos por fissão nuclear podem ser utilizados numa extensa faixa de energia em torno de 0 a 2MeV. Próximo à fonte de nêutrons, a energia destes é alta, porém, após choques sucessivos com os núcleos dos átomos do meio moderador, há perda de energia até que seja atingido o equilíbrio térmico com o meio. O espectro de nêutrons em um reator térmico depende da distância aos elementos combustíveis, do tipo de moderador empregado e de outros constituintes do núcleo, que consistem em absorvedores ou refletores de nêutrons. Na figura 2.2 pode-se observar um esquema do espectro em energia dos nêutrons para um reator térmico, representado pela variação da taxa de fluência em função da energia do nêutron. A figura 2.2 mostra as três regiões descritas.

A região térmica é representada por um espectro de nêutrons de baixa energia ($E < 1\text{eV}$) que, após processo de moderação, estão em equilíbrio térmico com o meio. No caso dos nêutrons moderados, o equilíbrio térmico é encontrado em situações onde o meio material não é absorvedor de nêutrons e em pontos distantes das fontes de nêutrons. Em tais casos, o espectro de nêutrons térmicos é o mesmo que aquele dos átomos do meio moderador, ou seja, é representado por uma função Maxwelliana com a temperatura T do meio. Na maioria dos casos,

o meio que contém os nêutrons é também absorvedor e o equilíbrio energético não é alcançado na totalidade. Nos casos em que a taxa de reações de absorção no meio é pequena comparada com a taxa de reações de espalhamento, costuma-se aproximar o espectro térmico de nêutrons por uma distribuição Maxwelliana com temperatura $T_n > T$, ou seja, esse espectro pode ser descrito pela distribuição de Maxwell-Boltzmann (GLASSTONE & EDLUND, 1952):

$$dn = n(E)dE = \frac{2\pi n}{(\pi kT)^{3/2}} E^{1/2} e^{-E/kT} dE \quad (24)$$

e

$$\frac{n(E)}{n} = \frac{2\pi}{(\pi kT)^{3/2}} E^{1/2} e^{-E/kT} \quad (25)$$

onde

dn – número de nêutrons, em cm^{-3} , com energia entre E e $E + dE$;

n – número total de nêutrons, em cm^{-3} ;

$n(E)$ – número de nêutrons por unidade de energia, em $\text{cm}^{-3} \cdot \text{eV}^{-1}$, para a energia E do nêutron;

k – constante de Boltzmann = $1,3807 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$ (NIST 2011);

T – temperatura, em K.

Sendo v a velocidade do nêutron e $n(v)$ o número de nêutrons por unidade de velocidade, em $\text{cm}^{-4} \cdot \text{s}$, para a velocidade v do nêutron, a distribuição representada pela equação (25) é dada por Glasstone e Edlund (GLASSTONE & EDLUND, 1952)

$$\frac{n(v)}{n} = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} v^2 e^{-\frac{mv^2}{2kT}} \quad (26)$$

onde se $T_0 = 293,16\text{K}$ e $m = 1,6749 \times 10^{-27} \text{ kg}$ (massa do nêutron) temos que

$$E_0 = kT_0 = 0,0253 \text{ eV} \quad (27)$$

e

$$v_0 = \sqrt{\frac{2E}{m}} \approx 2200 \text{ m/s} \quad (28)$$

Figura 2.2 - Distribuição do fluxo de nêutrons de um reator nuclear, $\phi(E)$ versus E , em escala log-log. Podem-se observar as três regiões descritas: térmica, epitérmica e rápida.

O espectro de nêutrons epitérmicos (intermediário, em processo de moderação) mostra a forma geral da distribuição de energia dos nêutrons epitérmicos em função da energia. Esta distribuição pode ser representada, em condições ideais, aproximadamente por

$$\phi(E) \sim \frac{1}{E} \quad (29)$$

As aproximações com as quais pode-se deduzir que os nêutrons epitérmicos tem uma distribuição da forma $1/E$ são as seguintes:

- o meio de moderação dos nêutrons rápidos é homogêneo e infinito;
- as fontes de nêutrons rápidos estão homogeneamente distribuídas no espaço;
- o poder de moderação não depende da energia;
- não existe absorção durante o processo de moderação;
- os átomos do moderador são partículas livres que possuem a mesma massa do neutron.

Obviamente essas condições não são atingidas na prática (condições reais) e portanto é conveniente introduzir uma representação que resulta em uma melhor aproximação para o espectro de nêutrons epitérmicos. Esta distribuição pode ser representada, em condições reais, aproximadamente por (RYVES, 1969)

$$\phi(E) \sim \frac{1}{E^{1+\alpha}} \quad (30)$$

onde o parâmetro α caracteriza a inclinação na distribuição de nêutrons nessa região de energias.

O limite inferior dessa região é μkT , onde μ é uma constante característica do moderador usado no reator.

Na região dos nêutrons rápidos, tem-se a distribuição de energia dos nêutrons não moderados produzidos no processo da fissão, também chamada espectro de fissão, que está compreendida no intervalo de alguns eV até aproximadamente 10 MeV. Várias representações semi-empíricas do *espectro de fissão* são citadas na literatura das quais, a mais comumente usada é aquela de Watt (WATT 1962):

$$\phi(E) = 0,484 e^{-E} \sinh(\sqrt{2E}) \quad (31)$$

2.5 Algumas convenções utilizadas no cálculo da taxa reação

2.5.1 Convenção de Westcott

A convenção ou formalismo de Westcott corresponde a um método para calcular a taxa de reação, a partir de características do espectro e do valor da secção de choque para a reação considerada. Foi proposta em 1958 por C. H. Westcott (WESTCOTT, 1958) e é um modelo detalhista e muito rigoroso que se aplica nos espectros neutrônicos bem termalizados, ou seja, quando a razão entre o fluxo térmico e o fluxo epitérmico for muito maior do que a unidade ($f \gg 1$). A sua principal vantagem é que não requer que as secções de choque dos radionuclídeos sigam a lei $1/v$ em todo o intervalo de energia do espectro do nêutron.

No caso ideal em que se tem um material com secção de choque puramente $1/v$, pode-se colocar a dependência com a velocidade do nêutron em termos da secção de choque térmica:

$$\sigma(v) = \frac{\sigma_0 v_0}{v} \quad (32)$$

Assim, a taxa de reação por núcleo alvo, representada pela equação (23), pode ser escrita por:

$$R = \int_0^{\infty} \sigma(v) \varphi(v) dv = \int_0^{\infty} \sigma(v) n(v) v dv = \sigma_0 v_0 \int_0^{\infty} n(v) dv = \sigma_0 v_0 n_{th} = \sigma_0 \phi_0 \quad (33)$$

onde

$$\varphi(v) = n(v) v \quad (34)$$

$$n_{th} = \int_0^{\infty} n(v) dv \quad (35)$$

e

$$\phi_0 = v_0 n_{th} \quad (36)$$

sendo ϕ_0 o fluxo de nêutrons térmicos, em $\text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$, para a distribuição de nêutrons com velocidade $v_0 = 2200 \text{ m/s}$, e n_{th} o número total de nêutrons térmicos, em cm^{-3} .

O fluxo na temperatura real do meio moderador obedece à expressão (WESTCOTT, 1958):

$$\phi_{th} = \bar{v} n_{th} \quad (37)$$

onde $\bar{v}$ é a velocidade média dos nêutrons. Em uma distribuição de Maxwell com temperatura T , a velocidade média $\bar{v}$ se relaciona com a velocidade v_0 pela expressão:

$$\bar{v} = \sqrt{\frac{4}{\pi} \frac{T}{T_0}} v_0 \quad (38)$$

Substituindo as equações (38) e (36) na equação (37) temos:

$$\phi_{th} = \phi_0 \sqrt{\frac{4}{\pi} \frac{T}{T_0}} \quad (39)$$

O que ocorre na prática é que as secções de choque nem sempre seguem o comportamento $1/v$. Nessas condições, a expressão (39) não corresponde a uma aproximação do caso real, tornando-se necessária a aplicação de correções para o desvio de $1/v$. Essas correções são obtidas de uma maneira adequada pela utilização do formalismo de Westcott.

Para aplicação deste formalismo considera-se que o espectro de nêutrons segue uma distribuição Maxwelliana na região térmica e uma distribuição $1/E$ na região epitérmica. A figura 2.2 mostra o comportamento destas duas distribuições. A componente $1/E$ se sobrepõe a Maxwelliana e tem início numa certa energia de corte E_c . Essas duas componentes estão relacionadas entre si por meio de *uma função de junção*, ou função de corte. As expressões apropriadas para essa função, que tem a finalidade de tornar o espectro contínuo na região de junção, podem ser encontradas na literatura (WESTCOTT, 1958).

Assim, pela convenção de Westcott, a taxa de reação é dada por

$$R = nv_0 \hat{\sigma} = nv_0 \sigma_0 (g + rs) \quad (40)$$

onde

$\hat{\sigma}$ – secção de choque efetiva;

g – fator de Westcott;

r – fração de nêutrons epitérmicos;

s – fator s .

A secção de choque efetiva $\hat{\sigma}$ representa a soma de uma componente térmica (Maxwelliana) e a contribuição do fluxo epitérmico. No caso em que não haja contribuição epitérmica (fração de nêutrons epitérmicos f igual a zero), o espectro é denominado puramente Maxwelliano e a taxa de reação é dada por

$$R = nv_0 \hat{\sigma}_m = nv_0 \sigma_0 g \quad (41)$$

e $\hat{\sigma}_m$ é a secção de choque efetiva Maxwelliana ($\hat{\sigma}_m = \sigma_0 g$). No caso em que o espectro não seja puramente Maxwelliano, em que existe uma certa fração do espectro epitérmico sobreposto ao térmico, a taxa de reação é a dada pela equação (40).

Com o formalismo de Westcott é possível definir um fator de correção g (fator de Westcott) que permite obter a secção de choque Maxwelliana efetiva $\hat{\sigma}_m$. Este fator g tem a finalidade de corrigir a secção de choque efetiva $\hat{\sigma}_m$ para a influência da temperatura e para a variação da secção de choque na região Maxwelliana. Os valores de g para diversos materiais e temperaturas podem ser encontrados na literatura, assim como é possível se encontrar valores para σ_0 .

O parâmetro r representa a fração de nêutrons epitérmicos e o fator S é uma quantidade dependente da temperatura relacionada com a integral de ressonância reduzida.

Através do formalismo de Westcott, para se obter o fluxo convencional, basta isolar o fator nv_0 da equação (40):

$$\phi = \frac{R}{\sigma_0(g + rs)} \quad (42)$$

2.5.2 Convenção de Högdal

A introdução desta convenção nos parâmetros INAA foi realizada por De Corte e Simonits em 1989 (DE CORTE, 1989a e 1989b). Apesar de as convenções de Westcott e Stoughton-Halpering serem mais gerais, Högdal considerou que realmente são poucos os radionuclídeos que não cumprem a lei $\sigma \sim \frac{1}{v}$. Esta convenção baseia-se no fato experimental que, se uma amostra é irradiada em uma cápsula de cádmio de 1 mm de espessura, a cápsula absorverá completamente os nêutrons de energias inferiores a $E_{Cd} = 0,55$ eV (subcádmicos), deixando passar livremente os de energias superiores (epicádmicos). Assim, a taxa de reação por núcleo, de acordo com Högdal, é dada por:

$$R = \int_0^{\infty} \sigma(v) \phi(v) dv = \int_0^{v_{Cd}} \sigma(v) \phi(v) dv + \int_{v_{Cd}}^{\infty} \sigma(v) \phi(v) dv \quad (43)$$

onde $v_{Cd} = \sqrt{\frac{2E_{Cd}}{m_n}}$ é velocidade do nêutron correspondente à energia de corte do cádmio ($E_{Cd} = 0,55\text{eV}$). Para reações (n, γ) sem ressonâncias abaixo de $0,55\text{eV}$ (o que significa fator de Westcott $g = 1$) a dependência com a relação $1/v$, descrita na equação (32) pode ser aplicada para a velocidade do nêutron abaixo de v_{Cd} . Substituindo as equações (32) e (34) na equação (43) temos:

$$\int_0^{v_{Cd}} \sigma(v) \phi(v) dv = \int_0^{v_{Cd}} \frac{\sigma_0 v_0}{v} \phi(v) dv = \sigma_0 v_0 \int_0^{v_{Cd}} n(v) dv = \sigma_0 \phi_{th} = R_{th} \quad (44)$$

onde o fluxo de nêutrons térmicos convencional, ϕ_{th} , em $\text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$, é dado por:

$$\phi_{th} = v_0 \int_0^{v_{Cd}} n(v) dv \quad (45)$$

A última integral da equação (43) pode ser escrita por:

$$\int_{v_{Cd}}^{\infty} \sigma(v) \phi(v) dv = \int_{E_{Cd}}^{\infty} \sigma(E) \phi(E) dE = R_e \quad (46)$$

Considerando-se, da equação (30), que $\phi(E) \sim \frac{1}{E^{1+\alpha}}$, para energias maiores que $0,35\text{eV}$, o fluxo de nêutrons epitérmico é descrito por (DE CORTE, 1987b):

$$\phi_e(E) = \phi_e(E_{ref}) \frac{(E_{ref})^{1+\alpha}}{E^{1+\alpha}} \quad (47)$$

onde E_{ref} é uma energia de referência escolhida arbitrariamente (usualmente, por convenção, 1eV). Substituindo a equação (47) na equação (46) vem:

$$\int_{E_{Cd}}^{\infty} \sigma(E) \phi(E) dE = \int_{E_{Cd}}^{\infty} \sigma(E) \frac{(E_{ref})^\alpha}{E^{1+\alpha}} \phi_e(E_{ref}) E_{ref} dE = I_0(\alpha) \phi_e = R_e \quad (48)$$

onde

$I_0(\alpha)$ – integral de ressonância;

ϕ_e – fluxo de nêutrons epitérmicos convencional, em $\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$.

com

$$I_0(\alpha) = \int_{E_{Cd}}^{\infty} \sigma(E) \frac{(E_{ref})^\alpha}{E^{1+\alpha}} dE \quad (49)$$

e

$$\phi_e = \phi_e(E_{ref}) E_{ref} \quad (50)$$

Substituindo as equações (44) e (48) na equação (43) é possível escrever a taxa de reação por núcleo alvo por:

$$R = R_{th} + R_e = \phi_{th} \sigma_0 + \phi_e I_0(\alpha) \quad (51)$$

Assim, a taxa de reação é uma composição das contribuições dos nêutrons térmicos e epitérmicos.

2.6 Determinação do parâmetro f

Dos vários métodos para determinação da razão entre os fluxos térmico e epitérmico, dois são os mais usados de forma experimental, em qualquer canal de um reator: são os métodos da razão de cádmio e o multiisotópico.

a) Método da razão de cádmio:

$$f = (F_{Cd} R_{Cd} - 1) Q_0(\alpha) \frac{G_e}{G_{th}} \quad (52)$$

onde

R_{Cd} – a razão de cádmio (razão entre a atividade específica do radionuclídeo irradiado sem cobertura de cádmio e a atividade específica do radionuclídeo irradiado com cobertura de cádmio);

F_{Cd} – fator de transmissão epitérmica do cádmio.

com

$$R_{Cd} = \frac{R}{R_e} \quad (53)$$

Este método é muito simples, mas tem a desvantagem de que o fluxo de nêutrons pode variar significativamente durante as irradiações.

b) Método dos monitores bi-isotópicos descobertos

$$f = \frac{G_{e,1} \frac{k_{0,c(1)}}{k_{0,c(2)}} \frac{\varepsilon_{p,1}}{\varepsilon_{p,2}} Q_{0,1}(\alpha) - G_{e,2} \frac{A_{sp,1}}{A_{sp,2}} Q_{0,2}(\alpha)}{G_{th,2} \frac{A_{sp,1}}{A_{sp,2}} - G_{th,1} \frac{k_{0,c(1)}}{k_{0,c(2)}} \frac{\varepsilon_{p,1}}{\varepsilon_{p,2}}} \quad (54)$$

onde, normalmente

$G_{e,1}$, $G_{th,1}$, $k_{0,c(1)}$ e $A_{sp,1}$ referem-se ao $^{97}\text{Zr}/^{97m}\text{Nb}$ (743,3keV);

$G_{e,2}$, $G_{th,2}$, $k_{0,c(2)}$ e $A_{sp,2}$ referem-se ao ^{95}Zr (724,2keV).

A Tabela 2.1 mostra os monitores mais usados para determinação da relação f pelo método do monitor bi-isotópico sem cádmio, necessária para a aplicação do método de padronização k_0 .

Tabela 2.1 - Dados nucleares (DE CORTE & SIMONITS, 2003) dos radionuclídeos mais importantes usados como monitores para determinação dos parâmetros α e f .

Radionuclídeo	σ_0 (barn)	I_0 (barn)	$Q_0(I_0/\sigma_0)$	$T_{1/2}$
^{198}Au	98,65	1550	15,71	2,695 (d)
^{60}Co	37,2	72,6	1,993	5,271 (a)
^{95}Zr	0,053	0,268	5,05	64,03 (d)
^{97}Zr	0,021	5,28	248	16,74 (h)
^{51}Cr	15,2	8,1	0,53	27,69 (d)
$^{99}\text{Mo}/^{99m}\text{Tc}$	0,131	6,96	53,1	66,02 (h)

2.7 Determinação do parâmetro α

Os métodos (DE CORTE *et al*, 1987a; DE CORTE , 1987b) geralmente utilizados para a determinação experimental do parâmetro α são: *Método da*

Razão de Cádmio com Monitores Múltiplos (“Cd-ratio multi-monitor method”), *Método de Monitores Múltiplos Cobertos Com Cádmio* (“Cd-covered multi-monitor method”) e o *Método dos três monitores descobertos* (“Bare triple monitor method”).

Quando se aplica o método do k_0 em NAA, em lugar de considerar a distribuição do fluxo de nêutrons epitérmicos como uma função dependente de $1/E$, a qual não é satisfatória para uma boa precisão da análise (DE CORTE *et al.*, 1982), se recomenda utilizar a representação semi-empírica dada pela equação (30) que demonstrou ser satisfatória para as necessidades de INAA e onde α é uma medida do quanto se afasta o fluxo de nêutrons epitérmicos do comportamento ideal e é característico de cada posição de irradiação do reator. Na literatura internacional, se reportam tanto valores positivos como negativos de α (DE CORTE *et al.*, 1984) comparados com o caso ideal, como se ilustra na Figura 2.2.

A representação $1/E^{1+\alpha}$ induz a necessidade de se realizar determinadas correções à integral de ressonância (e aos resultados analíticos) para um fluxo de nêutrons epitérmicos não ideal (DE CORTE *et al.*, 1986). É por isso que, quando se realiza o cálculo da concentração de um elemento em uma determinada amostra, o parâmetro α deve ser conhecido, para manter a precisão e exatidão da análise.

2.7.1 Método de razão de cádmio em multimonitores

Neste método, dois conjuntos de n monitores são irradiados: um conjunto com uma cobertura de cádmio e outro conjunto sem cobertura de cádmio, nas mesmas condições de fluxo de nêutrons. Após as irradiações, a razão de cádmio dos monitores é determinada para cada um dos monitores e o parâmetro α é obtido pela inclinação ($-\alpha$) curva dada por (DE CORTE 1987b)

$$Y_i = a + \alpha X_i \quad (55)$$

onde

$$X_i = \log \bar{E}_{r,i} \quad (56)$$

e

$$Y_i = \frac{(\bar{E}_{r,i})^{-\alpha}}{(F_{Cd,i} R_{Cd,i} - 1) Q_{0,i}(\alpha) G_{e,i} / G_{th,i}} \quad (57)$$

onde $\bar{E}_{r,i}$ é a média das energias de ressonância na secção de choque de absorção de nêutrons para o alvo i .

O parâmetro α pode ser obtido por meio de um ajuste, aplicando-se o método dos mínimos quadrados com matriz de covariância (CARDOSO, 2011).

2.7.2 Método de multimonitores cobertos com Cádmi

Neste método, um conjunto de monitores é irradiado com uma cobertura de cádmio e as atividades dos radionuclídeos são determinadas por meio de um espectrômetro de HPGe, calibrado em eficiência. Considerando que as secções de choque de captura de nêutrons dos monitores se comportem de acordo com a lei $1/v$ na região térmica, o parâmetro α é obtido pela inclinação ($-\alpha$) curva dada pelas equações (55) e (56) com Y_i dado por (DE CORTE 1987b)

$$Y_i = \log \frac{(\bar{E}_{r,i})^{-\alpha} (A_{sp,i})_{Cd}}{k_{0,Au}(i) \varepsilon_{p,i} F_{Cd,i} Q_{0,i}(\alpha) G_{e,i}} \quad (58)$$

Como no método anterior, o parâmetro α pode ser obtido por meio de um ajuste, aplicando-se o método dos mínimos quadrados com matriz de covariância (CARDOSO, 2011).

2.7.3 Método dos três monitores descobertos

Neste método, um conjunto de dois monitores juntamente com um monitor de referência, é irradiado sem cobertura de cádmio. Logo depois de serem irradiados, as medições das atividades induzidas são feitas utilizando um detector de HPGe com uma curva de eficiência bem determinada. A tabela 2.1 mostra os monitores (^{95}Zr , ^{97}Zr e ^{198}Au) e os respectivos dados nucleares (DE CORTE & SIMONITS, 2003) relevantes para determinação do parâmetro α

utilizando-se o método “bare triple monitor”. De acordo com este método, o parâmetro α pode ser calculado resolvendo-se numericamente a seguinte equação (DE CORTE 1979)

$$(a-b)Q_{0,1}(\alpha)\frac{G_{e,1}}{G_{th,1}} - aQ_{0,2}(\alpha)\frac{G_{e,2}}{G_{th,2}} + bQ_{0,3}(\alpha)\frac{G_{e,3}}{G_{th,3}} = 0 \quad (59)$$

onde

$$a = \left[1 - \frac{A_{sp,2}}{A_{sp,1}} \cdot \frac{k_{0,Au}(1)}{k_{0,Au}(2)} \cdot \frac{\varepsilon_{p,1}}{\varepsilon_{p,2}} \right]^{-1} \quad (60)$$

$$b = \left[1 - \frac{A_{sp,3}}{A_{sp,1}} \cdot \frac{k_{0,Au}(1)}{k_{0,Au}(3)} \cdot \frac{\varepsilon_{p,1}}{\varepsilon_{p,3}} \right]^{-1} \quad (61)$$

e

$$Q_0(\alpha) = \frac{I_0(\alpha)}{\sigma_0} = \left[\frac{Q_0 - 0,429}{(\bar{E}_r)^\alpha} + \frac{0,429}{(2\alpha + 1)(0,55)^\alpha} \right] \quad (62)$$

Normalmente neste método são utilizados os radionuclídeos ^{97}Zr , ^{95}Zr e ^{198}Au . Neste caso, o índice 1 corresponde ao isótopo $^{97}\text{Zr}/^{97m}\text{Nb}$ (743,3 keV), o índice 2 ao isótopo ^{95}Zr (724,2 + 756,7 keV) e o índice 3 ao isótopo ^{198}Au (411,8 keV).

2.8 Fontes de erro no método do k_0 (BUČAR & SMODIŠ, 2006)

Na quantificação das incertezas, quando se usa o método de análise por ativação comparativa, onde amostras e padrões são irradiados simultaneamente, os parâmetros geralmente considerados incluem a massa das amostras e padrões, a estatística de contagem, interferências, gradientes de fluxo, geometria de contagem, etc. Quando se utiliza o método do k_0 -INAA, onde são aplicados valores determinados experimentalmente para alguns dados nucleares, parâmetros adicionais devem ser considerados além dos já mencionados, como: constante k_0 , Q_0 (Q_0 – razão entre a integral de ressonância (I_0) e a secção de choque para nêutrons térmicos (σ_0), ou seja, $Q_0 =$

I_0/σ_0 , onde $\sigma_0(n, \gamma)$ é a secção de choque para nêutrons térmicos), energia de ressonância efetiva $\bar{E}_r$, parâmetro f (razão de fluxo de nêutron térmico-epitérmico), α (parâmetro usado para descrever a real distribuição do fluxo de nêutrons epitérmicos, assumindo-se ser $1/E^{1+\alpha}$), e ε_p (eficiência do pico).

De Corte (DE CORTE, 1987b) apresentou uma extensiva revisão sobre as incertezas e propagação de erros no método k_0 -NAA. Dados de literatura sobre propagação de erros e típicas incertezas nos fatores e dados nucleares citados podem ser encontrados em (TIAN *et al.*, 2002).

Alguns programas de computação para determinar as incertezas combinadas da NAA já foram apresentados (ROBOUCH *et al.*, 2000 e YOUNES & ROBOUCH, 2003).

Bučar e Smodiš (BUČAR & SMODIŠ, 2006) reportam as incertezas intrínsecas do método k_0 -INAA, avaliando as incertezas parciais dos parâmetros nucleares e os parâmetros dados pelas condições de irradiação. Os fatores de propagação das incertezas foram determinados a partir das equações básicas do k_0 -NAA e as incertezas combinadas foram calculadas usando um programa de computação desenvolvido para esse propósito. As incertezas foram calculadas para as condições específicas do reator TRIGA Mark II do Jožef Stefan Institute. Em geral, valores na faixa de 1–2% foram obtidos para 44 elementos, para reações nucleares específicas.

Cardoso (CARDOSO, 2011) propôs o desenvolvimento de uma metodologia para o tratamento das incertezas do método k_0 de Análise por Ativação com Nêutrons, de forma abrangente e acurada, aplicando a metodologia de Análise por Covariâncias. Todos os parâmetros envolvidos na determinação da concentração de um elemento estudado foram analisados e foram estabelecidas as possíveis correlações entre as concentrações de elementos diferentes, para a mesma amostra e em amostras diferentes. Este procedimento gerou um número grande de correlações que foram tratadas rigorosamente. Os dados para análise foram obtidos experimentalmente, por meio de irradiações no reator de pesquisa IEA-R1 do IPEN-CNEN/SP. Um tratamento estatístico detalhado foi aplicado, verificando-se as diversas incertezas parciais e suas correlações. O método Monte Carlo foi aplicado em diversas fases do estudo.

3. O PROGRAMA k_0 -IAEA (ROSSBACH *et al.*, 2007)

Nos últimos anos, a Agência Internacional de Energia Atômica (AIEA) tem ajudado muitas instituições de seus Estados-Membros em desenvolvimento, prestando apoio a laboratórios analíticos nucleares por meio de assistência através de cooperação técnica, projetos de pesquisa, coordenando peritos, serviços e bolsas de estudos. Alguns desses laboratórios têm estabelecido boas práticas de laboratórios e bons sistemas de qualidade e estão prestando serviços a clientes em muitos campos como prospecções geológicas, pesquisa sobre contaminação ambiental, investigações biomédicas, aplicação da energia nuclear na agricultura, entre outras áreas. A Análise por Ativação com Nêutrons (NAA) é o carro-chefe nos laboratórios analíticos nucleares sempre que há disponível uma intensa fonte de nêutrons para irradiação de amostras, por ser um método não destrutivo, multi-elementar e com um alto grau de precisão e confiabilidade. A automação do processo de contagem e avaliação de dados para aumentar o rendimento das amostras e padronização do procedimento é um grande desafio em muitos laboratórios de INAA. Em um passado recente, foram desenvolvidos programas utilizando o método do k_0 para aplicação em NAA em vários laboratórios usando diferentes tipos de abordagens. Este método agora está bem estabelecido na comunidade analítica nuclear, embora o catálogo de dados para uso do k_0 esteja sob constante refinamento de cálculo e as rotinas básicas para a avaliação do elemento na amostra usando o k_0 precise ser vinculado de forma adequada. Um pacote de programa comercial para essa finalidade está disponível (Kayzero for Windows, 2008) mas é bastante caro para muitos laboratórios de pesquisas.

Um programa com interface de usuário para o ambiente Windows foi desenvolvido para ser distribuído gratuitamente pela Agência Internacional de Energia Atômica (IAEA), a fim de incentivar ainda mais o uso do k_0 em laboratórios de análise por ativação com nêutrons (NAA). O programa k_0 -IAEA deve promover a harmonização dos resultados analíticos de laboratórios de NAA, eliminando erros relativos aos cálculos dos resultados bem como as dificuldades de preparação de padrões. O método de validação com material SMELS (EGUSKIZA *et al.*, 2003), bem como materiais adequados para a caracterização das instalações de irradiação, foi associado com a distribuição do programa.

Introduzir o programa k_0 e torná-lo disponível gratuitamente poderia vir a diminuir o gasto de materiais de referência certificados para fins de calibração.

Um programa consistente utilizado para o cálculo dos resultados com base em um conjunto bem determinado de constantes físicas, fortalecerá a comunidade nuclear em relação a suas concorrentes não-nuclear.

Prevê-se para um futuro próximo incorporar módulos adicionais no programa k_0 -IAEA, como a determinação da área dos picos tornando os dados de entrada menos pesados e a implementação de PGNA.

O banco de dados principal utilizado foi o banco de dados k_0 (DE CORTE & SIMONITS, 2003 e BLAAUW, 1996), disponível no site do k_0 *The official k_0 website*, www.k0naa.org (ROSSBACH *et al.*, 2007) e complementado com o banco de dados em uso no Interfaculty Reactor Institute em Delft. Também são necessários os esquemas de decaimento dos radionuclídeos. Estes foram retirados da Tabela de Radionuclídeos (FIRESTONE, 1996).

O algoritmo que realiza esses cálculos no programa leva todos os fenômenos conhecidos em conta, tais como, escape, escape duplo, efeito de soma em cascata entre os raios gama ou envolvendo raios-X após a captura de elétrons ou conversão interna. As exceções são as correlações angulares, as perdas devido à coincidência Bremsstrahlung e, finalmente, não foram tomadas medições para corrigir as contagens de fontes não pontuais próximas ao detector.

Uma mistura de métodos é incorporada no programa k_0 -IAEA composto por uma abordagem proposta por De Felice, (DE FELICE *et al.*, 2000) onde uma medida de, por exemplo, ^{137}Cs é empregada para determinar a eficiência total dos picos e da abordagem (BLAAUW, 1993a e 1993b) de Delft, que é usado para o ajuste da curva de eficiência, sabendo a eficiência total dos picos e levando em conta o efeito de soma em cascata.

Originalmente, o método k_0 foi baseado na Convenção de Högdahl. Blaauw adaptou essa convenção, removendo todas as referências da energia de corte do cádmio das formulas do k_0 (BLAAUW *et al.*, 1991).

O programa k_0 -IAEA leva em conta as reações *threshold*, tipo [(n,p), (n,2n), (n, α), ...]. Qualquer número de espectros de amostras obtidas após qualquer número de irradiações podem ser interpretadas simultaneamente com o programa, uma vez que utiliza o método de interpretação holística (BLAAUW,

1993b e 1994b). Um bom procedimento para a análise das amostras é o empilhamento das amostras e monitores de fluxo alternadamente (como um sanduíche) no recipiente (coelho) de irradiação. O programa utiliza todos os monitores de fluxo da pilha para encontrar os parâmetros aplicáveis a uma amostra em particular ajustando uma linha reta, ou se necessário uma hipérbole, para os valores dos parâmetros observados em função da posição no recipiente de irradiação.

Um roteiro para utilização do programa k_0 -IAEA está no ANEXO 1 - UTILIZAÇÃO DO PROGRAMA k_0 -IAEA.

4. PARTE EXPERIMENTAL

4.1 Determinação dos parâmetros necessários para a implementação do método k_0 -NAA no laboratório de análise por ativação com nêutrons utilizando o programa k_0 -IAEA.

4.1.1 Determinação das curvas de eficiência de detecção dos raios gama em detector de Ge hiperpuro.

Para a determinação das curvas de eficiência de detecção dos raios gama utilizando o programa k_0 -IAEA foi necessário, primeiramente, configurar minuciosamente a geometria de contagem do sistema de espectrometria gama utilizado nas medições (Figura 4.1), pois o programa leva em conta medições como o tamanho do cristal, as dimensões do suporte de lucite onde a amostra é medida, as dimensões do porta-amostra de aço inox, as distâncias do suporte da fonte até o cristal entre outros parâmetros, como é visto nas Figuras 4.2 a 4.5, e na Tabela 4.1. Utilizou-se um detector de Ge hiperpuro modelo GX20190, com resolução de 1,90 keV para o pico de 1332 keV do ^{60}Co , ligado a uma placa multicanal 8192 CANBERRA S-100 em um microcomputador disponível no LAN-IPEN.

Figura 4.1 - Sistema de espectrometria gama.

Figura 4.2 - Suporte utilizado nas medições com as diferentes posições de contagem, com uma fonte.

Figura 4.3 - Dimensões do suporte.

Figura 4.4 - Dimensões do porta-amostras de lucite.

Figura 4.5 - Vista lateral do suporte de alumínio.

Tabela 4.1 - Dimensões do sistema de espectrometria gama

Detector			GX20190/(Canberra 1)	
Multicanal			8192 CANBERRA S-100	
Dimensões (mm)				
Cristal	Diâmetro		57,7	
	Comprimento		41,5	
	Camada morta	Topo	1	
		Lado	1	
Tampa superior (Be)	Diâmetro		75	
	Espessura		0,5	
Distância da tampa até o cristal			5	
Núcleo	Diâmetro		13	
	Altura		21	

O segundo passo foi medir as atividades de fontes radioativas de calibração de energias de raios gama e atividades conhecidas. Foram feitas medições das fontes em todas as distâncias (prateleira), conforme visto na Tabela 4.2. O tempo de medida foi baseado nas estatísticas de contagem. O suporte utilizado no detector possui quatro posições de medida como mostra a Figura 4.2. As fontes de calibração utilizadas foram ^{137}Cs (Certificado n° AI-010/91, n° de referência 37044, Atividade inicial 75,2 kBq, data 01/10/1991, IPEN-CNEN/SP) e ^{152}Eu (Certificado n° AI-023/97, n° de referência 52036, Atividade inicial 7,58 kBq data 01/09/1997, IPEN-CNEN/SP). Na Figura 4.2, é mostrado um exemplo de como são as fontes.

Tabela 4.2 - Medições das fontes

Fonte de calibração	Tempo de medição	Prateleira (posição da fonte)	Distância da fonte ao detector (mm)
^{152}Eu	1 h	0	13,3
	1 h	1	46,6
	1 h	2	74,8
	1 h	3	102,6
^{137}Cs	20 min	0	13,3
	20 min	1	46,6
	20 min	2	74,8
	20 min	3	102,6
Background	15 h		

Por fim, os dados foram introduzidos no programa k_0 -IAEA. Depois de introduzidos, foram analisados, e depois de analisados, foram executadas as rotinas para fazer os cálculos e a construção das curvas de eficiência. As curvas de eficiência obtidas podem ser vistas nas Figuras 4.6 a 4.9. No Anexo 1 é explicado como são feitas todas as etapas de introdução, análise e construção das curvas de eficiência no programa k_0 -IAEA.

Figura 4.6 - Curva de eficiência para a posição 0.

Figura 4.7 - Curva de eficiência para a posição 1.

Figura 4.8 - Curva de eficiência para a posição 2.

Figura 4.9 - Curva de eficiência para a posição 3.

4.1.2. O reator nuclear IEA-R1 e a Estação Pneumática de Irradiação

O reator IEA-R1 é um reator nuclear de pesquisa (4,5 MW) com o núcleo imerso em uma piscina contendo 273m³ de água desmineralizada. A piscina tem cerca de 9m de profundidade, por 3m de largura e 11m de comprimento. O núcleo do reator está situado a 6,9m da superfície da piscina,

tem a forma de um paralelepípedo, e é composto por 20 elementos combustível padrão, 4 elementos controle, cerca de 25 refletores e 7 posições de irradiação (Figuras 4.10 e 4.11).

Figura 4.10 - Reator IEA-R1 do IPEN-CNEN/SP.

Figura 4.11 - Configuração do reator IEA-R1 do IPEN-CNEN/SP.

O reator IEA-R1 do IPEN-CNEN/SP tem uma estação pneumática adequada para irradiações de curta duração. A estação é ligada ao reator por meio de um tubo pneumático (Figura 4.13). As amostras são enviadas para irradiação pneumaticamente e são trazidas após a irradiação automaticamente. As medições das amostras podem ser feitas rapidamente após a irradiação na sala de contagem próxima à estação. O tempo de transferência entre a estação e a posição de irradiação é de aproximadamente 12s e o tempo máximo de irradiação é de 30min, em recipientes de irradiação (coelhos) de polietileno (Figura 4.12). As medições das massas das amostras (até 1g) foram feitas em envelopes de polietileno (saquinhos) e encapsuladas nos coelhos de polietileno e enviadas para irradiação.

Para irradiações longas (mais que 30 minutos), as medições das massas das amostras (até 1g) foram feitas em envelopes de polietileno e encapsuladas em coelhos de alumínio (Figura 4.14) e irradiadas nos dispositivos de irradiação do reator IEA-R1 (Figura 4.11). Para este estudo foi escolhida a posição de irradiação Posição 24B/Prateleira 2.

Figura 4.12 - Recipiente de irradiação utilizado na estação pneumática do reator IEA-R1 (FERNANDO, 2011).

Figura 4.13 - Sistema pneumático de irradiação de amostras no reator IEA-R1.

Figura 4.14 - Recipiente de irradiação utilizado na para irradiações longas no núcleo do reator IEA-R1.

4.1.3. Determinação dos parâmetros de fluxo

A determinação das concentrações requer o conhecimento dos valores de alguns parâmetros da posição de irradiação da amostra, a saber:

- α - o índice de não-idealidade do espectro de nêutrons epitérmicos;
- f – a relação ϕ_{th}/ϕ_e ;
- T_n – a temperatura neutrônica na posição de irradiação.

Os parâmetros f e α para a Estação Pneumática de irradiação curta do reator nuclear IEA-R1 IPEN CNEN/SP foram determinados através da irradiação de um conjunto composto de aproximadamente 25 mg de uma folha de Zr 0,127 mm de espessura e 99,8% de pureza, juntamente com 3mg de um fio de uma liga Al-0,1%Au (Certified Reference Material IRMM-530R), por 2 minutos. Os dados nucleares das três reações nucleares $^{197}\text{Au}(n,\gamma)^{198}\text{Au}$, e $^{94,96}\text{Zr}(n,\gamma)^{95,97}\text{Zr}$ estão resumidos na Tabela 4.3 (DE CORTE & SIMONITS 2003). O tempo de irradiação de 2 min foi definido com base nas estatísticas de contagem e tempo morto depois de muitos testes e tentativas de calcular os parâmetros através do

programa k_0 -IAEA, até obtermos os valores concordantes com o esperado. O tempo de irradiação nas irradiações longas foi de 8 horas.

O fluxo de nêutrons rápido na Estação Pneumática foi determinado pela irradiação de cerca de 20mg uma folha de Ni de 0,1016mm de espessura e 99,99% de pureza (Reactor Experiments Inc) e na Posição 24B/Prateleira 2 foi determinado pela irradiação de cerca de 20mg de uma folha de Fe de 0,1016mm de espessura e 99,99% de pureza (Reactor Experiments, Inc.).

A temperatura neutrônica foi determinada pela irradiação de 3mg de uma folha de Lu de 0,1016mm de espessura e 99,963% de pureza (Reactor Experiments, Inc.).

Tabela 4.3 - Dados nucleares usados na caracterização do fluxo de nêutrons (DE CORTE & SIMONITS 2003)

Reação Nuclear	$Q_0(\sigma, \%)$	$E_r(eV)$	$T_{1/2}$	$E_\gamma(keV)$	$k_{0,Au}(\sigma, \%)$
$^{94}\text{Zr}(n,\gamma)^{95}\text{Zr}$	5,31 (3,3)	6260	64,02 dias	724,2 + 756,7	2,00E-4 (1,2)
$^{96}\text{Zr}(n,\gamma)^{97}\text{Zr}$	251,6 (1)	338	16,74 horas	743,4	1,24E-5 (0,3)
$^{197}\text{Au}(n,\gamma)^{198}\text{Au}$	15,7	5,65	2,69 dias	411,8	1

As medições da radioatividade induzida foram feitas utilizando o detector HPGe já caracterizado, aproximadamente 2 horas após a irradiação. O tempo das medições foi baseado nas estatísticas de contagens.

As medições foram primeiramente realizadas com os monitores de fluxo separadamente, porém, dessa forma, o programa não conseguiu identificar todos os fotopicos necessários para o cálculo dos parâmetros.

Depois de consultar o autor do programa, e muitas tentativas vãs de irradiação e contagem, os monitores de fluxo foram medidos em conjunto, de forma que todos os picos aparecessem no mesmo espectro. Para isso, os monitores foram colocados no porta-amostra de uma forma que ficassem um do lado do outro e não um acima do outro. Segundo o autor do programa, existe uma maneira de introduzir os espectros separadamente, mas não conseguimos fazer dessa forma. Outro grande problema enfrentado nesta etapa foi a introdução das concentrações de Au, Zr, Lu e Ni ou Fe, como um único monitor. Essa concentração foi calculada considerando-se todos os elementos numa só liga (mix), e calculando-se a concentração de cada um deles na liga, levando-se em conta sua massa, concentração e grau de pureza. A Tabela 4.4 mostra como foram feitos tais cálculos, tanto para irradiação na Estação Pneumática como para

irradiação na Posição 24B/Prateleira 2. A quantidade do elemento é o produto da multiplicação da massa pela pureza e a concentração é o quociente da divisão entre a quantidade e a massa total (Tabela 4.4).

O procedimento para calcular os parâmetros na Posição 24B/Prateleira 2 no núcleo do reator IEA-R1 IPEN CNEN/SP foi o mesmo.

Tabela 4.4 - Certificado dos monitores como um "mix"

Tabela 4.4 - Certificado dos monitores como um "mix"				
Monitor	Massa (mg)	Elemento	Concentração	Quantidade (mg)
Au	3,57	Au	0,100%	0,00357
	3,57	Al	99,900%	3,56643
Zr	28,67	Zr	99,800%	28,61266
Fe ou Ni	19,03	Ni	99,990%	19,0281
Lu	3,13	Lu	99,963%	3,12884
Massa total				54,3396
Concentração				
CERTIFICADO do "mix":	Au		0,00657%	
	Al		6,56322%	
	Zr		52,65527%	
	Ni		35,017%	
	Lu		5,75794%	

As medições da radioatividade induzida foram feitas utilizando o detector HPGe já caracterizado, aproximadamente 2 dias após a irradiação. O tempo das medições foram baseadas nas estatísticas de contagens.

Após as medições, os dados foram introduzidos no programa k_0 -IAEA e analisados. Depois de analisados, foram calculados os parâmetros α e f . No Anexo 1 é explicado como são feitas todas as etapas de introdução e análise para o programa k_0 -IAEA calcular os valores dos parâmetros.

Em outros trabalhos, têm-se utilizado o par ^{51}Cr - $^{99}\text{Mo}/^{99\text{m}}\text{Tc}$ com período de semi-desintegração de 27,69 dias e 66,02 horas respectivamente. Para este fim, esse par é muito mais confortável com relação ao tempo de decaimento com que tais monitores devem ser medidos (HERRERA *et al.*, 1992).

4.1.4. Análise de Materiais de Referência

Existe um número significativo de elementos importantes quando se analisa amostras geológicas, tais como Al, Dy, V, Ti, Mg, Mn, cujos produtos de ativação são radionuclídeos de meia-vida curta (segundos a minutos) ou média (minutos a horas). Assim, primeiramente, o método k_0 -INAA foi utilizado na estação pneumática do reator IEA-R1, para analisar os elementos Al, Dy, Na, K, Mn, Mg, Sr, V e Ti em matrizes geológicas. Para este propósito, foi feita a caracterização dos parâmetros do fluxo de nêutrons da estação pneumática de irradiação, pelo método k_0 -INAA. Da mesma forma, para a determinação de outros elementos tais como Na, K, Ca, La, Ce, Cr, Fe, Br, Ga, Zr, Zn, As, Nd, Sm, Eu, Tb, Yb, Lu, Th, U, Sc, Co, Rb, Cs, Ba, Hf, Ta, Sr, Mo, Sb, W, que também são de interesse na análise de amostras geológicas, cujos produtos de ativação dão origem a radionuclídeos de meia-vida longa (dias e anos), foi feita a caracterização dos parâmetros do fluxo de nêutrons da Posição 24B/Prateleira 2 no núcleo do reator IEA-R1 para irradiações longas (4 horas ou mais), pelo método k_0 -INAA.

Para validar o método, foram analisados materiais de referência representantes dos diversos tipos de matrizes geológicas comumente analisadas no LAN-IPEN: basaltos JB-1 (GSJ) e BE-N (IWG-GIT), granito GS-N (ANRT), andesito AGV-1 (USGS), solo SOIL-7 (IAEA) e sedimento Buffalo River Sediment (NIST-BRS-8704).

Foram medidas cerca de 100mg das amostras em envelopes de polietileno previamente limpos com solução de ácido nítrico diluído. As amostras foram inseridas em recipientes de polietileno (para irradiação na estação pneumática, Figura 4.12) e de alumínio (para as irradiações longas, Figura 4.14) e irradiados no reator IEA-R1 do IPEN-CNEN/SP. Em cada irradiação, foi também irradiado um monitor de fluxo (cerca de 3 mg de uma liga Al-0,1%Au, IRMM-530R). Foram realizadas análises em replicata (6 replicatas).

O tempo de irradiação para a determinação dos elementos que originam radionuclídeos de meia-vida curta foi de 10 segundos e as condições de medições por espectrometria gama, uma após cerca de 5 minutos outra após 5 minutos e a terceira após 60 a 90 minutos como mostra a Tabela 4.5. O tempo e a massa foram definidos depois de diversos testes com base nas estatísticas de

contagem, tempo morto e análise pelo programa, até se obter as condições ideais.

As condições de irradiação e contagem para a determinação dos elementos que originam radionuclídeos de meia-vida longa foram semelhantes às adotadas nas análises realizadas pelo método comparativo, a saber: tempo de irradiação de 8 horas e duas séries de medições por espectrometria gama, uma após cerca de 5 dias e a segunda após 10 a 15 dias conforme é mostrado na Tabela 4.6. A posição de contagem das amostras variou conforme o tempo de decaimento após a irradiação, de modo a se manter o tempo morto abaixo de 10%.

Após as medições, os dados foram introduzidos no programa k_0 -IAEA e analisados. Depois de analisados, foram calculados os valores das concentrações dos elementos presentes na amostra e comparados com os valores certificados. No Anexo 1 é explicado como são feitas todas as etapas de introdução e análise dos dados das amostras para o programa k_0 -IAEA calcular as concentrações dos elementos.

Tabela 4.5 - Condições de medida para cada elemento nas irradiações curtas

Elemento	Radionuclídeo	Energia (keV)	$T_{1/2}$	Tempo de irradiação	Intervalo de decaimento (minutos)
Al	^{28}Al	1778,97	2,24 min	10 s	5
Dy	^{165}Dy	94,7; 361,68	2,33 h		60 – 90
Eu	$^{152\text{m}}\text{Eu}$	121,78; 344,28	9,31 h		60 – 90
K	^{42}K	1524,7	12,36 h		60 – 90
Mg	^{27}Mg	843,74; 1014,42	9,46 min		5
Mn	^{56}Mn	846,77; 1810,77	2,58 h		60 – 90
Na	^{24}Na	1368,63	14,96 h		60 – 90
Sr	$^{87\text{m}}\text{Sr}$	3885,32	2,81 h		60 – 90
Ti	^{51}Ti	320,08	5,76 min		5
V	^{52}V	1434,07	3,74 min		5

Tabela 4.6 - Condições de medida para cada elemento nas irradiações longas

Elemento	Radionuclídeo	Energia (keV)	T _{1/2}	Tempo de Irradiação	Intervalo de decaimento (dias)
Na	²⁴ Na	1368,63	14,96 h	8 horas	5
K	⁴² K	1524,7	12,36 h		5
Ca	⁴⁷ Ca	159; 1296	4,54 d		5 – 15
La	¹⁴⁰ La	328,6; 486,8; 1595,4	40,27 h		5
Ce	¹⁴¹ Ce	145,4	32,5 d		15
Cr	⁵¹ Cr	320	27,7 d		15
Fe	⁵⁹ Fe	1099; 1291,6; 192,5	44,5 d		15
Ga	⁷² Ga	630,1; 810,5; 1276,5	14,3 h		5
Zr	⁹⁵ Zr	724,2; 756,73	64,02 d		15
Zn	⁶⁵ Zn	1115,6	243,9 d		15
As	⁷⁶ As	559; 657	26,32 h		5
Nd	¹⁴⁷ Nd	91,4; 531,0	11,06 d		5 – 15
Sm	¹⁵³ Sm	103	47,1 h		5
Eu	¹⁵² Eu	1407,5	12,2 a		15
Tb	¹⁶⁰ Tb	879,4	73,0 d		15
Yb	¹⁷⁵ Yb	396,1	101 h		5
	¹⁶⁹ Yb	177,0; 197,8	30,6 d		15
Lu	¹⁷⁷ Lu	208,4	6,75 d		5 -15
Th	²³³ Pa	311,5	27,0 d		15
U	²³⁹ Np	277,5	2,35 d		5
Sc	⁴⁶ Sc	889,4	83,9 d		15
Co	⁶⁰ Co	1332,4	5,24 a		15
Rb	⁸⁶ Rb	1076,6	18,66 d		15
Cs	¹³⁴ Cs	795,8	2,07 a		15
Ba	¹³¹ Ba	496,3	11,5 d		15
Hf	¹⁸¹ Hf	482,2	44,6 d		15
Ta	¹⁸² Ta	1188,8; 1221,6	115,1 d		15
Sr	⁸⁵ Sr	514	64 d		15
Mo	⁹⁹ Mo	140,6	66 h		5 -15
Sb	¹²⁴ Sb	1325,5	60,9 d		15
W	¹⁸⁷ W	72,3; 134,3; 479,3; 618,1	24 h		5

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Valores de f e α para as posições de irradiação utilizadas

As tabelas 5.1 e 5.2 apresentam os valores dos parâmetros de fluxo f e α para a estação pneumática de irradiação e para a Prateleira 24B/Posição 2 do reator IEA-R1.

Tabela 5.1. Dados nucleares da posição de irradiação de Estação Pneumática

Parâmetros	Valores
Fluxo de nêutrons térmicos, ϕ_{th} ($m^{-2} s^{-1}$)	$(8,6 \pm 0,2) \cdot 10^{16}$
Temperatura neutrônica, T_n (K)	$310,00 \pm 0,01$
Razão fluxo térmico epitérmico, f	44 ± 6
Desvio da distribuição do fluxo de nêutrons epitérmicos da lei ideal $1/E$, α	$-0,08 \pm 0,02$

Tabela 5.2. Dados nucleares da posição de irradiação na Posição 24B/Prateleira 2

Parâmetros	Valores
Fluxo de nêutrons térmicos, ϕ_{th} ($m^{-2} s^{-1}$)	$(6,3 \pm 0,09) \cdot 10^{16}$
Temperatura neutrônica, T_n (K)	310 ± 5
Razão fluxo térmico epitérmico, f	35 ± 1
Desvio da distribuição do fluxo de nêutrons epitérmicos da lei ideal $1/E$, α	$-0,049 \pm 0,006$

Entre a caracterização da posição de irradiação da Estação Pneumática e da Posição 24B/Prateleira 2, houve uma variação na potência do reator de 3,5 MW para 4,0 MW, o que pode explicar o fato de o fluxo na Estação Pneumática ser mais alto que o da Posição 24B/Prateleira 2.

5.2 Resultados obtidos para os materiais de referência analisados e avaliação estatística

Para avaliar os resultados obtidos nesse trabalho, os valores encontrados foram comparados aos valores recomendados, utilizando três critérios estatísticos comumente empregados em testes laboratoriais: *z-score*, *zeta-score* e *U-score*.

A seguir, será feita uma descrição mais detalhada destes critérios estatísticos.

5.2.1 *z-score*, *zeta-score*, *U-score* e erro relativo (*Bias*)

As intercomparações laboratoriais são realizadas por várias razões (ISO/IEC Guide 43-1, 1997).

- para validar procedimentos teste,
- para certificar materiais de referência,
- para avaliar a competência de laboratórios (teste de proficiência),
- ou, de um modo mais geral, para investigar o grau de comparabilidade entre laboratórios

Independentemente do objetivo específico de uma intercomparação, os resultados podem ser utilizados pelo laboratório participante para:

- verificar a *performance* do seu procedimento teste e/ou dos operadores,
- demonstrar sua competência para clientes e organismos de acreditação,
- ganhar informações úteis para a avaliação de sua incerteza de medida

Em testes de proficiência, os organizadores geralmente avaliam *scores* como uma medida quantitativa do desempenho do laboratório. Há diferentes tipos de *scores*, e os mais comumente usados são: *z-score*, o *zeta-score* (ISO 13528, 2005) e o *U-score* (BROOKS *et al.*, 1979 e SHAKHASHIRO *et al.*, 2006).

Vamos, primeiramente, discutir o *z-score* (63) e o *zeta-score* (64), que são dados pelas seguintes expressões (EUROLAB *Cook Book* – Doc No. 3).

z-score:

$$Z = \frac{X_{\text{exp}} - X_{\text{cert}}}{\sigma} \quad (63)$$

O desvio padrão σ foi calculado pela função modificada de Horwitz (MOON *et al.*, 2009). Esta função é definida pela seguinte equação.

$$c = \begin{cases} 0,22 \cdot c & \text{se } c > 1,2 \cdot 10^{-7} \\ 0,02 \cdot c^{0,8495} & \text{se } 1,2 \cdot 10^{-7} \leq c \leq 0,138 \\ 0,01 \cdot c^{0,5} & \text{se } c > 0,138 \end{cases}$$

onde c indica a relação de massa adimensional (um exemplo: $1 \text{ mg/kg} = 10^{-6}$).

zeta-score:

$$zeta = \frac{|X_{\text{exp}} - X_{\text{cert}}|}{\sqrt{u_{\text{exp}}^2 + u_{\text{cert}}^2}} \quad (64)$$

onde:

X_{exp} : resultado do laboratório,

X_{cert} : valor recomendado,

σ : desvio padrão da avaliação da performance,

u_{exp} : incerteza padrão do resultado do laboratório,

u_{cert} : incerteza padrão do valor recomendado.

O numerador de ambos os *scores* dá a diferença absoluta entre o resultado do laboratório e o valor recomendado, que pode ser estabelecido por um ou mais laboratórios de referência, ou ser derivado de um valor de consenso definido pelo grupo de laboratórios participantes.

No caso de materiais de referência, geralmente o organismo distribuidor fornece um relatório com valores certificados, com as respectivas incertezas, e/ou valores recomendados e de informação. Os materiais de referência mais recentes informam se as incertezas dos resultados são um desvio padrão, ou incerteza expandida ($\pm 2s$), mas os materiais de referência mais antigos ainda não adotavam essa prática.

O desvio-padrão no denominador do *z-score* é uma medida da variabilidade real ou aceita dos resultados. O denominador do *zeta-score* representa a incerteza padrão combinada da diferença no numerador. Portanto, ambos *scores* têm em comum que a diferença real entre o resultado do laboratório e o valor recomendado é avaliada em relação a uma estimativa da variação esperada ou aceita dos resultados.

A diferença entre os dois *scores* é que o *z-score* avalia todos os laboratórios em relação ao mesmo valor numérico, enquanto que o *zeta-score* leva em conta a incerteza individual do laboratório. O *zeta-score* é apropriado

para avaliar a estimativa da incerteza. Se a incerteza estiver correta, o *zeta-score* deverá estar na faixa de -2 a 2.

Os organizadores de testes de proficiência geralmente usam a seguinte classificação para o resultado de um laboratório participante:

- z, zeta $\leq$ 2: resultado satisfatório
- 2 < z, zeta < 3: resultado questionável,
- z, zeta > 3: resultado insatisfatório.

No caso do *U-score* (SHAKHASHIRO *et al.*, 2006), a avaliação inclui as incertezas experimentais e dos valores recomendados em um nível de confiança de 95% ($\pm 2s$). Consequentemente, a performance de um método aplicando-se o teste clássico *z-score* não mostrará, necessariamente, o mesmo nível de *performance* quando as incertezas analíticas são consideradas na avaliação. O mesmo ocorre em relação ao *zeta-score*, quando se utilizam as incertezas combinadas do valor medido. O *U-score* é dado pela expressão (65).

U-score:

$$U = \frac{|X_{\text{exp}} - X_{\text{cert}}|}{\sqrt{U_{\text{exp}}^2 + U_{\text{cert}}^2}} \quad (65)$$

onde

U < 2,58 nível de confiança de 99,5%;

U < 1,96 nível de confiança de 95%.

Erro relativo (*Bias*):

$$Bias = \left(\frac{|X_{\text{exp}} - X_{\text{cert}}|}{X_{\text{cert}}} \right) \cdot 100$$

5.2.2 Avaliação estatística dos resultados

Os resultados obtidos para uma série de 6 replicatas, assim como a porcentagem de erro em relação aos valores recomendados (erros relativos), e os resultados dos três critérios estatísticos estão nas tabelas 5.3 a 5.8 (irradiações curtas) e 5.9 a 5.14 (irradiações longas).

A incerteza das medições experimentais utilizadas no cálculo foram as fornecidas pelo programa k_0 -IAEA, que são calculadas considerando-se fontes de incerteza tais como área do pico, constante k_0 , fluxo de nêutrons, f e α , sendo, portanto, a incerteza combinada. As incertezas dos materiais de referência foram as descritas nos relatórios fornecidos pelos organismos distribuidores, e são dadas em um limite de confiança de 95%. No caso do AGV-1, a incerteza é dada no certificado como 1 desvio padrão ($\pm 1s$), mas na tabela foi adotada a incerteza expandida ($\pm 2s$).

Analisando-se os resultados em termos de porcentagem de erro em relação aos valores certificados (erros relativos), vê-se que os erros ficaram entre 0 e 10%, exceto para o Zn no AGV-1 (11,4%) e Mg no GS-N (13,4%). É importante notar que os erros ficaram aleatoriamente acima e abaixo dos valores recomendados, mostrando que não há erros sistemáticos.

As figuras 5.1 a 5.18 e 5.25 a 5.42 mostram as cartas-controle obtidas utilizando-se os critérios estatísticos adotados. Para uma melhor visualização das diferenças entre os resultados obtidos pelos os três critérios estatísticos, foram construídas as figuras 5.19 a 5.24 e 5.43 a 5.48.

Se analisarmos os dados pelo critério do *z-score*, observamos que a maioria dos resultados podem ser considerados satisfatórios ($z < 2$). Por este critério, somente os resultados obtidos para Mg no GS-N e no JB-1 podem ser considerados insatisfatórios ($z > 3$). Já quando se utiliza o *zeta-score* como critério de avaliação dos dados, obtêm-se resultados questionáveis ($2 < \text{zeta} < 3$) para Mg no BE-N, Mn e Eu no GS-N. Os valores de *zeta-score* mostram resultados insatisfatórios ($\text{zeta} > 3$) para Mn no BE-N, Mg, Ce e La no GS-N, Mg no JB-1, e Th e Eu no Buffalo River Sediment. Vemos que este critério é mais restritivo, uma vez que utilizam as incertezas combinadas dos resultados (experimentais e

recomendados), o que diminui a faixa de concentração onde se pode considerar que os resultados não diferem significativamente dos valores recomendados.

Os valores de *U-score* mostraram que todos os resultados, com exceção do valor para Mg no JB-1, estão dentro de um intervalo de confiança de 95% (se for considerado 1,96 o valor limite para o *U-teste* para um nível de probabilidade de 95%). Isso significa que os resultados provavelmente não diferem significativamente do valor esperado. O valor de Mg no JB-1 pode ser aceito por esse critério em um nível de confiança de 99,5% (*U-score* <2,58).

Vemos que o elemento que apresentou resultados mais discrepantes, na avaliação por meio de todos os três critérios de avaliação utilizados, foi o Mg. A determinação de Mg por ativação neutrônica é feita pela medida do pico de raio gama de 844,0 keV do ^{27}Mg , ($T_{1/2}=9,45\text{min}$), que sofre a interferência do pico de 846,9 keV do ^{56}Mn ($T_{1/2}=2,58\text{h}$). Essa interferência é ainda mais pronunciada na análise de amostras geológicas, onde o Mn está presente, em geral, em concentrações da ordem de porcentagem. Isso pode explicar o fato de o Mg ter apresentado resultados menos satisfatórios nas análises realizadas.

Por outro lado, o Al, que pode apresentar problemas na análise por ativação de amostras geológicas, apresentou resultados satisfatórios pelos critérios de avaliação utilizados. A determinação de Al pelo ^{28}Al ($E_{\gamma}=1778,9\text{keV}$) pode sofrer a interferência do Si, que também pode dar origem ao ^{28}Al pela reação nuclear $^{28}\text{Si}(n,p)^{28}\text{Al}$. Essa interferência pode ser significativa em amostras geológicas, devido à presença de silicatos. O programa k_0 -IAEA leva em conta reações *threshold*, tipo [(n,p), (n,2n), (n, α), ...] , o que explica os bons resultados.

Pode-se concluir que o critério do *U-score* foi o melhor critério de avaliação, apresentando resultados satisfatórios para o maior número de elementos, uma vez que considera as incertezas dos resultados experimentais e recomendados, em um nível de confiança de 95%.

Tabela 5.3 - Valores obtidos para o material de referência andesito AGV-1 (USGS) nas irradiações curtas

AGV-1						
Elemento	Certificado	Experimental	Bias (%)	z-score	U-score	zeta-score
	$X_{cert} \pm U_{cert}$	$X_{exp} \pm u_{exp}$				
Al (%)	9,08 ± 0,68	9,18 ± 0,12	1,1	0,40	0,14	0,29
K (%)	2,42 ± 0,74	2,48 ± 0,08	2,5	0,71	0,08	0,16
Mg (%)	0,92 ± 0,19	0,93 ± 0,08	1,6	0,40	0,06	0,12
Mn (mg/kg)	710 ± 100	731 ± 14	2,9	0,49	0,20	0,39
Na (%)	3,16 ± 0,24	3,09 ± 0,26	-2,1	-0,61	0,11	0,23
Ti (%)	0,63 ± 0,10	0,59 ± 0,01	-6,2	-1,44	0,37	0,75
V (mg/kg)	120 ± 22	121 ± 2	0,5	0,06	0,02	0,05
Dy (mg/kg)	3,6 ± 0,8	3,73 ± 0,09	3,7	0,28	0,16	0,33
Eu (mg/kg)	1,6 ± 0,2	1,65 ± 0,08	3,1	0,21	0,20	0,39

Tabela 5.4 - Valores obtidos para o material de referência basalto BE-N (IWG-GIT) nas irradiações curtas

BE-N						
Elemento	Certificado	Experimental	Bias (%)	z-score	U-score	zeta-score
	$X_{cert} \pm U_{cert}$	$X_{exp} \pm u_{exp}$				
Al (%)	5,33 ± 0,04	5,42 ± 0,09	1,8	0,56	0,50	1,00
K (%)	1,15 ± 0,02	1,21 ± 0,04	5,2	1,33	0,85	1,70
Mg (%)	7,93 ± 0,05	7,59 ± 0,13	-4,3	-1,45	1,32	2,63
Mn (mg/kg)	1550 ± 30	1470 ± 19	-5,1	-0,97	1,63	3,26
Na (%)	2,36 ± 0,03	2,35 ± 0,04	-0,6	-0,18	0,19	0,39
Sr (mg/kg)	1370 ± 25	1355 ± 19	-1,1	-0,21	0,34	0,68
Ti (%)	1,56 ± 0,02	1,54 ± 0,03	-1,4	-0,37	0,35	0,70
V (mg/kg)	235 ± 10	230 ± 3	-2,1	-0,30	0,42	0,84
Dy (mg/kg)	6,4 ± 0,2	6,5 ± 0,5	2,0	0,16	0,11	0,23
Eu (mg/kg)	3,6 ± 0,18	3,62 ± 0,08	0,6	0,04	0,08	0,17

Tabela 5.5 - Valores obtidos para o material de referência granito GS-N (ANRT) nas irradiações curtas

GS-N						
Elemento	Certificado	Experimental	Bias (%)	z-score	U-score	zeta-score
	$X_{cert} \pm U_{cert}$	$X_{exp} \pm u_{exp}$				
Al (%)	7,76 ± 0,05	7,83 ± 0,14	0,9	0,29	0,24	0,48
K (%)	3,84 ± 0,05	3,85 ± 0,13	0,3	0,08	0,04	0,08
Mg (%)	1,39 ± 0,05	1,58 ± 0,05	13,4	3,55	1,72	3,44
Mn (mg/kg)	430 ± 30	387 ± 10	-10,0	-1,55	1,19	2,37
Na (%)	2,8 ± 0,04	2,75 ± 0,03	-1,8	-0,52	0,63	1,25
Ti (%)	0,41 ± 0,03	0,37 ± 0,01	-8,6	-1,88	0,98	1,97
V (mg/kg)	65 ± 8	64,9 ± 1,9	-0,1	-0,01	0,01	0,01
Dy (mg/kg)	3,1 ± 0,3	3,2 ± 0,3	3,1	0,23	0,21	0,42
Eu (mg/kg)	1,7 ± 0,06	1,50 ± 0,06	-11,8	-0,80	1,49	2,98

Tabela 5.6 - Valores obtidos para o material de referência basalto JB-1 (GSJ) nas irradiações curtas

JB-1						
Elemento	Certificado	Experimental	Bias (%)	z-score	U-score	zeta-score
	$X_{cert} \pm U_{cert}$	$X_{exp} \pm u_{exp}$				
Al (%)	7,69 ± 0,20	7,67 ± 0,08	-0,2	-0,08	0,07	0,14
K (%)	1,19 ± 0,07	1,20 ± 0,03	0,8	0,22	0,11	0,22
Mg (%)	4,65 ± 0,16	4,20 ± 0,07	-9,7	-3,05	2,11	4,21
Mn (%)	0,118 ± 0,16	0,116 ± 0,013	-1,8	-0,08	0,01	0,03
Na (%)	2,05 ± 0,12	2,17 ± 0,20	6,0	1,68	0,30	0,60
Ti (%)	0,79 ± 0,06	0,78 ± 0,04	-1,4	-0,34	0,11	0,22
V (mg/kg)	211 ± 20	208 ± 3	-1,4	-0,20	0,14	0,29
Dy (mg/kg)	4,14 ± 0,38	4,25 ± 0,28	2,7	0,21	0,16	0,33
Eu (mg/kg)	1,49 ± 0,15	1,45 ± 0,04	-2,7	-0,18	0,24	0,47

Tabela 5.7 - Valores obtidos para o material de referência sedimento Buffalo River Sediment (NIST-BRS-8704) nas irradiações curtas

BR-8704						
Elemento	Certificado	Experimental	Bias (%)	z-score	U-score	zeta-score
	$X_{cert} \pm U_{cert}$	$X_{exp} \pm u_{exp}$				
Al (%)	6,10 ± 0,18	6,11 ± 0,10	0,1	0,03	0,02	0,04
K (%)	2,001 ± 0,041	2,11 ± 0,07	5,5	1,51	0,75	1,49
Mg (%)	1,200 ± 0,020	1,18 ± 0,04	-1,9	-0,50	0,28	0,56
Mn (mg/kg)	544 ± 21	555 ± 18	2,1	0,33	0,27	0,55
Na (%)	0,553 ± 0,015	0,55 ± 0,01	-0,2	-0,06	0,05	0,11
Ti (%)	0,457 ± 0,020	0,45 ± 0,01	-2,2	-0,49	0,33	0,65
V (mg/kg)	94,6 ± 4,0	100,6 ± 2,4	6,3	0,79	0,97	1,94
Eu (mg/kg)	1,31 ± 0,038	1,28 ± 0,04	-2,3	-0,15	0,34	0,68

Tabela 5.8 - Valores obtidos para o material de referência solo SOIL-7 (IAEA) nas irradiações curtas

Soil - 7						
Elemento	Certificado	Experimental	Bias	z-score	U-score	zeta-score
	$X_{cert} \pm U_{cert}$	$X_{exp} \pm u_{exp}$				
Al (mg/kg)	47000 ± 8289 ^a	47732 ± 995	1,6	0,49	0,09	0,17
K (mg/kg)	12100 ± 1770 ^a	12200 ± 400	0,8	0,21	0,05	0,10
Mg (mg/kg)	11300 ± 947 ^a	12194 ± 446	7,9	2,02	0,69	1,37
Mn (mg/kg)	631 ± 68 ^a	638 ± 11	1,1	0,19	0,10	0,20
Na (mg/kg)	2400 ± 282 ^a	2396 ± 210	-0,2	-0,04	0,01	0,02
Ti (mg/kg)	3000 ± 1141 ^a	3022 ± 111	0,7	0,15	0,02	0,04
V (mg/kg)	66 ± 14	67 ± 2	0,9	0,11	0,04	0,08
Dy (mg/kg)	3,9 ± 0,4	3,8 ± 0,4	-1,7	-0,13	0,7	0,14
Eu (mg/kg)	1 ± 0,3	0,98 ± 0,04	-2,0	-0,13	0,07	0,14

a - Valores informados

Figura 5.1 - Carta controle (*z-score*) para o material de referência AGV-1 (USGS) (irradiações curtas)

Figura 5.2 - Carta controle (*U-score*) para o material de referência AGV-1 (USGS) (irradiações curtas)

Figura 5.3 - Carta controle (*zeta-score*) para o material de referência AGV-1 (USGS) (irradiações curtas)

Figura 5.4 - Carta controle (*z-score*) para o material de referência BE-N (IWG-GIT) (irradiações curtas)

Figura 5.5 - Carta controle (*U-score*) para o material de referência BE-N (IWG-GIT) (irradiações curtas)

Figura 5.6 - Carta controle (*zeta-score*) para o material de referência BE-N (IWG-GIT) (irradiações curtas)

Figura 5.7 - Carta controle (*z-score*) para o material de referência GS-N (ANRT) (irradiações curtas)

Figura 5.8 - Carta controle (*U-score*) para o material de referência GS-N (ANRT) (irradiações curtas)

Figura 5.9 - Carta controle (*zeta-score*) para o material de referência GS-N (ANRT) (irradiações curtas)

Figura 5.10 - Carta controle (*z-score*) para o material de referência JB-1 (GSJ) (irradiações curtas)

Figura 5.11 - Carta controle (*U-score*) para o material de referência JB-1 (GSJ) (irradiações curtas)

Figura 5.12 - Carta controle (*zeta-score*) para o material de referência JB-1 (GSJ) (irradiações curtas)

Figura 5.13 - Carta controle (*z-score*) para o material de referência Buffalo River Sediment (NIST–BRS-8704) (irradiações curtas)

Figura 5.14 - Carta controle (*U-score*) para o material de referência Buffalo River Sediment (NIST–BRS-8704) (irradiações curtas)

Figura 5.15 - Carta controle (*zeta-score*) para o material de referência Buffalo River Sediment (NIST–BRS-8704) (irradiações curtas)

Figura 5.16 - Carta controle (*z-score*) para o material de referência Soil-7 (IAEA) (irradiações curtas)

Figura 5.17 - Carta controle (*U-score*) para o material de referência Soil-7 (IAEA) (irradiações curtas)

Figura 5.18 - Carta controle (*zeta-score*) para o material de referência Soil-7 (IAEA) (irradiações curtas)

Figura 5.19 - Gráfico de colunas para comparação entre os três critérios, para o material de referência AGV-1 (USGS) (irradiações curtas)

Figura 5.20 - Gráfico de colunas para comparação entre os três critérios, para o material de referência BE-N (IWG-GIT) (irradiações curtas)

Figura 5.21 - Gráfico de colunas para comparação entre os três critérios, para o material de referência GS-N (ANRT) (irradiações curtas)

Figura 5.22 - Gráfico de colunas para comparação entre os três critérios, para o material de referência JB-1 (GSJ) (irradiações curtas)

Figura 5.23 - Gráfico de colunas para comparação entre os três critérios, para o material de referência Buffalo River Sediment (NIST-BRS-8704) (irradiações curtas)

Figura 5.24 - Gráfico de colunas para comparação entre os três critérios, para o material de referência Soil-7 (IAEA) (irradiações curtas)

Tabela 5.9 - Valores obtidos para o material de referência andesito AGV-1 (USGS) nas irradiações longas

AGV-1						
Elemento	Certificado	Experimental	Bias (%)	z-score	U-score	zeta-score
	X_{cert} ± U_{cert}	X_{exp} ± U_{exp}				
Ba (mg/kg)	1230 ± 32	1221 ± 36	-0,7	-0,13	0,11	0,23
Co (mg/kg)	15 ± 2,4	15,2 ± 0,2	1,2	0,11	0,08	0,15
Cr (mg/kg)	10 ± 6	10 ± 1	4,1	0,36	0,07	0,13
Cs (mg/kg)	1,3 ± 0,2	1,3 ± 0,1	-2,7	-0,18	0,12	0,23
Fe (%)	4,74 ± 0,38	4,74 ± 0,04	0,0	-0,01	0,003	0,01
Ga (mg/kg)	20 ± 6	21,6 ± 0,5	7,9	0,78	0,26	0,52
Hf (mg/kg)	5,1 ± 0,8	4,9 ± 0,2	-3,7	-0,30	0,21	0,41
K (%)	2,42 ± 0,74	2,45 ± 0,07	1,3	0,37	0,04	0,08
Rb (mg/kg)	67 ± 2	68 ± 2	1,3	0,16	0,23	0,45
Sb (mg/kg)	4,3 ± 0,8	4,1 ± 0,1	-4,0	-0,31	0,21	0,42
Sr (mg/kg)	660 ± 18	625 ± 29	-5,3	-0,89	0,58	1,17
Ta (mg/kg)	0,90 ± 0,18	0,82 ± 0,05	-9,2	-0,57	0,40	0,80
Tb (mg/kg)	0,70 ± 0,2	0,63 ± 0,02	-9,5	-0,56	0,32	0,64
Th (mg/kg)	6,5 ± 1,0	6,3 ± 0,2	-2,6	-0,21	0,15	0,30
U (mg/kg)	1,92 ± 0,30	1,82 ± 0,30	-5,2	-0,36	0,15	0,30
Zn (mg/kg)	88 ± 18	98 ± 3	11,5	1,42	0,53	1,06
Zr (mg/kg)	227 ± 36	239 ± 37	5,4	0,77	0,15	0,30
Ce (mg/kg)	67 ± 12	69 ± 2	3,0	0,35	0,16	0,31
Eu (mg/kg)	1,6 ± 0,2	1,52 ± 0,03	-5,1	-0,34	0,39	0,78
La (mg/kg)	38 ± 4	38 ± 2	-0,4	-0,05	0,03	0,06
Nd (mg/kg)	33 ± 6	33 ± 3	1,4	0,14	0,06	0,11
Sc (mg/kg)	12 ± 2	12,1 ± 0,1	1,1	0,10	0,07	0,13
Sm (mg/kg)	5,9 ± 0,8	6,0 ± 0,1	1,5	0,12	0,11	0,21
Yb (mg/kg)	1,72 ± 0,4	1,70 ± 0,07	-1,2	-0,08	0,05	0,09

Tabela 5.10 - Valores obtidos para o material de referência basalto BE-N (IWG-GIT) nas irradiações longas

BE-N						
Elemento	Certificado	Experimental	Bias (%)	z-score	U-score	zeta-score
	$X_{cert} \pm U_{cert}$	$X_{exp} \pm u_{exp}$				
As (mg/kg)	1,8 $\pm$ 0,03	1,7 $\pm$ 0,2	-7,8	-0,53	0,36	0,73
Ca (%)	9,92 $\pm$ 0,16	9,61 $\pm$ 0,63	-3,1	-1,11	0,24	0,49
Co (mg/kg)	60 $\pm$ 2	60 $\pm$ 1	0,6	0,07	0,12	0,25
Cr (mg/kg)	360 $\pm$ 12	362 $\pm$ 3	0,5	0,08	0,14	0,28
Fe (mg/kg)	8,98 $\pm$ 0,04	9,04 $\pm$ 0,09	0,7	0,24	0,32	0,64
Hf (mg/kg)	5,6 $\pm$ 0,2	5,5 $\pm$ 0,1	-1,9	-0,15	0,41	0,83
K (%)	1,15 $\pm$ 0,02	1,21 $\pm$ 0,03	5,2	1,33	0,85	1,70
Rb (mg/kg)	47 $\pm$ 2	50 $\pm$ 2	7,1	0,79	0,90	1,79
Sr (mg/kg)	1370 $\pm$ 25	1369 $\pm$ 12	-0,07	-0,01	0,03	0,06
Ta (mg/kg)	5,7 $\pm$ 0,4	5,9 $\pm$ 0,2	4,0	0,32	0,44	0,88
Th (mg/kg)	10,4 $\pm$ 0,7	10,3 $\pm$ 0,2	-1,0	-0,09	0,13	0,26
U (mg/kg)	2,4 $\pm$ 0,2	2,4 $\pm$ 0,5	-1,2	-0,08	0,03	0,06
Zn (mg/kg)	120 $\pm$ 13	126 $\pm$ 5	4,8	0,62	0,36	0,72
Ce (mg/kg)	152 $\pm$ 4	152 $\pm$ 2	-0,2	-0,03	0,05	0,10
Eu (mg/kg)	3,6 $\pm$ 0,2	3,4 $\pm$ 0,1	-5,1	-0,39	0,88	1,75
La (mg/kg)	82 $\pm$ 2	80 $\pm$ 2	-2,3	-0,28	0,46	0,92
Nd (mg/kg)	67 $\pm$ 2	69 $\pm$ 3	2,5	0,29	0,30	0,60
Sc (mg/kg)	22 $\pm$ 2	23 $\pm$ 1	2,5	0,25	0,29	0,59
Sm (mg/kg)	12,2 $\pm$ 0,3	12,9 $\pm$ 0,3	5,8	0,53	0,96	1,92
Tb (mg/kg)	1,3 $\pm$ 0,1	1,24 $\pm$ 0,05	-4,7	-0,30	0,43	0,87
Yb (mg/kg)	1,8 $\pm$ 0,2	1,8 $\pm$ 0,1	-0,8	-0,06	0,06	0,12

Tabela 5.11 - Valores obtidos para o material de referência granito GS-N (ANRT) nas irradiações longas

GS-N						
Elemento	Certificado	Experimental	Bias (%)	z-score	U-score	zeta-score
	$X_{\text{cert}} \pm U_{\text{cert}}$	$X_{\text{exp}} \pm u_{\text{exp}}$				
Co (mg/kg)	65 $\pm$ 4	68 $\pm$ 1	4,1	0,48	0,63	1,27
Cr (mg/kg)	55 $\pm$ 4	51 $\pm$ 1	-6,6	-0,75	0,77	1,54
Cs (mg/kg)	5,4 $\pm$ 0,3	5,5 $\pm$ 0,1	2,0	0,16	0,29	0,59
Fe (%)	2,62 $\pm$ 0,03	2,68 $\pm$ 0,02	2,4	0,68	1,13	2,27
Hf (mg/kg)	6,2 $\pm$ 0,3	6,0 $\pm$ 0,2	-3,2	-0,27	0,36	0,71
K (%)	3,84 $\pm$ 0,05	3,82 $\pm$ 0,08	-0,6	-0,18	0,13	0,26
Rb (mg/kg)	185 $\pm$ 5	189 $\pm$ 6	1,9	0,27	0,29	0,58
Sr (mg/kg)	570 $\pm$ 19	553 $\pm$ 50	-3,0	-0,48	0,17	0,33
Ta (mg/kg)	2,6 $\pm$ 0,2	2,7 $\pm$ 0,1	5,3	0,39	0,51	1,02
Th (mg/kg)	41 $\pm$ 4	38 $\pm$ 1	-7,6	-0,83	0,86	1,72
U (mg/kg)	7,5 $\pm$ 0,8	7,8 $\pm$ 0,6	3,8	0,32	0,20	0,39
W (mg/kg)	450 $\pm$ 63	490 $\pm$ 6	8,9	1,40	0,62	1,25
Ce (mg/kg)	135 $\pm$ 7	122 $\pm$ 2	-10,0	-1,30	1,72	3,44
Eu (mg/kg)	1,7 $\pm$ 0,06	1,6 $\pm$ 0,04	-5,3	-0,36	0,84	1,69
La (mg/kg)	75 $\pm$ 3	70 $\pm$ 1	-7,3	-0,88	1,79	3,58
Nd (mg/kg)	49 $\pm$ 2	46 $\pm$ 2	-5,7	-0,64	0,71	1,42
Sc (mg/kg)	7,3 $\pm$ 0,4	7,3 $\pm$ 0,2	-0,7	-0,06	0,09	0,17
Sm (mg/kg)	7,5 $\pm$ 0,2	6,9 $\pm$ 0,3	-8,4	-0,71	1,08	2,16
Yb (mg/kg)	1,4 $\pm$ 0,2	1,3 $\pm$ 0,1	-5,6	-0,37	0,40	0,80

Tabela 5.12 - Valores obtidos para o material de referência basalto JB-1 (GSJ) nas irradiações longas

JB-1						
Elemento	Certificado	Experimental	Biais (%)	z-score	U-score	zeta-score
	$X_{cert} \pm U_{cert}$	$X_{exp} \pm u_{exp}$				
As (mg/kg)	2,33 $\pm$ 0,31	2,45 $\pm$ 0,16	5,0	0,35	0,26	0,52
Ba (mg/kg)	493 $\pm$ 46	475 $\pm$ 36	-3,6	-0,57	0,21	0,41
Ca (%)	6,61 $\pm$ 0,12	6,25 $\pm$ 0,14	-5,5	-1,82	1,19	2,38
Co (mg/kg)	38,2 $\pm$ 5,2	39,1 $\pm$ 1,9	2,3	0,25	0,14	0,27
Cr (mg/kg)	425 $\pm$ 63	428 $\pm$ 4	0,6	0,10	0,04	0,09
Cs (mg/kg)	1,23 $\pm$ 0,19	1,27 $\pm$ 0,06	2,8	0,18	0,16	0,32
Fe (mg/kg)	1,63 $\pm$ 0,13	1,63 $\pm$ 0,11	0,1	0,01	0,01	0,01
Hf (mg/kg)	3,31 $\pm$ 0,56	3,30 $\pm$ 0,09	-0,5	-0,03	0,03	0,05
K (%)	1,19 $\pm$ 0,07	1,17 $\pm$ 0,04	-2,0	-0,52	0,22	0,44
Mo (mg/kg)	27,4 $\pm$ 10,2	29,2 $\pm$ 1,8	6,7	0,69	0,17	0,34
Rb (mg/kg)	41,3 $\pm$ 5,1	44,4 $\pm$ 1,7	7,4	0,81	0,50	1,00
Sb (mg/kg)	0,28 $\pm$ 0,065	0,30 $\pm$ 0,01	5,5	0,28	0,22	0,45
Sr (mg/kg)	444 $\pm$ 29	448 $\pm$ 44	1,0	0,15	0,05	0,09
Ta (mg/kg)	2,93 $\pm$ 0,79	2,80 $\pm$ 0,09	-4,4	-0,33	0,16	0,32
Th (mg/kg)	9,3 $\pm$ 0,71	9,1 $\pm$ 0,12	-2,2	-0,19	0,27	0,53
U (mg/kg)	1,67 $\pm$ 0,28	1,72 $\pm$ 0,19	3,0	0,20	0,10	0,21
W (mg/kg)	17,1 $\pm$ 3,5	16,1 $\pm$ 0,6	-5,8	-0,56	0,27	0,54
Zn (mg/kg)	85,2 $\pm$ 9,9	90,3 $\pm$ 2,5	6,0	0,73	0,46	0,92
Ce (mg/kg)	67,8 $\pm$ 6,8	69,0 $\pm$ 1,5	1,8	0,21	0,16	0,33
Eu (mg/kg)	1,49 $\pm$ 0,15	1,47 $\pm$ 0,06	-1,1	-0,07	0,08	0,17
La (mg/kg)	38,6 $\pm$ 4,3	37,5 $\pm$ 0,3	-2,8	-0,30	0,25	0,49
Lu (mg/kg)	0,31 $\pm$ 0,029	0,30 $\pm$ 0,02	-2,7	-0,14	0,19	0,37
Nd (mg/kg)	26,8 $\pm$ 2,3	28,1 $\pm$ 1,5	5,0	0,52	0,36	0,71
Sc (mg/kg)	27,5 $\pm$ 1,95	27,8 $\pm$ 0,4	1,0	0,10	0,13	0,25
Sm (mg/kg)	5,13 $\pm$ 0,50	5,60 $\pm$ 0,17	9,2	0,74	0,78	1,56
Yb (mg/kg)	2,13 $\pm$ 0,26	2,08 $\pm$ 0,06	-2,3	-0,16	0,17	0,33

Tabela 5.13 - Valores obtidos para o material de referência sedimento Buffalo River Sediment (NIST–BRS-8704) nas irradiações longas

BR-8704						
Elemento	Certificado	Experimental	<i>Bias (%)</i>	<i>z-score</i>	<i>U-score</i>	<i>zeta-score</i>
	$X_{\text{cert}} \pm U_{\text{cert}}$	$X_{\text{exp}} \pm u_{\text{exp}}$				
Ba (mg/kg)	413 $\pm$ 13	407 $\pm$ 24	-1,6	-0,24	0,13	0,26
Ca (%)	2,641 $\pm$ 0,083	2,552 $\pm$ 0,046	-3,4	-0,98	0,72	1,44
Co (mg/kg)	13,57 $\pm$ 0,43	13,67 $\pm$ 0,14	0,8	0,07	0,20	0,40
Cr (mg/kg)	121,9 $\pm$ 3,8	120,6 $\pm$ 1,6	-1,1	-0,14	0,26	0,52
Cs (mg/kg)	5,83 $\pm$ 0,12	5,85 $\pm$ 0,13	0,3	0,03	0,06	0,13
Fe (%)	3,97 $\pm$ 0,10	3,97 $\pm$ 0,24	0,0	0,00	0,00	0,00
Hf (mg/kg)	8,4 $\pm$ 1,5	8,2 $\pm$ 0,5	-3,0	-0,26	0,14	0,28
K (%)	2,001 $\pm$ 0,041	2,02 $\pm$ 0,03	1,0	0,29	0,28	0,55
Sb (mg/kg)	3,07 $\pm$ 0,32	2,97 $\pm$ 0,08	-3,4	-0,25	0,29	0,58
Th (mg/kg)	9,07 $\pm$ 0,16	8,62 $\pm$ 0,10	-5,0	-0,44	1,74	3,48
U (mg/kg)	3,09 $\pm$ 0,13	3,13 $\pm$ 0,15	1,4	0,10	0,14	0,27
Zn (mg/kg)	408 $\pm$ 15	419 $\pm$ 6	2,8	0,43	0,59	1,18
Ce (mg/kg)	66,5 $\pm$ 2,0	64,4 $\pm$ 1,2	-3,2	-0,38	0,67	1,35
Eu (mg/kg)	1,31 $\pm$ 0,04	1,21 $\pm$ 0,03	-7,7	-0,50	1,51	3,02
Sc (mg/kg)	11,26 $\pm$ 0,19	11,80 $\pm$ 0,17	4,8	0,43	1,37	2,74

Tabela 5.14 - Valores obtidos para o material de referência solo Soil-7 (IAEA) nas irradiações longas

Soil-7						
Elemento	Certificado	Experimental	Bias (%)	z-score	U-score	zeta-score
	X_{cert} ± U_{cert}	X_{exp} ± U_{exp}				
As (mg/kg)	13,4 ± 2,1	14,11 ± 0,05	5,3	0,49	0,34	0,69
Ba (mg/kg)	159 ± 73 ^a	158 ± 3	-0,6	-0,09	0,01	0,03
Ca (mg/kg)	163000 ± 2357 ^a	156224 ± 5279	-4,2	-1,68	0,26	0,52
Co (mg/kg)	8,9 ± 2,4	9,0 ± 0,2	0,6	0,05	0,02	0,05
Cr (mg/kg)	60 ± 40	63 ± 1	4,2	0,49	0,06	0,13
Cs (mg/kg)	5,4 ± 1,4	5,0 ± 0,2	-7,1	-0,57	0,26	0,53
Fe (mg/kg)	25700 ± 1852 ^a	25661 ± 313	-0,2	-0,04	0,02	0,04
Hf (mg/kg)	5,1 ± 0,5	5,0 ± 0,2	-2,3	-0,18	0,18	0,35
K (mg/kg)	12100 ± 1770 ^a	11940 ± 389	-1,3	-0,34	0,08	0,17
Rb (mg/kg)	51 ± 11	51 ± 2	-0,6	-0,07	0,03	0,05
Sb (mg/kg)	1,7 ± 0,4	1,6 ± 0,1	-3,1	-0,21	0,13	0,25
Ta (mg/kg)	0,8 ± 0,3	0,7 ± 0,1	-9,6	-0,58	0,23	0,46
Th (mg/kg)	8,2 ± 2,2	7,7 ± 0,1	-6,2	-0,53	0,23	0,46
U (mg/kg)	2,6 ± 1,0	2,8 ± 0,1	7,4	0,53	0,19	0,38
Zn (mg/kg)	104 ± 20	107 ± 3	3,0	0,38	0,15	0,31
Zr (mg/kg)	185 ± 19	199 ± 3	7,6	1,04	0,71	1,42
Ce (mg/kg)	61 ± 12	59 ± 1	-3,9	-0,45	0,20	0,39
Eu (mg/kg)	1 ± 0,3	0,9 ± 0,1	-5,4	-0,34	0,18	0,36
La (mg/kg)	28 ± 2	28,0 ± 0,4	0,1	0,01	0,02	0,04
Lu (mg/kg)	0,3 ± 0,2 ^a	0,29 ± 0,03	-2,2	-0,11	0,03	0,07
Nd (mg/kg)	30 ± 6	28 ± 1	-5,3	-0,56	0,23	0,46
Sc (mg/kg)	8,3 ± 2,4	8,5 ± 0,4	2,8	0,24	0,09	0,19
Sm (mg/kg)	5,1 ± 0,6	5,4 ± 0,2	6,0	0,48	0,47	0,94
Tb (mg/kg)	0,6 ± 0,3	0,62 ± 0,04	3,9	0,23	0,07	0,14
Yb (mg/kg)	2,4 ± 0,6	2,28 ± 0,06	-5,0	-0,36	0,21	0,43

a – Valores informados

Figura 5.25 - Carta controle (*z-score*) para o material de referência AGV-1 (USGS) (irradiações longas)

Figura 5.26 - Carta controle (*U-score*) para o material de referência AGV-1 (USGS) (irradiações longas)

Figura 5.27 - Carta controle (*zeta-score*) para o material de referência AGV-1 (USGS) (irradiações longas)

Figura 5.28 - Carta controle (*z-score*) para o material de referência BE-N (IWG-GIT) (irradiações longas)

Figura 5.29 - Carta controle (*U-score*) para o material de referência BE-N (IWG-GIT) (irradiações longas)

Figura 5.30 - Carta controle (*zeta-score*) para o material de referência BE-N (IWG-GIT) (irradiações longas)

Figura 5.31 - Carta controle (*z-score*) para o material de referência GS-N (ANRT) (irradiações longas)

Figura 5.32 - Carta controle (*U-score*) para o material de referência GS-N (ANRT) (irradiações longas)

Figura 5.33 - Carta controle (*zeta-score*) para o material de referência GS-N (ANRT) (irradiações longas)

Figura 5.34. Carta controle (*z-score*) para o material de referência JB-1 (GSJ) (irradiações longas)

Figura 5.35 - Carta controle (*U-score*) para o material de referência JB-1 (GSJ) (irradiações longas)

Figura 5.36 - Carta controle (*zeta-score*) para o material de referência JB-1 (GSJ) (irradiações longas)

Figura 5.37 - Carta controle (*z-score*) para o material de referência Buffalo River Sediment (NIST-BRS-8704) (irradiações longas)

Figura 5.38 - Carta controle (*U-score*) para o material de referência Buffalo River Sediment (NIST-BRS-8704) (irradiações longas)

Figura 5.39 - Carta controle (*zeta-score*) para o material de referência Buffalo River Sediment (NIST-BRS-8704) (irradiações longas)

Figura 5.40 - Carta controle (*z-score*) para o material de referência Soil-7 (IAEA) (irradiações longas)

Figura 5.41 - Carta controle (*U-score*) para o material de referência Soil-7 (IAEA) (irradiações longas)

Figura 5.42 - Carta controle (*zeta-score*) para o material de referência Soil-7 (IAEA) (irradiações longas)

Figura 5.43 - Gráfico de colunas para comparação entre os três critérios, para o material de referência AGV-1 (USGS) (irradiações longas)

Figura 5.44 - Gráfico de colunas para comparação entre os três critérios, para o material de referência BE-N (IWG-GIT) (irradiações longas)

Figura 5.45 - Gráfico de colunas para comparação entre os três critérios, para o material de referência GS-N (ANRT) (irradiações longas)

Figura 5.46 - Gráfico de colunas para comparação entre os três critérios, para o material de referência JB-1 (GSJ) (irradiações longas)

Figura 5.47 - Gráfico de colunas para comparação entre os três critérios, para o material de referência Buffalo River Sediment (NIST-BRS-8704) (irradiações longas)

Figura 5.48 - Gráfico de colunas para comparação entre os três critérios, para o material de referência Soil-7 (IAEA) (irradiações longas)

6. CONCLUSÕES

O método do k_0 -NAA, utilizando o programa k_0 -IAEA, foi implementado no Laboratório de Análise por Ativação com Nêutrons do IPEN-CNEN/SP, visando à análise de amostras geológicas. Para tanto, foram determinados os parâmetros f e α do reator IEA-R1 do IPEN para a estação pneumática do reator IEA-R1, para irradiações curtas, e para a Posição 24B/Prateleira 2 do reator IEA-R1, para irradiações longas, utilizando-se o método *bare-triple monitor*, com ^{197}Au - ^{96}Zr - ^{94}Zr . Foram determinadas as curvas de eficiência do detector de Ge hiperpuro GX20190 da Canberra pertencente ao LAN, para as diversas geometrias de contagem do detector.

Para avaliação da acurácia e precisão do método, seis diferentes materiais geológicos de referência, representando diferentes matrizes, foram irradiados e analisados pelo método k_0 -INAA usando o programa k_0 -IAEA. Os testes estatísticos aplicados na avaliação foram os erros relativos (bias, em %), *z-score*, *zeta-score* e *U-score*.

Os erros relativos (bias) ficaram entre 0 e 10%, exceto para o Zn no AGV-1 (11,4%), no GS-N Mg (13,4%) e Eu (-11,8) e no AGV-1 o Zn (11,5%). É importante notar que os erros ficaram aleatoriamente acima e abaixo dos valores recomendados, mostrando que não há erros sistemáticos.

Pelo critério do *z-score*, os resultados obtidos podem ser considerados satisfatórios ($z < 2$), com exceção dos resultados obtidos para Mg no GS-N e no JB-1 que, por este critério, podem ser considerados insatisfatórios ($z > 3$).

Quando se utilizou o *zeta-score* como critério de avaliação dos dados, obtiveram-se resultados questionáveis ($2 < \text{zeta} < 3$) para Mg no BE-N, Mn no GS-N. Os valores de *zeta-score* mostraram resultados insatisfatórios ($\text{zeta} > 3$) para Mn no BE-N, Mg, Ce e La no GS-N, Mg no JB-1, e Th e Eu no Buffalo River Sediment.

Os valores de *U-score* mostraram que todos os resultados, com exceção do valor para Mg no JB-1, estão dentro de um intervalo de confiança de 95% (se for considerado 1,96 o valor limite para o *U-teste* para um nível de probabilidade de 95%). Isso significa que os resultados provavelmente não diferem significativamente do valor esperado. O valor de Mg no JB-1 pode ser aceito por esse critério em um nível de confiança de 99,5% (*U-score* $< 2,58$).

Os resultados obtidos mostraram o bom desempenho do método k_0 -NAA com o uso do programa k_0 -IAEA para analisar diferentes matrizes geológicas, fornecendo resultados confiáveis para até 30 elementos, com faixas de concentrações variadas. Os resultados indicam que a implementação do método do k_0 -NAA no LAN-IPEN deverá aumentar o potencial analítico do laboratório para estudos geoquímicos e ambientais, mantendo a qualidade dos dados.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ACHARYA, R. N., NAIR, A. G. C., REDDY, A. V. R. AND MANOHAR, S. B. Validation of a neutron activation analysis method using k_0 -standardization. ***Applied Radiation and Isotopes***, v. 57, p. 391–398, 2002.

ACHARYA R., K. K. SWAIN, KUMAR A., AJITH N., VERMA R., et al. Determination of k_0 -factors and validation of k_0 -INAA for short-lived nuclides. ***Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry***, v. 286, n. 2, p. 525-531, 2010a.

ACHARYA, R., SWAIN, K. K., REDDY, A. V. R. Analysis of SMELS and reference materials for validation of the k_0 -based internal monostandard NAA method using in-situ detection efficiency. ***Nuclear Instruments & Methods***, v. 622, n. 2, p. 411-414, 2010b.

AHMAD, A., MAC MAHON, D. *et al.* Proc. 4th Int. Conf. on Nuclear Meth. In Environmental and Energy Research, Missouri, (CONF-800433), 1980.

AHMAD, A., MAC MAHON, T. D., MACWANI, M., MINSKI, M. J., WILLIAMS, J. G., and BEREZNAI, T. Analysis and evaluation of thermal and resonance neutron activation data. ***Annals of Nuclear Energy***, v.10, n.1, p. 41-50, 1983.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, ABNT NBR ISO/IEC 17025, Requisitos gerais para a competência de laboratórios de ensaio e calibração (General requirements for the competence of testing and calibration laboratories), 2005.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, ABNT NBR ISO/IEC 12207, Tecnologia de Informação – Processos de Ciclo de Vida de Software, Rio de Janeiro, 2005.

BACCHI, M. A., FERNANDES, E. A. N. Quantu - design and development of a software package dedicated to k_0 -standardized NAA. ***Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry***, v. 257, n. 3, p. 577-582, 2003.

BACCHI, M. A., FERNANDES, E. A. N., FRANÇA, E. J., BODE, P. Quality assessment in a Brazilian laboratory performing k_0 -NAA. ***Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry***, v. 257, n. 3, p. 653-657, 2003.

BACCHI, M. A., FERNANDES, E. A. N., TSAI, S. M., SANTOS, L. G. C. Conventional and organic potatoes: assessment of elemental composition using k_0 -INAA. ***Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry***, v. 259, n. 3, p. 421-424, 2004.

BELLIENI, G., PETRINI, R., PICCIRILLO, E. M., BRITO, C. M., FIGUEIREDO, A. M. G., MARQUES, L. S., MIN, A., MELFI, A. J. Petrogenesis and tectonic significance of the Late proterozoic unmetamorphosed mafic dyke swarms from

the Salvador area (NE Brazil). **Neues Jahrbuch für Mineralogie**, v. 173, n. 3, p. 327-350, 1998.

BEREZNAI, T. E MAC MAHON, D. The epithermal neutron flux distribution in a nuclear reactor and its effect on epithermal neutron activation analysis. **Journal Of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, v. 45, n. 2, p. 423-434, 1979.

BLAAUW, M.; ROBOUCH, P.; SMODIS, B. *The official k_0 website*, www.k0naa.org

BLAAUW, M., BODE, P., DE BRUIN, M. An alternative convention describing the (N,g)-reaction rate suited for use in the k_0 -method of NAA. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, v. 152, n. 2, p. 435-445, 1991.

BLAAUW, M. A versatile computer algorithm for linear 1st-order equations describing compartmental-models with backward branching. **Applied Radiation and Isotopes**, v. 44, n. 9, p. 1225-1229, 1993a.

BLAAUW, M. **The Holistic Analysis of Gamma Ray Spectra in INAA**. 1993b. Phylsosophical Thesis (PhD) - Delft University, Nederlands.

BLAAUW, M. The use of sources emitting coincident gamma-rays for determination of absolute efficiency curves of highly efficient ge detectors. **Nuclear Instruments & Methods**, v. 332, n. 3, p. 493-500, 1994a.

BLAAUW, M. The holistic analysis of gamma-ray spectra in instrumental neutron-activation analysis. **Nuclear Instruments & Methods**, v. 353, n. 1-3, p. 269-271, 1994b.

BLAAUW, M. **The k_0 -consistent IRI Gamma-ray Catalogue for INAA, Interfaculty**. 1996. Reactor Institute, Delft, The Netherlands.

BODE, P., BLAAUW, M., OBRUSNIK, I. Variation of neutron flux and related parameters in an irradiation container, in use with k_0 -based neutron activation analysis. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, v. 157, n. 2, p. 301-312, 1991.

BODE, P. **Instrumental organizational aspects of a neutron activation analysis laboratory**. 1996. Delft University of Technology, Delft, The Netherlands.

BOYD, G. E. Method of Activation Analysis. **Analytical Chemitry**, v. 21, n. 3, p. 335-347, 1949.

BROWN, H. GOLDBERG, E. The Neutron Pile as a Tool in Quantitative Analysis; The Gallium and Palladium Content of Iron Meteorites, **Science**, v. 109, n. 2832 p. 347-353, 1949.

BROOKES, C. J., BETTELEY, I. G., LOXTON, S. M. **Fundamentals of Mathematics and Statistics**, New York, N. Y.: Wiley, 1979.

BUČAR T., SMODIŠ B. Assessment of the intrinsic uncertainty of the k_0 -based NAA. ***Nuclear Instruments and Methods in Physics Research***, v. 564, p. 683-687, 2006.

CARDER, W., MAC MAHON, T., EGAN, A. Ident-a radioisotope-identification subroutine for use with the gamma-ray spectrum analysis program sampo. ***Talanta***, v. 25, n. 1, p. 21-40, 1978.

CARDOSO, V. ***Estudo das covariâncias envolvidas no método k_0 de análise por ativação neutrônica***. Tese de Doutorado (Dr.), IPEN/Universidade de São Paulo, 2011.

CHUNG Y. S., DUNG H. M., MOON J. H., PARK K. W., KIM H. R., ***Nuclear Instruments and Methods in Physics Research***, v. 564, p. 702, 2006.

DAS, H. A., FAANHOF, A., VAN DER SLOOT, H. A. ***Radioanalysis in geochemistry***. Amsterdam, The Netherlands.: Elsevier Science Publishers B. V., 1989.

DE CORTE, F., MOENS, L., SIMONITS, A., DE WISPERLAERE, A., HOSTE, J. Instantaneous α -determination without Cd-cover in the $1/E^{1+\alpha}$ epithermal neutron spectrum. ***Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry***, v. 52, p. 295, 1979.

DE CORTE, F., SORDO-EL HAMMAMI, K., MOENS, L., SIMONITS, A., DE WISPERLAERE, A., HOSTE, J. The accuracy and precision of the experimental α -determination in the $1/E^{1+\alpha}$ epithermal reactor-neutron spectrum. ***Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry***, v. 62, n. 1-2, p. 209-255, 1981.

DE CORTE, F., MOENS, L., SIMONITS, A., SORDO-EL-HAMMAMI, K., DE WISPERLAERE, A., HOSTE, J. The effect of the epithermal neutron flux distribution on the accuracy of absolute and comparator standardization methods in (n, γ) activation analysis. ***Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry***, v. 72, n. 1-2, p. 275-286, 1982.

DE CORTE, F., JOVANOVIĆ, S., SIMONITS, A., MOENS, L., HOSTE, J. ***J. Kernenergie-Kerntechnik, Suppl.***, v. 44, p. 385, 1984.

DE CORTE, F. *et al.* Applicability of the $1/E^{1+\alpha}$ epithermal spectrum representation and the effective resonance energy E_r in NAA. ***Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry***, v. 102, n. 1, p. 37-57, 1986.

DE CORTE F., SIMONITS A., HOSTE J., DE WISPERLAERE A. Accuracy and applicability of the k_0 -standardization method. ***Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry***, v. 113, n. 1 p. 145-161, 1987a.

DE CORTE, F. ***The k_0 -Standardization Method - A Move to the Optimization of NAA***. 1987b. Philosophical Thesis, (Ph.D). University of Gent, Belgium

DE CORTE, F., SIMONITS, A. k_0 - Measurements and related nuclear data compilation for (n, γ) reactor neutron activation analysis, IIIa: experimental. ***Journal of Radioanalytical Chemistry***, v. 133, n. 1, p. 3-130, 1989a.

DE CORTE, F., SIMONITS, A. k_0 - Measurements and related nuclear data compilation for (n, γ) reactor neutron activation analysis, IIIb: tabulation. ***Journal of Radioanalytical Chemistry***, v. 133, n. 1, p. 3-130, 1989b.

DE CORTE, F., SIMONITS, A., BELLEMANS, F., FREITAS, M. C., JOVANOVIC, S., SMODIS, B., ERDTMANN, G., PETRI, H., DE WISPELAERE, A. Recent advances in the k_0 -standardization of neutron activation analysis: Extensions, applications, prospects. ***Journal of Radioanalytical Chemistry***, v. 169, n. 1, p. 125-158, 1993.

DE CORTE, F., DE WISPELAERE, A., KRAMER, G. N., ROBOUCH, P., SIMONITS, A. Synthetic multi-element standards for QC/QA of k_0 -NAA: study of composition, doping procedure and homogeneity. ***Nuclear Instruments and Methods in Physics Research***, v. 422, n. 1-3, p. 891-894, 1999.

DE CORTE, F. The standardization of standardless NAA. ***Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*** v.248, n.1, p.13-20, 2001.

DE CORTE, F., SIMONITS, A. Recommended nuclear data for use in k_0 -standardization of neutron activation analysis. ***Atomic Data and Nuclear Data Tables***, v. 85, p. 47-67, 2003.

DE FELICE, P., ANGELINI, P., FAZIO, A., BIAGINI, R. Fast procedures for coincidence-summing correction in γ -ray spectrometry. ***Applied Radiation and Isotopes***, v. 52, n. 3, p. 745-752, 2000.

DE SOETE, D., GIJBELS, R., HOSTE, J. ***Neutron Activation Analysis***. London: Wiley - Interscience, 1972.

DÍAZ RISO, O., HERRERA PERAZA, E. F., MANSO GUEVARA, M. V., ALVAREZ PELLÓN, I. and LÓPEZ REYES, M. C., *et al.*, Development and implementation of the k_0 -standardization and other parametric methods of INAA in Cuba. Part II. ***Journal of Radioanalytical Chemistry***, v. 240, n. 2, p. 445-450, 1993.

DIAS, M. S., CARDOSO, V., KOSKINAS, M. F., YAMAZAKI, M. I., SEMMLER, R., MORALLES, M., ZAHN, G. S., GENEZINI, A. F., MENEZES, M. O., FIGUEIREDO, A. M. G. Measurements of k_0 and Q_0 values for $^{64}\text{Zn}(n,\gamma)^{65}\text{Zn}$ and $^{68}\text{Zn}(n,\gamma)^{69\text{m}}\text{Zn}$ reactions with covariance analysis. ***Applied Radiation and Isotopes***, v. 69, p. 960-964, 2011.

DUNG, H.M., FREITAS, M.C., SARMENTO, S., BLAAUW, M., BEASLEY, D., Calibration of gamma-ray spectrometers coupled to Compton suppression and fast pneumatic systems for the k_0 -standardized NAA method. ***Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry***, v. 278, n. 3, p. 621-625, 2008.

EGUSKIZA, M., ROBOUCH, P., WATJEN, U., DE CORTE, F. The preparation and homogeneity study of synthetic multi-element standards (SMELS) for QC/QA of k_0 -NAA. ***Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry***, v. 257, n.3 p. 669-676, 2003.

EL NIMR, T., DE CORTE F., MOENS L., SIMONIT A., HOSTE J. Epicadmium neutron activation analysis (ENAA) based on the k_0 -comparator method ***Journal of Radioanalytical Chemistry***, v. 67, n. 2, p. 421-435, 1981.

ERDTMANN, G. & PETRI, H. *NAA: Fundamentals...* Part I, Vol 14. Edited by John Wiley & Sons. New York, 1986.

ERDTMANN, G.; PETRI, H. & KAISSE, B. "Application of INAA with Gent k_0 Factors...". ***Transactions of the American Nuclear Society***, v. 56, p. 200-201, 1988.

EUROLAB *Cook Book* – Doc No. 3, USE OF INTERLABORATORY COMPARISON DATA BY LABORATORIES

FERNANDO, A. J. ***Desenvolvimento e implementação de um novo sistema pneumático de transferência para irradiação de materiais no reator IEA-R1***. 2011. Tese (Doutorado) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo.

FIGUEIREDO, A. M. G., ENZWEILER, J., CAMARGO, S. P., SÍGOLO, J. B., GUMIERO, F. C., *et al.* Metal contamination in urban park soils of São Paulo. ***Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry***, v. 280, n. 2, p. 423-429, 2009.

FIRESTONE, R. B. *Table of Isotopes*, CD-ROM edition, version 1.0, Wiley Interscience, 1996.

FIRESTONE, R. B. Comparison of neutron activation analysis k_0 and σ_0 data. Lawrence Berkeley National Laboratory, Berkeley CA. In: Proceedings of the Third Co-ordination Meeting on a Reference Database for Neutron Activation Analysis, 17–19 - IAEA, Vienna, 2008.

FIRESTONE, R.B. Private communication, 2011.

FRIEDLANDER, G., KENNEDY, J. W., MILLER, J. M. ***Nuclear and Radiochemistry***. New York, NY.: John Wiley & Sons, 1981.

GLASCOCK, M. D. The status of activation analysis in archeology and geochemistry. ***Journal of Radioanalytical Chemistry***, v. 244, n. 3, p. 537-541, 2000.

GOLDSTEIN, H., HARVEY, J. A., STORY, J. S., WESTCOTT, C. H. *Recommended Definition for Resonance Integral Cross Sections*, Report EANDC-12 1961.

GLASSTONE, S., EDLUND, M.C., The Elements of Nuclear Reactor Theory, Princeton, New Jersey, D.Van Nostrand Company, Inc, 1952

HERRERA, E.F. e outros. “Aplicación del Método k_0 Empleando Monitores no Convensionales”. **VII Forum de Ciencia e Técnica**. Nov. de 1992.

HEVESY, G., LEVY, H. The Action of Neutron on the Rare Earth Elements. **Det. Kgl. Danske Videnskabernes Selskab, Matematisk-fysiske Meddelelser XIV**, v. 5, p. 3-34, 1936.

HIEN P.Z., MAI T.K., QUANG T.X., LOC N.V., THUY T.N. Determination of k_0 -factors of short-lived nuclides ($T \geq 1$ min) by thermal neutron activation technique **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, v. 155, n. 3, p. 169-175, 1991.

HØGDAHL O. T., Neutron activation in pile neutron activation analysis. Report MMPP-226-1, December, 1962.

ISO/IEC Guide 43-1, Proficiency testing by interlaboratory comparisons – Part 1: Development and operation of proficiency testing schemes, 2nd edition, 1997

ISO 13528, Statistical methods for use in proficiency testing by interlaboratory comparisons, 2005

JOVANOVIĆ, S., SMODIŠ, B., JAĆIMOVIĆ, R., VUKOTIĆ, P., STEGNAR, P. True coincidence corrections and related peak-to-total ratio measurement of HPGe detectors for use in the k_0 -method of NAA. **Vestnik Slovenskega Kemijskega Drustva**, v. 35, p. 409–424, 1988.

k_0 -IAEA. **The k_0 -IAEA program manual for version 5.00**. <http://www-naweb.iaea.org/naweb/iaea/K0-IAEA.html>. IAEA-Vienna, Austria – TU Delft, The Netherlands.

Kayzero for Windows®. User's Manual, For reactor neutron activation analysis (NAA) using the k_0 standardisation method, Ver. 2. 17b. 2008.

KELLER, C., **Radiochemistry**. New York, NY.: John Wiley & Sons, 1988.

KODELI, I., TRKOV, A. Validation of the IRDF-2002 dosimetry library. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research**, v. 577, n. 3, p. 664-681, 2007.

KOLOTOV, V. P., DE CORTE, F. Compilation of k_0 and related data for neutron activation analysis (NAA) in the form of an electronic data base. **Pure and Applied Chemistry**, v. 76, n. 10, p. 1921-1925, 2004

KOLOTOV, V. P., DE CORTE, F. Compilation of k_0 and Related Data for NAA in the form of an electronic database. International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC), 2002.

MAC MAHON, T. D. Nuclear Activation Analysis without multielement standards. Proceeding of "Modern Trends in Activation Analysis in J.I.N.R.", (D14-88-833). Dubna 26-28, June 1988.

MACHADO, A., LIMA, E. F., CHEMALE J. R. F., MORATA, D., OTEIZA, O., ALMEIDA, D. P. M., FIGUEIREDO, A. M. G., ALEXANDRE, F. M., URRUTUIA, J. L. Geochemistry constraints of Mesozoic-Cenozoic calc-alkaline magmatism in the South Shetland arc. Antarctica. ***Journal of South American Earth Sciences***, v.18, p. 407-425, 2005.

MACHADO, A., LIMA, E. F., CHEMALE J. R. F., ALEXANDRE, F. M., SOMMER, C. A., FIGUEIREDO, A. M. G., DEL PILAR, D., ALMEIDA, D. P. M. Mineral chemistry of volcanic rocks of South Shetland Archipelago, Antarctica. ***International Geology Review***, v. 50, n. 2, p. 154-162, 2008.

MARTINHO, E., GONCALVES, I. F., SALGADO, J. Universal curve of epithermal neutron self-shielding factor in foils, wires and spheres. ***Applied Radiation and Isotopes***, v. 58, n. 3, p. 371-375, 2003.

MARTINHO, E., SALGADO, J., GONCALVES, I.F. Universal curve of thermal neutron self-shielding factor in foils, wires, spheres and cylinders. ***Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry***, v. 261, n. 3, p. 637-643, 2004.

MENEZES, M. A. B. C., SABINO, C. V. S., FRANCO, M. B., KASTNER, G. F., MONTOYA, R. E. H. k_0 -Instrumental neutron activation analysis establishment at CDTN, Brazil: a successful story. ***Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*** v. 257, n. 3, p. 627-632, 2003.

MENEZES, M. A. B. C., JAĆIMOVIĆ, R., 2006. Optimised k_0 -instrumental neutron activation method using the TRIGA MARK I IPR-R1 reactor at CDTN/CNEN, Belo Horizonte, Brazil. ***Nuclear Instruments and Methods in Physics Research***, v. 564, p. 707-715, 2006.

MENEZES, M. A. B. C., JAĆIMOVIĆ, R. Validation of the k_0 -IAE software using SMELS material at CDTN/CNEN. ***Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*** v. 278, n. 3, p. 607-611, 2008.

MENEZES, M. A. B. C.; JACIMOVIC, R. Validation of the k_0 -IAEA software using SMELS material at CDTN/CNEN, Brazil. ***Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry***, v. 278, n.3 p. 607-611, 2008.

MOON, J. H., DUNG, H. M., KIM, S. H., CHUNG, Y. S. Implementation of the k_0 -NAA method by using k_0 -IAEA software and the NAA#3 irradiation hole at the HANARO research reactor. ***Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*** v. 280, n. 3, p. 439-444, 2009.

MONTOYA, E. H. R. Evaluación y estandarización del análisis por activación neutrónica según el método del k-sub-cero en el Reactor Nuclear RP-10 Estudio preliminar empleando radiaciones cortas. Universidad Peruana Cayetano Heredia, Lima, 1995.

MORAES, R., FUCK, R. A., PIMENTEL, M.M., GIOIA, S. M. C. L., FIGUEIREDO, A. M. G. Geochemistry and Sm-Nd isotopic characteristics of bimodal volcanic rocks of Juscelândia, Goiás, Brazil: mesoproterozoic transition from continental rift to ocean basin. ***Precambrian Research***, v. 125, n. 3-4, p. 317-336, 2003.

MORCELLI, C. P. R., FIGUEIREDO, A. M. G., SARKIS, J. E. S., ENZWEILER, J., KAKAZU, M., SIGOLO, JB. P. G. E. PGEs and other traffic-related elements in roadside soils from Sao Paulo, Brazil. ***Science of the Total Environment***, v. 345, n. 1-3, p. 81-91, 2005.

MUGHABGHAB, S. F. Atlas of Neutron Resonances. Elsevier, Amsterdam, 2006.

PELLEGATTI, F., FIGUEIREDO, A. M. G., WASSERMAN, J. C. Neutron activation analysis applied to the determination of heavy metals and other trace elements in sediments from Sepetiba bay (RJ), Brazil. ***Geostandards Newsletter – The Journal of Geostandards and Geoanalysis***, v. 25, n. 2, p. 307-315, 2001.

Physical Reference Data, NIST 2011
<http://physics.nist.gov/cuu/Constants/>
 Acesso: 07/12/2011

PERAZA, E. F. H. ***Evaluación de los Métodos Paramétricos del AANI en Reactores Nucleares***. 1995. Tesis de Doctor, (Dr). Instituto Superior de Ciencias y Tecnología Nucleares, Cuba.

RIBEIRO, A.P., FIGUEIREDO, A. M. G., SÍGOLO, J. B. Determination of heavy metals and other trace elements in lake sediments from a sewage treatment plant by neutron activation analysis. ***Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry***, v. 263, n.3 p. 645-651, 2005.

ROBOUCH, P., ARANA, G., EGUSKIZA, M., POMMÉ, S., ETXEBARRIA, N. Uncertainty Budget for k_0 -NAA. ***Journal of Nuclear Energy***, v. 245, n. 1, p. 195-197, 2000.

ROSSBACH, M., BLAAUW, M., BACCHI, M. A, XILEI, L. The k_0 -IAEA program. ***Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry***, v. 274, n.3 p. 657-662, 2007.

RYVES, T. B., ZIEBA, K.J. Resonance integrals of Cu-63, Cu-65, Ag-107, Tb-159, Dy-164 and Ho-165. ***Journal of Physics A-Mathematical and General***, v.7, n.18, p. 2318-2332, 1974.

RYVES, T. B., PAUL, E. B. The construction and calibration of a standard thermal neutron flux facility at the national physical laboratory. ***Journal of Nuclear Energy***, v. 22, n. 12, 1968, p. 759-775, 1968.

RYVES, T. B., A new thermal neutron flux convention. ***Metrologia***, v. 5, p. 119, 1969.

SABINO, C. V. S., KASTNER, G. F., AMARAL, A. M., LEITE, S. C. A. L., CARVALHO, R. P., SILVA, I. R. Study of the bioavailability of metals in the sediments of Lagoa da Pampulha (Pampulha Lake). **Química Nova**, v. 27, p. 231–235, 2004.

SEMMLER, M. G. M. C. **Biomonitoração de Hg, Cd, Pb e outros elementos em áreas costeiras do estado de São Paulo por meio do mexilhão transplantado Perna Perna (Linnaeus, 1758)**. 2007. Tese (Doutorado) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo.

SHAKHASHIRO, A., AZEREDO, A. M. G. F., SANSONE, U., KIM, C. K., KIS-BENEDEK, G., TRINKL, A., BENESCH, T., SCHORN, R. IAEA, Report on the IAEA-CU-2006-05 Proficiency Test on Determination of ^{137}Cs and ^{210}Pb in Spiked Soil, IAEA/AL /167.

SIMONITS, A., DE CORTE, F., HOSTE, J. Single-comparator methods in reactor neutron activation analysis. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, v. 24, n. 1, p. 31-46, 1975.

SIMONITS, A., JOVANOVIĆ, S., DE CORTE, F., MOENS, L., HOSTE, J. A method for experimental determination of effective resonance energies related to (n,γ) reactions. **Journal of Radioanalytical Chemistry**, v. 82, n. 1, p. 169-179, 1984.

SMODIŠ, B., JACIMOVIĆ, R., JOVANOVIĆ, S., STEGNAR, P., Determination of trace elements in standard reference materials by the k_0 -standardization method. **Biological Trace Element Research**, v. 27, p. 43–51, 1990.

SOLIMAN M., MOHAMED N. M. A., GAHEEN M. A., SAAD E. A., YOUSEF S. K., SOHSAH M. A. Implementation of k_0 -standardization method of the INAA et ETRR-2 research reactor. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, v. 287, n. 2, p. 629-634, 2011.

SOMMER, C. A., DE LIMA, E. F., NARDI, L. V. S., FIGUEIREDO, A. M. G., PIEROSAN, R. Potassic and low- and high-Ti mildly alkaline volcanism in the Neoproterozoic Ramada Plateau, southernmost, Brazil. **Journal of South American Earth Sciences**, v.18, p. 237-254, 2005.

SPAN PROGRAM V-2.2, Neutron Activation Analysis Sistem, Institute of Atomic Energy, Beigin, China and Institute for Sciences and Technology, Havana, Cuba, 1989.

STENGAR, P. e outros. Report on the Second Research Coordination Meeting. INIS ATOMINDEX 23 (24) 1992.

STOUGHTON, R. W.; HALPERIN, J. Heavy nuclide cross sections of particular interest to the thermal reactor operation: conventions, measurements and preferred values. **Nuclear Science & Engineering**, v. 6, p. 100-118, 1959.

SZENTMIKLOSI L., REVAY Z., BELGYA T., Measurement of partial gamma-ray production cross-sections and k_0 factors for radionuclides with chopped-beam PGAA. ***Nuclear Instruments and Methods in Physics Research***, v. 564, n. 2, p. 655-661, 2006.

TIAN, W., NI, B., CAO, L., ZHANG, Y., WANG, P. Metrological role of neutron activation analysis. II. Parametric INAA – an ideal back-up for INAA as a primary ratio method of measurement. ***Accreditation and Quality Assurance***, v. 7, n. 2, p. 50-54, 2002.

VASCONCELLOS, M. B. A., SAIKI, M., FAVARO, D.I.T., MAIHARA, V. A., FIGUEIREDO, A. M. G., CATHARINO, M. G. M. Neutron activation analysis at the research reactor of IPEN/CNEN-SP-biological and environmental applications. ***Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry***, v. 259, n. 3, p. 489-492, 2004.

VERMAERCKE P., ROBOUCH P., EGUSKIZA M., DE CORTE F., KENNEDY G., SMODIŠ B., JAČIMOVIĆ R., YONEZAWA C., MATSUE H., LIN X., BLAAUW M., KUČERA J., Characterisation of synthetic multi-element standards (SMELS) used for the validation of k_0 -NAA. ***Nuclear Instruments and Methods in Physics Research***, v. 564, n. 2, p. 675-682, 2006.

WATT, B. E., Energy Spectrum of Neutrons from Thermal Fission of U^{235} , *Physical Review*, v. 87, p. 1037, 1952.

WESTCOTT, C. H., ***Journal of Nuclear Energy***, v. 2, p. 59-79, 1955.

WESTCOTT, C. H., WALKER, W. H.; ALEXANDER, T. K. Effective cross sections and cadmium ratios for the neutron spectra of thermal reactors. In: ***International Conference on Peaceful Uses Of Atomic Energy***, 2, 1958, Geneva. Proceedings Geneva: United Nations, v. 16, p. 70-76, 1958.

YOUNES, N., ROBOUCH, P. A Web tool for calculating k_0 -NAA.Uncertainties ***Journal of Nuclear Energy***, v. 257, n. 3, p.665-667, 2003.

ANEXO 1 - UTILIZAÇÃO DO PROGRAMA k_0 -IAEA

Será apresentado a seguir um roteiro de utilização do programa k_0 -IAEA, com o objetivo de facilitar o uso do programa para os potenciais usuários (*The k_0 -IAEA program manual*).

As imagens utilizadas são meramente ilustrativas.

A.1. Calibração em energia e construção da curva de eficiência.

O primeiro passo a se fazer na utilização do programa k_0 -IAEA, é a calibração em energia e a curva de eficiência do detector que será utilizado para as medições de espectrometria gama. No caso, o exemplo se refere ao detector de Ge hiperpuro GX20190 da Canberra do LAN-IPEN (Canberra1). Para isso, abrir o programa e clicar em *Edit* → *Permanent Database*. Neste passo serão cadastrados os dados referentes às fontes de calibração, o recipiente de contagem e as medições da geometria do detector. Depois de feito isso, será criada uma *Serie* com todos os dados, como data e horário das medições, tempo morto, espessuras, distância da posição de medida até o detector, entre outros, que são mostrados passo a passo nas Figuras 1.1 a 1.88.

Esta etapa é a introdução dos dados referente aos itens do laboratório, como recipiente de contagem, detector e fontes de calibração.

Figura A.1 - Abrir *Permanent Database*.

Figura A.2 - Selecionar *Certificates*.

Figura A.3 - Clicar em radionuclides.

Figura A.4 - Clicar em Add.

Figura A.5 - Cadastrar o nome e os dados das fontes (^{152}Eu).

Figura A.6 - Cadastrar o nome e os dados das fontes (^{137}Cs).

Figura A.7 - Selecionar *Detectors* e clicar em *Add*.

The 'Data Manager / Detectors' window contains the following fields and controls:

- Crystal:** Diameter (mm), Length (mm), Dead layer (mm).
- Top cover:** Diameter (mm), Thickness (mm), Material (dropdown menu showing 'Be-metal').
- End cap to crystal:** Distance (mm).
- Core:** Diameter (mm), Height (mm).
- Detector:** A dropdown menu showing 'Canberra Shelf - 1'.
- Description:** A text area with an 'Enabled' checkbox.
- Coaxial / Well-type:** Radio buttons for 'Coaxial' (selected) and 'Well-type'.
- Navigation:** First, Prior, Next, Last, Add, Edit, Delete, View, Exit buttons.
- Status:** 'davi at DAVI-PC' and 'Detector identification'.

Figura A.8 - Cadastrar o nome e os dados (medidas) do detector.

The 'Data Manager / Recipients' window shows a menu with the following options: Analysts, Certificates, Detectors, Elements, Facilities, Matrices, and Recipients (highlighted). The main form includes:

- Recipient:** A dropdown menu showing 'Canberra 1'.
- Description:** A text area with an 'Enabled' checkbox.
- External:** Diameter (mm), Height (mm), Unc. (mm).
- Wall:** Top (mm), Bottom (mm), Side (mm), Unc. (mm).
- Empty space:** Top (mm), Bottom (mm), Unc. (mm).
- Navigation:** First, Prior, Next, Last, Add, Edit, Delete, View, Exit buttons.
- Status:** 'davi at DAVI-PC' and 'Select a folder to display'.

Figura A.9 - Selecionar *Recipients*.

Figura A.10 - Clicar em *Add*.

Figura A.11 - Cadastrar as medições referentes ao recipiente de contagem.

Finalizado o passo anterior, agora vamos criar uma nova *Series* com todos os dados como data e horário das medições, tempo morto, espessuras, distância da posição de medida até o detector entre outros (*Series* nome utilizado pelo autor do programa para designar o conjunto de dados referente ao material ou fonte a ser analisado).

Figura A.12 - Clicar em *File* e depois *New*.

Figura A.13 - Ir à pasta k_0 -IAEA que está em C: e dar um duplo-click.

Figura A.14 - Dar o nome desejado ao trabalho e clicar em salvar.

Figura A.15 - Copiar os arquivos das medições (espectros) dentro da pasta que foi criada com o nome dado no item anterior.

Figura A.16 - Clicar em Edit e Series database.

Figura A.17 - Selecionar Samples e clicar em Add.

Figura A.18 - Selecionar *Samples*.

Figura A.19 - Introduzir a quantidade de espectros a serem analisados e selecionar *Source*.

Figura A.20 - Selecionar o tipo de Matriz e a Geometria.

Figura A.21 - Inserir a medida *Dry/wet ratio* (de acordo com o manual do programa e o tutorial, utilizar 1 no caso das fontes de calibração).

Figura A.22 - Dar o nome da fonte.

Figura A.23 - Finalizar.

Figura A.24 - Selecionar cada item e editar se necessário.

Figura A.25 - Selecionar cada item e editar se necessário.

The screenshot shows the 'Series Manager / Canberra P1 / Samples' window. The 'Sample' dropdown is set to '002'. The 'Sample type' is 'Source'. The 'Description' field contains 'Eu152'. The 'Matrix' is 'Plexglass' and the 'Geometry' is 'Powder/Liquid'. The 'Dry/wet ratio' is '1.0000 ± 0.0000'. The 'Certificate' is 'Eu-152'. The 'Analyst' is 'davi'. The 'Series history' shows 'Created: 12/fev/2011', 'Reported: 12/fev/2011', and 'Backup: 12/fev/2011'. The 'Current sample' is 'Eu152'. The status bar shows 'davi at DAVI-PC'.

Figura A.26 - Selecionar cada item e editar se necessário.

The screenshot shows the 'Series Manager / Canberra P1 / Samples' window. The 'Sample' dropdown is set to '003'. The 'Sample type' is 'Source'. The 'Description' field contains 'Cs137'. The 'Matrix' is 'Plexglass' and the 'Geometry' is 'Powder/Liquid'. The 'Dry/wet ratio' is '1.0000 ± 0.0000'. The 'Certificate' is 'Cs-137'. The 'Analyst' is 'davi'. The 'Series history' shows 'Created: 12/fev/2011', 'Reported: 12/fev/2011', and 'Backup: 12/fev/2011'. The 'Current sample' is 'Cs137'. The status bar shows 'davi at DAVI-PC'.

Figura A.27 - Selecionar cada item e editar se necessário.

Figura A.28 - Selecionar cada item e editar se necessário.

Figura A.29 - Selecionar *Packaging*.

Figura A.30 - Selecionar todos os itens desejados (nesse caso todos).

Figura A.31 - Todos os itens selecionados.

Figura A.32 - Selecionar o recipiente desejado (cadastrado inicialmente).

Figura A.33 - Data e horário da preparação das fontes.

Figura A.34 - Data e horário da validade das fontes (se não tiver dar uma estimativa).

Figura A.35 - Altura da fonte.

Figura A.36 - Massa da fonte (normalmente não se sabe a massa de uma fonte então o autor sugere utilizar 1).

Figura A.37 - Finalizar.

Figura A.38 - Selecionar *Measurement* e clicar em *Add*.

Figura A.39 - Selecionar *Measurement*.

Figura A.40 - Selecionar todos os itens desejados (nesse caso todos).

Figura A.41 - Todos os itens selecionados.

Figura A.42 - Selecionar o detector onde foram feitas as medições das fontes (cadastrado inicialmente).

Figura A.43 - Não é necessário introduzir manualmente data e horário, pois o programa lê dos arquivos.

Figura A.44 - Não é necessário introduzir manualmente data e horário, pois o programa puxa dos arquivos.

Figura A.45 - Distancia da posição de contagem até o detector.

Figura A.46 - O tempo morto não é necessário introduzir manualmente, pois o programa lê do arquivo.

Figura A.47 - Finalizar.

Figura A.48 - Selecionar *Measurement*, clicar em *Edit* e abrir a caixa de diálogo *Spectrum filename*.

Figura A.49 - Selecionar os arquivos copiados na pasta referente ao trabalho (Figura A.15). O primeiro item da Series é o BG.

Figura A.50 - Selecionar os arquivos copiados na pasta referente ao trabalho (Figura A.15). O segundo item da Series é o ^{152}Eu .

Figura A.51 - Selecionar os arquivos copiados na pasta referente ao trabalho (Figura A.15). O segundo item da Series é o ^{137}Cs .

Figura A.52 - Selecionar os arquivos copiados na pasta referente ao trabalho (Figura A.15). O segundo item da Series é o ^{137}Cs .

Figura A.53 - Selecionar os arquivos copiados na pasta referente ao trabalho (Figura A.15). O segundo item da Series é o ^{152}Eu novamente.

Figura A.54 - Selecionar os arquivos copiados na pasta referente ao trabalho (Figura A.15). O segundo item da Series é o ^{152}Eu .

Nos passos anteriores foi feito o cadastramento dos dados referentes ao detector, fontes e recipientes de contagem, mas ainda os dados não foram analisados. Agora o próximo passo será analisar, calibrar em energia e construir as curvas de eficiência.

Figura A.55 - Clicar em *Edit* → *sElect sample* → *number: 2, Eu152*.

Figura A.56 - Clicar em *Spectrum analysis* → *Perform peak search*.

Figura A.57 - Clicar em *Spectrum analysis* → *List of detected peaks*.

Figura A.58 - Clicar em *Spectrum analysis* → *Calibration* → *Fit calibration peaks*.

Figura A.59 - Clicar em *Spectrum analysis* → *Calibration* → *Energy calibration* → dar duplo-click na linha desejada e acertar o canal com sua respectiva energia.

Figura A.60 - Depois de todas as linhas acertadas clicar em *Spectrum analysis* → *Calibration* → *Save current energy calibration*.

Figura A.61 - Clicar em *Spectrum analysis* → *Calibration* → *FWHM calibration*.

Figura A.62 - Clicar em *Spectrum analysis* → *Calibration* → *Write current shape calibration*.

Figura A.63 - Selecionar number: 1, BG.

Figura A.64 - Clicar em *Spectrum analysis* → *Perform peak search*.

Figura A.65 - Clicar em *Spectrum analysis* → *Analyze all peaks*.

Figura A.66 - Clicar em *Detector* → *Background spectra* → *Store background spectrum*.

Figura A.67 - Clicar em *Edit* → *Options for interpretation* → *selecionar Correct for dead time*.

Figura A.68 - Selecionar number: 2, Eu152 novamente.

Figura A.69 - Clicar em *Spectrum analysis* → *Perform peak search*.

Figura A.70 - Clicar em *Spectrum analysis* → *Analyze all peaks*

Figura A.71 - Clicar em *Spectrum analysis* → *Write peak areas to file*.

Figura A.72 - Selecionar number: 3, Cs137.

Figura A.73 - Clicar em *Spectrum analysis* → *Perform peak search*.

Figura A.74 - Clicar em *Spectrum analysis* → *Analyze all peaks*.

Figura A.75 - Clicar em *Spectrum analysis* → *Write peak areas to file*.

Figura A.76 - Clicar em *Interpret selected sample*.

Figura A.77 - Clicar em *Detector* → *Efficiency curves* → *Store efficiency curves...*

Figura A.78 - Selecionar number: 4, Eu152.

Figura A.79 - Clicar em *Spectrum analysis* → *Perform peak search*.

Figura A.80 - Incluir, excluir ou editar os picos se necessário.

Figura A.81 - Clicar em *Spectrum analysis* → *Analyze all peaks*.

Figura A.82 - Clicar em *Spectrum analysis* → *Write peak areas to file*.

Figura A.83 - Clicar em *Interpret selected sample*.

Figura A.84 - Em seguida aparecerá esta janela.

Figura A.85 - Clicar em Ok.

Figura A.86 - Clicar em View → *Efficiency curves for the spectra*.

Figura A.87 - Em seguida aparecerá a curva de eficiência.

Se a curva não ficar perfeita, ou o valor do qui-quadrado ficar muito fora, então repetir os passos das Figuras A.79 e A.85 incluindo, excluindo e editando os picos.

Quando a curva estiver perfeita então poderá ser salva realizando os passos abaixo.

Uma vez salva a curva não poderá mais ser mudada. Para fazer alguma alteração terá que repetir os passos anteriores.

Figura A.88 - Clicar em *Detector* → *Efficiency curves* → *Store efficiency curves...*

Pronto, o detector Canberra 1 está pronto para ser usado na posição 1. Deve-se salientar que todo esse processo foi somente para a posição 1 de contagem e deverá ser feito também para as outras posições se desejar utilizá-las.

Para fazer a calibração nas outras posições, não é necessário iniciar exatamente do primeiro passo, desde que o recipiente de contagem, as medições da geometria do detector e as fontes de calibração mantenham-se as mesmas.

A.2 Cálculo dos Parâmetros de Fluxo

O próximo passo a ser feito após a as calibrações é o cálculo dos parâmetros de fluxo.

Este passo é a introdução dos dados referente aos monitores de fluxo que são utilizados para a caracterização da posição de irradiação e criação da base para o cálculo dos parâmetros de fluxo.

Figura A.89 - Abrir *permanent Database*.

Figura A.90 - Selecionar *Facilities*. Figura A.91- Clicar em *Add*.

Figura A.92 - Colocar o nome desejado e clicar em *Add* novamente.

Figura A.93 - Clicar em *Edit* e colocar os dados.

O autor sugere que, quando for fazer uma primeira caracterização, a data seja anterior à real e os dados acima sejam introduzidos como uma primeira aproximação.

Figura A.94 - Selecionar *Certificates*.

Figura A.95 - Clicar em *Add* e cadastrar os monitores de fluxo que serão utilizado para a caracterização (Mix com Au + Zr).

Figura A.96 - Mix com Au + Zr + Fe.

Feito este cadastro, finalizar e sair da *permanent Database*.

Finalizado o passo anterior, agora vamos criar uma nova *Series* com todos os dados, como data e horário das medições, tempo morto, espessuras, distância da posição de medida até o detector entre outros (*Series* nome utilizado pelo autor do programa para designar o conjunto de dados referentes ao material ou fonte a ser analisado).

Figura A.97 - Abra o programa k_0 -IAEA e clique em *File* → *New*.

Figura A.98 - Ir à pasta k_0 -IAEA que está em C: e dar um duplo-click.

Figura A.99 - Dar o nome desejado ao trabalho e clicar em salvar.

Figura A.100 - Copiar os arquivos das medições (espectros) dentro da pasta que foi criada com o nome dado no item anterior.

Figura A.101 - Clicar em *Edit* → *Series database*.

Series Manager / Flux 07-2011 / Samples

Samples

First Prior Next Last Add Edit Delete View Exit

Flux 07-2011

Sample: 001

Add new information

Enabled

Sample type: Comparator

Description: Mix

Matrix: Al-metal

Geometry: Wire

Dry/wet ratio: 1.0000 ± 0.0000

Certificate: Au+Zr 14/07/2011

Task Type	Start Date	Start Time	Stop Date	Stop Time	Enable
Packaging	25/jun/2011	12:00:00	25/jun/2020	12:00:00	☒
Measurement	14/jul/2011	14:38:39	14/jul/2011	14:45:24	☒
Activation	12/jul/2011	16:00:00	12/jul/2011	20:00:00	☒

Current sample: Mix

davi at DAVI-PC

Double-click for selecting

Figura A.102 - Seleccionar *Samples* → Add.

Series Manager / AddWizard / Samples

Type of register to add

☐ Activation
☐ Measurement
☐ Packaging
☒ Samples

Add new samples to series

Cancel Prior Next Finish

Figura A.103 - Seleccionar *Samples*.

Figura A.104 - Introduzir a quantidade de espectros a serem analisados e selecionar Comparator.

Figura A.105 - Selecionar o tipo de *Matrix* e a *Geometria*.

The screenshot shows a software window titled "Series Manager / AddWizard / Samples". Inside, there is a section titled "Moisture correction" which contains two input fields: "Dry/wet ratio:" with the value "1,0000" and "Uncertainty:" with the value "0,0000". At the bottom of the window, there are four buttons: "Cancel" (with a red X icon), "Prior" (with a left arrow icon), "Next" (with a right arrow icon), and "Finish" (with a right arrow icon).

Figura A.106 - Inserir a medida *Dry/wet ratio*.

The screenshot shows the same software window, but now at the "Samples identification" step. It features a "General description:" label above a text input field containing the text "Au". The same four buttons ("Cancel", "Prior", "Next", "Finish") are located at the bottom of the window.

Figura A.107 - Dar o nome do monitor.

Figura A.108 - Selecionar o Certificate do monitor.

Figura A.109 - Selecionar cada item e editar se necessário.

Series Manager / Flux 07-2011 / Samples

Samples

Flux 07-2011

Sample: 002

Enabled

Description: Au

Matrix: Al-metal

Geometry: Wire

Sample type: Comparator

Certificate: Au-530R

Dry/wet ratio: 1.0000 ± 0.0000

Task Type	Start Date	Start Time	Stop Date	Stop Time	Enable
Packaging	01/jun/2011	12:00:00	01/jun/2020	12:00:00	☒
Measurement	14/jul/2011	14:04:08	14/jul/2011	14:06:40	☒
Activation	12/jul/2011	16:00:00	12/jul/2011	20:00:00	☒

Current sample: Au

davi at DAVI-PC

Select a sample to be displayed

Figura A.110 - Selecionar cada item e editar se necessário.

Series Manager / Flux 07-2011 / Samples

Samples

Flux 07-2011

Sample: 003

Enabled

Description: Mix2

Matrix: Al-metal

Geometry: Foil

Sample type: Comparator

Certificate: Mix2 14/07/2011

Dry/wet ratio: 1.0000 ± 0.0000

Task Type	Start Date	Start Time	Stop Date	Stop Time	Enable
Packaging	01/jun/2011	12:00:00	01/jun/2020	12:00:00	☒
Measurement	14/jul/2011	14:53:38	14/jul/2011	15:00:30	☒
Activation	12/jul/2011	16:00:00	12/jul/2011	20:00:00	☒

Current sample: Mix2

davi at DAVI-PC

Select a sample to be displayed

Figura A.111 - Selecionar cada item e editar se necessário.

Series Manager / JB(9) / Packaging

Packaging

Sample: 001

Enabled

Packaging: 13/mar/2011 - 12:00:00

Description:

Analyst: davi

Series history:

Created: 15/mar/2011
Reported: 15/mar/2011
Backup: 15/mar/2011

Packaging

Time: 12:00:00

Date: 13/mar/2011

Unpacking

Time: 12:00:00

Date: 13/mar/2022

Geometry

Recipient: Canberra 1

Fillheight (mm): 1.00 ± 0.00

Mass (mg)

Total: 6.60

Tare: 0.00

Net: 6.60

Uncert.: 0.00

Current sample: Au(72)

davi at DAVI-PC

Select a folder to be displayed

Figura A.112 - Seleccionar *Packaging* → Add.

Series Manager / AddWizard / Packaging

Type of register to add

☐ Activation
☐ Measurement
☒ Packaging
☐ Samples

Add new samples to

Cancel Prior Next Finish

Figura A.113 - Seleccionar *Packaging*.

Figura A.114 - Selecionar todos os itens desejados.

Figura A.115 - Selecionar o recipiente desejado (cadastrado inicialmente).

Figura A.116 - Data e horário da preparação das fontes.

Figura A.117 - Data e horário da validade das fontes (se não tiver, dar uma estimativa).

The screenshot shows a software window titled "Series Manager / AddWizard / Packaging". Inside, there is a tab labeled "Filling". Below the tab, there are two input fields: "Height (mm):" with a value of "1" and "Uncertainty (mm):" with a value of "0.2". At the bottom of the window, there are four buttons: "Cancel" (with a red X icon), "Prior" (with a left arrow icon), "Next" (with a right arrow icon), and "Finish" (with a right arrow icon).

Figura A.118 - Altura da fonte.

The screenshot shows the same software window, but with the "Mass" tab selected. Below the tab, there are three input fields: "Total (mg):" with a value of "4.6", "Tare (mg):" which is empty, and "Uncertainty (mg):" which is empty. The buttons at the bottom are the same as in the previous screenshot: "Cancel", "Prior", "Next", and "Finish".

Figura A.119 - Massa do monitor.

Series Manager / Flux 07-2011 / Packaging

Packaging

Flux 07-2011

Sample: **001**

Enabled

Packaging: 25/jun/2011 - 12:00:00

Description:

Analyst: davi

Series history:

Created: 25/jul/2011
Reported: 25/jul/2011
Backup: 25/jul/2011

Packaging:

Time: 12:00:00
Date: 25/jun/2011

Geometry:

Recipient: Canberra 1
Fillheight (mm): 1.00 ± 0.20

Mass (mg):

Total: 16.55
Tare: 0.00
Net: 16.55
Uncert: 0.00

Unpackaging:

Time: 12:00:00
Date: 25/jun/2020

Current sample: Mix

davi at DAVI-PC

Select a sample to be displayed

Figura A.120 - Selecionar cada item e editar se necessário.

Series Manager / Flux 07-2011 / Packaging

Packaging

Flux 07-2011

Sample: **002**

Enabled

Packaging: 01/jun/2011 - 12:00:00

Description:

Analyst: davi

Series history:

Created: 25/jul/2011
Reported: 25/jul/2011
Backup: 25/jul/2011

Packaging:

Time: 12:00:00
Date: 01/jun/2011

Geometry:

Recipient: Canberra 1
Fillheight (mm): 1.00 ± 0.20

Mass (mg):

Total: 3.51
Tare: 0.00
Net: 3.51
Uncert: 0.00

Unpackaging:

Time: 12:00:00
Date: 01/jun/2020

Current sample: Au

davi at DAVI-PC

Select a sample to be displayed

Figura A.121- Selecionar cada item e editar se necessário.

Figura A.122 - Selecionar cada item e editar se necessário.

Figura A.123 - Selecionar *Measurement* → Add.

Figura A.124 - Selecionar *Measurement*.

Figura A.125 - Selecionar todos os itens desejados.

Figura A.126 - Selecionar o detector onde foram feitas as medições das fontes de acordo com a distância (cadastrado inicialmente).

Figura A.127 - Não é necessário introduzir manualmente data e horário, pois o programa lê automaticamente dos arquivos.

Series Manager / AddWizard / Measurement

Measurement

Stop Date: 23/ago/2011

Stop Time: 12:00:00

Cancel Prior Next Finish

Figura A.128 - Não é necessário introduzir manualmente data e horário, pois o programa lê automaticamente dos arquivos.

Series Manager / AddWizard / Measurement

Position of sample

Distance (mm):

Uncertainty (mm):

Orientation: Normal

Cancel Prior Next Finish

Figura A.129 - Distância da posição de contagem até o detector.

Figura A.130- Não é necessário introduzir manualmente o tempo morto, pois o programa lê automaticamente do arquivo.

Figura A.131 - Selecionar *Measurement* → *Edit* → *Spectrum filename* (Este passo é semelhante ao passo entre as figuras A.48 a A.54).

Figura A.132 - Selecionar *Measurement* → *Edit* → *Spectrum filename* (Este passo é semelhante ao passo entre as figuras A.48 a A.54).

Figura A.133 - Selecionar *Measurement* → *Edit* → *Spectrum filename* (Este passo é semelhante aos passos entre as figuras A.48 a A.54).

Series Manager / JB(9) / Activation

Activation

First Prior Next Last Add Edit Delete View Exit

JB(9)

Sample: 001

Enabled

Activation: 15/mar/2011 - 07:37:46

Description:

Analyst: davi

Series history:

Created: 15/mar/2011
Reported: 15/mar/2011
Backup: 15/mar/2011

Start:

Time: 07:37:46

Date: 15/mar/2011

Stop:

Time: 07:37:56

Date: 15/mar/2011

Irradiation facility:

Fluxo 14/07/2011

Thermal flux (m-2 s-1):

5.480e16 ± 9.432e14

Thermal/Epithermal ratio:

48.7 ± 4.9

Alpha:

0.050 ± 1.000

Fast flux (m-2 s-1):

7.722e15 ± 1.119e14

Temperature (K):

310.0 ± 5.0

Position:

Rabbit: 0

Col: 0

Row: 0

Current sample: Au(72)

davi at DAVI-PC

Select a folder to be displayed

Figura A.134 - Seleccionar *Activation* → *Add*.

Series Manager / AddWizard / Activation

Type of register to add

☒ Activation

☐ Measurement

☐ Packaging

☐ Samples

Cancel Prior Next Finish

Figura A.135 - Seleccionar *Activation*.

Figura A.136 - Selecionar todos os itens desejados.

Figura A.137 - Selecionar a *Channel/Position* cadastrado anteriormente.

Series Manager / AddWizard / Activation

Irradiation

Start Date: 23/ago/2011

Start Time: 12:00:00

Cancel Prior Next Finish

Figura A.138 - Data e horário do início da irradiação.

Series Manager / AddWizard / Activation

Irradiation

Stop Date: 23/ago/2011

Stop Time: 12:00:00

Cancel Prior Next Finish

Figura A.139 - Data e horário do término da irradiação.

Series Manager / Flux 07-2011 / Activation

Activation: [dropdown]

First Prior Next Last Add Edit Delete View Exit

Flux 07-2011

Sample: **001** ☒ Enabled Activation: 12/jul/2011 - 16:00:00

Description:

Analyst: davi

Series history:
Created: 25/jul/2011
Reported: 25/jul/2011
Backup: 25/jul/2011

Start Time: 16:00:00 Date: 12/jul/2011

Stop Time: 20:00:00 Date: 12/jul/2011

Irradiation facility: Fluxo 14/07/2011

Thermal flux (m-2 s-1): $2,140e17 \pm 8,949e15$

Thermal/Epithermal ratio: $63,5 \pm 54,8$

Alpha: $0,017 \pm 0,151$

Fast flux (m-2 s-1): $5,589e16 \pm 9,021e15$

Temperature (K): $310,0 \pm 5,0$

Position: Rabbit: 0 Col: 0 Row: 0

Current sample: Mix

davi at DAVI-PC

Figura A.140 - Selecionar cada item e editar se necessário.

Series Manager / Flux 07-2011 / Activation

Activation: [dropdown]

First Prior Next Last Add Edit Delete View Exit

Flux 07-2011

Sample: **002** ☒ Enabled Activation: 12/jul/2011 - 16:00:00

Description:

Analyst: davi

Series history:
Created: 25/jul/2011
Reported: 25/jul/2011
Backup: 25/jul/2011

Start Time: 16:00:00 Date: 12/jul/2011

Stop Time: 20:00:00 Date: 12/jul/2011

Irradiation facility: Fluxo 14/07/2011

Thermal flux (m-2 s-1): $6,076e16 \pm 9,971e14$

Thermal/Epithermal ratio: $35,0 \pm 1,0$

Alpha: $0,050 \pm 1,000$

Fast flux (m-2 s-1): $1,422e16 \pm 6,212e14$

Temperature (K): $310,0 \pm 5,0$

Position: Rabbit: 0 Col: 0 Row: 0

Current sample: Au

davi at DAVI-PC

Select a sample to be displayed

Figura A.141 - Selecionar cada item e editar se necessário.

Figura A.142 - Selecionar cada item e editar se necessário.

Figura A.143 - Clicar em *Edit* → *Options for interpretation*.

Figura A.144 - Marcar os itens.

Figura A.145 - Clicar em *Edit* → *sElect samples*.

Figura A.146 - Selecionar number:1.

Figura A.147 - Clicar em *Spectrum analysis* → *Perform peak search*.

Figura A.148 - Clicar em *Spectrum analysis* → *Analyze all peaks*.

Figura A.149 - Clicar em *Spectrum analysis* → *Write peak ares to file*.

Repetir os passos das figuras A.145 a A.149 para todos os arquivos a serem analisados.

Figura A.150 - Clicar em *Edit* → *interpret All samples*.

Figura A.151 - Clicar em *Edit* → *Map fluxes*.

Figura A.152 - Clicar em *Irradiation facility* → *Store flux parameters*.

Os passos para os cálculos dos parâmetros já foram feitos. Agora deve-se verificar se os valores foram gravados no banco de dados.

Figura A.153 - Clicar em *Edit* → *permanent Database*.

Figura A.154 - Selecionar *Facilities* depois o item cadastrado referente à posição caracterizada (Fluxo 14/07/2011) e à data real.

Figura A.155 - A figura mostra os parâmetros de fluxo da posição que foi caracterizada.

A.3 Análise de amostras e materiais de referência

Nesta etapa, será mostrado como são feitas as análises das amostras. A criação da *Series* e a introdução dos dados é semelhante ao passo anterior.

Figura A.156 - Abra o programa k_0 -IAEA e clique em *File* → *New*.

Figura A.157 - Ir à pasta k_0 -IAEA que está em C: dar um duplo-click depois dar o nome desejado e clicar em salvar. Estes passos já foram feitos anteriormente, então o usuário já deve estar familiarizado.

Figura A.158 - Clicar em *Edit* → *Series database*.

Figura A.159 - Selecionar *Samples* → *Add*.

Figura A.160 - Selecionar *Samples*.

Figura A.161 - Introduzir a quantidade de espectros a serem analisados e selecionar o *Sample type* adequado ao material que irá analisar.

Figura A.162 - Selecionar o tipo de *Matrix* e a *Geometria*.

Figura A.163 - Inserir a medida *Dry/wet ratio*.

Figura A.164 - Dar o nome do material.

Figura A.165 - Selecionar cada item e editar se necessário.

Figura A.166 - Selecionar cada item e editar se necessário.

Figura A.167 - Selecionar cada item e editar se necessário.

Figura A.168 - Seleccionar *Packaging* → Add.

Figura A.169 - Seleccionar *Packaging*.

Figura A.170 - Selecionar todos os itens desejados.

Figura A.171 - Selecionar o recipiente desejado (cadastrado inicialmente).

Figura A.172 - Data e horário da preparação das amostras.

Figura A.173 - Data e horário da validade das fontes (se não tiver dê uma estimativa).

Figura A.174 - Altura da amostra.

Figura A.175 - Massa da amostra.

Figura A.176 - Selecionar cada item e editar se necessário.

Figura A.177 - Selecionar cada item e editar se necessário.

Figura A.178 - Selecionar cada item e editar se necessário.

Figura A.179 - Selecionar *Measurement* → *Add*.

Figura A.180 - Selecionar *Measurement*.

Figura A.181 - Selecionar todos os itens desejados.

Figura A.182 - Selecionar o detector onde foram feitas as medições das fontes de acordo com a distância (cadastrado inicialmente).

Figura A.183 - Não é necessário introduzir manualmente data e horário, pois o programa lê automaticamente dos arquivos.

Figura A.184 - Não é necessário introduzir manualmente data e horário, pois o programa lê automaticamente dos arquivos.

Figura A.185 - Distância da posição de contagem até o detector.

Figura A.186 - Não é necessário introduzir manualmente data e horário, pois o programa lê automaticamente do arquivo.

Figura A.187 - Selecionar *Measurement* → *Edit* → *Spectrum filename*. Faça isso para todas as amostras. (Este passo é semelhante ao passo entre as figuras 1.48 a 1.54).

Figura A.188 - Seleccionar *Activation* → *Add*.

Figura A.189 - Seleccionar *Activation*.

Figura A.190 - Selecionar todos os itens desejados.

Figura A.191 - Selecionar a *Channel/Position* cadastrado anteriormente.

Figura A.192 - Data e horário do início da irradiação.

Figura A.193 - Data e horário do término da irradiação.

Figura A.194 - Selecionar cada amostra e editar se necessário.

Figura A.195 - Clicar em *Edit* → *Options for interpretation*.

Figura A.196 - Marcar os itens.

Figura A.197 - Clicar em *Spectrum analysis* → *Perform peak search*.

Figura A.198 - Clicar em *Spectrum analysis* → *Analyze all peaks*.

Figura A.199 - Clicar em *Spectrum analysis* → *Write peak areas to file*.

Repetir os passos das figuras A.197 a A.199 para todas as amostras a serem analisadas.

Figura A.200 - Clicar em *Edit* → *interpret All samples*.

Figura A.201 - O programa k₀-IAEA executando as análises.

Figura A.202 - Clicar em *View* → *Numerical results*.

Figura A.203 - Resultados dos cálculos gerados pelo programa para o comparador irradiado junto com as amostras.

Element	Concentration	acc.	prec.	LOD
P	1.000E+006 mg/kg			
S	1.000E+006 mg/kg			
Cl	1.000E+006 mg/kg			
Ar	1.000E+006 mg/kg			
K	2.064E+004 mg/kg +/-	9.1 %	(prec: 9 %, LOD: 2.4E+003)	
Ca	1.297E+004 mg/kg +/-	2.3E+002 %	(prec: 94 %, LOD: 2.2E+003)	
Sc	1.071E+001 mg/kg +/-	2.3 %	(prec: 1.5 %, LOD: 4.6E-002)	
Ti	-8.882E+003 mg/kg +/-	1.8E+002 %	(prec: 72 %, LOD: 1.7E+003)	
V	1.000E+006 mg/kg			
Cr	8.354E+000 mg/kg +/-	1E+002 %	(prec: 41 %, LOD: 4.2E+000)	
Mn	1.000E+006 mg/kg			
Fe	4.109E+004 mg/kg +/-	1.9 %	(prec: 1.8 %, LOD: 4.5E+002)	
Co	1.291E+001 mg/kg +/-	4.1 %	(prec: 4 %, LOD: 8.1E-001)	
Ni	7.852E+002 mg/kg			
Cu	3.022E+001 mg/kg			
Zn	1.115E+002 mg/kg +/-	21 %	(prec: 21 %, LOD: 3.7E+001)	
Ga	2.740E+001 mg/kg +/-	44 %	(prec: 35 %, LOD: 1.5E+001)	
Ge	2.079E+003 mg/kg			
As	5.396E-001 mg/kg			
Se	-3.263E+000 mg/kg +/-	2.6E+002 %	(prec: 1.1E+002 %, LOD: 2.9E+000)	
Br	3.602E-001 mg/kg +/-	2.4E+002 %	(prec: 87 %, LOD: 4.7E-001)	
Kr	1.790E+005 mg/kg			
Rb	6.415E+001 mg/kg +/-	26 %	(prec: 26 %, LOD: 2.1E+001)	
Sr	2.315E+002 mg/kg			

Figura A.204 - Resultados das concentrações calculadas pelo programa para a primeira medida da amostra.

Element	Concentration	acc.	prec.	LOD
Ag:			ul: 9.503E-001 mg/kg	
As:			ul: 1.313E+001 mg/kg	
Ba:	1.022E+003 mg/kg +/-	8.5 % (5.4 %)	d1: 2.301E+001 mg/kg	
Br:			ul: 5.777E+000 mg/kg	
Ca:			ul: 7.030E+004 mg/kg	
Ce:	6.140E+001 mg/kg +/-	3.1 % (1.9 %)	d1: 6.359E-001 mg/kg	
(1) Co:	1.517E+001 mg/kg +/-	2.6 % (1.7 %)	d1: 1.606E-001 mg/kg	
Cr:	1.040E+001 mg/kg +/-	16.7 % (10.3 %)	d1: 1.212E+000 mg/kg	
Cs:	7.850E-001 mg/kg +/-	26.8 % (16.6 %)	d1: 1.754E-001 mg/kg	
(1) Cu:	3.153E+007 mg/kg +/-	2.6 % (1.7 %)	d1: 8.327E+004 mg/kg	
Dy:			ul: 7.462E+002 mg/kg	
Er:			ul: 2.206E+004 mg/kg	
Eu:	1.427E+000 mg/kg +/-	5.6 % (2.9 %)	d1: 2.202E-002 mg/kg	
Fe:	4.459E+004 mg/kg +/-	1.7 % (1.4 %)	d1: 9.696E+001 mg/kg	
Ga:			ul: 1.437E+005 mg/kg	
Ge:			ul: 1.187E+004 mg/kg	
Hf:	4.838E+000 mg/kg +/-	4.6 % (2.9 %)	d1: 1.068E-001 mg/kg	
Ho:			ul: 6.263E+000 mg/kg	
In:			ul: 2.650E+000 mg/kg	
(2) Kr:	2.254E+005 mg/kg +/-	22.2 % (9.6 %)	d1: 5.437E+004 mg/kg	
La:	3.679E+001 mg/kg +/-	2.7 % (1.9 %)	d1: 4.124E-001 mg/kg	

Figura A.205 - Resultados das concentrações calculadas pelo programa para a segunda medida da amostra.

Figura A.206 - Os resultados das concentrações também são disponibilizadas em um arquivo .txt dentro do diretório C:/k0_IAEA/AGV1L

Para maiores esclarecimentos, é recomendada a leitura do manual e o estudo do tutorial com muita atenção, pois neles se encontram muitas explicações importantes.