INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES

Autarquia associada à Universidade de São Paulo

Estudo sobre a determinação de antimônio em amostras ambientais pelo método de análise por ativação com nêutrons. Validação da metodologia e determinação da incerteza da medição

TASSIANE CRISTINA MARTINS MATSUBARA

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

Orientador:

Dra. Mitiko Saiki

SÃO PAULO

2011

*Dedico à Deus, meu marido e aos
meus pais*

*“O amor é eterno - a sua
manifestação pode modificar-se, mas
nunca a sua essência. Através do
amor vemos as coisas com mais
tranqüilidade, e somente com essa
tranqüilidade um trabalho pode ser
bem sucedido”*

Vincent Van Gogh

AGRADECIMENTOS

A Deus, pelo dom da vida, pela capacidade, perseverança e por tornar possível mais uma etapa em minha vida.

À minha orientadora, Dra. Mitiko Saiki, pela oportunidade, orientação, paciência e por todo conhecimento passado a mim.

A Universidade de São Paulo (USP) e ao Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN), na pessoa do Sr. Superintendente Dr. Nilson Dias Vieira Júnior, pela oportunidade concedida para executar esse trabalho.

À Comissão Nacional de Energia Nuclear (CNEN) pela bolsa de mestrado concedida, cujo suporte financeiro permitiu a dedicação exclusiva à pesquisa desenvolvida.

Ao Dr. Guilherme Soares Zahn, pela amizade, auxílio, conhecimento, disponibilidade e apoio durante o desenvolvimento da pesquisa.

Ao Dr. Edson Gonçalves Moreira, pela amizade, conhecimento e apoio sempre que se fez necessário durante o desenvolvimento desta pesquisa.

Ao meu marido Daniel, pela pessoa tão única, compreensiva, sensível, amiga, forte, por estar sempre presente, independente do que a vida possa me trazer, por sentir o que sinto, viver o que vivo, torcer por um fim comum e por dividir todos os nossos sonhos e momentos que fazem de mim o que sou.

Aos meus pais Maria e Éderson, pelo amor profundo, pelo sacrifício, esforço e dedicação no auxílio da minha formação e pelos valores de vida tão sinceros.

Àos meus irmãos amados, Tanise, Taise e Thomaz, parte do que sou, extensão do amor de nossos pais, em mais perfeita forma, pela amizade real e incomparável, por todos momentos felizes e difíceis que passamos juntos e por termos o privilégio de sermos irmãos. E aos meus cunhados Eduardo, Júnior e Aline, por completarem de forma especial a nossa família e trazerem muito mais alegria a ela.

Aos meus sobrinhos Pedro, Pietra, João e Giovani, pelo sorriso, pelas cores, pelas brincadeiras, pela inocência, pela pureza tão singular que trouxeram mais paz, mais sabor e mais sentido a minha vida.

Aos meus sogros Beatriz e Luíz, por toda experiência, pelo apoio incondicional, pelo carinho, pela sensibilidade e por enxergar a vida de uma forma tão singular.

Aos amigos do mestrado de tão prazerosa convivência, Roberto Hazenfratz Marks, Amanda Bravim e Guilherme Guimarães, pela amizade, apoio, companherismo, ajuda sempre que preciso, pelas incontáveis risadas e por todos os bons momentos que ficarão para sempre guardados em minha memória.

Aos colegas e alunos do departamento do Centro do Reator de Pesquisas (CRPq) que direta ou indiretamente contribuíram para o desenvolvimento deste trabalho.

ESTUDO SOBRE A DETERMINAÇÃO DE ANTIMÔNIO EM AMOSTRAS AMBIENTAIS PELO MÉTODO DE ANÁLISE POR ATIVAÇÃO COM NÊUTRONS. VALIDAÇÃO DA METODOLOGIA E DETERMINAÇÃO DA INCERTEZA DA MEDIÇÃO

TASSIANE CRISTINA MARTINS MATSUBARA

RESUMO

O antimônio é um elemento encontrado em baixas concentrações no meio ambiente. No entanto, a sua determinação tem despertado grande interesse devido ao conhecimento de sua toxicidade e da crescente aplicação na indústria. A determinação de antimônio tem sido um desafio para os pesquisadores uma vez que o elemento é encontrado em baixas concentrações, o que faz de sua análise uma tarefa difícil. Portanto, embora a análise por ativação de nêutrons (NAA) seja um método adequado para a determinação de vários elementos em diferentes tipos de matriz, no caso de Sb, a análise apresenta algumas dificuldades. A principal dificuldade é devido às interferências espectrais. O objetivo desta pesquisa foi validar o método de NAA para a determinação de Sb em amostras ambientais. Para estabelecer condições adequadas para a determinação de Sb, ensaios preliminares foram realizados para posterior análise de materiais de referência certificados (MRC). O procedimento experimental consistiu em irradiar amostras juntamente com padrão sintético de Sb por períodos de 8 ou 16 horas no reator nuclear de pesquisa IEA-R1, seguido de espectrometria de raios gama. A quantificação de Sb foi realizada pela medição dos radioisótopos de ^{122}Sb e ^{124}Sb . Ensaios preliminares indicaram a presença de Sb em papel de filtro Whatman, utilizado no preparo do padrão, porém em teor muito baixo, podendo ser considerado desprezível. No caso do material plástico utilizado como invólucro para a irradiação da amostra, foi verificado que ele deve ser escolhido cuidadosamente, pois dependendo do plástico, este pode conter Sb. A análise da estabilidade da solução padrão diluída de Sb, dentro do período de oito meses, mostrou que não há alteração significativa na concentração deste elemento. Os resultados obtidos nas análises dos materiais de referência

certificados indicaram a formação de radioisótopos de ^{76}As e também de ^{134}Cs e ^{152}Eu , podendo interferir na determinação de Sb pela medição de ^{122}Sb , devido à proximidade de energias dos raios gama emitidos. Além disso, a alta atividade do ^{24}Na pode mascarar o pico do ^{122}Sb e dificultar a sua detecção. As análises dos MRC indicaram que a exatidão e a precisão dos resultados de Sb dependem principalmente do tipo e composição da matriz, da sua concentração na amostra, do radioisótopo medido e do tempo de decaimento utilizado para a medição. A avaliação dos componentes que contribuem para a medição da incerteza da concentração de Sb, mostrou que a maior contribuição da incerteza é dada pela estatística de contagem da amostra. Os resultados da avaliação da incerteza indicaram também que o valor da incerteza padrão combinada depende do radioisótopo medido e do tempo de decaimento utilizado para as contagens. Este estudo mostrou que a NAA é um método bastante adequado na determinação de Sb em amostras ambientais, possibilitando a obtenção de resultados com baixos valores de incerteza e por ser uma técnica puramente instrumental, permite a análise de um grande número de amostras.

**A STUDY ON ANTIMONY DETERMINATION IN ENVIRONMENTAL
SAMPLES BY NEUTRON ACTIVATION ANALYSIS. VALIDATION OF THE
METHODOLOGY AND DETERMINATION OF THE UNCERTAINTY OF THE
MEASUREMENT**

TASSIANE CRISTINA MARTINS MATSUBARA

ABSTRACT

Antimony is an element found in low concentrations in the environment. However, its determination has attracted great interest due to the knowledge of its toxicity and increasing application in industry. The determination of antimony has been a challenge for researchers since this element is found in low concentrations which make its analysis a difficult task. Therefore, although neutron activation analysis (NAA) is an appropriate method for the determination of various elements in different types of matrix, in the case of Sb its analysis presents some difficulties, mainly due to spectral interferences. The objective of this research was to validate the NAA method for Sb determination in environmental samples. To establish appropriate conditions for Sb determinations, preliminary assays were carried out for further analysis of certified reference materials (CRM). The experimental procedure was to irradiate samples with a synthetic Sb standard for a period of 8 or 16 hours in the IEA-R1 nuclear research reactor, followed by gamma ray spectrometry. The quantification of Sb was performed by measuring the radioactive isotopes of ^{122}Sb and ^{124}Sb . The results of preliminary assays indicated the presence of Sb in Whatman n° 40 filter paper used in the preparation of the synthetic standard, but at very low concentrations, which could be considered negligible. In the case of the plastic material used in bags for the sample irradiation, it should be chosen carefully, because depending on the thickness, they may contain Sb. The analyses of the stability of the diluted Sb standard solution showed no change in the Sb concentration within eight months after its preparation. Results obtained in the analysis of certified reference materials indicated the interference of ^{76}As and also of ^{134}Cs and ^{152}Eu in the Sb determinations by measuring ^{122}Sb , due to the proximity of the gamma ray energies. The high activity of ^{24}Na can also mask the peak of ^{122}Sb hindering its detection. The analysis of CRM indicated that the accuracy and precision of the results depend on the type of matrix analyzed, its concentration in the sample, radioisotope measured and of the

decay time used for the measurements. The analysis of the components that contribute to the uncertainty of the Sb concentration indicated that the largest uncertainty contribution is given by statistical counting of the sample. The findings also showed that the value of combined standard uncertainty depends on the radioisotopes of Sb measured and the decay time used for counting. This study showed that NAA is a very adequate method for Sb determinations in environmental samples furnishing results with low uncertainty values.

SUMÁRIO

Página

1. INTRODUÇÃO.....	19
2. OBJETIVO.....	21
2.1. Objetivos geral.....	21
2.2. Objetivos específicos.....	21
3. REVISÃO DA LITERATURA.....	22
3.1. Considerações gerais sobre antimônio.....	22
3.1.1. Propriedades químicas do antimônio e sua ocorrência no meio ambiente.....	22
3.1.2. Uso histórico do antimônio.....	24
3.1.3. Produção de antimônio.....	27
3.1.4. Toxicidade do antimônio.....	29
3.1.5. Métodos analíticos de determinação de antimônio.....	30
3.1.6 Análise por ativação neutrônica na determinação de Sb.....	31
3.2. Validação da metodologia e materiais de referência.....	33
3.2.1. Definição da validação do método.....	33
3.2.2. Critérios de validação do método.....	34
3.2.3. Uso do material de referência no método de validação da metodologia.....	39
3.2.4. Definição de material de referência e material de referência certificado.....	39
3.2.5. Tipos de materiais de referência.....	40
3.2.6. Aplicações dos materiais de referência certificados.....	42
3.3. Cálculo da incerteza da medição.....	43
3.3.1. Definição de incerteza da medição.....	44
3.3.2. Identificação de fontes de incerteza.....	45
3.3.3. Avaliação da incerteza da medição.....	46
4. METODOLOGIA.....	49
4.1. Método de Análise por ativação com neutrons.....	49
4.2. Características da análise instrumental por ativação com nêutrons (INAA).....	55
5.0. MATERIAIS E MÉTODOS.....	57

5.1. Ensaio preliminar.....	57
5.1.1. Verificação da calibração do balão volumétrico.....	57
5.1.2. Verificação da calibração do pipetador automático.....	59
5.1.3. Determinação de impurezas de Sb no material de folhas de polietileno utilizado na irradiação de amostras.....	60
5.1.4. Determinação de impurezas de Sb no papel filtro Whatman.....	61
5.1.5. Verificação da estabilidade da concentração de Sb na solução padrão diluída.....	61
5.2. Materiais analisados.....	62
5.2.1. Materiais de referência analisados e determinação das suas umidades.....	62
5.2.2. Amostras de líquen.....	65
5.3. Procedimento para análise por ativação com nêutrons.....	65
5.3.1. Preparação dos padrões sintéticos de elementos As e Sb.....	65
5.3.2. Irradiação e medição das atividades e cálculo das concentrações.....	66
5.4. Limite de detecção.....	68
6. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	69
6.1. Ensaio preliminar.....	69
6.1.1. Verificação da calibração do balão volumétrico e do pipetador.....	69
6.1.2. Determinação de impurezas de Sb no material de folhas de polietileno utilizado na irradiação de amostras.....	70
6.1.3. Determinação de impurezas de Sb no papel filtro Whatman.....	71
6.1.4. Verificação da estabilidade da concentração de Sb na solução padrão.....	72
6.1.5. Determinação da umidade nos materiais de referência certificados.....	73
6.2. Análise dos materiais de referência certificados.....	73
6.2.1. Estudo de interferências na determinação de Sb nos materiais de referência certificados.....	83
6.2.1.1. Interferência espectral do ^{76}As	83
6.2.1.2. Identificação de outros elementos interferentes na determinação de Sb nos materiais de referência.....	85
6.2.1.2. Estimativa dos possíveis interferentes.....	93
Estimativa por regressão linear.....	93

Estimativa por calibração da eficiência.....	96
6.3. Identificação e quantificação da incerteza na determinação de Sb pelo método comparativo de NAA.....	100
6.3.1. Incerteza padrão combinada da massa da amostra.....	101
6.3.2. Incerteza padrão combinada da massa do padrão.....	102
6.3.3. Constante de decaimento.....	104
6.3.4. Incerteza padrão combinada da atividade da amostra e do padrão.....	104
6.3.4.1. Incerteza da medição das atividades da amostra e padrão.....	104
6.3.4.2. Incerteza na atenuação da radiação gama.....	106
6.3.4.3. Determinação da incerteza combinada da determinação de Sb nas amostras dos materiais de referência certificados.....	109
6.4. Resultados das concentrações de Sb com a incerteza expandida obtidos nos materiais de referência.....	112
6.5. Análises das amostras de líquen.....	116
6.5.1. Determinação da incerteza combinada na determinação de Sb nas amostras de líquen.....	116
6.5.2. Determinação da incerteza expandida nas amostras de líquen.....	120
7. CONCLUSÕES.....	121
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	124
9. APÊNDICE 1.....	133
10. APÊNDICE 2.....	137

LISTA DE FIGURAS

Página

Figura 3.1. Produção em toneladas de Sb por ano pelos maiores produtores mundiais..	28
Figura 3.2. Etapas do processo de estimativa da incerteza da medição.....	46
Figura 3.3. Diagrama de Ishikawa para as contribuições à incerteza combinada em NAA instrumental comparativa.....	47
Figura 4.1. Ilustração do processo de formação de radionuclídeos artificiais por meio da irradiação com nêutrons.....	51
Figura 4.2. Esquema da captura radioativa.....	51
Figura 4.3. Esquema das etapas da análise por ativação com nêutrons instrumental (INAA), com separação radioquímica (RNAA) e pré – separação (CNAA).....	54
Figura 5.1. Fotografia apresentando a etapa da adição de água no balão volumétrico para a verificação da calibração.....	57
Figura 5.2. Fotografia de folha de polietileno preparada para NAA.....	60
Figura 5.3. Fotografia de papel filtro Whatman n° 40 preparada para análise.....	61
Figura 5.4. Fotografia da pipetagem de solução padrão em tiras de papel filtro Whatman n° 40.....	65
Figura 5.5. Foto do suporte em aço inoxidável com a amostra irradiada para a medição das atividades.....	66
Figura 5.6. Foto da blindagem de detector de Ge hiperpuro e da amostra sobre o detector.....	67
Figura 6.1. Valores de Z para os materiais de referência certificados, pela medição do ^{122}Sb , após 7 dias de decaimento.....	76
Figura 6.2. Valores de Z para os materiais de referência certificados, pela medição do ^{122}Sb , após 15 dias de decaimento.....	76
Figura 6.3. Valores de Z para os materiais de referência certificados, pela medição do ^{124}Sb , após 15 dias de decaimento.....	77
Figura 6.4. Valores de Z para os materiais de referência certificados, pela medição do ^{124}Sb , após 15 dias de decaimento.....	77

Figura 6.5. Concentrações de Sb nos materiais de referência certificados CTA VTL-2 e INCT-MPH-2 obtidas nas análises em replicata.....	80
Figura 6.6. Concentrações de Sb nos materiais de referência certificados IAEA-336 e INCT-OBTL-5 obtidas nas análises em replicata.....	81
Figura 6.7. Concentração de Sb nos materiais de referência certificados INCT-PVTL-6 e SRM-1633b obtidas nas análises em replicata.....	82
Figura 6.8. Concentração de Sb no material de referência certificado IAEA –140/TM obtido nas análises em replicatas para medições realizadas com 7 e 15 dias de decaimento.....	84
Figura 6.9. Concentrações de Sb nos materiais de referência certificados INCT-TL-1 e CTA-VTL-2, obtidas nas análises em replicata.....	86
Figura 6.10. Concentrações de Sb nos materiais de referência certificados IAEA – SL-1 e SRM-1515, obtidas nas análises em replicata.....	87
Figura 6.11. Fator de interferência pelo tempo de decaimento para os picos dos interferentes ^{76}As , ^{134}Cs e ^{52}Eu	92
Figura 6.12. Resultados do ajuste da regressão linear e gráfico de resíduos do espectro de radiação gama para o material SRM-1515 Apple Leaves.....	95
Figura 6.13. Contribuições a incerteza padrão combinada na massa da amostra.....	102
Figura 6.14. Contribuições da incerteza padrão combinada na massa do padrão.....	103
Figura 6.15. Fotos e esquemas de contagem para a estimativa da incerteza na atenuação de raios gama.....	107
Figura 6.16. Percentagens das contribuições de incerteza e a incerteza padrão combinada, na determinação de Sb no material NIST SRM 1515	110
Figura 6.17. Percentagens das contribuições de incerteza e a incerteza padrão combinada, na determinação de Sb no material NIST SRM 1633b	111
Figura 6.18. Valores de Z obtidos na determinação de Sb nos materiais de referência certificados, pela medição do pico do 564 keV do ^{122}Sb , com contagens realizadas após 7 dias de decaimento.....	114

Figura 6.19. Valores de Z obtidos na determinação de Sb nos materiais de referência certificados, pela medição do pico do 564 keV do ^{122}Sb , com contagens realizadas após 15 dias de decaimento.....	107
Figura 6.20. Valores de Z obtidos na determinação de Sb nos materiais de referência certificados, pela medição do pico do 564 keV do ^{124}Sb , com contagens realizadas após 7 dias de decaimento.....	115
Figura 6.21. Valores de Z obtidos na determinação de Sb nos materiais de referência certificados, pela medição do pico do 564 keV do ^{124}Sb , com contagens realizadas após 15 dias de decaimento.....	115
Figura 6.22. Percentagens das contribuições de incerteza e a incerteza padrão combinada, na determinação de Sb na amostra L11.....	117
Figura 6.23. Percentagens das contribuições de incerteza e a incerteza padrão combinada, na determinação de Sb na amostra L15.....	118
Figura 6.24. Percentagens das contribuições de incerteza e a incerteza padrão combinada, na determinação de Sb na amostra L3.....	119
Figura 10.1. Percentagens das contribuições de incerteza e a incerteza padrão combinada, na determinação de Sb no material INCT-MPH-2.....	137
Figura 10.2. Percentagens das contribuições de incerteza e a incerteza padrão combinada, na determinação de Sb no material INCT-TL-1.....	138
Figura 10.3. Percentagens das contribuições de incerteza e a incerteza padrão combinada, na determinação de Sb no material INCT-OBTL-5.....	139
Figura 10.4. Percentagens das contribuições de incerteza e a incerteza padrão combinada, na determinação de Sb no material INCT-PVTL-6.....	140
Figura 10.5. Percentagens das contribuições de incerteza e a incerteza padrão combinada, na determinação de Sb no material NIST SRM 1573 ^a	141
Figura 10.6. Percentagens das contribuições de incerteza e a incerteza padrão combinada, na determinação de Sb no material IAEA SL-1.....	142
Figura 10.7. Percentagens das contribuições de incerteza e a incerteza padrão combinada, na determinação de Sb no material IAEA-140/TM.....	143

Figura 10.8. Percentagens das contribuições de incerteza e a incerteza padrão combinada, na determinação de Sb no material NIST SRM 1633b.....	144
Figura 10.9. Percentagens das contribuições de incerteza e a incerteza padrão combinada, na determinação de Sb no material BCR 679.....	145
Figura 10.10. Percentagens das contribuições de incerteza e a incerteza padrão combinada, na determinação de Sb no material CTA VTL-2.....	146

LISTA DE TABELAS

	Página
Tabela 3.1. Abundância relativa de Sb em diferentes sistemas.....	23
Tabela 3.2. Uso histórico do antimônio.....	25
Tabela 3.3. Características nucleares dos isótopos de antimônio e arsênio.....	32
Tabela 3.4. Instituições brasileiras e materiais de referência certificado em estudo.....	43
Tabela 5.6. Lista de materiais de referência analisados e as concentrações de As, Sb, Cs e Eu dos certificados.....	63
Tabela 6.1. Resultados das verificações da calibração dos balões volumétricos.....	69
Tabela 6.2. Resultados das médias de volumes obtidos na verificação da calibração do pipetador automático.....	69
Tabela 6.3. Concentrações de Sb ($\mu\text{g g}^{-1}$) nas amostras de polietileno utilizadas na irradiação de amostras.....	70
Tabela 6.4. Concentrações e massa de Sb presente no papel filtro Whatman n° 40.....	71
Tabela 6.5. Valores das massas de Sb nos padrões sintéticos e taxas de contagens.....	72
Tabela 6.6. Percentagem de umidade nos materiais de referência certificados.....	73
Tabela 6.7. Concentrações de Sb obtidos nos materiais de referência certificados.....	75
Tabela 6.8. Razão entre as concentrações de Sb e As nos materiais de referência certificados.....	84
Tabela 6.9. Características nucleares dos radioisótopos de Sb, Cs e Eu formados na irradiação com nêutrons.....	88
Tabela 6.10. Valores das taxas de contagens (cps) obtidos nos picos de energia de raios gama do ^{134}Cs e do ^{152}Eu dos espectros de raios gama.....	90
Tabela 6.11. Razão entre as concentrações do analito Sb e dos interferentes Cs e Eu nos materiais de referência certificados.....	92
Tabela 6.12. Valores da regressão linear dos picos de energia do espectro do material de referência SRM-1515 Apple Leaves.....	95

Tabela 6.13. Características das fontes utilizadas para calibração de eficiência do detector.....	97
Tabela 6.14. Resultados obtidos pela calibração de eficiência do detector utilizado para a estimativa da interferência.....	99
Tabela 6.15. Contribuições a incerteza padrão combinada na massa da amostra.....	101
Tabela 6.16. Contribuições da constante de decaimento para a incerteza amostra.....	104
Tabela 6.17. Contribuições da taxa de contagem para a incerteza padrão combinada da atividade na amostra e no padrão.....	105
Tabela 6.18. Contribuição da atenuação da radiação gama para a incerteza padrão combinada na atividade na amostra e no padrão.....	108
Tabela 6.19. Concentrações de Sb obtidos nos materiais de referência certificados.....	113
Tabela 6.20. Concentrações de Sb (mg kg^{-1}) obtidos em amostras de fungo liquenizado da espécie <i>Camoparmélia- texana</i>	120
Tabela 9.1. Concentrações de Sb (mg kg^{-1}) obtidos nos materiais de referência certificados na 1 ^a determinação.....	133
Tabela 9. 2. Concentrações de Sb (mg kg^{-1}) obtidos nos materiais de referência certificados na 2 ^a determinação.....	134
Tabela 9.3. Concentrações de Sb (mg kg^{-1}) obtidos nos materiais de referência certificados na 3 ^a determinação.....	135
Tabela 9.4. Concentrações de Sb (mg kg^{-1}) obtidos nos materiais de referência certificados na 4 ^a determinação.....	136

1. INTRODUÇÃO

O antimônio é um elemento que por muitos anos não foi considerado de grande interesse sob o ponto de vista ambiental, devido a sua baixa abundância na natureza (0,2 a 0,5 mg/kg na crosta terrestre) e ao fato de seus compostos serem pouco solúveis (Filella et al. 2002). Contudo, atualmente a sua determinação e se tornou muito relevante devido ao conhecimento de sua toxicidade e sua crescente aplicação na indústria.

O Sb tem ganhado crescente aplicação na indústria de semicondutores, em indústrias cerâmicas, de vidro e pigmentos (Goyer e Clarkson, 2001; Bencze, 1994). Além do seu uso como agente retardante de chama, o óxido de antimônio é utilizado como catalisador na reação de policondensação para produção de poli (tereftalato) de etileno (PET) para garrafas, aplicação essa que vem sendo amplamente investigado devido à migração de Sb para as bebidas (Takahashi et al, 2008).

Não é conhecida nenhuma função biológica do Sb, entretanto, como o arsênio, é considerado tóxico sendo que a biodisponibilidade e os efeitos toxicológicos deste elemento dependem da sua forma química e estado de oxidação (Smichowski, 2008; Benze, 1994).

Sobre os efeitos tóxicos deste elemento, convém salientar que exposições crônicas pela inalação de Sb resultam no desenvolvimento de rinite, faringite e, se por longo tempo, em bronquite e eventualmente pneumoconiose com a doença pulmonar obstrutiva e enfisema (Elinder e Friberg, 1986). O antimônio não é considerado como carcinogênico, entretando, de acordo com avaliações da International Agency of Research on Cancer -IARC (1995), o trióxido de Sb pertence ao grupo formado por compostos que provocam possível carcinogenicidade em humanos (De Siqueira, 2005).

Segundo Goyer e Clarkson (2001) o antimônio é um poluente atmosférico comum de emissões industriais. A concentração do Sb no ar pode variar de 1 a 170 ng m⁻³ de ar, entretanto próximo das indústrias deste elemento pode chegar a 1000 mg m⁻³ (ATSDR, 1992).

Com relação às metodologias analíticas utilizadas na determinação de Sb, verifica-se que, nas últimas décadas, várias técnicas vêm sendo propostas para obtenção de resultados confiáveis para uso na área de química ambiental. Dentre as técnicas empregadas na determinação de Sb nos diversos tipos de matrizes, destacam-se a espectrometria de absorção atômica com chama

(FAAS), espectrometria de absorção atômica eletrotérmica (ET AAS), espectrometria de emissão ótica com fonte de plasma indutivamente acoplado (ICP OES), espectrometria de massa com fonte de plasma indutivamente acoplado (ICP MS) (Smichowski, 2008; Nash et al., 2000) e a análise por ativação com nêutrons (NAA) (Ecke et al. 2002; Landsberger et al., 1997; Misra e Mittral, 2004; Chen, 2009).

A NAA instrumental (INAA) é uma técnica bem estabelecida para a determinação de diversos elementos traço e ultra traço nos mais variados tipos de matrizes. Entretanto no caso do Sb em matrizes biológicas e ambientais, a sua quantificação apresenta dificuldades, devido a sua baixa concentração e a problemas de interferências espectrais.

A sua determinação utilizando o radioisótopo ^{122}Sb pode apresentar problemas de interferências espectrais do radioisótopo do ^{76}As , devido a proximidade entre os picos no espectro de radiação gama e a alta atividade de ^{24}Na , que impede a medição da amostra irradiada devido a saturação do detector bem como o efeito Compton do ^{24}Na que mascara as atividades menos intensas do radioisótopo ^{122}Sb .

Face ao exposto, julgou se de grande importância a realização de um estudo para determinação de Sb em amostras ambientais aplicando a técnica de análise por ativação com nêutrons, a fim de estabelecer condições adequadas para obtenção de resultados confiáveis na determinação deste elemento.

2.OBJETIVO

2.1. Objetivo geral

O objetivo desta pesquisa é validar o método de análise por ativação com nêutrons para determinação de Sb em amostras ambientais bem como avaliar as incertezas destes resultados.

2.2. Objetivos específicos

- ✓ - Estabelecer as condições adequadas para determinação de Sb pelo método de NAA instrumental
- ✓ - Avaliar a exatidão e precisão dos resultados da determinação de Sb
- ✓ - Quantificar as incertezas na determinação de Sb na análise de amostras ambientais

3. REVISÃO DA LITERATURA

3.1. Considerações gerais sobre antimônio

3.1.1 Propriedades químicas do antimônio e sua ocorrência no meio ambiente

O antimônio é o elemento químico com símbolo Sb, da família 5A e número atômico 51 da tabela periódica (Atkins e Jones, 2001). Este elemento com massa atômica de $121,75 \text{ g mol}^{-1}$, ponto de fusão de $630 \text{ }^{\circ}\text{C}$ e ponto de ebulição de $1380 \text{ }^{\circ}\text{C}$, é um metalóide composto pelos isótopos 121 e 123 nas proporções de 57,25 % e 42,7 % respectivamente (Bencze, 1994). De acordo com a classificação clássica de Goldschmidt, o Sb é considerado um calcófilo, encontrado na natureza principalmente na forma de Sb_2S_3 ou de Sb_2O_3 . Esses compostos do Sb são comumente encontrados em minérios de cobre, prata e chumbo e também como um componente comum do carvão e do petróleo (Filella et al. 2002).

Os mais de 3000 compostos orgânicos de Sb existentes na natureza, são classificados em quatro tipos:

- Amarelo: Este tipo de Sb apresenta aspecto transparente e é solúvel em dissulfeto de carbono.
- Preto: Este tipo se obtém por meio da reação de oxigênio com estibina a baixas temperaturas ou durante o resfriamento rápido de vapores de Sb.
- Comum: Trata-se do Sb metálico propriamente dito.
- Explosivo: Este tipo é preparado pela eletrólise de SbCl_3 , SbBr_3 e SbI_3 .

O Sb pode existir em diferentes estados de oxidação (-III, 0, III e V), mas é principalmente encontrado em dois estados (III e V) em amostras ambientais, biológicas e geológicas (Filella et al. 2002). Trata-se de um elemento de ocorrência natural relativamente rara, com a concentração de apenas $0,20 \text{ mg kg}^{-1}$ na crosta terrestre (Sadeghi e Enferadi 2010) e sua abundância relativa em diferentes sistemas é dada na Tabela 3.1.

Tabela 3.1. Abundância relativa de Sb em diferentes sistemas

Sistema		Concentração	Referência
Abundância a cósmica		0,246 mg kg ⁻¹	Suess e Urey (1956)
Abundância a terrestre		0,7 mg kg ⁻¹	Boyle e Jonasson (1973)
Média na crosta da terra		0,1 mg kg ⁻¹	Onishi e Sandell (1955); Onishi (1969)
Água		6 µg L ⁻¹	Filella (2002)
Alimento		250 – 1.200 µg/dia	Bencze (1994)
Solo		1 mg kg ⁻¹	Nash, Maskall e Hill (2000)
Ar		50 mg m ⁻³	Bencze (1994)

No espaço, cerca de 10.000 átomos de Si estão presentes para cada 0,00409 átomos de ¹²¹Sb e a proporção deste elemento é de 0,0001 % do peso total da Terra (Zaslavskij apud Bencze, 1994). As principais vias de entrada de Sb no organismo são os ciclos da água e da atmosfera, decorrentes da combustão de carvão, onde por ano são liberadas cerca de 10 mil toneladas de Sb, além da entrada de aproximadamente 5 mil toneladas de Sb em rios e oceanos (Peterson et al., 1981; Bowen, 1979).

A atmosfera é um importante vetor de observação no transporte de vários metais como o Sb entre diferentes regiões globais, principalmente para o estudo das consequências à população, exposta a esse metalóide. De acordo com Patriarca et al (2000), que estudaram sobre a exposição

ambiental de recém nascidos, crianças e jovens a metais, a ingestão de Sb inalado do ar pelo homem é de aproximadamente 0,6 $\mu\text{g}/\text{dia}$, assumindo um valor médio de 20 m^3 de ar inalados por dia. Ainda de acordo com estes autores, a absorção de Sb pelos pulmões é em média de 15%, dependendo do tamanho das partículas e da solubilidade dos compostos de Sb.

No ambiente aquático, o Sb está presente como resultado do intemperismo das rochas e do solo através do escoamento de efluentes de mineração e fundição. A concentração de Sb pode variar de 2 ng L^{-1} em água potável a 200 ng L^{-1} nos oceanos (Semenova et al, 2005). O guia da Comunidade Européia de 2001, relativo à qualidade da água destinada ao consumo humano, define um limite máximo de Sb como 10 $\mu\text{g L}^{-1}$ que não deve ser excedido para águas potáveis (EURACHEM, 2000).

Já para sedimentos e solos, a concentração de Sb é da ordem de poucos $\mu\text{g g}^{-1}$, apresentando valores de concentração de 0,1 $\mu\text{g g}^{-1}$ em ambientes despoluídos (Smichowski, 2008). O significativo aumento de sua concentração no solo está relacionado diretamente às áreas com alta atividade industrial, onde a deposição deste elemento é muito maior (Loska et al, 2003).

Para os alimentos, são apresentados diferentes limites na literatura acerca da quantidade aceitável para Sb. Isso acontece devido à diferença da quantidade de Sb disponível nos solos e nas águas dos diferentes países. Na Suécia, esse valor limite é de 10 μg por dia, na Alemanha de 23 μg por dia e nos Estados Unidos, varia entre 250 a 1200 μg por dia (Bencze, 1994).

No Brasil, de acordo com o com Decreto nº 55.871 de 1965 da Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA, 1965), a norma reguladora do uso em aditivos para alimentos, estabelece os valores limites toleráveis de Sb nos alimentos como sendo de 0,20 mg kg^{-1} para bebidas alcoólicas, refrescos e refrigerantes, 1,0 mg kg^{-1} para sucos de frutas e xaropes e de 2,00 mg kg^{-1} para os demais alimentos.

3.1.2. Uso histórico do antimônio

Um resumo sobre o uso ou aplicações do Sb são apresentadas na Tabela 3.2.

Tabela 3.2. Uso histórico do antimônio

4000 a.C

Antimônio é um elemento que vem sendo usado por diferentes culturas desde a mais tenra idade da humanidade. Os registros mais antigos do uso do Sb remontam ao seu uso pelos assírios, em escavações em Tello, na antiga Caldéia, onde foram descobertos fragmentos de um vaso a base de antimônio, datado em 4.000 anos antes de Cristo e sob a forma de cosméticos, usados pelos Egípcios, em 2.500 a.C (Mc Callum, 1977).

2500 a.C

Sob a forma de uma pasta de sulfeto, o Sb nas pigmentações vermelha e preta eram usados como cosmético para pintar os lábios e as pálpebras dos olhos das mulheres no antigo Egito, em cerca de 2500 anos a.C. Existem citações bíblicas, no século 16 a.C que narram o uso do Sb pelo povo egípcio (Mc Callum, 1977).

1000 a.C

Cerca de 1000 a.C, os romanos e gregos usavam Sb para produzir utensílios domésticos, como colheres. Estes povos não tinham conhecimento de que se tratava de Sb o que era manipulado, eles acreditavam ser Pb, devido as suas características químicas (Mc Callum, 1977).

1400

1	2											3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
H	He											B	C	N	O	F	Ne	Na	Mg	Al	Si
		Elementos de transição										Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24
Li	Be	B	C	N	O	F	Ne	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr
11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32
Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge
19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr	Rb	Sr	Y	Zr
37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54	55	56	57	58
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe	Cs	Ba	La	Ce
55	56	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	72	73	74	75	76
Cs	Ba	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Hf	Ta	W	Re	Os
87	88	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103	104	105	106	107	108
Fr	Ra	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr	Rf	Db	Sg	Bh	Hs

Número Atômico

Simbolo

Série dos Lantanídeos

Série dos Actinídeos

Metais

Semimetálicos

Não metais

Gases nobres

Sólidos

Gases

Artificiais

Líquidos

Aplicação do elemento puro

Elemento em composto ou mistura

Somente em meados de 1400, Basilius Valentinus, um conhecido alquimista de sua época, foi o primeiro a descrever sobre o antimônio metálico. A explicação clássica para o nome escolhido para este elemento vem do grego Antimonos, ou inimigo da solidão, em referência ao fato do Sb estar sempre associado em outros conjuntos de elementos (Bencze, 1994)

Tabela 3.2. Uso histórico do antimônio (continuação)

Século 18

Entre os séculos 16 e 17, tal foi o intenso interesse pelo uso do Sb, que muitos livros e panfletos foram escritos sobre os benefícios de seu uso no tratamento de uma ampla variedade de doenças. Embora houvessem ocorrido mortes decorrentes da sua utilização terapêutica, o Sb ainda foi aceito como medicamento até meados do século 18 (Mc Callum, 1977).

1916

Mesmo sendo considerado um metal tóxico, o uso do Sb foi comum até meados do século 18, como em seu uso em cigarro dispensava o uso de palitos de fósforo. A ponta do cigarro, composta por substâncias como clorato de potássio e sulfeto de antimônio, inflamava com o atrito. O rótulo admitia a presença de alguma impureza do sulfeto de arsênio (Scholz, 2010).

1950

Na área nuclear, os isótopos radioativos de Sb são dos mais utilizados nos testes de vazamento nas tubulações e também na medicina nuclear. Além disso, o Sb é usado como agente terapêutico para várias doenças protozoárias tropicais, como leishmaniose, esquistossomose, ascaridíase, embora nos últimos anos, tenha sido substituído por outros agentes (Filella et al. 2002).

1990

A partir de 1990, o uso de Sb se expandiu amplamente nas indústrias de ligas de chumbo, placas de bateria, revestimento de cabos, solda de encanamento. Também obteve crescente utilização em indústrias de semicondutores, tintas vernizes, esmaltes cerâmicos e abrasivos de chama (Khalid et al, 2000).

3.1.3. Produção de antimônio

Após a I Guerra Mundial (1914 -1918), a indústria automobilística estava em um período expansão, especialmente nos Estados Unidos, gerando uma demanda crescente de baterias de armazenamento, para as quais as ligas de Pb-Sb eram requeridas. Com o período de depressão, em meados de 1930, a procura por antimônio despencou, recuperando-se somente anos depois, com produção anual de 50 mil toneladas em 1939 e de 68 mil toneladas em 1972 (Carlin, 2004).

A produção mundial de minas de antimônio no século 20 foi dominada por vários países. Nas duas primeiras décadas, a China e a Bolívia produziram grande parte deste elemento.

Hoje, os depósitos de Sb da França e Alemanha já estão esgotados e agora, na Europa, é produzido apenas pela Sérvia com uma produção anual de 2900 toneladas e pela Eslováquia com 600 toneladas ao ano (Bencze, 1994). As reservas mundiais de Sb são superiores a dois milhões de toneladas e estão localizadas principalmente na Bolívia, China, Rússia, África do Sul e México (Carlin, 2000) e a produção atual de Sb é de cerca de 140 mil toneladas por ano.

Em 1999, o consumo americano de Sb foi de 36.480 toneladas (produção nacional, mais produção secundária a partir de sucata velha e dependência de importação líquida) e a distribuição do uso do Sb no território americano é distribuída da seguinte forma: 55% como retardante de chamas, 18% em transporte, incluindo bateria automotiva, 10% produtos da indústria química, 10% em cerâmicas e vidros e outros 10% em outros fins (Carlin, 2000).

O Brasil, apesar de possuir expressivo potencial mineral, incluindo a maior concentração de minério de ferro de alto teor do mundo e de importantes reservas de outros metais, possui reservas nacionais de Sb consideradas deficientes (Conrado, 2009).

Na Figura 3.1 são apresentados os principais países produtores de Sb e as suas respectivas produções anuais, em 2009, de acordo com a U.S Geological Survey (USGS, 2009).

Posição		País/ Região	Produção (toneladas)
1		China	180.000
2		Bolívia	3.500
3		Rússia	3.500
4		África do Sul	2.800
5		Tadjiquistão	2.000
6		Austrália	1.500
7		Tailândia	1.400
8		Turquia	1.300
9		Guatemala	1.000
10		Peru	810
11		Canadá	97
12		Quirguistão	10
Mundo			197.000

Figura 3.1. Produção em toneladas de Sb por ano pelos maiores produtores mundiais (USGS, 2009)

3.1.4. Toxicidade do antimônio

A preocupação ambiental sobre o Sb tem crescido consideravelmente devido a processos antrópicos (queima de combustível fóssil, uso de fertilizantes fosfatados, fundição e mineração) que resultaram no aumento da concentração de Sb no ambiente (Krachler et al., 1999). Como resultado da preocupação em torno do impacto ambiental e dos possíveis efeitos danosos aos organismos, o Sb e seus compostos estão na lista dos poluentes de interesse prioritário pela Agência Americana de Proteção Ambiental (USEPA) e pela União Européia (UE). Além disso, trata-se de um elemento considerado como substância perigosa relativa à limitação de transferência de resíduos perigosos entre fronteiras (Programa Ambiental das Nações Unidas, 1999).

Dos efeitos toxicológicos do Sb causados em humanos, sabe-se que a exposição crônica pela inalação deste elemento resulta no desenvolvimento de pneumoconiose associada à doença pulmonar obstrutiva, alterações cardíacas, aumento da pressão arterial, dor abdominal, úlceras, dermatoses (ATSDR, 1992), além de efeitos irritantes sobre a mucosa digestiva, originando vômitos, salivação, hipotermia, hipotensão, etc (Santos, 2006).

Segundo Bencze (1994), dois tipos de intoxicação aguda e crônica podem ocorrer com o Sb. Os sintomas mais frequentes da intoxicação aguda são: tontura, dores de cabeça, náusea, diarreia, cujas ocorrências dependem não somente do nível de dose absorvida, mas também, do modo de administração. Dentre os sintomas típicos da intoxicação crônica de Sb estão a redução da libido, tosse, dores no peito e náusea.

A maioria dos trabalhos sobre os efeitos tóxicos do Sb estão relacionados com seu uso na medicina ou à sua exposição ocupacional, que pode prejudicar as células do organismo, principalmente as do coração, fígado, rins e pulmões (Léonard e Gerber, 1996). As espécies trivalentes de Sb são mais tóxicas que as formas pentavalentes (Bencze, 1994) e é necessário considerar os efeitos desse metal e de seus compostos separadamente quando se descreve seus efeitos fisiológicos.

Em geral, os compostos de Sb são certamente menos tóxicos que os de As, porém mais tóxicos que os compostos de Bi. Entretanto, os efeitos tóxicos do Sb assemelham-se aos dos

compostos do As, em seu estado trivalente, em geral, mais tóxico que o estado pentavalente (Léonard e Gerber, 1996).

As experiências realizadas por Bradley e Fredrick (1941) apud (Bencze, 1994) com animais indicaram um efeito tóxico do Sb nos músculos cardíacos o qual também foi confirmado por meio do exame de indivíduos expostos ao Sb industrialmente. Após a administração oral, as mais altas concentrações de Sb foram encontradas no fígado, seguindo a seguinte ordem de distribuição decrescente de sua concentração: fígado > baço > tireóide > rins > coração > pulmões.

3.1.5. Métodos analíticos de determinação de antimônio

Com relação aos métodos analíticos utilizados na determinação de Sb, várias técnicas vêm sendo sugeridas, nas últimas décadas, para obtenção de seus resultados confiáveis, uma vez que as concentrações deste elemento em muitas matrizes são encontradas em baixos níveis, requerendo instrumentação analítica com baixos limites de detecção.

Dentre as técnicas de determinação de Sb, a espectroscopia de absorção atômica em forno de grafite (GFAAS) e a espectroscopia de absorção atômica de chama (FAAS) são técnicas comumente utilizadas para a determinação total do elemento em amostras aquosas. Atualmente, por meio do avanço tecnológico, tornou-se possível o uso da espectrometria de emissão atômica (ICP AES) e da espectrometria de massa com fonte de plasma acoplado indutivamente (ICP MS), por apresentarem sistemas de detecção mais rápidos, bem como melhora significativa nos limites de detecção. Entretanto, existem também algumas limitações que dificultam sua aplicação, como interferências de radiação de fundo e instabilidade do plasma, comumente encontradas (Martin et al, 2000). Além disso, o alto custo dos instrumentos que compõe a análise e de seu funcionamento são superiores aos de outras técnicas analíticas.

Uma alternativa entre as técnicas disponíveis é a espectrometria de absorção atômica composta por um gerador de hidretos (HG AAS), significativamente mais barata e que assegura fornecer limites de detecção semelhante ao do ICP MS. Kratchler et al (1999) que utilizaram a espectrometria de absorção atômica, concluíram que este método fornece resultados confiáveis de determinação de baixas concentrações de Sb em plantas.

3.1.6. Análise por ativação neutrônica na determinação de Sb

A análise por ativação com nêutrons instrumental (INAA) é considerada uma técnica analítica de alto nível metrológico para a determinação de vários elementos químicos e bem fundamentada para a análise de diversos tipos de matrizes. Entretanto, na determinação de Sb, em matrizes biológicas e ambientais, muitas vezes dificuldades analíticas são encontradas.

De acordo com Figueiredo (1979), um dos problemas mais sérios encontrados na determinação de elementos na análise por ativação neutrônica, principalmente quando se adota um procedimento puramente instrumental é o das interferências, que podem ser divididas em quatro tipos principais:

1. Interferências obtidas quando um mesmo radioisótopo utilizado na análise se forma por reações nucleares diferentes.
2. Interferências resultantes da formação de radioisótopos com seção de choque muito alta e que, por sua vez, dão origem a outros radioisótopos por reação (n,γ) .
3. Interferências devidas às atividades muito intensas de determinados radioisótopos que mascaram as atividades de intensidade menor.
4. Interferências entre radioisótopos que emitem raios gama com energias muito próximas

No caso da determinação de Sb, o tipo de interferência mais conhecida é a de interferências espectrais dos radioisótopos de ^{76}As e da alta atividade de ^{24}Na . A interferência do ^{76}As na determinação do Sb se dá devido ao fato do ^{76}As emitir raios gama com energia de 563,23 keV, próxima a energia de 564,24 keV do ^{122}Sb . Desse modo, a determinação de Sb feita por meio da medição do ^{122}Sb é possível dependendo da relação entre as concentrações de Sb e de As que estão presentes na amostra, assim como da resolução do detector de Ge hiperpuro utilizado.

Além da determinação pela medição do ^{122}Sb , a determinação de Sb também pode ser realizada pela medida do radioisótopo ^{124}Sb , com meia vida de 60,2 d, por meio a detecção da

radioatividade induzida após o decaimento outros radioisótopos de meias vidas relativamente mais curtas como o ^{24}Na ($t_{1/2}=14,96$ h).

Em materiais biológicos, a alta atividade do ^{24}Na dificulta a determinação de ^{122}Sb ou até mesmo impede realização da medição da amostra irradiada devido a saturação do detector. O efeito Compton do ^{24}Na , responsável por elevar a linha de base, mascara a atividade de menor intensidade do ^{122}Sb .

Na Tabela 3.3 são apresentadas as características nucleares dos radioisótopos do Sb e do radioisótopo interferente de As. Estas características (% isotópica, secção de choque e meias vidas) permitem avaliar os radioisótopos de Sb favoráveis para determinação. Dentre eles estão o ^{122}Sb com meia vida de 2,70 d e energia de raios gama de 564,24 keV e ^{124}Sb com meia vida de 60,2 d e energia de raios gama de 1690,98 keV, os quais são indicados em negrito nesta Tabela.

Tabela 3.3. Características nucleares dos isótopos de antimônio e arsênio (IAEA, 1990)

Isótopo Alvo	Abundância Isotópica (%)	Seção de choque σ_{term} (barns)	Integral de ressonância (RI) (barns)	Radioisótopo formado	Meia vida	Energia de raios gama (keV)
^{121}Sb	57,30	6,33	209	^{122}Sb	2,70 d	564,24 ; 692,65
^{121}Sb	57,30	0,055	1,80	$^{122\text{m}}\text{Sb}$	4,21 min	61,41; 76,06
^{123}Sb	42,70	4,08	118	^{124}Sb	60,2 d	602,73; 645,86; 722,79; 1368,16; 1690,98 ; 2090,94
^{123}Sb	42,70	0,035	0,93	$^{124\text{m}}\text{Sb}$	93,0 s	498,40; 602,73; 645,86
^{75}As	100	3,86	52,5	^{76}As	26,32 h	559,10 ; 563,23; 657,05; 1212,92; 1216,08; 1228,52

3.2. Validação da metodologia e materiais de referência

3.2.1. Definição da validação do método

A validação de um método é definida como “a confirmação por exame e fornecimento de evidência objetiva de que os requisitos específicos para um determinado uso são cumpridos” (EURACHEM, 1998).

Segundo Barwick et al (2001), o processo da validação de um método apresenta três componentes importantes e estas se traduzem em:

- A finalidade específica é o requisito analítico que deriva de um problema que a análise se destina a resolver;
- A evidência objetiva está geralmente sob a forma de dados de experimentos planejados, dos quais os parâmetros de desempenho de métodos adequados são calculados;
- A confirmação é obtida como uma comparação satisfatória dos dados de desempenho que são requeridos.

Assim, a validação do método pode ser visto como um processo de desenvolvimento de performance de um método para demonstrar que está apto para uma finalidade. O processo se baseia na determinação de uma série de características de desempenho do método. Alguns são quantitativos (precisão, limites de detecção), e outros qualitativos ou semi-quantitativa (robustez, seletividade) (Barwick et al, 2001).

Validar um método analítico significa, então, realizar uma série de testes para conhecer suas principais características e com estes dados poder-se avaliar se o método pode ou não gerar resultados analíticos coerentes com a meta de incerteza proposta (Oliveira Junior, 2006).

3.2.2. Critérios de validação do método

De acordo com INMETRO (2007), os parâmetros da validação, que são listados abaixo, têm de ser apresentados de forma objetiva e devem compreender, quando aplicável à análise.

- Especificidade
- Exatidão
- Precisão
- Linearidade
- Sensibilidade
- Limite de Detecção
- Repetitividade
- Reprodutividade
- Robustez

Especificidade/ Seletividade

Especificidade é a propriedade de um sistema de medição utilizado com um procedimento de medição especificado, pelo qual fornece valores de quantidade medidos para uma ou mais mensurandos, de forma que os valores de cada mensurando são independentes de outros mensurandos ou outras quantidades no fenômeno, corpo ou substância a ser investigada (VIM 2008).

- **Observação 1:** *“Em química, as quantidades medidas muitas vezes envolvem diferentes componentes do sistema de medição e os componentes submetidos a estas quantidades não são necessariamente do mesmo tipo”.*

- **Observação 2:** *“Em química, a seletividade de um sistema de medição é geralmente obtida em relação às quantidades com componentes selecionados em concentrações dentro de intervalos definidos”.*

Exatidão

De acordo com Brito et al (2003), a exatidão é considerada como a chave no propósito de validação do método e é definida como o grau de concordância entre o valor quantitativo medido e um valor verdadeiro de uma quantidade mensuranda (VIM, 2008).

- **Observação 1:** *“O conceito de “medição da exatidão” não é uma quantidade e não é expresso por um valor de quantidade numérica. A medida é considerada mais exata quando ela oferece um erro de medição menor”.*
- **Observação 2:** *“O termo “medição da exatidão” não deve ser usado para medição de rigor e o termo “medição da precisão” não deve ser usado para “medição da exatidão”, que, no entanto, está relacionado com ambos conceitos”.*
- **Observação 3:** *“A “medição da exatidão” é entendida, algumas vezes, como grau de concordância entre valores de quantidade medida que estão sendo atribuídos a um mensurando”.*

Na avaliação da exatidão utilizando um material de referência certificado, os valores obtidos (média e o desvio padrão) em de uma série de ensaios em replicata, devem ser comparados com os seus valores certificados. Para esta comparação, podem ser utilizados diversos critérios de decisão, entre os quais: erro relativo, teste de hipótese, índice Z (z-score) e erro normalizado (INMETRO, 2007).

Precisão

Precisão é o grau de concordância entre as indicações ou valores de quantidade medida obtida por medições repetidas sobre os objetos iguais ou similares em condições especificadas (VIM, 2008).

- **Nota 1:** *“A precisão da medição é usualmente expressa quantitativamente por meio de medidas de precisão, como o desvio padrão, variância, ou coeficiente de variação nas condições especificadas de medição”.*
- **Observação 2:** *“As “condições específicas” podem ser, por exemplo, condições de repetitividade de medição, as condições de precisão intermédia de medição, ou condições de reprodutibilidade de medição”.*
- **Observação 3:** *“A precisão da medição é usada para definir repetitividade de medição, precisão intermediária e reprodutibilidade da medição”.*
- **Observação 4:** *“Às vezes, a “precisão de medida” é erroneamente usada para significar a exatidão da medição”.*

Linearidade

Linearidade é a habilidade de um método analítico em produzir resultados que sejam diretamente proporcionais às concentrações do analito em amostras, em uma dada faixa de concentração. A quantificação requer que se conheça a dependência entre a resposta medida e a concentração do analito. A linearidade é obtida por padronização interna ou externa e é formulada como expressão matemática usada para o cálculo da concentração do analito a ser determinado na amostra real (INMETRO, 2007).

A linearidade de um método pode ser avaliada por meio da relação entre as duas variáveis (resultados obtidos nos ensaios em função da concentração de referência do analito) ou, a partir da equação da regressão linear (3.1), determinada pelo método dos mínimos quadrados e o coeficiente de determinação (R^2) é frequentemente usado para medir o grau de dependência entre as variáveis.

A equação da reta que relaciona as duas variáveis é:

$$Y = aX + b \quad (3.1)$$

Onde:

Y = resposta medida (por exemplo, a absorbância, altura ou área do pico, etc.);

X = concentração;

a = inclinação da curva de calibração;

b = interseção com o eixo y, quando $x = 0$.

Sensibilidade

A sensibilidade é definida como o quociente entre a mudança de uma indicação de um sistema de medição e a variação correspondente em um valor de uma quantidade que está sendo medido (VIM, 2008).

- Nota 1: “A *sensibilidade de um sistema de medição pode depender do valor da quantidade que está sendo medido*”.
- Nota 2: “A *mudança considerada de valor de uma grandeza a ser medido deve ser comparado grande comparada a resolução*”.

Limite de Detecção

O limite de detecção (LD) de um método é definido como a menor concentração do analito que pode ser detectada, mas não necessariamente quantificada, sob condições experimentais estabelecidas (Brito et al, 2003). O LD é determinado por meio de análise completa de uma dada matriz contendo o analito e é de grande importância quando são realizadas medidas em amostras com baixos níveis do analito ou de uma propriedade, como por exemplo, análise de traços, onde é essencial obter o menor valor de concentração do analito ou da propriedade que pode ser detectado pelo método (INMETRO, 2007)

Repetitividade

A repetitividade é definida como o grau de concordância de um conjunto de medições, sob condições de repetitividade, que incluem: mesmo operador mesmo sistema de medição, mesmas condições de funcionamento, mesmo local a serem realizadas em um curto espaço de tempo (VIM, 2008).

A repetitividade pode ser expressa quantitativamente em termos da característica da dispersão dos resultados e pode ser determinada por meio da análise de padrões e material de referência (INMETRO, 2007).

Reprodutividade

Reprodutividade é definido como o grau de concordância entre os resultados de um conjunto de medições que podem ser tais como: diferentes locais, diferentes operadores de sistemas de medição e medições repetidas sobre mensurando iguais ou semelhantes (VIM, 2008).

A reprodutividade é considerada um importante componente de validação de um método quando um laboratório busca a verificação do desempenho dos seus métodos em relação aos dados de validação obtidos por meio de comparação interlaboratorial (INMETRO, 2007).

Robustez

A robustez de um método é a medida de sua sensibilidade face a pequenas variações de seus parâmetros (Brito et al, 2003) que possam ocorrer quando a análise está sendo executada (INMETRO, 2007).

A avaliação da robustez pode ser alcançada durante o desenvolvimento da pesquisa e depende do tipo de processo em análise. Nos testes de robustez são conduzidos experimentos estatísticos que avaliam, simultaneamente, os efeitos de alterações em diferentes variáveis do método e indicam os fatores que podem influenciar significativamente a resposta do método (Brito et al, 2003)

3.2.3. Uso do material de referência na validação da metodologia

É recomendado que os materiais de referência certificados sejam utilizados no processo de validação de um método de ensaio. Este material de referência certificado deve apresentar um valor de concentração, ou outra grandeza, para cada parâmetro e uma incerteza associada (INMETRO, 2007).

3.2.4. Definição de material de referência e material de referência certificado

Os materiais de referência, considerados os pilares de sustentação da normalização metrológica em química (Taylor, 1993), são uma ferramenta de grande utilidade na realização de uma série de experimentos em medições químicas, de caráter qualitativo ou quantitativo, que avaliam desde a qualidade de medição, na validação de métodos, na calibração, na estimativa da incerteza de medição, no treinamento e em testes de proficiência (EA, 2003).

A publicação “Vocabulário Internacional de Metrologia” (VIM) define material de referência como (VIM, 2008):

“Material, suficientemente homogêneo e estável com referência as propriedades especificadas, que foi criado para se adaptar a sua finalidade na medida ou no exame das propriedades nominais”.

Assim como os materiais de referência, o VIM também define o material de referência certificado como:

“Material de referência, acompanhado de documentação, fornecida em forma de certificado (ABNT/ ISO: 31:2000), emitida por um órgão competente, fornecendo um ou mais valores de propriedade especificada com incertezas associadas e de rastreabilidade, utilizando procedimentos válidos”.

3.2.5. Tipos de materiais de referência

A caracterização dos materiais de referência pode ser realizada a partir de sua “identidade” (forma química estrutural, tipo de fibra, espécies microbiológicas, etc) ou por valores de propriedade, como a quantidade de substância química específica, dureza, etc (EA, 2003).

O International Laboratory Accreditation Cooperation (2005), lista alguns tipos de materiais de referência comumente encontrados, que incluem:

- **Substâncias puras:** caracterizadas pela pureza química e / ou traços de impurezas.
- **Soluções padrão:** frequentemente preparadas gravimetricamente a partir de substâncias puras e usadas para fins de calibração.
- **Materiais de referência de matrizes:** caracterizados pela composição de determinados produtos químicos (constituintes maiores, menores ou traço). Esses materiais podem ser preparados a partir de matrizes contendo os componentes de interesse, ou por meio da preparação de misturas sintéticas.

- **Materiais de referência físico-químicas:** caracterizados por propriedades como a viscosidade de fusão, ponto e densidade óptica, etc.
- **Objetos de referência ou artefatos:** caracterizados para propriedades funcionais, tais como sabor, odor, octanagem, ponto de fusão e dureza.

Em termos de composição química, Walker e Lumley (1999) classificam, em dois tipos, os materiais de referência:

- Materiais de referência de substância pura
- Materiais de referência de matriz

Os materiais de referência de substância pura são materiais ou soluções de substâncias quimicamente puras, que apresentam valores de referência bem caracterizados para propriedades tais como a: pureza química, concentração, ponto de fusão, entalpia de fusão, viscosidade, etc. Um importante uso deste tipo de material de referência é na calibração da instrumentação analítica nas técnicas como de espectrometria por absorção atômica (AAS), espectrometria de emissão atômica com fonte de plasma acoplado indutivamente (ICP AES) ou espectrometria de massas com fonte de plasma acoplado indutivamente (ICP-MS) (Oliveira Junior, 2008) assim como, na rastreabilidade do resultado de um procedimento analítico (EURACHEM, 2002).

Os materiais de referência de matriz são considerados os materiais do “mundo real”, por possuírem os analitos de interesse em sua forma natural e em seu ambiente natural. Na escolha desses materiais de referência de matriz, esses devem apresentar composição química elementar semelhante a matriz da amostra a ser avaliada, além de conter analitos com valores de referência bem caracterizados. A importância do uso desse tipo de material está em seu uso no teste e validação de métodos analíticos, em contraste com o material de referência de substância única, que são utilizados principalmente nas etapas de medição do processo analítico, enquanto que os materiais de referência da matriz são introduzidas no início do processo analítico (Barwick et al 2001).

3.2.6. Aplicações dos materiais de referência certificados

Devido à alta confiabilidade dos valores certificados, os materiais de referência certificados apresentam uma grande aplicabilidade. Mesmo as técnicas instrumentais mais sofisticadas utilizadas na atual química analítica, notoriamente reconhecida por produzir resultados de medição com altíssima precisão ou repetitividade, necessitam de materiais de referência certificados para a obtenção de resultados de medição exatos (Oliveira Junior, 2008).

A finalidade do uso de materiais de referência e materiais de referência certificados em laboratórios de pesquisa analítica compreende, em especial, materiais de referência, para o uso na calibração dos instrumentos analíticos, e os materiais de referência certificados, no desenvolvimento e validação da metodologia e no cálculo das incertezas da medição.

O uso dos materiais de referência em laboratórios analíticos também é frequente na verificação do controle da qualidade interna, do desempenho de laboratório e do analista para a garantia da qualidade das medições, quando são observadas discrepâncias inaceitáveis nos resultados da amostra entre diferentes metodologias, ou no mesmo método avaliado, para a possível identificação e resolução de problema de análise (Barwick et al, 2001).

Em geral, os materiais de referência certificados devem ser utilizados no âmbito de um sistema global de garantia de qualidade, isto é além do seu uso ser apropriado para aplicações cotidianas, seu uso também está para o processo da validação de método (Taylor, 1985).

Atualmente, o mercado mundial de produção de materiais de referência certificados é significativo, disponibilizando milhares de materiais, que abrangem uma grande diversidade de matrizes (Albano, 2009).

A rede de organizações nacionais e internacionais, o *COde d'Indexation des MAtériaux de Reference* (COMAR), uma rede não comercial apoiada pela cooperação de vários institutos no mundo inteiro, disponibiliza informações sobre os materiais de referência certificados disponíveis no mercado, em um banco de dados via internet e relaciona, na atualidade, a produção de milhares de materiais de referência por cerca de 220 produtores em 25 países.

Entretanto, de acordo com Oliveira Júnior (2008), mesmo havendo uma abertura de mercado expressiva, a oferta internacional de produção de materiais de referência ainda não é capaz de suprir toda a demanda analítica necessária à nível mundial, devido a uma dificuldade

substancial em se manter um programa contínuo e diversificado de produção de materiais de referência certificados. Ainda de acordo com o autor, algumas instituições governamentais nacionais de pesquisa, como o próprio Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, vem se dedicando às pesquisas sobre a produção de materiais de referência certificados. Na Tabela 3.4. é apresentada a lista de instituições brasileiras envolvidas na pesquisa de produção de materiais de referência certificados.

Tabela 3.4. Instituições brasileiras e materiais de referência certificado em estudo

Instituição*	Material	Espécies Certificadas
CETEM	Bauxita	Al_2O_3 ; Fe_2O_3 ; V_2O_5 ; TiO_2
CENA-USP	Café	Br; Ca; Co; Cs; Fe; Na
CTMSP	Urânio	^{234}U ; ^{235}U ; ^{236}U ; ^{238}U
IPEN-CNEN/SP	Peixe	Hg; Me-Hg; Cd; Pb; As
IPEN-CNEN/SP	Mexilhão	As, Ca, Cl, Co, K, Mg, Mn, Na, Se, Th e Zn.
INT	pH	H+
IPT	Minérios de Fe	P; S; SiO_2 ; Al_2O_3

*CETEM = Centro de Metrologia Mineral; CENA= Centro de Energia Nuclear na Agricultura; CTMSP= Centro Tecnológica da Marinha em São Paulo; IPEN= Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares; INT= Instituto Nacional de Tecnologia; IPT= Instituto de Pesquisas Tecnológicas

3.3. Cálculo da incerteza da medição

A expressão “incerteza” está profundamente associada à “dúvida”. Logo, durante uma medição, o uso da palavra incerteza corresponde a dúvida ao valor obtido. (Buchmann e Sarkis, 2002). Portanto, ao apresentar o resultado de uma medição, é indispensável que seja apresentado junto a ele uma indicação quantitativa norteadora, quanto à qualidade do resultado obtido, certo que a confiabilidade do resultado obtido depende diretamente dessa indicação para que seja realizada a comparação entre eles mesmos ou com valores de referência. E para que isso seja possível, é importante que esteja disponível um procedimento de fácil entendimento, que possa caracterizar a qualidade de um resultado e que assim, sua incerteza seja avaliada e determinada (Gallas, 1998).

3.3.1. Definição de incerteza da medição

A definição do termo incerteza (da medição), de acordo com o Vocabulário Internacional de Metrologia (VIM, 2008) consiste em:

“Um parâmetro associado ao resultado de uma medição que caracteriza a dispersão de valores que poderiam ser razoavelmente atribuídos ao mensurando”.

Observação 1: A incerteza de medição inclui componentes resultantes de efeitos sistemáticos, como os componentes associados com correções e os valores atribuídos a quantidade de normas de medição, bem como a incerteza por definição. Às vezes, os efeitos sistemáticos estimados não são corrigidos, mas sim, os componentes de incerteza de medição associada são incorporados.

Observação 2: O parâmetro pode ser, por exemplo, um desvio padrão chamado de incerteza de medição padrão, ou a meia largura de um intervalo, com uma declarada probabilidade de abrangência.

Observação 3: A incerteza de medição compreende, em geral, muitos componentes. Alguns deles podem ser analisados pela avaliação da incerteza da medição do tipo A, a partir da distribuição estatística dos valores de quantidade de séries de medições e podem ser caracterizados por desvios-padrão. Os outros componentes que podem ser examinados pela avaliação da incerteza de medição, são do Tipo B e podem também ser caracterizados por desvios padrão, a partir de funções densidade de probabilidade com base na experiência ou outras informações.

Observação 4: Em geral, para um determinado conjunto de informações, entende-se que a incerteza de medição é associada com um valor da quantidade indicada atribuído a um mensurando. A modificação deste valor resulta em uma modificação da incerteza associada.

3.3.2. Identificação de fontes de incerteza

Um grande número de fatores podem influenciar o resultado de uma determinação analítica e esses, são denominados como as fontes potenciais de incerteza. Comumente, o resultado obtido de uma medição ou do cálculo de uma grandeza consiste somente em uma estimativa do valor do mensurando e, conseqüentemente, só se torna aplicável quando é associado a uma de incerteza associada (Buchmann e Sarkis, 2002).

A principal tarefa na atribuição de um valor para a incerteza de uma medição é a identificação das fontes de incerteza relevantes e a atribuição de um valor para cada contribuição significativa (Barwick et al, 2001).

Na prática, a incerteza de um resultado origina-se de muitas fontes possíveis, compreendendo desde amostragem, efeitos da matriz e de interferências, condições ambientais, incertezas das massas e dos equipamentos volumétricos, valores de referência, aproximações e suposições incorporadas ao método e ao procedimento de medição e a variação aleatória (VIM 2008).

Na identificação das fontes relevantes de incerteza deve-se considerar a ordem completa de eventos indispensáveis para se alcançar o objetivo da análise. E na estimativa da incerteza total, pode ser necessário tratar cada fonte de incerteza separadamente para se obter a contribuição de cada fonte. Cada uma das distintas contribuições à incerteza é denominada como um componente de incerteza (EURACHEM, 2002).

3.3.3. Avaliação da incerteza da medição

O Guia da EURACHEM (2003) indica um processo de estimativa da incerteza da medição dividido em quatro etapas, apresentado no esquema da Figura 3.2.

Figura 3. 2. Etapas do processo de estimativa da incerteza da medição

A primeira etapa da estimativa da incerteza da medição consiste na especificação do mensurando, onde é claramente definido o que está sendo medido, como: grandezas, constantes, valores de referência, valores de calibração. E para a avaliação dessa estimativa, é necessário que haja uma formulação matemática, onde todas as possíveis fontes de incerteza sejam consideradas, conforme indicado por Oliveira Júnior (2006), na relação 3.2.

$$Y = f(X_1, X_2, \dots, X_n) \quad (3.2)$$

Onde:

Y = resultado da medição experimental

$X_1, \dots, X_n$ = fontes de incerteza que influenciam o resultado final

Na segunda etapa, uma vez especificado o mensurando, são identificadas e classificadas as possíveis fontes que contribuem para a incerteza dos parâmetros.

Esses fatores que influenciam no resultado analítico geralmente são agrupados e apresentados em um diagrama de causa e efeito, conhecido como diagrama de Ishikawa, ou de espinha de peixe. Esse modelo de diagrama permite, a partir dos grupos básicos de possíveis causas, que sejam descobertos também, os níveis de detalhes adequados à solução do problema (Lins, 2003).

A Figura 3.3 apresenta um exemplo do diagrama de causa e efeito das fontes de incerteza associadas na NAA instrumental comparativa, obtido baseando-se nos trabalhos de literatura (Tian et al, 2001; Kucera et al. 2004; Greenberg, et al., 2000). Nesta Figura o vetor central C representa o mensurando e as ramificações são as contribuições dos diferentes fatores que afetam o resultado da análise.

Figura 3.3. Diagrama de Ishikawa para as contribuições à incerteza combinada em NAA instrumental comparativa

Na terceira etapa do processo, são realizadas a quantificação e a combinação das fontes de incerteza originadas a partir de cada fonte individual, expressas como incertezas padrão, isto é, desvios padrão.

E finalmente, na quarta etapa, após a identificação das fontes de incerteza e de associação de uma incerteza padrão a eles, é realizado o cálculo da incerteza padrão combinada, a partir da combinação das incertezas padrão dos diversos componentes, utilizando a Equação 3.3.

$$u_c^2 = \sum_{i=1}^N \left[\frac{\delta f}{\delta x_i} \right]^2 u^2(x_i) \quad (3.3)$$

Onde:

$u_c(y)$ = incerteza padrão combinada

$u(x_i)$ = incerteza padrão dos componentes

δ

Após a conversão das incertezas de desvio padrão em incerteza padrão combinada, a incerteza expandida U é determinada a partir da incerteza padrão combinada, pela equação 3.4.

$$U = k \cdot u_c \quad (3.4)$$

Onde:

u_c = incerteza padrão combinada

k = fator de abrangência

A constante k, ou fator de abrangência, depende do nível de confiança. Para a maioria dos propósitos, k = 2 é considerada adequada com boa aproximação dentro do intervalo para nível de confiança de 95%.

4. METODOLOGIA

4.1. Método de análise por ativação com nêutrons

A análise por ativação com nêutrons (NAA), método aplicado na presente pesquisa é uma técnica sensível, aplicada às pesquisas qualitativas e quantitativas de vários elementos químicos (Glascock, 1999).

A primeira aplicação da NAA ocorreu em 1935 por C. Hevesy e H. Levi, quando descobriram que amostras contendo quantidades traço de disprósio tornavam-se altamente radioativas após a sua exposição a uma fonte de nêutrons (Santos 2004).

Estes pesquisadores observaram a aplicabilidade de reações nucleares seguidas da medição da radioatividade induzida para a determinação dos elementos presentes numa amostra (Glascock, 1999). A potencialidade desta técnica foi bastante explorada entre os anos de 1950 e 1960, iniciados pela análise de decaimento, da absorção característica da radiação emitida e de separações radioquímicas (Bode, 1996).

Desde sua primeira aplicação, a NAA vem amadurecendo como técnica para determinações elementares, chegando ao seu ponto mais importante nas décadas de 70 e 80, com o aparecimento de detectores de alta resolução e de computadores utilizados na análise de diversos tipos de matrizes (Santos 2004).

Além das medidas da radioatividade ambiental e do uso de radiotraçadores, a análise dos materiais pôde ser realizada com sua ativação por meio de sua irradiação utilizando a fonte de nêutrons mais poderosa – um reator nuclear. Os reatores nucleares de pesquisa são as fontes de nêutrons mais empregadas na NAA, com fluxo variando entre a faixa de 10^{12} a 10^{14} n cm² s⁻¹ (Kellner et al, 1998).

De acordo com Aguiar (2001) o uso de reatores na NAA apresenta características favoráveis ao seu uso, a saber:

- Seções de choque dos elementos alvos e taxas de fluência de nêutrons são geralmente altas, possibilitando a detecção de um grande número de elementos;

- Grande poder de penetração dos nêutrons com fluxo homogêneo em vários tipos de materiais, e assim sendo, materiais de espessura volumosa podem ser analisados;
- Produção de calor devido às interações sofridas pela amostra é pequena;
- Irradiação das amostras pode ser realizada paralelamente às outras atividades do reator, sem a ocorrência de interferência.

Os nêutrons podem ser classificados, de acordo com as suas energias, em três componentes básicos caracterizados por suas respectivas energias: nêutrons térmicos, com a energia mais provável de 0,025 eV, os nêutrons epitérmicos, com energias que vão desde 0,55 eV até cerca de 1 MeV e os nêutrons rápidos, com energias maiores que 1 MeV.

Em geral, a NAA consiste na utilização de reações nucleares para produção de radionuclídeos. Quando o nêutron colide com um núcleo, diversos tipos de reações podem ocorrer, tais como espalhamento elástico (n, n), espalhamento inelástico (n, n'), captura radioativa (n, γ), reações com liberação de partículas (n, α), (n, p) e ($n, 2n$), e fissão (n, f) (Santos, 2004). Contudo, os nêutrons térmicos e epitérmicos que induzem a reação de captura radioativa (n, γ) são considerados os mais importantes na NAA (Kucera et al, 2004).

Portanto, a NAA consiste na medição de radioatividade induzida aos elementos presentes em uma amostra, por meio de sua irradiação com fluxo de nêutrons, onde os isótopos estáveis são transformados em radioisótopos ou radionuclídeos artificiais. A medição da radioatividade induzida é feita por meio da espectrometria gama, utilizando um detector de germânio hiperpuro (Kucera et al, 2004).

Na Figura 4.1 é apresentado o esquema de eventos que ocorrem na irradiação de uma amostra com nêutrons.

Figura 4.1. Ilustração do processo de formação de radionuclídeos artificiais por meio da irradiação com nêutrons

Na irradiação, quando um nêutron incidente interage com um núcleo alvo numa colisão inelástica, forma-se um núcleo composto num estado excitado (devido à energia de excitação do núcleo composto e a energia de ligação do nêutron) com o núcleo e, também, à energia cinética do nêutron. O núcleo composto, quase que instantaneamente, sofre des-excitação chegando a uma configuração mais estável, por meio da emissão de raios gama “pronto” característicos.

Em muitos casos, esta nova configuração produz um núcleo radioativo, também chamado de radioisótopo, que também sofre des-excitação por meio da emissão de partículas, seguidas ou não de um ou mais raios gama de decaimento característicos.

Esse processo de interação para formação de nuclídeos radioativos pode ser representado pelo esquema da reação nuclear mostrado na Figura 4.2.

Figura 4.2. Esquema da captura radioativa

A medição da radiação emitida por $^{A+1}_{z+1}X$ possibilita a análise qualitativa e quantitativa do elemento que originou este radioisótopo. Como cada radionuclídeo decai com uma meia vida característica e a maioria deles emite um ou mais raios gama, a identificação do radioisótopo formado é feita por meio da meia vida e das energias dos raios gama.

A atividade, em taxas de contagens (A) induzida a um elemento após certo tempo de irradiação (ti) é dada por (De Soete et al., 1972):

$$A = \{z \phi \sigma N m f I_{\gamma} [1 - e^{-0,693 t_i / t_{1/2}}]\} / \{M\} \quad (4.1)$$

Onde:

A = atividade em taxas de contagens; z = coeficiente de detecção ou eficiência do detector; ϕ = fluxo de nêutrons, em $n \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$; σ = secção de choque, em barns; N = constante de Avogadro; m = massa do elemento; f = abundância isotópica, M = massa atômica do elemento, $t_{1/2}$ = meia vida e I_{γ} = intensidade gama.

Na determinação da concentração do elemento pode ser aplicado o método comparativo, que consiste na irradiação de um padrão do elemento de massa conhecida junto com a amostra, com medições na mesma geometria de contagem.

Escrevendo a relação (4.1), para amostra e padrão, irradiados e medidos na mesma geometria para tempo de decaimento $t = 0$, e dividindo uma pela outra, tem se:

$$A_{a0} / A_{p0} = m_a / m_p \quad (4.2)$$

Onde os índices a e p se referem à amostra e ao padrão, respectivamente. A_{a0} e A_{p0} são referentes às taxas de contagens, para tempo de decaimento $t = 0$.

Pela lei do decaimento (Friedlander et al. 1981) tem se:

$$A = A_0 e^{-0,693 t / t_{1/2}} \quad (4.3)$$

Na relação (4.3) A e A_0 são as taxas de contagens para tempos de decaimento t e $t=0$, respectivamente.

Escrevendo a relação (4.3) para amostra e padrão medidos para tempos de decaimento t_{da} e t_{dp} , respectivamente, tem-se:

$$A_p = A_{p0} \cdot e^{-0,693t_p/t_{1/2}} \quad (4.4)$$

$$A_a = A_{a0} \cdot e^{-0,693t_a/t_{1/2}} \quad (4.5)$$

Substituindo (4.4) e (4.5), na relação (4.2), tem-se:

$$m_a = [m_p \cdot A_a \cdot e^{-0,693(t_{dp})/t_{1/2}}] / [A_p \cdot e^{-0,693(t_{da})/t_{1/2}}] \quad (4.6)$$

Sendo a concentração do elemento na amostra $C_a = m_a/M_a$, tem-se:

$$C_a = [m_p \cdot A_a \cdot e^{-0,693(t_{dp})/t_{1/2}}] / [M_a A_p \cdot e^{-0,693(t_{da})/t_{1/2}}] \quad (4.7)$$

ou

$$C_a = [m_p \cdot A_a \cdot e^{0,693(t_{da} - t_{dp})/t_{1/2}}] / [M_a A_p] \quad (4.8)$$

Onde:

A_a e A_p = valores das taxas de contagens da amostra e padrão para tempos de decaimento t_{da} e t_{dp} , respectivamente

M_a e m_p = massa total de amostra e massa do elemento no padrão

$t_{1/2}$ = meia vida do radioisótopo considerado.

A NAA pode ser classificada em três tipos diferentes, dependendo da existência ou não de tratamento químico (Kucera et al, 2004).

Em seu modo não destrutivo, a NAA é chamada de análise por ativação com nêutrons instrumental (INAA), onde a amostra irradiada é contada sem qualquer tratamento químico após

um tempo de decaimento, dependendo da meia vida dos radionuclídeos formados. Esse modo apresenta algumas vantagens, pois possibilita análise multielementar de diferentes tipos de matrizes, além da não haver a destruição da amostra com o uso de reagentes químicos.

Já o modo destrutivo é conhecido por análise por ativação com nêutrons com separação radioquímica (RNAA), pois antes da contagem, são realizadas a decomposição da amostra e a separação radioquímica para eliminar a alta atividade dos elementos da matriz, ou isolar os radionuclídeos de interesse. A RNAA não apresenta vantagens como na determinação de elementos de meias vidas muito curtas e também, na eliminação das interferências como as dos produtos de fissão do urânio.

A separação química de elementos interferentes também pode ser realizada antes da irradiação e neste caso tem-se a pré - separação (CNAA). Esta maneira de análise é especialmente útil para a determinação de elementos formadores de radionuclídeos com meias vidas curtas e em estudos de especiação de elementos. A CNAA apresenta sensibilidade muitas vezes superior a NAA, além de fornecer resultados com maior exatidão.

Na Figura 4.3 são apresentadas as etapas da análise por ativação com nêutrons instrumental (INAA), com separação radioquímica (RNAA) e pré - separação (CNAA).

Fonte: Santos, 2004

Figura 4.3. Esquema das etapas da análise por ativação com nêutrons instrumental (INAA), com separação radioquímica (RNAA) e pré - separação (CNAA)

4.2. Características da análise instrumental por ativação com nêutrons (INAA)

De acordo com Bode (1996), as características analíticas e as vantagens da INAA são:

- Trata-se de um método não destrutivo. Não é necessário que seja feita a dissolução da amostra para obter os resultados.
- Há vários parâmetros experimentais ajustáveis que podem ser explorados para que seja alcançado um melhor valor para o limite de detecção de um elemento.
- O método fornece dados multielementares simultaneamente
- Para muitos elementos os limites de detecção podem ser obtidos aos níveis de mg kg^{-1} até $\mu\text{g kg}^{-1}$.
- INAA é um método baseado em processos que acontecem nos núcleos dos elementos químicos. Deste modo, o estado químico e físico dos elementos não afeta no resultado analítico final.
- A ausência de qualquer etapa de pré-tratamento da amostra (com o possível risco de introduzir contaminantes) torna a técnica bastante adequada para a medição de baixas concentrações em materiais ultra-puros e para manusear quantidades muito pequenas de materiais, como de particulados no ar e poeiras cósmicas.
- Os componentes maiores presentes em muitas amostras, como os elementos C, H, N e O são praticamente insensíveis a ativação neutrônica, permitindo a detecção de radioisótopos de elementos presentes em baixas concentrações.

As seguintes desvantagens podem ser notadas, particularmente quando comparadas a outras técnicas analíticas:

- O laboratório de INAA tem que estar de acordo com os requisitos legais de segurança radiológica. Isso pode implicar em altos investimentos quando um laboratório tem de ser adaptado. Pode ser necessário um oficial de saúde radiológica e deve haver meios para estocagem e descarte de rejeito radioativo. Os funcionários têm de ser treinados em segurança radiológica e aspectos práticos de manuseio de radioatividade.
- A fusão de um método físico e de análise química requer experiência simultânea em ambas as disciplinas para utilização da técnica de INAA de modo eficiente.
- É necessário disponibilidade ou acesso a um reator nuclear de pesquisa.

5. MATERIAIS E MÉTODOS

5.1. Ensaios preliminares

5.1.1. Verificação da calibração do balão volumétrico

Os balões volumétricos utilizados na diluição da solução padrão foram verificados quanto a sua calibração, bem como para avaliação da incerteza na diluição.

Para proceder a verificação da calibração, os balões e a água purificada MilliQ foram deixados na sala de pesagem em um tempo suficiente (cerca de uma hora) para que os materiais estivessem em equilíbrio térmico com o meio. A temperatura da água purificada foi medida durante a aferição para se obter o valor da densidade da água na temperatura do experimento. Para a pesagem, foi utilizada uma balança analítica da marca Shimadzu Libror, modelo AEL-40SM com precisão de 0,00001 g.

Pesaram-se os balões volumétricos vazios de 10 mL e 25 mL com as tampas (Figura 5.1). Mediu-se a temperatura da água e encheu-se os respectivos balões de água purificada até o menisco evitando que houvesse erro de paralaxe.

Figura 5.1. Fotografia apresentando a etapa da adição de água no balão volumétrico para a verificação da calibração

Depois do balão cheio com água, ele foi pesado com tampa. Por meio da diferença entre a massa do balão cheio e vazio, obteve-se a massa da água.

Obtendo-se a massa da água até o menisco, o volume correspondente foi calculado usando o fator de correção apresentado por Basset et al (1981), que considera a densidade da água e o coeficiente de dilatação do vidro *pyrex* à temperatura medida.

Aos resultados obtidos na verificação da calibração dos materiais volumétricos foram determinados os parâmetros, a saber, desvio padrão individual, desvio padrão relativo e erro relativo percentual.

A repetitividade na tomada de alíquotas foi avaliada calculando-se o desvio padrão individual, aplicando-se a relação 5.1:

$$DP = [\sum (\bar{X} - X_i)^2 / n - 1]^{1/2} \quad (5.1)$$

Onde:

DP= desvio padrão

$\bar{X}$ = média aritmética dos valores dos volumes obtidos

X_i = são os valores dos volumes obtidos

n= número de determinações

O cálculo do desvio padrão relativo (DPR) foi efetuado aplicando a seguinte relação 5.2:

$$DPR = 100 \cdot DP / \bar{X} \quad (5.2)$$

O erro relativo percentual (ER) que nos diz sobre a exatidão da determinação foi calculado pela seguinte relação:

$$ER = (\bar{X} - \mu) \times 100 / \mu \quad (5.3)$$

Onde:

$\bar{X}$ = média aritmética dos valores do volume obtido

μ = valor real ou nominal da grandeza

5.1.2. Verificação da calibração do pipetador automático

O pipetador automático também foi verificado quanto à sua calibração e também para avaliar a incerteza na diluição da solução padrão.

O procedimento para a verificação da calibração do pipetador consistiu em realizar medições para cada volume pré-estabelecido de água purificada pipetada em um pesa filtro utilizando uma balança analítica marca Shimadzu Libror, modelo AEL-40SM com precisão de 0,00001 g. Foram realizadas verificações para capacidades de 50 µL, 75 µL e 500 µL. Na verificação dos materiais volumétricos os materiais utilizados nesta calibração e a água purificada foram mantidos na sala de balanças para o estabelecimento do seu equilíbrio térmico. A temperatura da água foi também medida, e foi utilizada na obtenção do valor da densidade da água, para cálculo do volume.

Durante a tomada de alíquotas procurou-se evitar a formação e bolhas na água pipetada bem como a tomada das alíquotas foi realizada com o pipetador mantido na posição vertical. Tendo a massa do pesa-filtro vazio e o com água purificada pipetada, pela diferença calculou-se a massa da água pipetada.

Tendo o valor da densidade da água à temperatura da água medida calculou-se o volume da água, utilizando-se a relação 5.4

$$d = m / V \quad (5.4)$$

Onde:

d= densidade da água na temperatura da água utilizada na calibração

m= massa da água purificada MilliQ

V=volume da água purificada MilliQ

5.1.3. Determinação de impurezas de Sb no material de folhas de polietileno utilizado na irradiação de amostras

Com o propósito de identificar a presença de Sb nos invólucros de polietileno utilizados na irradiação das amostras e que pudesse afetar nos resultados na determinação deste elemento, foram analisadas amostras desse material, aplicando o método de NAA.

Três amostras de folhas de polietileno de diferentes espessuras (0,035, 0,050 e 0,055 cm) foram selecionadas e limpas, mergulhando-as numa solução de ácido nítrico (HNO_3) diluída, em uma proporção de 1:10, na qual permaneceram por um período de 24 h. Em seguida, estes plásticos foram lavados com água deionizada e água purificada MilliQ e posterior secagem à temperatura ambiente. Após a secagem, foram obtidas sub-amostras de folhas de polietileno (Figura 5.2) com área de 27 cm^2 (6,0 cm x 4,5 cm) para posterior irradiação no reator nuclear. As massas dessas sub-amostras variaram de 160 mg a 300 mg, dependendo da espessura. As condições de irradiação utilizadas foram de 16 h sob fluxo de nêutrons térmicos da ordem de $4,5 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$.

Essas amostras de polietileno foram irradiadas juntamente com o padrão sintético de Sb cujo procedimento para preparação está descrito no item 5.3. O procedimento da análise destas amostras, utilizando a análise por ativação com nêutrons está descrito também no item 5.3.

Figura 5.2. Fotografia de folha de polietileno preparada para NAA

5.1.4. Determinação de impurezas de Sb no papel filtro Whatman

O mesmo procedimento aplicado para determinar Sb no material de polietileno utilizado na confecção de invólucros para irradiação foi utilizado para análise do papel de filtro Whatman nº40, utilizado como suporte na preparação de padrões sintéticos. Foram preparadas três amostras de papéis - filtro Whatman nº40 (Figura 5.3) com área de 27 cm² (6,0 cm x 4,5cm) as quais foram dobradas com a ajuda de pinças e colocadas separadamente em invólucros de polietileno para posterior irradiação e análise.

Figura 5.3. Fotografia de papel filtro Whatman nº 40 preparado para análise

5.1.5. Verificação da estabilidade da concentração de Sb na solução padrão diluída

A perda de elementos das soluções diluídas pela absorção nas paredes dos recipientes, ou por transpiração, tem sido verificada em diversos trabalhos (Sibaa e Fogg, 1973, Calle – Guntiñas et al, 1992, Strumpler, 1973). Desta maneira, na presente pesquisa, foi verificada a diferença entre padrões sintéticos de Sb pipetados em épocas diferentes após o preparo da solução diluída de 20,02 µg mL⁻¹ de Sb. Esta solução diluída foi preparada a partir de uma solução certificada de Sb, com a concentração de Sb igual a 1001 ± 3,00 mg/L de solução estoque contendo ácido tartárico e ácido nítrico, adquirida do Spex Certiprep, USA. A solução diluída foi guardada a temperatura de cerca de -4°C, em frasco de polietileno *Nalgene*.

Para esta avaliação, foram utilizados dois padrões sintéticos de Sb com 1,0 e 1,5 µg de massa, preparados logo após a preparação da solução padrão diluída, os quais foram comparados com os padrões, pipetados 4 e 8 meses após a preparação.

Os seis padrões pipetados foram irradiados nas mesmas condições no reator, bem como as suas contagens, foram realizadas na mesma geometria e utilizando o mesmo sistema de espectrometria de raios gama.

Para comparação entre os padrões sintéticos pipetados em épocas diferentes, as taxas de contagem obtidas para ^{122}Sb e ^{124}Sb foram corrigidas para o mesmo tempo de decaimento.

5.2. Materiais analisados

5.2.1. Materiais de referência analisados e determinação das suas umidades

Doze materiais de referência com diferentes concentrações de Sb foram utilizados para estabelecer o procedimento analítico e avaliar a qualidade dos resultados obtidos com relação à precisão e exatidão. Foram empregados materiais de referência de origem biológica e geológica produzidos pelo National Institute of Standards and Technology (NIST), Estados Unidos, International Atomic Energy Agency (IAEA), Áustria, Institute of Nuclear Chemistry and Technology (INCT), Polônia e European Community Bureau of Reference (BCR), Europa. Na Tabela 5.6, além dos valores das concentrações de Sb dos certificados, são apresentadas as concentrações dos elementos As, Cs e Eu, uma vez que estes dados serão utilizados na discussão dos resultados.

Tabela 5.6. Lista de materiais de referência analisados e as concentrações de As, Sb, Cs e Eu dos certificados

Nome	Código	As (mg kg ⁻¹)	Sb (mg kg ⁻¹)	Cs (mg kg ⁻¹)	Eu (mg kg ⁻¹)	Certificado
Apple Leaves	NIST SRM-1515	0,038 ± 0,007*	(0,013)	--	(0,2)	(NIST, 1993)
Constituent Elements in Coal Fly Ash	NIST SRM-1633b	136,2 ± 2,6	(6)	(11)	(4,1)	(NIST, 1993)
Mixed Polish Herbs	INCT-MPH-2	0,191 ± 0,023	0,0655 ± 0,0091	0,076 ± 0,007	0,0157 ± 0,0018	(INCT, 2002)
Oriental Basma Tobacco Leaves	INCT-OBTL-5	0,668 ± 0,086	0,0755 ± 0,0125	0,288 ± 0,020	0,0602 ± 0,0041	(INCT, 2010)
Polish Virginia Tobacco Leaves	INCT-PVTL-6	0,138 ± 0,01	0,0372 ± 0,0039	(0,0266)	0,014 ± 0,0026	(INCT, 2010)
Tea Leaves	INCT-TL-1	0,106 ± 0,021	(0,050)	3,61 ± 0,37	49,9 ± 9,4	(INCT, 2002)
Tomato Leaves	SRM-1573a	0,112 ± 0,004	0,063 ± 0,006	(0,053)	--	(INCT, 1995)
Trace and Minor Elements in Lake Sediment	IAEA-SL-1	(27,6)**	(1,31)	(7,0)	(1,6)	(IAEA, 1999)
Trace Elements and Methylmercury in Seaweed (Focus sp)	IAEA -140/TM	(44,3)	(0,103)	(0,230)	--	(IAEA, 2000)
Trace Elements and Minor in Lichen	IAEA-336	(0,63)	(0,073)	(0,110)	(0,023)	(IAEA, 1999)
Trace Elements in White cabbage	BCR-679	0,0070 ± 0,0038	0,0206 ± 0,0026	--	--	(BCR, 2000)
Virginia Tobacco Leaves	CTA-VTL-2	0,969 ± 0,072	0,312 ± 0,025	0,515 ± 0,046	(0,033)	(CTA, 1997)

*C±Ic= Concentrações As, Sb, Cs e Eu com a incerteza expandida; **= Valores entre parênteses indicam os valores informativos

Para a determinação da umidade, cerca de 200 a 300 mg de cada um dos materiais de referência certificados foram pesados em pesafiltros e colocados em estufa a 85°C por 24 h para secagem. Após a secagem em estufa, os materiais foram colocados em dessecador até atingirem equilíbrio térmico e efetuada nova pesagem. A secagem dos materiais foi realizada por um período suficiente para obter-se massa constantes.

Para os materiais de referência NIST SRM-1515 Apple Leaves e o SRM-1573a Tomato Leaves, a determinação da umidade foi realizada em dessecador utilizando perclorato de magnésio $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ por um período de 120 horas, conforme indicado pelo certificado do material e também, pelo método de secagem em estufa a 85°C por 24 h para comparação dos resultados. Após a secagem em estufa, os materiais foram colocados em dessecador por um período suficiente para obter-se massa constantes.

5.2.2 Amostras de líquen

Foram adquiridas três amostras de fungo liquenizado da espécie *Canoparmélia texana* para determinação de Sb. Estas amostras já haviam sido coletadas, no ano de 2003, e foram recebidas na forma de pó para análise. O procedimento para coleta e preparação destas amostras de líquen se encontra no trabalho de Fuga et al (2008).

5.3. Procedimento para análise por ativação com nêutrons

5.3.1. Preparação dos padrões sintéticos de elementos As e Sb

A partir das soluções padrão estoque certificadas de Sb e As com as concentrações (mg L^{-1}) de $1000 \pm 3,0$ e $1001 \pm 3,0$, respectivamente, adquiridas da Spex Certiprep, USA, foram preparadas soluções padrão simples mais diluídas. Para a preparação destas soluções, foram utilizados balões volumétricos de 25 mL e pipetadores automáticos da marca Eppendorf com capacidade de (10 μL - 100 μL) e (100 μL - 1000 μL), ambos previamente verificados quanto a sua calibração. A concentração das soluções padrão preparados foram de $20,0 \text{ mg L}^{-1}$ para Sb e $30,0 \text{ mg L}^{-1}$ para As.

Pipetou-se alíquotas de 20 μL , 30 μL , 50 μL , 75 μL e 100 μL das soluções padrão de Sb e As e deixou-se a solução escorrer lentamente sobre um papel de filtro Whatman n° 40 cortado em tiras retangulares de dimensões de 1,2 cm x 2,0 cm (Figura 5.4). Essas tiras foram colocadas no dessecador para a secagem das alíquotas pipetadas.

Figura 5.4. Fotografia da pipetagem de solução padrão em tiras de papel filtro Whatman n° 40

Após a secagem, estas tiras de papel foram dobradas com o auxílio de pinças e acondicionadas em invólucros confeccionados com folhas de polietileno e com o auxílio de uma seladora elétrica. As folhas de polietileno utilizadas na confecção de invólucros foram previamente lavadas com solução diluída de ácido nítrico 1:10 da Merck e água purificada MilliQ, seguida de secagem à temperatura ambiente.

5.3.2. Irradiação e medição das atividades e cálculo das concentrações

O procedimento experimental para determinação de Sb consistiu em irradiar, cerca de 180 mg de cada uma das amostras juntamente com os padrões sintéticos de As e Sb. As amostras foram pesadas em invólucros de polietileno, previamente limpos com solução diluída de ácido nítrico p.a diluído e água purificada MilliQ. As amostras e os padrões sintéticos foram embalados separadamente em folhas de alumínio e irradiados juntos, num dispositivo de alumínio chamado de “coelho”, apropriado para irradiação longa no reator. A irradiação das amostras sob fluxo de nêutrons térmicos da ordem de $5 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ foi realizada por um período de 8 h para amostras geológicas e de 16 h para amostras biológicas no reator nuclear de pesquisa IEA-R1 do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN-CNEN/SP. Irradiações por períodos mais longos, ou com fluxos de nêutrons mais elevados, não foram realizadas para evitar a perda do material com o rompimento do invólucro irradiado.

O “coelho” contendo o material irradiado foi aberto sob a supervisão de um técnico da radioproteção, cerca de quatro dias após o término da irradiação. As amostras e os padrões foram fixados individualmente com fita adesiva, em suportes de aço inoxidável (panelinhas) de 3 cm de diâmetro para posterior medição das atividades. Na Figura 5.5 é apresentada a fotografia da amostra no suporte de aço inoxidável.

Figura 5.5. Foto do suporte em aço inoxidável com a amostra irradiada para a medição das atividades

Foram realizadas duas séries de medições das amostras e padrões, sendo a primeira com tempo de decaimento de cerca de 7 dias e tempos de contagens de 3600 segundos para os padrões e de 36000 segundos para as amostras. Foi realizada a correção do decaimento da atividade ocorrido durante a contagem das amostras utilizando a Equação 4.3, o que é significativo principalmente na determinação do ^{122}Sb , com tempo de meia vida menor.

A segunda série de medição foi realizada com cerca de 15 dias de decaimento, e utilizando tempos de contagens de 5400 e 50000 segundos para os padrões e amostras, respectivamente.

O sistema de contagem consistiu de um detector de Ge hiperpuro modelo GC2018 acoplado ao Analisador de Espectro Digital (DAS) 100, ambos da marca Camberra (Figura 5.6). A resolução de largura total a meia altura (FWHM) do sistema utilizado foi de 1,0 keV para o pico de 122 keV do pico do ^{57}Co e de 1,78 keV para o 1332 keV do pico de ^{60}Co . As amostras e padrões foram medidos na mesma geometria (3 cm de distância entre amostra e detector), de modo que a percentagem de tempo morto fosse menor que 12 %.

Figura 5.6. Foto da blindagem de detector de Ge hiperpuro e da amostra sobre o detector

Para aquisição dos dados espectrais e para o seu processamento foi utilizado o software Genie 2000, versão 3.1, da Camberra. Os radioisótopos foram identificados pelas meias vidas e energias dos raios gamas e as concentrações (C_a) dos elementos foram calculadas pelo método comparativo, utilizando o programa ESPECTRO, desenvolvido no IPEN, o qual utiliza a relação (4.8), apresentada no capítulo 4, item 4.1.

As concentrações de Sb nos materiais de referência foram obtidas por meio das contagens realizadas para diferentes tipos de decaimento, utilizando os picos de 564,24 keV do ^{122}Sb e de 1690,98 keV do ^{124}Sb .

5.4. Limite de detecção

O limite de detecção (LD) pode ser definido como o número expresso em unidade de massa ou de concentração, que descreve a quantidade mínima do elemento de interesse que pode ser detectado. Existem várias maneiras de estimar o valor do limite de detecção, seja por meio do valor da radiação de fundo (BG) ou área sob o pico obtido diretamente da saída do programa de processamento de espectro. Quando os picos de interesse não foram detectados, foi feita a contagem da amostra juntamente com o padrão do elemento para se obter o valor de radiação de fundo.

O cálculo do limite de detecção empregado consistiu na medição da amostra, sobrepondo a esta o padrão sintético de Sb irradiado juntamente com a amostra, de modo a obter o valor de taxa de contagem da radiação de fundo (área sob o pico).

Tendo o valor da radiação de fundo (BG) calculou-se o LD em termos de contagens pelo critério de (Currie, 1999), utilizando a equação 5.5.

$$LD = [2,71 + 4,65 \times (BG)^{1/2}] \quad (5.5)$$

Tendo o valor de LD e do tempo de contagem LT, calculou-se a taxa de contagens (LD/LT) correspondente a massa mínima detectável. Obtendo-se o valor de LD/LT, o valor do limite em termos de concentração foi calculado.

6. RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1. Ensaio preliminares

6.1.1. Verificação da calibração do balão volumétrico e do pipetador

Os dados obtidos da verificação da calibração do balão volumétrico e do pipetador são apresentados nas Tabelas 6.1 e 6.2, respectivamente.

Tabela 6.1. Resultados das verificações da calibração dos balões volumétricos

Balão	Capacidade * (mL)	Média ± DP (n) (mL)	DPR (%)	ER (%)
1	10,000 ± 0,025	9,86 ± 0,04 (n=9)	0,4	1,4
2	25,00 ± 0,03	24,8 ± 0,1 (n=9)	0,4	0,8

*= Descrição da capacidade apresentada na vidraria

(n) = número de determinações

(DPR) = desvio padrão relativo

(ER) = erro relativo percentual

Tabela 6.2. Resultados das médias de volumes obtidos na verificação da calibração do pipetador automático

Capacidade * (μL)	Média ± DP (n) (μL)	DPR (%)	ER (%)
50,00 ± 0,15	50,04 ± 0,25 (n=30)	0,5	0,1
75,0 ± 0,2	75,2 ± 0,8 (n= 30)	1,1	0,3
500 ± 0,003	499,1 ± 2,2 (n=30)	0,4	0,2

*= Capacidade apresentada no catálogo do pipetador

(n) = número de determinações

(DPR) = desvio padrão relativo

(ER) = erro relativo percentual

Os resultados da verificação dos balões volumétricos de 10 e 25 mL indicaram uma boa precisão, com desvios padrão relativos inferiores a 0,4 % e erros relativos menores que 1,4 %. Comparando os valores da verificação obtida, com as capacidades apresentadas nas vidrarias, pode-se afirmar que os dois balões apresentam variações dentro do limite tolerado.

Na verificação do pipetador, para os volumes de 50, 75 e 500 μL, foram obtidos desvios padrão relativos e percentagens de erros relativos inferiores a 1,0 % e 0,3 %, respectivamente. A comparação entre o resultado obtido para a capacidade de 50 μL com o valor apresentado no

catálogo do pipetador, mostrou que o resultado médio do volume calibrado está dentro da faixa de variação. Os valores apresentados pelo catálogo do pipetador são de 1 % para a percentagem de erro sistemático e $\leq 0,3$ % para o erro aleatório (coeficiente de variação). A comparação dos resultados obtidos para a capacidade de 500 μL , comparado ao valor apresentado no catálogo do pipetador, também estiveram dentro da faixa de variação de 1 % para percentagem de erro sistemático e $\leq 0,2$ % para o erro aleatório. O certificado do pipetador não apresenta um valor de imprecisão para o volume de 75 μL , entretanto, apresenta um valor para o intervalo da pipetagem de 50 a 100 μL , com valor de 0,8 % para a percentagem de erro sistemático e $\leq 0,2$ % para o erro aleatório.

6.1.2. Determinação de impurezas de Sb no material de folhas de polietileno utilizado na irradiação de amostras

Na Tabela 6.3, são apresentados os resultados da determinação de Sb nas folhas de polietileno e a comparação entre as massas de Sb obtidas nos invólucros, bem como as massas de Sb em 200 mg dos materiais de referência certificados, SRM-1515 Apple Leaves, com a menor concentração de Sb e no Constituents Elements in Coal Fly Ash com a maior concentração do elemento. A massa de 200 mg foi escolhida por se tratar da massa utilizada na análise dos materiais.

Tabela 6.3. Concentrações de Sb ($\mu\text{g g}^{-1}$) nas amostras de polietileno utilizadas na irradiação de amostras.

Amostra	Espessura (cm)	Sb Média $\pm$ DP ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Massa de Sb no invólucro (μg)	Massa de Sb em 200 mg de material de referência com menor concentração de Sb (μg)	Massa de Sb em 200 mg de material de referência com maior concentração de Sb (μg)
Polietileno 1	0,035	0,24 $\pm$ 0,01	0,016		
Polietileno 2	0,050	0,270 $\pm$ 0,001	0,018	0,0026	1,2
Polietileno 3	0,055	0,007 $\pm$ 0,001	0,0005		

Concentração de Sb no material SRM-1515 Apple Leaves = 0,013 $\mu\text{g g}^{-1}$

Concentração de Sb no material SRM 1633b Constituents Elements in Coal Fly Ash = 6 $\mu\text{g g}^{-1}$

Massas dos invólucros de polietileno: 1= 0,0066 g ; 2= 0,0666 g e 3= 0,07140 g

(DPR) = desvio padrão relativo

A comparação das massas de Sb, presentes nas folhas de polietileno, para as espessuras de 0,035 cm (0,016 µg) e 0,050 cm (0,018 µg), com a massa de Sb presente em 200 mg do material de referência com menor concentração do elemento, SRM-1515 Apple Leaves (0,0026 µg), mostra que estas não podem ser consideradas desprezíveis, pois o invólucro de polietileno contém massa de Sb da mesma ordem do material de referência. Entretanto, o invólucro com 0,055 cm de espessura, contém massa de Sb de 0,0005 µg, menor que a presente em 200 mg deste material de referência.

Para o material de referência com maior concentração de Sb, SRM 1633b Constituents Elements in Coal Fly Ash (1,2 µg), as massas de Sb determinadas nos invólucros analisados são desprezíveis, uma vez que são menores a massa de Sb em 200 mg do material de referência.

6.1.3. Determinação de impurezas de Sb no papel filtro Whatman

Na Tabela 6.4 são apresentados os resultados das concentrações médias de Sb encontradas no papel filtro Whatman nº 40, com dimensões de 1,2 cm x 2,0 cm e os valores das massas deste elemento, obtidos a partir da concentração de Sb presente nas tiras de papel analisadas.

Tabela 6.4. Concentrações e massa de Sb presente no papel filtro Whatman nº 40

(DPR) = desvio padrão relativo

Amostra	Sb Média ± DP (µg g ⁻¹)	Massa de Sb na tira (µg) (1,2 cm x 2,0 cm)	Massa de Sb na solução padrão (µg)
Papel Filtro 1	0,006±0,003	0,002	150
Papel Filtro 2	0,019±0,003	0,005	
Papel Filtro 3	0,019±0,003	0,005	

Conforme mostra a Tabela 6.4, as massas de Sb determinado na amostra de papel filtro Whatman nº40 são desprezíveis quando comparadas com a massa de Sb pipetado na tira de papel filtro (150 µg) no preparo do padrão sintético deste elemento, por apresentarem massa de Sb na tira de papel filtro Whatman nº 40 extremamente inferiores a massa de Sb presente na solução padrão.

6.1.4. Verificação da estabilidade da concentração de Sb na solução padrão

Os resultados da verificação da estabilidade da concentração de Sb na solução com o seu tempo de envelhecimento são apresentados na Tabela 6.5. Esta verificação foi realizada por meio da comparação entre as taxas de contagens do ^{122}Sb e ^{124}Sb obtidas pelo mesmo tempo de decaimento.

Tabela 6.5. Taxas de contagens para padrões sintéticos de Sb preparados em soluções com diferentes tempos de envelhecimento

Experimento Nº	Tempo decorrido**	Massa (mg)	Taxa de contagem (cps)*			
			1ª contagem		2ª contagem	
			564,24 (keV)	1690,98 (keV)	564,24 (keV)	1690,98 (keV)
1	8 meses	$0,0010 \pm 0,0002$	$393,1 \pm 1,3$	$2,10 \pm 0,02$	$385,9 \pm 2,0$	$1,95 \pm 0,03$
	4 meses	$0,0010 \pm 0,0002$	$393,8 \pm 1,3$	$2,11 \pm 0,03$	$393,6 \pm 7,7$	$1,96 \pm 0,03$
	0 meses	$0,0010 \pm 0,0002$	--***	--	--	--
2	8 meses	$0,0015 \pm 0,0002$	$427,5 \pm 1,2$	$2,74 \pm 0,03$	$551,9 \pm 9,5$	$2,77 \pm 0,03$
	4 meses	$0,0015 \pm 0,0002$	$435,9 \pm 1,2$	$2,86 \pm 0,03$	$547,6 \pm 9,4$	$2,83 \pm 0,03$
	0 meses	$0,0015 \pm 0,0002$	$437,6 \pm 1,2$	$2,79 \pm 0,03$	$563,4 \pm 9,5$	$2,81 \pm 0,03$

*As taxas de contagens, com as incertezas obtidas foram corrigidas para o mesmo tempo de decaimento para comparação. As incertezas padrão destas taxas de contagem foram calculadas considerando o erro na contagem para amostra e padrão; ** Tempo decorrido após o preparo; *** Medições não realizadas

A comparação entre os resultados das taxas de contagens obtidos com padrões sintéticos preparados logo após o preparo da solução diluída e aqueles depois de 4 e 8 meses, mostram que as diferenças verificadas estão dentro do erro das taxas de contagens.

No experimento nº 1, a amostra correspondente ao padrão sintético pipetado logo após o preparo da solução, foi perdida devido ao erro na pipetagem da solução.

6.1.5. Determinação da umidade nos materiais de referência certificados

Para expressar os resultados de Sb nos materiais de referência certificados na base seca, foram determinadas as percentagens de umidade, as quais estão apresentadas na Tabela 6.6.

Tabela 6.6. Percentagem de umidade nos materiais de referência certificados

Nome do material de referência	Código	Umidade (%)
Apple Leaves	SRM-1515	0,9
Constituent Elements in Coal Fly Ash	SRM-1633b	0,1
Mixed Polish Herbs	INCT-MPH-2	3,2
Oriental Basma Tobacco Leaves	INCT-OBTL-5	3,8
Polish Virginia Tobacco Leaves	INCT-PVTL-6	3,7
Tea Leaves	INCT-TL-1	2,5
Tomato Leaves	SRM 1573a	1,4
Trace and Minor Elements in Lake Sediment	IAEA-SL-1	1,6
Trace Elements and Methylmercury in Seaweed Focus (sp)	IAEA-140/TM	5,7
Trace Elements and Minor in Lichen	IAEA-336	6,7
Trace Elements in white cabbage	BCR-679	3,9
Virginia Tobacco Leaves	CTA-VTL-2	8,5

É importante ressaltar, que nestas determinações de umidade nos materiais de referência SRM-1515 Apple Leaves e SRM 1573a Tomato Leaves, os valores de umidade percentuais considerados para o cálculo da concentrações em base seca, foi obtido utilizando o processo de secagem em dessecador utilizando perclorato de magnésio.

6.2. Análise dos materiais de referência certificados

Na Tabela 6.7 são apresentados os resultados obtidos para os doze materiais de referência certificados, juntamente com os valores dos certificados, para comparação. Nesta Tabela são apresentadas as médias ponderadas (C) dos resultados das concentrações de Sb obtidas em quatro determinações. Os resultados de cada uma das determinações são apresentados no Apêndice 1, nas Tabelas de 9.1 a 9.4. A incerteza apresentada foi obtida pela propagação das incertezas obtidas em cada uma das quatro determinações, as quais foram calculadas considerando os erros na estatística de contagens da amostra e padrão. Foram também calculados os desvios padrão relativos (DPR), as percentagens de erro relativo (ER) e os valores de diferença padronizada, ou valor de Z.

Para analisar a exatidão dos resultados obtidos nos materiais de referência, calculou-se a diferença padronizada ou valor de Z (Bode, 1996), usando a relação 6.1:

$$Z_i = \frac{C_i - C_{ref,i}}{\sqrt{\sigma_i^2 + \sigma_{ref,i}^2}} \quad (6.1)$$

Onde:

C_i = concentração do elemento obtida

σ_i = incerteza da concentração obtida

$C_{ref,i}$ = concentração do elemento no certificado

$\sigma_{ref,i}$ = incerteza da concentração no certificado

É importante ressaltar que as incertezas dos valores certificados nos materiais de referência certificados são geralmente expressas como incertezas expandidas (U). Portanto, é importante saber como é expressa a incerteza no material de referência certificado, para o uso correto nos testes estatísticos, como no teste de diferença padronizada ou valor de Z, que considera a incerteza na concentração do elemento obtida e aquela obtida do seu certificado.

De acordo com Barwick et al (2001), as incertezas expandidas ($U_{95\%}$ ou $U_{99\%}$), expressas para limites ao nível de confiança de 95% ou 99%, são convertidas em incertezas padrão, usando as relações 6.2 ou 6.3:

$$u = U_{95\%} / 2 \quad (6.2)$$

$$u = U_{99\%} / 3 \quad (6.3)$$

Para analisar a precisão dos resultados obtidos nos materiais de referência calculou-se o valor de Horwitz (RSD_R) apresentado por (Word, 1999), que estima o valor do desvio padrão relativo que pode ser alcançado.

O valor de RSD_R é oriundo da equação de Horwitz, dada pela relação 6.4.

$$RSD_R = 2^{(1-0,5 \log C)} \quad (6.4)$$

Onde:

C = concentração do analito em percentagem

Tabela 6.7. Concentrações de Sb obtidos nos materiais de referência certificados

<i>Material de Referência</i>	<i>Energias dos raios Gama (keV)</i>	<i>1ª Contagem</i>					<i>Energia dos raios gama (keV)</i>	<i>2ª Contagem</i>					<i>Valor do Certificado (mg kg⁻¹)</i>
		<i>C ± Ic (mg kg⁻¹)</i>	<i>DP</i>	<i>DPR(%)</i>	<i>ER(%)</i>	<i>Z</i>		<i>C ± Ic (mg kg⁻¹)</i>	<i>DP</i>	<i>DPR(%)</i>	<i>ER(%)</i>	<i>Z</i>	
NIST SRM 1515 Apple Leaves	564,24	0,0439 ± 0,0007 (n=4)	0,002	3,2		--	564,24	0,0270 ± 0,0004 (n=4)	0,001	3		--	[0,013]*
	1690,98	< 0,040 (n=1)					1692	0,03 ± 0,01 (n=1)	--	--			
NIST SRM 1633b Constituents Elements in Coal Fly Ash	564,24	4,95 ± 0,37 (n=4)	0,8	16,1		--	564,24	5,8 ± 0,4 (n=4)	0,8	14,3		--	[6]*
	1690,98	4,81 ± 0,16 (n=4)	0,3	7			1690,98	4,3 ± 0,1 (n=4)	0,2	4,8			
INCT MPH-2 Mixed Polish Herbs	564,24	0,065 ± 0,003 (n=4)	0,01	9,4	0,8	-0,1	564,24	0,074 ± 0,001 (n=4)	0,002	3	13	1,8	0,0655±0,0091
	1690,98	0,06 ± 0,01 (n=4)	0,02	7,8	5,3	-0,5	1690,98	0,0681 ± 0,0023 (n=4)	0,005	0,7	3,8	0,5	
INCT- TL-1 Tea Leaves	564,24	0,08 ± 0,02 (n=4)	0,1	53		--	564,24	0,4 ± 0,1 (n=4)	0,2	48,1		--	[0,050]*
	1690,98	0,09 ± 0,02 (n=3)	0,002	2,1			1690,98	0,038 ± 0,003 (n=4)	0,01	19			
INCT – OBTL-5 Oriental Basma Tobacco Leaves	564,24	0,6 ± 0,2 (n=4)	0,5	78,3	695	17	564,24	0,53 ± 0,03 (n=4)	0,1	40	602	11,1	0,0755 ± 0,0125
	1690,98	0,076 ± 0,011 (n=4)	0,02	29	7,3	0,05	1690,98	0,079 ± 0,008 (n=4)	0,02	21,4	6	0,7	
INCT-PVTL-6 Polish Virginia Tobacco Leaves	564,24	0,033 ± 0,003 (n=4)	0,01	18	12	-2,2	564,24	0,2 ± 0,1 (n=4)	0,2	111	295	36,3	0,0372 ± 0,0039
	1690,98	0,09 ± 0,07 (n=4)	0,2	178,6	137	12	1690,98	0,033 ± 0,003 (n=4)	0,001	23	10,3	-1,4	
NIST SRM 1573a Tomato Leaves	564,24	0,068 ± 0,015 (n=1)	0,1	48,9	8	0,6	564,24	0,0535 ± 0,0014 (n=3)	0,01	15,3	11,1	-1,6	0,063±0,006
	1690,98	0,15 ± 0,17 (n=1)	0,03	9,3	146	0,5	1690,98	0,0519 ± 0,0010 (n=4)	0,01	17,6	6,4	-1,8	
IAEA SL-1 Trace and Minor Elements in Lake Sediment	564,24	1,4 ± 0,1 (n=4)	0,1	9,6	8,3	0,5	564,24	2,08 ± 0,12 (n=4)	0,3	12,3	59	4,0	[1,31(1,19- 1,43)]); n=15; p=0,05
	1690,98	1,14 ± 0,03 (n=4)	0,1	6,4	12,6	-0,9	1690,98	0,5 ± 0,3 (n=4)	0,6	111	59,5	-4,0	
IAEA-140/TM Trace Elements and Methyl mercury in Seaweed (Focus sp)	564,24	0,06 ± 0,01 (n=2)	0,03	45,6	38,8	-1,1	564,24	0,12 ± 0,01 (n=4)	0,02	12,7	15,5	0,5	0,103(0,081-0,125) n=12; p=0,05
	1690,98	0,02 ± 0,04 (n=1)	--	--	76,3	-1,4	1690,98	0,101 ± 0,004 (n=4)	0,01	9,0	2,2	-0,1	
IAEA 336 Trace and Minor Elements in Lichen	564,24	0,079 ± 0,004 (n=4)	0,01	12	8,2	0,8	564,24	0,08 ± 0,01 (n=4)	0,01	15,6	13,7	1,3	0,073(0,063-0,083); n=12; p=0,05
	1690,98	0,08 ± 0,01 (n=4)	0,01	16,3	4,1	0,3	1690,98	0,073 ± 0,003 (n=4)	0,01	9,3	0	-0,04	
BCR 679 Trace Element on White Cabbage	564,24	0,0221 ± 0,0017 (n=4)	0,004	16,4	6,8	0,6	564,24	0,027 ± 0,004 (n=2)	0,01	28,1	31,1	1,8	0,0206±0,0014
	1690,98	< 0,139 (n=1)					1692	0,024 ± 0,003 (n=2)	0,003	0,004	16,5	1,3	
CTA VTL-2 Virgínia Tobacco Leaves	564,24	0,25 ± 0,04 (n=4)	0,1	49	20	-5,2	564,24	0,351 ± 0,014 (n=4)	0,03	7,1	9	3,1	0,312±0,025
	1690,98	0,313 ± 0,014 (n=4)	0,03	9,3	0,3	1,0	1690,98	0,32 ± 0,01 (n=4)	0,02	6,2	6	0,10	

C ± Ic = média das concentrações com a incerteza padrão obtida da estatística de contagem; DP= desvio padrão das determinações; DPR = desvio padrão relativo; ER = erro relativo; Z; * = indica valores informativos

Os valores obtidos da diferença padronizada ou valor de Z da Tabela 6.7, apresentados nas Figuras 6.1 a 6.4 permitem visualizar a qualidade analítica das determinações de Sb nos materiais de referência certificados. Os módulos dos valores de Z obtidos foram menores que 2,0, indicando que os dados obtidos estão dentro da faixa dos valores dos certificados a um nível de confiança de 95%.

Figura 6.1. Valores de Z para os materiais de referência certificados, pela medição do ^{122}Sb , após 7 dias de decaimento

Figura 6.2. Valores de Z para os materiais de referência certificados, pela medição do ^{122}Sb , após 15 dias de decaimento

Figura 6.3. Valores de Z para os materiais de referência certificados, pela medição do ^{124}Sb , após 7 dias de decaimento

Figura 6.4. Valores de Z para os materiais de referência certificados, pela medição do ^{124}Sb , após 15 dias de decaimento

Na Tabela 6.7, os resultados que apresentaram uma boa concordância com os valores certificados estão em negrito. Para estes resultados em negrito, as percentagens de erro relativo variaram de 0 a 13,7 % e o $|Z|$ menores que 1,8. Portanto, como os valores de Z são menores que 2,0, isto indica que estes resultados em negrito estão dentro das faixas dos valores do certificado a um nível de confiança de 95% (Bode, 1996).

Para os materiais de referência INCT-MPH-2 Mixed Polish Herbs, IAEA-SL – 1 Lake Sediment, IAEA-336 Lichen, foram obtidos os resultados concordantes com os dados do certificado, quando se utilizou os picos de 564,24 keV do ^{122}Sb e 1690,98 keV do ^{124}Sb , para as medições após 7 dias de decaimento. Para os materiais CTA – VTL-2 Virginia Tobacco Leaves, os resultados concordantes foram obtidos para o pico de 1690,98 keV e para o material BCR 679 white Cabbage, para o pico 564,24 keV, para as medições realizadas após 7 dias de decaimento. Para os materiais NIST SRM 1573a Tomato Leaves, IAEA-140/TM Seaweed, INCT-MPH-2 Mixed Polish Herbs, CTA – VTL-2 Virginia Tobacco Leaves e IAEA-336 Lichen também apresentaram resultados concordantes com os dos certificados na segunda contagem.

O pico de 564,24 keV do ^{122}Sb não foi detectado em algumas das determinações, devido ao baixo teor de Sb no material, ou ainda, devido à interferência do ^{76}As (559 keV; $t_{1/2} = 26,32$ h), além da alta atividade do ^{24}Na (1368,6 keV; $t_{1/2} = 0,623$ d) e ^{82}Br (619,10 keV; $t_{1/2} = 1,4708$ d), que elevam a linha de base do espectro, mascarando a atividade menos intensa do ^{122}Sb , indicando, portanto, que a detecção do ^{122}Sb depende do tempo de decaimento utilizado para as contagens bem como do radioisótopo considerado na análise.

No material de referência NIST SRM 1515 Apple Leaves, foi obtido resultado impreciso e afastado de seu valor informativo, devido principalmente ao baixo teor de Sb na amostra. Já para o material NIST 1633b Coal Fly Ash, foi obtido resultado da mesma ordem de grandeza de seu valor informativo, bem como, desvio padrão relativo inferior a 6,9 %, quando foi utilizado o pico de 564,24 keV, do ^{124}Sb .

O material INCT-TL-1 Tea Leaves, apresentou resultado próximo do seu valor informativo e com menor desvio padrão relativo, na contagem realizada com aproximadamente 7 dias de decaimento com a medição da atividade do ^{124}Sb . Para os materiais de referência INCT-OBTL-5 Oriental Basma Tobacco Leaves e INCT-OBTL-6 Virgínia Tobacco Leaves, as médias de suas concentrações foram concordantes aos seus respectivos valores certificados. Entretanto, os desvios padrão relativos obtidos foram superiores a 17,8%.

Relativamente, aos valores de desvios padrão relativos obtidos, convém salientar que este parâmetro está relacionado com o nível de concentração do elemento na amostra. Desta maneira, de acordo com o valor de Horwitz, sendo a mais baixa concentração de Sb, 0,013 mg kg⁻¹ do material de referência NIST 1515 Apple Leaves, o desvio padrão relativo deveria ser menor que 15,4 % e para o material de referência NIST SRM 1633b Constituents Elements in Coal Fly Ash, com maior concentração de Sb (6 mg kg⁻¹), o desvio de padrão relativo deveria ser menor que 6 %.

O resultado obtido para o material de referência certificado NIST 1515 Apple Leaves não indicou desvios padrão relativos menores que 15,4 % nas duas contagens.

Já o material NIST SRM 1633b Constituents Elements in Coal Fly Ash, na segunda contagem, com aproximadamente 15 dias de decaimento, utilizando o pico 1690,98 keV do ¹²⁴Sb, o desvio padrão relativo obtido foi de 4,8 %, abaixo do limite de Horwitz, estabelecido para o material com maior concentração de Sb.

Na Figura 6.5 a 6.7 são apresentados os gráficos da concentração de Sb obtido nas 4 determinações da análise de cada um dos materiais de referência. Estas Figuras mostram a proximidade (concordância) dos dados obtidos nas análises em replicatas, em relação ao valor do certificado.

Figura 6.5. Concentrações de Sb nos materiais de referência certificados CTA VTL-2 e INCT-MPH-2 obtidas nas análises em replicata, para medições realizadas com 7 e 15 dias de decaimento. A linha traçada indica o valor da concentração do certificado

Figura 6.6. Concentrações de Sb nos materiais de referência certificados IAEA-336 e INCT-OBTL-5 obtidas nas análises em replicata, para medições realizadas com 7 e 15 dias de decaimento. A linha traçada indica o valor da concentração do certificado

Figura 6.7. Concentrações de Sb nos materiais de referência certificados INCT-PVTL-6 e SRM-1633b obtidas nas análises em replicata, para medições realizadas com 7 e 15 dias de decaimento. A linha traçada indica o valor da concentração do certificado para o material INCT-PVTL-6 e do valor informativo para o material SRM-1633b

6.2.1. Estudo de interferências na determinação de Sb nos materiais de referência certificados

10.2.1.1. Interferência espectral do ^{76}As

Acreditava-se, a priori, que a reação $^{75}\text{As} (n,\gamma) ^{76}\text{As}$ fosse a principal interferência espectral na determinação de Sb nos materiais analisados, devido a proximidade das energias de raios gama emitidos pelo ^{76}As e o ^{122}Sb .

Para avaliar a interferência do ^{76}As na determinação de Sb, foram calculadas as razões entre as concentrações de As (interferente) e Sb (analito) presente em cada material, cujos valores são apresentados na Tabela 6.8. Para esse cálculo, foram utilizados os valores de concentração apresentados nos seus respectivos certificados, apresentados na Tabela 5.6.

Tabela 6.8. Razão entre as concentrações de Sb e As nos materiais de referência certificados

Interferente	Analito	MRC	Razão (Interferente/Analito)	Erro Relativo (%)*
As	Sb	SRM 1515	2,9	130,7
		SRM 1633b	22,1	10,7
		INCT MPH-2	2,9	15,8
		INCT – OBTL-5	3,7	8,8
		INCT-PVTL-6	8,8	24,9
		INCT- TL-1	2,1	187,9
		NIST SRM 1573a	1,8	39,4
		IAEA SL-1	210,7	7,9
		IAEA-140/TM	430,1	97,1
		IAEA 336	8,6	3,8
		BCR 679	0,3	41,6
		CTA VTL-2	3,1	65,9

*= erro relativo (%), obtido na 4ª determinação de Sb, apresentados no Apêndice 1

Figura 6.8. Concentrações de Sb obtido no material de referência certificado IAEA –140/TM obtido nas análises em replicatas para medições realizadas com 7 e 15 dias de decaimento. A linha traçada indica o valor da concentração do certificado.

Os resultados da Tabela 6.8 também apresentam os valores de erros relativos percentuais obtidos na 4ª determinação para cada material de referência certificado. De acordo com os resultados, quando comparados os valores da razão entre as concentrações As/Sb, os erros relativos percentuais obtidos para alguns materiais não justificam o elevado erro percentual obtido, considerando-se somente a interferência do As, uma vez que para materiais como o INCT- TL-1, o valor da razão entre as concentrações foi de apenas 2,1, entretanto, apresentou valor de erro relativo percentual de 187,9, sugerindo a presença de outros possíveis interferentes na determinação de Sb nas amostras de alguns materiais de referência certificados.

Verifica-se, igualmente, que em alguns materiais que apresentaram valores não concordantes com o certificado, como o IAEA-140/TM Trace Elements and Methyl Mercury in Seaweed (*Focus sp*), a razão das concentrações de As/Sb é superior a 400 vezes.

Por meio do banco de dados nucleares fornecidos pelo site *Decay Data Search* (2011), averiguou-se que a possível interferência do As na determinação de Sb, ocorre quando a razão entre a intensidade da energia do pico 563,23 keV do ^{76}As e a do ^{122}Sb é cerca de 40 vezes superior, o que ocorreu na contagem realizada com 7 dias de decaimento. O pico de 564,24 keV identificado e utilizado na determinação Sb foi, na verdade, de 563,23 keV, do ^{76}As , que apresentou uma intensidade de raio gama (atividade) superior em 40 vezes à intensidade do raio gama emitida pelo ^{122}Sb .

Além disso, quando essa razão entre as intensidades de radiação são menores que 40 vezes, ocorre empilhamento de picos de 559,10 keV e 563,23 keV. O pico do 563,23 keV do ^{76}As , com maior intensidade, encobre o pico do ^{122}Sb , mascarando sua atividade e produzindo um sinal “falso” do pico 564,24 keV, o que justifica os resultados com elevados erros relativos.

Ainda, de acordo com a Figura 6.8, os resultados de Sb obtidos no material IAEA-140/TM Trace Elements and Methyl Mercury in Seaweed (*Focus sp*), ao considerar-se o pico 564,24 keV do ^{122}Sb com meia vida de 2,7 dias, tal tendência de dispersão dos resultados, para 15 dias de decaimento, não é observada, uma vez que se elimina essa interferência do ^{76}As , devido ao tempo de meia vida de 26,32 horas.

6.2.1.2. Identificação de outros elementos interferentes na determinação de Sb nos materiais de referência

As interferências espectrais de outros radioisótopos além do As foram examinadas na determinação de Sb para os materiais NIST SRM 1515 Apple Leaves, IAEA SL-1 Trace and Minor Elements in Lake Sediment, INCT- TL-1 Tea Leaves e CTA VTL-2 Virginia Tobacco Leaves, uma vez que nestes materiais foram obtidos resultados não concordantes com os valores certificados, com erros relativo percentuais elevados, para as medições realizadas com 15 dias de decaimento e utilizando o pico do 564,24 keV do ^{122}Sb . Nas Figuras 6.9 e 6.10, é possível observar a piora dos resultados da determinação do Sb para 15 dias de decaimento, ao considerar-se o pico 564,24 keV do ^{122}Sb , com meia vida de 2,7 dias.

Devido ao tempo de decaimento de aproximadamente 15 dias, a interferência do pico de 563,23 keV do ^{76}As para os resultados destes materiais não pode ser considerada, dada sua meia vida de 26,32 h.

Figura 6.9. Concentração de Sb obtido nos materiais de referência certificados INCT-TL-1 e CTA-VTL-2, nas análises em replicatas, para medições realizadas com 7 e 15 dias de decaimento. A linha traçada indica o valor da concentração do certificado para o material CTA-VTL-2 e de referência, para o material INCT-TL-1

Figura 6.10. Concentração de Sb obtido nos materiais de referência certificados IAEA –SL-1 e SRM-1515, nas análises em replicatas, para medições realizadas com 7 e 15 dias de decaimento. A linha traçada indica o valor da concentração do certificado para o material IAEA-SL-1 e de referência, para o material SRM-1515

Dessa maneira, foram examinados outros possíveis elementos interferentes na determinação de Sb com características nucleares favoráveis para a confirmação da ocorrência de interferência. Entre os possíveis elementos interferentes, a princípio, foram considerados Cs e Eu, presentes em alguns materiais de referência analisados por radioisótopos ^{134}Cs e ^{152}Eu apresentarem meias vidas relativamente longas e emitirem raios gama próximos de 564,24 keV, do ^{122}Sb . As características nucleares do Sb, Cs e Eu são apresentadas na Tabela 6.9.

Tabela 6.9. Características nucleares dos radioisótopos de Sb, Cs e Eu formados na irradiação com nêutrons

Parâmetros*	Sb	Cs	Eu
Reação Nuclear	$^{121}\text{Sb} (n,\gamma) ^{122}\text{Sb}$	$^{133}\text{Cs} (n,\gamma) ^{134}\text{Cs}$	$^{151}\text{Eu} (n,\gamma) ^{152}\text{Eu}$
Secção de Choque (barns)	$^{122}\text{Sb} = 5,9 \pm 0,2$	$^{134}\text{Cs} = 30,3 \pm 1,1$	$^{152}\text{Eu} = 9.200 \pm 100$
Meia Vida	$^{122}\text{Sb} = 2,7 \text{ d}$	$^{134}\text{Cs} = 2,0648 \text{ a}$	$^{152}\text{Eu} = 13,537 \text{ a}$
Energia de Raio Gama (keV)	$^{122}\text{Sb} = 564,24$	$^{134}\text{Cs} = 569,33$	$^{152}\text{Eu} = 563,99$
Abundância Isotópica (%)	$^{121}\text{Sb} = 57,2$	$^{133}\text{Cs} = 100$	$^{151}\text{Eu} = 0,489$

*Dados obtidos do banco de dados nucleares *Decay Data Search (2011)*

O elemento Ir a princípio também foi considerado como um possível interferente. Entretanto, a reação nuclear que resulta na formação do $^{194\text{m2}}\text{Ir}$, com tempo de meia vida de 171 d, ocorre a partir de uma tripla captura de nêutrons ($3n, \gamma$), formado através de irradiação longa, por um período superior ao de 8 a 16 h que as amostras foram submetidas. Portanto, devido à baixa probabilidade de formação do $^{194\text{m2}}\text{Ir}$ pelas condições de irradiação que foram adotadas na presente pesquisa, a interferência do Ir foi desconsiderada.

Buscando a evidência definitiva da presença dos interferentes ^{134}Cs e ^{152}Eu , procurou-se nos dados espectrais obtidos para as amostras que apresentaram resultados não concordantes com os valores certificados, a existência dos principais picos dos interferentes. Na Tabela 6.10 são apresentadas para os materiais de referência IAEA SI-1 Lake Sediment, INCT TL-1 Tea Leaves e CTA VTL-2 Virgínia Tobacco Leaves as energias, e as intensidades dos picos do ^{134}Cs e ^{152}Eu para as contagens realizadas com 7 e 15 dias de decaimento. Os resultados demonstram que todos os picos de energia de raios gama de maior intensidade do ^{134}Cs e ^{152}Eu foram detectados nos espectros, com áreas em contagens por segundo (cps) compatíveis com as respectivas intensidades de emissão, demonstrando sua presença e detecção nas amostras avaliadas. Apenas no material SRM 1515 Apple Leaves, os picos de energia de raios gama de maior intensidade do ^{134}Cs não foram encontrados nos espectros.

Foi realizada também a avaliação da interferência do ^{134}Cs e ^{152}Eu na determinação de Sb, calculando-se a razão entre as concentrações de Cs e Eu (interferente) e Sb (analito) a partir das concentrações desses elementos presente em cada material (Tabela 5.6), cujos valores de razão são apresentados na Tabela 6.11.

Tabela 6.10. Valores das taxas de contagens (cps) obtidos nos picos de energia de raios gama do ^{134}Cs e do ^{152}Eu dos espectros de raios gama

Valores de referência*		Valores obtidos na pesquisa (1ª Contagem, Tempo de decaimento = 7 d)							
		Material de referência certificado**							
		SL-1		TL-1		VTL-2		SRM-1515	
Picos de Energia de raios gama do ^{134}Cs		Picos de Energia de raios gama do ^{134}Cs		Picos de Energia de raios gama do ^{134}Cs		Picos de Energia de raios gama do ^{134}Cs		Picos de Energia de raios gama do ^{134}Cs	
Pico de Energia (keV)	Ig (%)**	cps	1s(%)	cps	1s(%)	cps	1s(%)	cps	1s(%)
563,246±0,005	8,35±0,04	3,605	0,78	0,579	1,66	2,547	0,41	--	--
569,331±0,003	15,38±0,06	0,997	2,25	0,866	1,25	0,129	6,93	--	--
604,721±0,002	97,62±0,03	7,870	0,75	5,893	0,48	1,270	1,16	--	--
795,864±0,004	85,53±0,04	4,619	0,56	3,896	0,45	0,684	1,24	--	--
801,953±0,004	8,69±0,04	0,367	5,24	0,340	2,18	0,037	17,04	--	--
Picos de Energia de raios gama do ^{152}Eu		Picos de Energia de raios gama do ^{152}Eu		Picos de Energia de raios gama do ^{152}Eu		Picos de Energia de raios gama do ^{152}Eu		Picos de Energia de raios gama do ^{152}Eu	
Pico de Energia (keV)	Ig (%)**	cps	1s(%)	cps	1s(%)	cps	1s(%)	cps	1s(%)
121,7817±0,0003	28,58±0,06	23,278	0,21	0,937	2,30	1,124	2,02	2,329	0,71
344,2785±0,0012	26,5±0,4	12,639	0,24	0,437	5,47	0,416	2,71	1,033	1,74
367,7887±0,0016	0,861±0,005	0,244	8,53	-- ***	--	--	--	--	--
411,1163±0,0011	2,234±0,004	0,827	2,64	0,06	24,73	0,437	2,56	0,145	9,37
443,965±0,003	2,821±0,019	0,880	2,83	0,065	26,37	--	--	0,110	6,15
488,6792±0,020	0,419±0,003	35,875	0,11	1,144	1,05	0,947	1,07	--	--
563,99±0,07	0,489±0,006	3,605	0,78	0,579	1,66	2,547	0,41	0,033	26,88
688,67±0,005	0,857±0,005	1,631	5,41	--	--	--	--	--	--
778,904±0,018	12,942±0,019	2,587	2,09	2,763	0,79	22,407	0,15	0,222	2,24
867,378±0,004	4,245±0,019	--	--	0,115	13,56	0,563	3,69	2,021	0,51
964,079±0,18	14,605±0,021	3,897	1,21	0,044	11,54	0,146	12,57	0,264	2,20
1085,869±0,024	10,207±0,021	1,661	2,07	0,090	6,10	0,094	6,68	0,411	3,07
1089,737±0,005	1,727±0,006	--	--	0,036	28,44	--	--	--	--
1112,074±0,004	13,644±0,021	--	--	0,055	16,52	--	--	0,180	2,69
1212,948±0,011	1,422±0,006	0,181	4,82	0,066	6,06	--	--	--	--
1408,006±0,003	21,005±0,024	2,455	0,48	0,849	0,95	0,072	4,98	0,238	5,49

*Fonte: Decay data search; **Ig = abundância dos raios gama (intensidades absolutas); *** = indica que o pico não foi detectado; **SL-1: IAEA-SL1 Lake Sediment; TL-1: INCT TL-1 Tea Leaves; VTL-2: CTA VTL-2 Virgínia Tobacco Leaves; SRM-1515: NIST SRM-1515 Apple Leaves

Tabela 6.10. Valores das taxas de contagens (cps) obtidos nos picos de energia de raios gama do ^{134}Cs e do ^{152}Eu dos espectros de raios gama certificados (Continuação)

Valores de referência*		Valores obtidos na pesquisa (2ª Contagem, Tempo de decaimento = 15 d)							
		Material de referência certificado**							
		SL-1		TL-1		VTL-2		SRM-1515	
Picos de Energia de raios gama do ^{134}Cs		Picos de Energia de raios gama do ^{134}Cs		Picos de Energia de raios gama do ^{134}Cs		Picos de Energia de raios gama do ^{134}Cs		Picos de Energia de raios gama do ^{134}Cs	
Pico de Energia (keV)	Ig (%)	cps	1s(%)	cps	1s(%)	cps	1s(%)	cps	1s(%)
563,246±0,005	8,35±0,04	1,305	1,52	0,494	1,82	0,589	0,91	--	--
569,331±0,003	15,38±0,06	1,115	1,72	0,822	1,30	0,167	2,38	--	--
604,721±0,002	97,62±0,03	7,897	0,79	5,788	0,48	1,097	0,56	--	--
795,864±0,004	85,53±0,04	4,73	0,44	3,917	0,48	0,743	0,72	--	--
801,953±0,004	8,69±0,04	0,358	4,24	0,353	2,10	0,06	5,2	--	--
Picos de Energia de raios gama do ^{152}Eu		Picos de Energia de raios gama do ^{152}Eu		Picos de Energia de raios gama do ^{152}Eu		Picos de Energia de raios gama do ^{152}Eu		Picos de Energia de raios gama do ^{152}Eu	
Pico de Energia (keV)	Ig (%)	cps	1s(%)	cps	1s(%)	cps	1s(%)	cps	1s(%)
121,7817±0,0003	28,58±0,06	23,501	0,16	0,954	2,23	0,817	1,52	7,872	0,34
344,2785±0,0012	26,5±0,4	13,628	0,19	0,475	4,42	0,459	1,36	3,680	0,59
367,7887±0,0016	0,861±0,005	0,453	3,66	--	--	--	--	0,111	5,60
411,1163±0,0011	2,234±0,004	0,81	2,12	--	--	0,081	5,47	0,282	4,92
443,965±0,003	2,821±0,019	0,893	2,1	--	--	0,031	27,86	0,292	2,29
488,6792±0,020	0,419±0,003	3,255	0,57	0,104	6,54	0,289	1,5	--	--
563,99±0,07	0,489±0,006	1,305	1,52	0,494	1,82	0,589	0,91	0,032	25,56
688,67±0,005	0,857±0,005	0,731	6,71	--	--	--	--	0,053	8,16
778,904±0,018	12,942±0,019	--	--	0,092	6,08	6,647	1,45	0,806	1,62
867,378±0,004	4,245±0,019	0,784	5,54	--	--	0,048	19,79	0,549	1,19
964,079±0,18	14,605±0,021	6,611	0,99	--	--	0,083	4,02	0,841	1,02
1085,869±0,024	10,207±0,021	1,446	1,77	0,139	8,88	0,05	4,25	0,601	1,07
1089,737±0,005	1,727±0,006	--	--	--	--	0,004	35,8	0,081	4,19
1112,074±0,004	13,644±0,021	--	--	0,059	12,50	0,074	2,99	0,610	1,04
1212,948±0,011	1,422±0,006	0,138	4,12	--	--	--	--	0,055	12,88
1408,006±0,003	21,005±0,024	2,499	0,35	--	--	0,084	1,93	0,757	1,21

*Fonte: Decay data search; ** Ig = abundância dos raios gama (intensidades absolutas); **** = indica que o pico não foi detectado; **SL-1: IAEA-SL1 Lake Sediment; TL-1: INCT TL-1 Tea Leaves; VTL-2: CTA VTL-2 Virginia Tobacco Leaves; SRM-1515: NIST SRM-1515 Apple Leaves

Tabela 6.11. Razão entre as concentrações do analito Sb e dos interferentes Cs e Eu nos materiais de referência certificados

Interferente	Analito	MRC	Razão* (Analito/Interferente)
Cs	Sb	SL-1	5,34
		TL-1	171,90
		VTL-2	1,65
Eu	Sb	SL-1	1,22
		TL-1	2,376
		VTL-2	0,11
		SRM-1515	0,065

^a= Erro relativo (%) obtido na 4^a determinação de Sb, apresentados no Apêndice 1; ^b= Erro relativo (%) obtido na 3^a determinação de Sb, apresentados no Apêndice 1; ^a= Erro relativo (%) obtido na 2^a determinação de Sb, apresentados no Apêndice 1; SL-1= Trace and Minor Elements in Lake Sediment; TL-1= Tea Leaves; VTL-2= Virginia Tobacco Leaves

A identificação de possíveis elementos interferentes demonstrou que a presença de outros interferentes, além do ⁷⁶As, como o ¹³⁴Cs e ¹⁵²Eu, nos materiais de referência certificados, podem ocasionar dificuldades analíticas na determinação de Sb, devido à sobreposição de picos de energia na mesma região do pico de 564,24 keV do ¹²²Sb.

Para avaliar o efeito dos interferentes foram calculados os fatores de interferência pelo tempo de decaimento para as amostras dos materiais de referência certificados, a partir da razão entre as áreas do pico 564,24 do ¹²²Sb e as áreas dos picos do ⁷⁶As (563,23 keV), ¹³⁴Cs (569,33 keV) e do ¹⁵²Eu (563, 99 keV).

Por analogia, ao fator de interferência utilizado em caso de fissão, foi calculado o fator de interferência (Fi) na determinação de Sb, dado pela equação 6.5.

$$Fi = [\text{cps} (564_i) / \text{cps} (564^{122}_{\text{Sb}})] / [C (I_{\text{nt}}) / C (\text{Sb})] \quad (6.5)$$

Onde:

Cps (564_i) = Atividade, em contagens por segundo, do radioisótopo interferente

Cps (564¹²²_{Sb}) = Atividade, em contagens por segundo, do radioisótopo ¹²²_{Sb}

C (I_{nt}) = Concentração do elemento interferente presente na amostra

C (Sb) = Concentração de Sb presente na amostra

Ou seja, multiplicando-se o fator de interferência pela razão entre as concentrações do Sb e do interferente, tem-se a razão entre suas áreas.

Os resultados dos fatores obtidos são apresentados na Figura 6.11.

Figura 6.11. Fator de interferência pelo tempo de decaimento para os picos dos interferentes ^{76}As , ^{134}Cs e ^{152}Eu

De acordo com os dados obtidos na Figura 6.11, o ^{76}As apresenta um fator de interferência superior aos do ^{134}Cs e ^{152}Eu até aproximadamente 5 dias de decaimento. A partir desse ponto (intersecção entre as retas), a influência do ^{134}Cs e ^{152}Eu passa a ser progressivamente maior que a do ^{76}As . Esse comportamento pôde ser observado pela comparação das contagens das amostras, na qual se pode notar a interferência do ^{76}As em alguns materiais de referência certificados, para a contagem com 7 dias de decaimento, os quais apresentaram valores de erros relativos percentuais elevados, como discutido no item 6.2.1.1.

Para as contagens com 15 dias de decaimento, algumas amostras também apresentaram erros relativos percentuais elevados, porém, o efeito interferente deve-se ao ^{134}Cs e ^{152}Eu , tendo em vista que a meia vida do ^{76}As é de 26,32 h. A mesma conclusão pode ser inferida a partir da Figura 6.11, na qual é observada uma diferença de aproximadamente três ordens de grandeza entre o fator de interferência do ^{134}Cs e ^{152}Eu e o fator de interferência do ^{76}As .

Portanto, confirmou-se a importância da escolha do tempo de decaimento para as contagens que foram realizadas na determinação de Sb, minimizando as interferências, como a do ^{76}As , que dificultam ou impossibilitam sua determinação.

10.2.1.2. Estimativa dos possíveis interferentes

Estimativa por regressão linear

Na tentativa da determinação de Sb eliminando a interferência do ^{76}As , ^{134}Cs e ^{152}Eu , buscou-se por meio dos valores das áreas dos picos correspondentes a esses radioisótopos, a possibilidade da subtração da área do pico 564,24 keV do ^{122}Sb para posterior cálculo da concentração de Sb.

Na análise, foram selecionados os espectros obtidos nas medições de Sb nos materiais de referência certificados NIST SRM 1515 Apple Leaves, IAEA SL-1 Trace and Minor Elements in Lake Sediment, INCT- TL-1 Tea Leaves e CTA VTL-2 Virginia Tobacco Leaves e convertidos em formato ASCII utilizando o programa *Cambio* nas regiões próximas a região do pico de energia de 564,24 keV.

Foi aplicada a regressão linear dos picos de energia utilizando o programa *Gnuplot*, destinado a visualização de gráficos e superfícies, nas amostras desses materiais de referência certificados que apresentaram dificuldade analítica na determinação de Sb, devido às interferências ocasionadas pelos elementos.

Uma série de tentativas de ajuste foi realizada, considerando a presença de 1 a 6 picos na região de energia do ^{122}Sb e com *background* parabólico, linear e constante. Na Figura 6.12 é apresentado o melhor ajuste encontrado para o material SRM-1515 Apple Leaves, para cinco picos de energia e *background* parabólico. A Figura também apresenta o gráfico de resíduos, onde observa-se a não normalidade da distribuição dos resíduos, ou seja, a dispersão dos dados em torno da reta de regressão não é uniforme.

Na Tabela 6.12 são apresentados os resultados dos valores da regressão linear dos picos para o espectro do material de referência SRM-1515 Apple Leaves, onde nota-se que os elevados valores (dos desvios) das amplitudes dos picos com desvios variando de 42,4 % a 63,0 %, indicando que o estudo a tentativa da regressão linear dos picos não conduziu a obtenção de um bom resultado de ajuste para o material.

Figura 6.12. Resultados do ajuste da regressão linear e gráfico de resíduos do espectro de radiação gama para o material de referência SRM-1515 Apple Leaves

Tabela 6.12. Valores da regressão linear dos picos de energia do espectro do material de referência SRM-1515 Apple Leaves

Material de Referência Certificado	Parâmetros							
	Amplitudes		Desvio (%)	Background	Desvio do BG (%)	Largura do Pico	Desvio da Largura do Pico (%)	Qui-quadrado reduzido
SRM 1515 Apple Leaves	A1	158,3 ± 93,0	59,1	-0,240 ± 0,004	1,5	3,7 ± 0,4	11,1	0,7
	A2	522,3 ± 221,4	42,4					
	A3	-617,8 ± 312,0	50,5					
	A4	362,5 ± 18,1	50,1					
	A5	-48,4 ± 30,4	63,0					

Assim como no material NIST SRM 1515 Apple Leaves, o material IAEA SL-1 Trace and Minor Elements in Lake Sediment também apresentou o melhor ajuste para cinco picos e *background* parabólico. Já para os materiais INCT- TL-1 Tea Leaves e CTA VTL-2 Virginia Tobacco Leaves, o melhor ajuste de regressão apresentou seis picos e *background* também parabólico.

A princípio, estes ajustes poderiam gerar resultados satisfatórios, entretanto os resultados obtidos por meio do programa Gnuplot apresentaram desvios nas amplitudes dos picos muito elevados e por se tratar de uma região do espectro muito complexa, com energias de raios gama muito próximas, baixa intensidade das energias dos picos e dificuldade de ajuste, esta tentativa, usando de regressão linear, para eliminar a interferência devida dos radioisótopos ^{76}As , ^{134}Cs e ^{152}Eu , não pôde ser aplicada satisfatoriamente.

Estimativa por calibração da eficiência

Outra forma de estimar e possivelmente eliminar a interferência do ^{134}Cs e ^{152}Eu , na determinação de Sb, foi avaliada por meio da estimativa da área do pico interferente utilizando o valor da razão entre suas atividades específicas, a partir da calibração da eficiência do sistema.

Para a realização dessa estimativa, considerou-se a atividade relativa ao pico de energia (C) do interferente, em contagens por segundo (cps), dada por:

$$C = A \cdot \varepsilon(E\gamma) \cdot I\gamma \quad (6.6)$$

Onde:

A = Atividade específica para o elemento em análise

$\varepsilon(E\gamma)$ = Eficiência do sistema composto pelo detector na geometria adotada para a transição de energia $E\gamma$

$I\gamma$ = Intensidade da transição em questão

Foi realizada a calibração da eficiência do detector ($E\gamma$) utilizando uma fonte de ^{166m}Ho e uma de ^{60}Co , com suas características apresentadas na Tabela 6.13.

Tabela 6.13. Características das fontes utilizadas para calibração de eficiência do detector

Fonte	Data de Fabricação	Atividade Certificada (KBq)
^{166m}Ho	18/06/2009	$24,494 \pm 0,154$
^{60}Co	24/06/2009	$39,668 \pm 0,413$

Assim, selecionando um interferente como o ^{152}Eu , pode-se determinar a partir da Equação 6.6, a atividade devida a esse elemento, utilizando uma ou mais transições gama mais intensas do interferente, como por exemplo, pico de 122 keV e o de 1408 keV do ^{152}Eu , como mostra o exemplo na Equação 6.5.

$$A(^{152}\text{Eu}) = \frac{C}{\varepsilon(E\gamma) \cdot I\gamma} \quad (6.7)$$

A partir do cálculo da atividade de transição gama do interferente, o cálculo da incerteza associada é obtido a partir da equação 6.7.

$$\sigma(A(^{152}\text{Eu})) = A(^{152}\text{Eu}) \cdot \sqrt{\left[\frac{\sigma(C)}{C}\right]^2 + \left[\frac{\sigma(\varepsilon(E\gamma))}{\varepsilon(E\gamma)}\right]^2 + \left[\frac{\sigma(I\gamma)}{I\gamma}\right]^2} \quad (6.8)$$

Considerando mais de uma transição gama para o cálculo, aplica-se a média ponderada dos resultados obtidos e termos um valor preciso para a $A(^{152}\text{Eu})$, a partir da equação 6.8.

$$A = \frac{\sum \frac{A_i}{\sigma_i^2}}{\sum \frac{1}{\sigma_i^2}} \quad (6.9)$$

A sua respectiva incerteza é dada pela equação (6.9).

$$\sigma A = \sqrt{\frac{1}{\sum \frac{1}{\sigma_i^2}}} \quad (6.10)$$

A partir do cálculo da atividade do interferente, é possível é estimar a área do pico do 564,24 keV do ^{122}Sb utilizando o valor de $A(^{152}\text{Eu})$, determinado na Equação 6.6. e a eficiência ($\epsilon(564,24 \text{ keV})$), utilizando a função de calibração em eficiência, dado pela equação 6.5.

E, por meio do mesmo processo de estimativa, é possível aplicar o cálculo para os outros interferentes ^{134}Cs e ^{76}As e subtrair esses três interferências das contagens obtidas para as amostras, utilizando o pico de 564,24 keV.

$$C_{564,24 \text{ keV Sb}} = C_{564,24 \text{ keV total}} - C_{564,24 \text{ keV Eu}} - C_{564,24 \text{ keV Cs}} - C_{564,24 \text{ keV As}} \quad (6.11)$$

e

$$\sigma(C_{564,24 \text{ keV Sb}}) = \sqrt{[\sigma(C_{564,24 \text{ keV Sb}})]^2 + \sigma(C_{564,24 \text{ keV Eu}})^2 + \sigma(C_{564,24 \text{ keV Cs}})^2 + \sigma(C_{564,24 \text{ keV As}})^2} \quad (6.12)$$

Na Tabela 6.14 são apresentados os resultados obtidos das razões entre as áreas dos picos do ^{134}Cs e ^{152}Eu pela calibração de eficiência do detector utilizado para a estimativa da interferência nos resultados da determinação de Sb nas amostras dos materiais de referência certificados.

Tabela 6.14. Resultados obtidos pela calibração de eficiência do detector utilizado para a estimativa da interferência

Interferente	Energia (keV)	I_γ	$\sigma(I_\gamma)$	$\varepsilon(E_\gamma)$	$\sigma(\varepsilon(E_\gamma))$	Razão (562 keV)	σ Razão	σ Razão (%)
¹⁵²Eu	344,28	26,57	0,11	2,524E-4	2,6E-6	0,01	0,003	26
	778,90	12,97	0,06	1,483E-4	1,3E-6	0,04	0,01	26
	964,08	14,63	0,06	1,337E-4	1,3E-6	0,04	0,01	26
	1112,08	13,54	0,06	1,226E-4	1,7E-6	0,05	0,01	26
	1408,01	20,85	0,09	1,023E-4	2,7E-6	0,04	0,01	26
	562,93	0,50	0,13	1,692E-4	1,7E-6	1,00	0,37	
¹³⁴Cs	569,33	15,38	0,06	1,683E-4	1,7E-6	0,55	0,01	1,6
	604,72	97,62	0,03	1,640E-4	1,6E-6	0,08	0,001	1,5
	795,86	85,53	0,04	1,469E-4	1,3E-6	0,11	0,002	1,4
	801,95	8,69	0,04	1,464E-4	1,3E-6	1,11	0,02	1,5
	563,25	8,35	0,04	1,691E-4	1,7E-6	1,00	0,02	2
¹²²Sb	564,24	1,2	0,1	1,691E-4	1,7E-6	1,00		

I_γ =Intensidade de transição gama; E_γ = Transição de energia gama; $\varepsilon(E_\gamma)$ = omposto pelo detector na geometria adotada para a transição de energia

Na Tabela 6.14 são apresentados os valores das intensidades das energias dos gamas dos interferentes e suas respectivas incertezas, além dos valores de eficiência, calculados a partir da divisão entre a atividade do pico obtido pela calibração da fonte certificada, pela intensidade do gama do pico da fonte certificada multiplicada a atividade certificada da fonte de calibração e asua incerteza associada.

E, a partir da relação entre a intensidade do gama do interferente e eficiência do detector, foi calculado um valor de razão, onde, pode-se estimar a área do pico do ^{134}Cs e ^{152}Eu , considerando o valor da razão entre o interferente e a eficiência, para cada área de cada pico na região do pico de 564,24 keV do ^{122}Sb , obtido no espectro gama.

A partir desses valores, há a possibilidade de se estimar esses valores de área e pode ser realizada a subtração entre áreas, obtendo-se somente o valor da área do pico do Sb. Entretanto, é importante ressaltar que o uso da estimativa, a partir do uso da razão entre intensidade gama e eficiência acarreta numa incerteza da própria razão que varia de 10% para o ^{134}Cs e de 26 % para o ^{152}Eu .

10.3. Identificação e quantificação da incerteza na determinação da concentração de Sb pelo método comparativo de NAA

As principais fontes de incerteza na NAA podem ser agrupadas nas seguintes etapas do processo analítico: preparação de amostra e padrão, irradiação e medição da radiação gama.

Uma vez que pelo método comparativo, a relação (4.8) envolve somente multiplicação e divisão de quantidades independentes, a incerteza padrão combinada da medida de C_a resulta das medições dos componentes da determinação das massas do elemento no padrão (m_p), das incertezas da massa da amostra (M_a), das taxas de contagens (A_a e A_p) e das incertezas das correções de tempos de decaimento.

10.3.1. Incerteza padrão combinada da massa da amostra

Para o cálculo da incerteza na massa da amostra, foram consideradas as contribuições da repetitividade, a partir dos valores de medidas ($n=20$) de pesagem de massa de aproximadamente 200 mg, semelhante ao valor de massa das sub porções amostrais que foram avaliadas na pesquisa. Demais componentes considerados foram a resolução, calibração e excentricidade da balança, cujos valores utilizados são fornecidos nos certificados de calibração da balança.

Obtidos os valores das contribuições, foi estimada a incerteza padrão combinada da massa da amostra e os resultados obtidos são apresentados na Tabela 6.15.

Tabela 6.15. Contribuições a incerteza padrão combinada na massa da amostra

	Contribuições			
	Repetitividade	Resolução	Calibração	Excentricidade
Incerteza (g)	1,00E-03	1,00E-05	1,00E-05	2,00E-05
Distribuição de probabilidade	normal	retangular	normal	retangular
Fator	1	$1/2\sqrt{3}$	2	$1/2\sqrt{3}$
Incerteza Padrão (g)	1,00E-03	2,89E-06	4,88E-06	5,77E-06
Incerteza Combinada (g)	1,00003E-03			

De acordo com os resultados da Tabela 6.15, a principal contribuição no cálculo da incerteza padrão combinada da amostra é fornecida pela incerteza da repetitividade na pesagem.

Os resultados das contribuições das incertezas que foram estimadas, onde pode-se observar a contribuição significativa da repetitividade para o cálculo da incerteza padrão combinada da massa da amostra. Dentre os valores fornecidos no certificado da balança analítica, os valores para a excentricidade da balança, que mede a sua estabilidade durante a pesagem em diferentes posições, foi a que apresentou valor de incerteza superior. A menor contribuição considerada foi para a calibração da balança.

Figura 6.13. Contribuições a incerteza padrão combinada na massa da amostra

10.3.2. Incerteza padrão combinada da massa do padrão

Os resultados da incerteza padrão combinada da massa do padrão compreendem a estimativa das incertezas de várias contribuições.

Primeiramente, foi considerada a incerteza na concentração da solução padrão estoque de Sb ($1001 \pm 3,00 \text{ mL}^{-1}$), obtida do certificado da solução. Foram consideradas também as contribuições das incertezas durante a diluição da solução padrão preparada em laboratório.

Para isso, foi utilizada a incerteza do balão volumétrico ($25,00 \pm 0,03 \text{ mL}$) utilizado para a diluição, cujo valor é fornecido pelo produtor. A contribuição da incerteza da repetitividade para o balão volumétrico foi obtida pelos resultados da verificação da calibração do balão volumétrico, apresentados na Tabela 6.1 e da expansão térmica obtida entre a diferença de temperaturas do laboratório, no momento da calibração, utilizando coeficiente de expansão de $2,1 \times 10^{-4} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$, para uma variação de 6°C .

As contribuições do pipetador também foram estimadas, a partir dos valores da incerteza de repetitividade, expresso pelo desvio padrão da calibração do pipetador para o volume de solução padrão utilizado na diluição ($500,000 \pm 0,004 \mu\text{L}$), da imprecisão da pipeta para o volume pipetado

($500,000 \pm 0,003 \mu\text{L}$) e da expansão térmica, entre a diferença de temperaturas do laboratório no momento da pipetagem.

Para as contribuições da incerteza da pipetagem da solução, já diluída, em tiras de papel filtro Whatman nº 40, foram consideradas as incertezas da repetitividade, para o volume de solução pipetado ($50 \mu\text{L}$) nas tiras de papel, com os resultados apresentados na Tabela 6.2. Também foi considerada a imprecisão da pipeta para o mesmo volume ($50,00 \pm 0,15 \mu\text{L}$) e os valores de expansão térmica, entre a diferença de temperaturas do laboratório.

A Figura 6.14 apresenta as contribuições para o cálculo da incerteza padrão combinada na massa do padrão. As contribuições são divididas em cores, que representam as incertezas individuais consideradas. É possível observar, que como no cálculo da incerteza padrão combinada para a massa da amostra, a incerteza da repetitividade na calibração do pipetador foi uma importante contribuição para a incerteza padrão combinada da massa do padrão. A Figura também mostra que os resultados da imprecisão da pipeta, para os volumes de 50 e 500 μL , também apresentaram valores consideráveis.

Figura 6.14. Contribuições da incerteza padrão combinada na massa do padrão

10.3.3. Incerteza da constante de decaimento

Para o cálculo da contribuição da incerteza da constante de decaimento, foi considerada a incerteza da meia vida para ^{122}Sb e ^{124}Sb , obtidas através do banco de dados *National Nuclear Data Center*. A meia vida de ambos foi convertida para minutos e a incerteza da constante de decaimento (λ), propagada como incerteza exponencial. Na Tabela 6.16 são apresentados os resultados das contribuições da constante de decaimento para a incerteza da amostra.

Tabela 6.16. Contribuições da constante de decaimento para a incerteza amostra

Radionuclídeo	$t_{1/2}$ (d)	$t_{1/2}$ (min)	Constante de decaimento (λ) (min)	Incerteza da constante de decaimento (λ) (min)	Distribuição	Incerteza padrão (min)
^{122}Sb	$2,7 \pm 0,02$	3888 ± 29	$1,78\text{E-}04$	$1,321\text{E-}06$	retangular	$7,6\text{E-}07$
^{124}Sb	$60,2 \pm 0,03$	$86688 \pm 43,2$	$8,00\text{E-}06$	$3,985\text{E-}09$	retangular	$2,3\text{E-}09$

Incerteza da constante de decaimento (λ) = incerteza do tempo de medição

10.3.4. Incerteza padrão combinada da atividade da amostra e do padrão

De acordo com Moreira et al (2005), Moreira et al (2006) existem várias contribuições da incerteza na atividade da amostra e do padrão, que compreendem os processos de irradiação (diferença da geometria de irradiação e as reações nucleares interferentes), e as contribuições na medida da espectrometria de raios gama (auto absorção de raios gama e estatística de contagem), sendo em NAA instrumental, o componente da estatística de contagem é o que apresenta contribuição mais importante para as incertezas das atividades da amostra e do padrão.

10.3.4.1. Incerteza da medição das atividades da amostra e padrão

A incerteza na atividade foi avaliada a partir da incerteza da taxa de contagem, calculada a partir da raiz quadrada da atividade medida, uma vez que as medidas seguem a distribuição de

Poisson. Para o cálculo da incerteza da estatística de contagem, foram considerados os dados das quatro determinações de Sb, utilizando os picos de 564,24 keV do ^{122}Sb e de 1690,98 keV do ^{124}Sb , para as contagens realizadas com 7 e 15 dias de decaimento.

Foram estimadas as incertezas médias das atividades das quatro determinações para os picos ^{122}Sb e ^{124}Sb , em cada material de referência certificado e no padrão de Sb, por meio da propagação de erro.

Na Tabela 6.17 são apresentados os valores das incertezas médias devida a estatística de contagem, para as amostras dos materiais de referência certificados (u_a) e para os padrões (u_p), considerando a porcentagem da incerteza de cada medida e a média da atividade das quatro determinações para os picos do ^{122}Sb e ^{124}Sb .

Tabela 6.17. Contribuição da taxa de contagem para a incerteza padrão combinada da atividade na amostra e no padrão

Material de Referência Certificado	Energias dos raios Gama (keV)	Amostra		Padrão	
		u_a (%)	u_a (%)	u_p (%)	u_p (%)
		1ª contagem	2ª contagem	1ª contagem	2ª contagem
NIST SRM 1515 Apple Leaves	564,24	16,0	36,0	0,6	1,0
	1690,98	4,5	12,4	3,0	2,0
NIST SRM 1633b Constituents Elements in Coal Fly Ash	564,24	4,3	2,0	1,5	0,05
	1690,98	5,4	4,5	7,0	0,03
INCT MPH-2 Mixed Polish Herbs	564,24	2,4	12,6	0,3	1,0
	1690,98	36	15,1	0,05	2,0
INCT- TL-1 Tea Leaves	564,24	2,6	2,2	0,4	1,0
	1690,98	23,3	12,1	2,3	2,0
INCT – OBTL-5 Oriental Basma Tobacco Leaves	564,24	5,2	12,0	1,0	1,5
	1690,98	35,3	26,5	3,0	3,0
INCT-PVTL-6 Polish Virginia Tobacco Leaves	564,24	5,2	38,0	1,0	1,3
	1690,98	49,4	27,0	3,0	2,6
NIST SRM 1573a Tomato Leaves	564,24	17,4	32,0	1,0	1,0
	1690,98	32,0	32,2	3,2	2,0
IAEA SL-1 Trace and Minor Elements in Lake Sediment	564,24	2,2	4,2	1,0	1,5
	1690,98	19,6	15,2	5,0	3,0
IAEA-140/TM Trace Elements and Methyl mercury in Seaweed (Focus sp)	564,24	25,0	9,5	1,0	1,0
	1690,98	--	25,6	3,2	2,2
IAEA 336 Trace and Minor Elements in Lichen	564,24	2,3	6,6	0,5	1,0
	1690,98	29,3	15,2	2,5	2,1
BCR 679 Trace Element on White Cabbage	564,24	43,4	17,4	1,1	1,4
	1690,98	17,1	21,0	5,0	3,0
CTA VTL-2 Virginia Tobacco Leaves	564,24	1,2	2,6	0,5	1,0
	1690,98	14,0	8,0	3,0	2,2

u_a =componente da incerteza padrão combinada na atividade na amostra

u_p = componente da incerteza padrão combinada na atividade no padrão

Na primeira contagem, com aproximadamente 7 dias de decaimento, as incertezas variaram de 1,2% (para o material CTA VTL-2 Virginia Tobacco Leaves, para o pico de 564,24 keV, do ^{122}Sb) a 49,4% (para o material INCT PVT-6 Polish Virginia Tobacco, utilizando o pico de 1690,98 keV, do ^{124}Sb).

Para a contagem com aproximadamente 15 dias de decaimento, os valores das incertezas variaram de 2,0% para o material NIST SRM 1633b Constituents Elements in Coal Fly Ash, a 38,0% para o INCT PVT-6 Polish Virginia Tobacco, utilizando o pico de 564 keV do ^{122}Sb .

De acordo com os resultados, pode-se observar valores de incerteza elevados para o pico de 1690,98 keV na primeira contagem, com 7 dias de decaimento, devido à baixa estatística de contagem. Entretanto, para a contagem de 15 dias de decaimento, os resultados das incertezas são menores devido ao decaimento das atividades de radionuclídeos interferentes presentes na contagem com 7 dias de decaimento.

Os resultados das incertezas para o pico de 1690,98 keV do ^{124}Sb foram menores para as contagens realizadas após 15 dias de decaimento, quando comparados os valores obtidos na primeira contagem, com 7 dias de decaimento. Entretanto, o pico do ^{124}Sb apresentou valores de incerteza superiores aos do pico 564,24 keV do ^{122}Sb .

Os resultados das incertezas dos padrões foram menores que os obtidos para as amostras, quando comparados aos valores das incertezas na amostra. Nos resultados da primeira contagem, as percentagens de incerteza variaram de 0,05% para o material INCT MPH-2 Mixed Polish Herbs a 5,0% para o material IAEA SL-1 Trace and Minor Elements in Lake Sediment utilizando o pico 1690,98 keV do ^{124}Sb . O mesmo comportamento foi observado para as incertezas na estatística de contagem da amostra, onde os padrões apresentaram valores de incerteza superiores, na segunda contagem, para o pico 1690,98 keV e menores para o pico 564,24 keV.

10.3.4.2. Incerteza na atenuação da radiação gama

Outro fator de incerteza na atividade da amostra compreende a incerteza na atenuação da radiação gama, a qual foi avaliada a partir de um teste realizado com uma amostra de padrão sintético e de dois materiais de referência certificados. Foram selecionados o material de referência certificado de origem biológica INCT MPH-2 Mixed Polish Herbs e o material de origem geológica, IAEA SL-1 Trace and Minor Elements in Lake Sediment, para esta avaliação.

O procedimento experimental para a realização deste teste consistiu na irradiação de um padrão sintético de Sb, sob as mesmas condições de irradiação que a dos padrões e amostras da presente pesquisa.

Foram realizadas duas séries de medições, sendo a primeira com aproximadamente 7 dias de decaimento por um período 36.000 segundos e a segunda, com cerca de 15 dias de decaimento, com tempo de contagem de 50.000 segundos.

A Figura 6.15 apresenta a geometria de contagens utilizada para estimar a incerteza na atenuação gama.

Figura 6.15. Fotos e esquemas de contagem para a estimativa da incerteza na atenuação de raios gama

Para este teste foi realizada a contagem do padrão sintético de Sb irradiado, fixado ao lado externo do suporte de aço inoxidável (vide foto 1 da Figura 6.15) juntamente com outro suporte de aço inoxidável “vazio”, conforme o esquema (2) da Figura 6.15.

Após a medição da atividade do padrão de Sb (vide foto 3 da Figura 6.15), foi realizada a contagem da atividade do padrão sintético irradiado com a amostra do material de referência certificado não irradiado, conforme o esquema (4) da Figura 6.15. O material de referência não irradiado foi acondicionado no suporte de aço inoxidável anteriormente vazio, como mostra a foto (5) da Figura 6.15.

A partir da diferença obtida entre as atividades (cps) dos picos do Sb nas duas séries de medidas, referentes aos valores obtidos na medição somente do padrão de Sb e da atividade do padrão juntamente com as amostras dos materiais de referência certificados, calculou-se a razão entre as atividades e a incerteza entre essa razão devido a atenuação gama. Na Tabela 6.18 são apresentados os resultados dessas incertezas nos dois materiais de referência certificados para ambos os picos dos radioisótopos de Sb, nas duas contagens realizadas, para diferentes tempos de decaimento.

Tabela 6.18. Contribuição da atenuação da radiação gama para a incerteza padrão combinada da atividade na amostra e no padrão

1ª Contagem (7 dias de decaimento)					
Material de Referência Certificado	Energia (keV)	Atividade (<i>Padrão</i>) (cps)	Atividade (<i>Padrão</i> + <i>Amostra</i>) (cps)	Razão	$u_{at}(\%)$
INCT MPH-2 Mixed	564,24	30,66	26,28	0,9	7,8
Polish Herbs	1690,98	1,63	1,57	1,6	3,2
IAEA SL-1Trace and Minor Elements in Lake Sediment	564,24	30,66	28,85	0,9	12,4
	1690,98	1,63	1,59	1,0	2,4
2ª Contagem (15 dias de decaimento)					
Material de Referência Certificado	Energia (keV)	Área do Pico (<i>Padrão</i>) (cps)	Área do Pico (<i>Padrão</i> + <i>Amostra</i>) (cps)	Razão	$u_{at}(\%)$
INCT MPH-2 Mixed	564,24	5,12	4,70	0,9	8,2
Polish Herbs	1690,98	1,49	1,46	1,0	2,3
IAEA SL-1Trace and Minor Elements in Lake Sediment	564,24	5,12	4,22	0,8	17,5
	1690,98	1,49	1,42	0,9	4,7

O resultados das incertezas obtidas apresentam valores superiores para as contagens com 7 e 15 dias de decaimento, considerando o pico do 564,24 keV. É possível observar a diminuição do valor da incerteza, considerando o pico de 1690,98 keV, devido a baixa absorção das altas energias. Observou-se também que os valores de incerteza foram superiores para o material de referência de origem geológica IAEA SL-1Trace and Minor Elements in Lake Sediment, devido à densidade do material.

10.3.4.3. Determinação da incerteza combinada da determinação de Sb nas amostras dos materiais de referência certificados

As incertezas padrão das contribuições consideradas na pesquisa foram combinadas pelo método relativo, obtendo os valores da incerteza padrão combinada para as concentrações de Sb obtidos nas amostras dos materiais de referência certificados.

As contribuições estimadas para as incertezas padrão combinadas são apresentadas nas Figuras de 6.16 e 6.17, para os materiais de referência certificado NIST SRM 1515 Apple Leaves e NIST SRM-1633b Constituents Elements in Coal Fly Ash. Estes resultados das incertezas são dados para os dois picos do Sb, o de 564,24 keV do ^{122}Sb e o de 1690,98 keV, do ^{124}Sb , para as contagens realizadas com 7 e 15 dias de decaimento. Os resultados destas incertezas para os demais materiais de referência certificados estão apresentados no Apêndice 2.

Os resultados das Figuras 6.16 e 6.17 indicam que a principal contribuição para a incerteza padrão combinada da amostra é ocasionada pela incerteza da atividade da amostra, que resulta da taxa de contagem. A análise permitiu verificar que os valores da incerteza padrão combinada são elevados para o pico 564,24 keV do ^{122}Sb para contagens realizadas com 15 dias de decaimento e para o pico de 1690,98 keV do ^{124}Sb , para a contagem com 7 dias de decaimento, seguindo a tendência esperada, da redução da taxa de contagens com o decaimento do ^{122}Sb e a complexidade do espectro para a detecção do ^{124}Sb , com 7 dias de decaimento.

Figura 6.16. Percentagens das contribuições de incerteza e a incerteza padrão combinada, na determinação de Sb no material NIST SRM 1515

Figura 6.17. Percentagens das contribuições de incerteza e a incerteza padrão combinada, na determinação de Sb no material NIST SRM 1633b

10.4. Resultados das concentrações de Sb com a incerteza expandida obtidos nos materiais de referência

As incertezas expandidas das determinações de Sb obtido nos materiais de referência foram obtidas a partir das incertezas padrão combinadas calculadas, utilizando os picos de 564,24 keV do ^{122}Sb e de 1690,98 keV, do ^{124}Sb , para as contagens com 7 e 15 dias de decaimento, utilizando da equação 3.4 e o fator de abrangência $k=2$, para o nível de confiança de 95%.

Na Tabela 6.19 são apresentados os resultados das concentrações de Sb juntamente com os valores dos certificados, para comparação. Nesta Tabela são apresentadas as médias ponderadas (C) dos resultados das concentrações de Sb obtidas em quatro determinações com a incerteza expandida calculada.

Foram também calculadas as percentagens de erro relativo (ER) e os valores de Z calculados a partir dos resultados das incertezas obtidos.

Os resultados que apresentaram uma boa concordância com os valores certificados estão em negrito na Tabela 6.19. Para estes resultados em negrito, as percentagens de erro relativo variaram de 0,7 a 12,6 % e o $|Z|$ menores que 2, indicando que estes resultados em negrito estão dentro da faixa dos valores do certificado a um nível de confiança de 95% (Bode, 1996).

Para os materiais de referência INCT-MPH-2 Mixed Polish Herbs e IAEA-336 Lichen, foram obtidos os resultados concordantes com os dados do certificado, quando se utilizou os picos 564,24 keV do ^{122}Sb e o 1690,98 keV do ^{124}Sb , para as medições realizadas após 7 e 15 dias de decaimento. Para os materiais NIST SRM 1573a Tomato Leaves também foram obtidos resultados concordantes com os dos certificados, quando se utilizou os picos 564,24 keV do ^{122}Sb e o 1690,98 keV do ^{124}Sb na segunda contagem.

Tabela 6.19. Concentrações de Sb obtido nos materiais de referência certificados

Material de Referência	Energias dos raios Gama (keV)	1ª Contagem			Energia dos raios gama (keV)	2ª Contagem			Valor do Certificado (mg kg ⁻¹)
		$C \pm U^*$ (mg kg ⁻¹)	ER(%)	Z		$C \pm U^*$ (mg kg ⁻¹)	ER(%)	Z	
NIST SRM 1515 Apple Leaves	564,24	0,044 ± 0,136 (n=4)	--	--	564,24	0,0270 ± 0,022 (n=4)	--	--	[0,013]**
	1690,98	<0,040 (n=1)	--		1692	0,026 ± 0,011 (n=1)	--		
NIST SRM 1633b Constituents Elements in Coal Fly Ash	564,24	4,954 ± 1,032 (n=4)	--	--	564,24	5,855 ± 1,050 (n=4)	--	--	[6]**
	1690,98	4,881 ± 2,88 (n=4)	--		1690,98	4,347 ± 0,528 (n=4)	--		
INCT MPH-2 Mixed Polish Herbs	564,24	0,065 ± 0,003 (n=4)	0,8	-0,1	564,24	0,074 ± 0,016 (n=4)	13,0	0,5	0,0655±0,0091
	1690,98	0,062 ± 0,007 (n=4)	5,3	-0,3	1690,98	0,068 ± 0,016 (n=4)	3,8	0,1	
INCT- TL-1 Tea Leaves	564,24	0,081 ± 0,005 (n=4)	--	--	564,24	0,367 ± 0,018 (n=4)	--	--	[0,050]**
	1690,98	0,087 ± 0,043 (n=3)	--		1690,98	0,038 ± 0,021 (n=4)	--		
INCT – OBTL-5 Oriental Basma Tobacco Leaves	564,24	0,600 ± 0,099 (n=4)	694,7	5,3	564,24	0,153 ± 0,01 (n=4)	102,6	4,8	0,0755 ± 0,0125
	1690,98	0,076 ± 0,16 (n=4)	0,7	0,003	1690,98	0,078 ± 0,058 (n=4)	3,3	0,04	
INCT-PVTL-6 Polish Virginia Tobacco Leaves	564,24	0,032 ± 0,007 (n=4)	14,0	-0,6	564,24	0,147 ± 0,029 (n=4)	295,2	3,0	0,0372 ± 0,0039
	1690,98	0,088 ± 0,073 (n=4)	136,6	0,7	1690,98	0,033 ± 0,023 (n=4)	11,3	-0,1	
NIST SRM 1573a Tomato Leaves	564,24	0,038 ± 0,031 (n=1)	39,7	-0,8	564,24	0,070 ± 0,037 (n=3)	11,1	0,2	0,063±0,006
	1690,98	0,082 ± 0,13 (n=1)	30,2	0,1	1690,98	0,067 ± 0,038 (n=4)	6,3	0,1	
IAEA SL-1 Trace and Minor Elements in Lake Sediment	564,24	1,419 ± 0,302 (n=4)	8,3	0,2	564,24	2,079 ± 0,183 (n=4)	58,8	1,7	[1,31(1,19- 1,43)]); n=15, p=0,05
	1690,98	1,145 ± 0,450 (n=4)	12,6	-0,3	1690,98	0,527 ± 0,265 (n=4)	59,8	-1,6	
IAEA-140/TM Trace Elements and Methyl mercury in Seaweed (Focus sp)	564,24	0,063 ± 0,013 (n=2)	38,8	-0,6	564,24	0,119 ± 0,023 (n=4)	15,5	0,2	0,103(0,081-0,125) n=12, p=0,05
	1690,98	0,024 ± 0,015 (n=1)	76,7	-0,5	1690,98	0,101 ± 0,054 (n=4)	1,9	-0,02	
IAEA 336 Trace and Minor Elements in Lichen	564,24	0,079 ± 0,018 (n=4)	8,2	0,3	564,24	0,083 ± 0,011 (n=4)	13,7	0,5	0,073(0,063-0,083); n=12; p=0,05
	1690,98	0,076 ± 0,045 (n=4)	4,1	0,01	1690,98	0,073 ± 0,023 (n=4)	0,1	0,004	
BCR 679 Trace Element on White Cabbage	564,24	0,022 ± 0,020 (n=4)	6,8	0,07	564,24	0,027 ± 0,024 (n=2)	31,0	0,3	0,0206±0,0014
	1690,98	<0,139 (n=1)	--	--	1692	0,024 ± 0,022 (n=2)	16,5	0,15	
CTA VTL-2 Virginia Tobacco Leaves	564,24	0,247 ± 0,062 (n=4)	20,8	-1,0	564,24	0,351 ± 0,020 (n=4)	12,5	1,2	0,312±0,025
	1690,98	0,305 ± 0,087 (n=4)	2,2	-0,08	1690,98	0,321 ± 0,045 (n=4)	2,9	0,2	

C = média ponderada das concentrações U= incerteza expandida, calculada usando fator k=2, para um nível de confiança de 95%; **Valor informativo

Os valores obtidos de Z , da Tabela 6.19, apresentados nas Figuras de 6.18 a 6.21 indicaram para a maioria dos materiais de referência certificados que $|Z| \leq 2,0$, indicando que os resultados estão dentro da faixa dos valores dos certificados a um nível de confiança de 95%. As únicas exceções foram para os resultados obtidos do material de referência certificado INC-OBTL-5, cujo valor de Z foi igual a 5,3 para o pico de 564,24 keV, com 7 dias de decaimento e valor de Z igual a 4,8 para 15 dias de decaimento.

Figura 6.18. Valores de Z obtidos na determinação de Sb nos materiais de referência certificados, pela medição do pico do 564 keV do ^{122}Sb , com contagens realizadas após 7 dias de decaimento

Figura 6.19. Valores de Z obtidos na determinação de Sb nos materiais de referência certificados, pela medição do pico do 564 keV do ^{122}Sb , com contagens realizadas após 15 dias de decaimento

Figura 6.20. Valores de Z obtidos na determinação de Sb nos materiais de referência certificados, pela medição do pico do 564 keV do ^{124}Sb , com contagens realizadas após 7 dias de decaimento

Figura 6.21. Valores de Z obtidos na determinação de Sb nos materiais de referência certificados, pela medição do pico do 564 keV do ^{124}Sb , com contagens realizadas após 15 dias de decaimento

6.5. Análise das amostras de líquen

6.5.1. Determinação da incerteza combinada na determinação de Sb nas amostras de líquen

Para o cálculo da incerteza padrão combinada das concentrações de Sb nas amostras de líquen, foram consideradas as mesmas contribuições utilizadas para o cálculo da incerteza padrão combinada nas amostras de materiais de referência certificado, diferindo somente na contribuição da incerteza da estatística de contagem para cada amostra e padrão de Sb.

As contribuições das incertezas consideradas na pesquisa foram combinadas, pelo método relativo, obtendo-se valores da incerteza padrão combinada.

As contribuições individuais para as incerteza padrão combinada para cada uma das amostras analisadas são apresentadas nas Figuras de 6.22 a 6.24, com os resultados das incertezas para os de 564,24 keV do ^{122}Sb e o de 1690,98 keV, do ^{124}Sb , para as contagens realizadas com 7 e 15 dias de decaimento.

Semelhante aos resultados dos materiais de referência certificados, a principal contribuição para a incerteza padrão combinada nas amostras de líquen provém da atividade da amostra, que corresponde a estatística de contagens.

Nas três amostras analisadas, estas apresentaram valores de incerteza elevados para a atividade do padrão na primeira contagem, considerando o pico 564,24 keV do ^{122}Sb . Pode-se observar que o comportamento foi o mesmo para as três amostras, diminuindo com o tempo de decaimento e tornado-se inferior para a contagem com 15 dias de decaimento.

A análise dos resultados também permite avaliar que a incerteza padrão combinada para o pico 564,24 keV, do ^{122}Sb , são superiores para as contagens com 15 dias de decaimento e para o pico de 1690,98 keV, do ^{124}Sb , para a a contagem com 7 dias de decaimento, seguindo o mesmo comportamento avaliado para as amostras dos materiais de referência certificados.

Figura 6.22. Percentagens das contribuições de incerteza e da incerteza padrão combinada, na determinação de Sb na amostra L11

Figura 6.23. Percentagens das contribuições da incerteza e da incerteza padrão combinada, na determinação de Sb na amostra L15

Figura 6.24. Percentagens das contribuições da incerteza e da incerteza padrão combinada, na determinação de Sb na amostra L3

6.5.2. Determinação da incerteza expandida na determinação de Sb em amostras de líquen

A incerteza expandida foi calculada a partir da incerteza padrão combinada obtida da determinação de Sb medindo a atividade do ^{122}Sb e ^{124}Sb , para as contagens realizadas com 7 e 15 dias de decaimento. Para o cálculo, foi utilizada a equação 3.4 com fator de abrangência $k=2$, para nível de confiança de 95%.

Na Tabela 6.20 são apresentadas as médias (M) dos resultados das concentrações de Sb obtidas em duas determinações e a incerteza expandida calculada.

As incertezas expandidas em relação as suas respectivas concentrações médias obtidas variaram de 2,2% (amostra L11) a 26% (Amostra L3) nas determinações obtidas, utilizando o pico de 564,24 keV do ^{122}Sb , medido com aproximadamente 7 dias de decaimento. Para os resultados da segunda contagem, os melhores valores foram obtidos para as amostras L15 e L11, com percentagens de incerteza expandida variando de 2,3% a 2,6%, respectivamente.

Tabela 6.20. Concentrações de Sb (mg kg^{-1}) obtidos em amostras de fungo liquenizado da espécie *Camoparmélia- texana*

Código da Amostra	Energias dos raios gama (keV)	$M \pm U^*$ (mg kg^{-1}) 1ª Contagem		$M \pm U^*$ (mg kg^{-1}) 2ª Contagem	
L11	564,24	1,975 $\pm$ 0,043	(n=2)	2,160 $\pm$ 0,057	(n=2)
	1690,98	2,11 $\pm$ 0,513	(n=2)	1,973 $\pm$ 0,054	(n=2)
L15	564,24	1,508 $\pm$ 0,044	(n=2)	1,705 $\pm$ 0,039	(n=2)
	1690,98	1,723 $\pm$ 0,878	(n=2)	1,914 $\pm$ 0,044	(n=2)
L3	564,24	0,069 $\pm$ 0,018	(n=1)	0,080 $\pm$ 0,029	(n=2)
	1690,98	0,047 $\pm$ 0,038	(n=2)	0,041 $\pm$ 0,018	(n=2)

*Incerteza expandida calculada usando um fator de $K=2$, para um nível de confiança de 95%

11. CONCLUSÕES

Os resultados obtidos na presente pesquisa demonstraram a possibilidade da determinação de Sb em amostras ambientais utilizando a análise por ativação com nêutrons, dependendo do seu teor na amostra e estabelecendo condições experimentais apropriadas para a detecção dos radioisótopos ^{122}Sb e ^{124}Sb .

Os ensaios preliminares realizados para estabelecer as condições adequadas para a determinação de Sb permitiram concluir que as impurezas deste elemento presentes no papel de filtro Whatman n° 40 utilizado no preparo do padrão sintético deste elemento, podem ser consideradas desprezíveis. Entretanto, no caso dos invólucros de polietileno, os dados obtidos mostraram que estes podem conter Sb, de modo que deve ser considerada a sua contribuição, dependendo do teor do elemento na amostra. Como os teores de Sb nos invólucros de polietileno podem variar com a sua origem ou espessura, a sua análise preliminar é de grande importância.

A verificação da estabilidade da solução de Sb diluída com o tempo de estocagem a -4°C , em frasco de polietileno, mostrou que no período de 8 meses, não houve alteração em sua concentração. As diferenças verificadas estiveram dentro do erro das taxas de contagens dos radioisótopos de Sb.

A ocorrência da interferência do ^{76}As na determinação de Sb pela medida do ^{122}Sb foi comprovada, concluindo-se que dependendo da relação entre estas razões de concentração e do tempo de decaimento para as medições, embora o pico do ^{76}As ($E_{\gamma} = 563\text{ keV}$) seja de baixa atividade, a sua interferência no pico do ^{122}Sb ($E_{\gamma} = 564,24\text{ keV}$) deve ser levada em consideração.

Além da interferência do ^{76}As na determinação de Sb, os resultados da análise dos dados da razão entre a concentração de Sb e as dos elementos Cs e Eu presentes nos materiais de referência e juntamente os dados das características nucleares dos seus isótopos interferentes ^{134}Cs e ^{152}Eu , permitiram concluir a ocorrência da interferência destes dois elementos.

Em resumo, concluiu-se que a determinação de Sb, pelo método de análise por ativação com nêutrons, nas amostras ambientais depende principalmente de:

- Teor de Sb na amostra
- Ocorrência de interferências espectrais, devido à formação de radioisótopos como o ^{76}As , ^{134}Cs e ^{152}Eu , com energias de raios gama próximas a energia do pico do ^{122}Sb

- Ocorrência de interferências do efeito Compton e da alta atividade de radioisótopos como o ^{24}Na e ^{82}Br , que estão geralmente presentes em altos teores nas amostra
- Composição elementar da amostra
- Seleção adequada de tempos de decaimento para as medições
- Radioisótopo de Sb medido

Dentre os doze materiais de referência analisados pelo método da INAA, os resultados mais precisos e exatos foram obtidos para os materiais de referência INCT MPH-2 Mixed Polish Herbs, IAEA SL-1 Trace and Minor Elements in Lake Sediment, IAEA-140/TM Trace Elements and Methyl mercury in Seaweed (Focus sp), IAEA 336 Trace and Minor Elements in Lichen, CTA-VTL-2 Virgínia Tobacco Leaves. Para os demais materiais de referência certificados, os dados obtidos mostraram a necessidade de eliminar o problema das interferências espectrais por meio da subtração de contagens, ou por meio de uma separação radioquímica.

O estudo sobre a validação do método com relação a precisão e exatidão para a determinação de Sb, mostrou que a análise por ativação com nêutrons pode ser aplicada com sucesso, desde que sejam investigados os possíveis problemas de interferências.

Na avaliação das fontes de contribuições para a incerteza da concentração de Sb, foi verificada que a maior contribuição se deve à taxa de contagem na amostra. Os resultados deste estudo indicaram que os valores das incertezas padrão combinadas dependem do radioisótopo medido e do tempo de decaimento. Para o pico do ^{122}Sb , nas contagens realizadas com 15 dias de decaimento e do ^{124}Sb , para as contagens realizadas com 7 dias de decaimento, foram obtidos valores elevados das incertezas combinadas, isto devido às baixas taxas de contagens obtidas para o pico de ^{122}Sb e a complexidade do espectro para a detecção do ^{124}Sb , com 7 dias de decaimento

Os resultados obtidos neste trabalho indicaram a possibilidade de determinar Sb pelo procedimento puramente instrumental de NAA e dentre as vantagens da aplicação da técnica está a análise de um grande número (36.000) amostras, o que é requerido em pesquisas sobre a contaminação ambiental.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ANVISA - Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Normas reguladoras do emprego de aditivos para alimentos. **Decreto de lei nº 55871**, Março. 26, 1965. Disponível em:

< <http://e-legis.anvisa.gov.br/leisref/public/showAct.php?id=22>>

Acesso em: 02 de março de 2010.

Aguiar, A.R. *Aplicação do método de análise por ativação com nêutrons à determinação de elementos traço em unhas humanas*. 2001. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares.

Albano, F. O uso de materiais de referência certificados. 2009. Disponível em:

<http://www.redemetrologica.com.br/ftp/dados/Downloads/download_88.pdf>

Acesso: (15 de Maio 2011).

ATSDR - Agency for Toxic Substances and Disease Registry. Public Health Assessment Guidance Manual. Public Health Service. US Dept. of Health and Human Services, Atlanta, GA (1992).

Atkins, P. W.; Jones, L. L. *Princípios de química: questionamento a vida moderna e o meio ambiente*. Porto Alegre, Bookman Companhia, 2001. v.1, p. 873.

Barwick, V.; Burke, S.; Lawn, R.; Roper, P.; Walker, R. *Applications of reference materials in analytical chemistry*. United Kingdom, UK., Bookcraft, 2001.

Bassetl, J.; Denmey, R.C.; Jeffery, G.H.; Mendhan, J., Vogel. *Análise inorgânica quantitativa*. 1981, Rio de Janeiro, Guanabara Dois S.A, p. 57.

BCR - Community Bureau of Reference, Certificate of analysis, BCR-679, Trace Elements in White Cabbage, 2000.

Bencze, K. Antimony In: Seiler, H.G, Sigela, A., Sigel, H (Ed). *Handbook on metals in clinical and analytical chemistry*. New York, Marcel Dekker (Ed), 1994, cap. 17, p.: 227-236.

Bode, P. *Instrumental and organizational aspects of a neutron activation analysis laboratory*. PhD Thesis, Delft, University of Technology, 1996, v. 1, cap. 1-2, p.250.

Boyle, R.W.; Jonasson, I.R. The geochemistry of arsenic and its use as an indicator element in geochemical prospecting. *Journal of Geochemistry Exploratory*, v. 2, p. 251-296, 1973.

Bowen, H.J.M. Environmental chemistry of the elements. London, Academic Press, 1979, p. 333.

Bradley, W.R.; Frederick, W.G. The toxicity of antimony. *Indian Journal of Medical Research*. v. 2. p. 15–22, 1941.

Brito, N.M.; Amarante Jr, O.P.; Polese, P.;Ribeiro, M.L. Validação de métodos analíticos: estratégias e discussão. Pesticidas: *Revista de Ecotoxicologia e Meio Ambiente*, v. 13, p. 129-146, 2003.

Buchmann, J.H.; Sarkis, J.E.S. O conceito de incerteza aplicado aos processos de medição associados à preparação de uma solução de referência para calibração. *Química. Nova*, v. 25, p. 111-116. 2002.

Calle-Gutiñas, M. B.; Madrid, Y.; Cámara, C. Stability study of total antimony, Sb (III) and Sb (V) at the trace level. *Journal of Analytical Chemistry*, v. 344, p. 27-29, 1992.

Carlin Jr., J.F. Antimony recycling in the United States in 2000. U.S. Geological Survey Mineral Commodity Summaries. 2000.*Circular 1196-Q*. Disponível em:

<<http://pubs.usgs.gov/circ/c1196q/c1196q.pdf>>

Acesso: 15 de Fevereiro de 2010

Carlin Jr., J.F. Antimony. U.S. Geological Survey Mineral Commodity Summaries. 2004. Disponível em:

<<http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/antimony/antimmyb04.pdf>>

Acesso: 12 de Março de 2011.

Conrado, A. Brasil – Extrativismo Mineral. 2009. Disponível em:

<<http://pt.shvoong.com/social-sciences/education/2015392-brasil-extrativismo-mineral/>>

Acesso: (15 de Abril 2011).

Currie, L.A. International recommendations offered on analytical detection and quantification concepts and nomenclature, *Analytica Chimica Acta*, v. 391, p. 105-126, 1999.

Chen, C-Y. Simultaneous determination of ^{76}As , ^{122}Sb and ^{153}Sm in Chinese medicinal herbs by epithermal neutron activation analysis. *Phytochemical Analysis*, v.20, p. 50-57, 2009.

Decay Data Search. *Banco de dados*. Disponível em:

<<http://nucleardata.nuclear.lu.se/nucleardata/toi/>>.

Acesso: (15 de Janeiro 2011)

De Siqueira, L.C.G. *Avaliação do impacto das emissões de metais gerados no coprocessamento de resíduos em fábricas de cimento*. 2005. Dissertação (Mestrado) – Universidade de São Paulo, São Paulo.

De Soete, D.; Gilbels, R.; Hoste, J. *neutron activation analysis*. New York, Wiley-Interscience, p.140, 1972.

Ecke, K.H.; Watjen, U.; Berger, A.; Persson, L.; Pritzkow R, W.; Radtke, M.; Riesemeier, H. RBS, SY-XRF, INAA and ICP-IDMS of antimony implanted in silicon – A multimethod approach to characterize and certify a reference material. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*. B. v.188, p. 120-125, 2002.

Elinder, C-G., Friberg, L. Antimony In Friberg, L (Ed). *Handbook on toxicology of metals*, 2nd ed. V. II, Amsterdam, Elsevier, p.26-42, 1986. Apud. Klaassen, C.D. (Ed.) Casarett & Doull's Toxicology. The basic science of poisons, New York, McGraw-Hill, 6th Edition, Cap. 23, p.811-867, 2001.

EURACHEM/Citac Guide, The fitness for purpose of analytical methods – A Laboratory guide to method validation and related topics, 1998.

EURACHEM/Citac Guide, Quantifying uncertainty in analytical measurement, 2nd Ed., 2000.

EURACHEM/CITAC Guia, Determinando a incerteza na medição analítica, 2nd Ed., 2002.

EA – European co-operation for Accreditation. Guide, The Selection and use of reference materials, 1st Ed, 2003.

Figueiredo, A.M. *Determinação de elementos mutuamente interferentes em análise por ativação, estudo dos grupos As-Sb-Br, Se-Hg e Sc-Zn*. 1979. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Energia Atômica. São Paulo.

Filella, M.; Balzile, N.; Chen, Y.W. Antimony in the environment: a review focused on natural waters. *Earth Science Reviews*, v. 57, p. 125-176, 2002.

Fuga, A.; Saiki, M.; Marcelli, M.P.; Saldiva, P.H.N. Atmospheric pollutants monitoring by analysis of epiphytic lichens. *Environmental Pollution*, v. 151, p. 334-340. 2007.

Friedlander, G.; Kennedy, J.W.; Miller, J.M. *Nuclear and radiochemistry*, New York, John Wiley, p. 79, 1981.

Gallas, M.R. Incerteza de medição. 1998. Disponível em:

<<http://www.if.ufrgs.br/~marcia/medidas.pdf>>.

Acesso: (05 de Maio 2011).

Gluscock, M.D. Overview of neutron activation analysis. Disponível em:

<http://web.missouri.edu/~murrwww/naa_over.html>

Acesso: (10 de Janeiro 2010).

Greenberg, R. R.; Lindstrom, R. M.; Simons, D. S.; Instrumental neutron activation analysis for certification of ion-implanted arsenic in silicon, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, v. 245, n.1, p.57-63, 2000.

Guide to the expression of uncertainty in measurement, first edition, 1995. ISO/BIPM/IEC/IFCC/IUPAC/IUPAP/IOML. (Published by ISO).

Goyer, R.A.; Clarkson, T.W. Toxic effects of metals In Klaassen, C.D. (Ed.) Casarett & Doull's Toxicology. The basic science of poisons, New York, McGraw-Hill, 6th Edition, Cap. 23, p. 811-867, 2001.

IARC - International Agency of Research on Cancer. Overall evaluation of carcinogenicity to humans. Disponível em:

<<http://monographs.iarc.fr/ENG/Monographs/vol47/volume47.pdf>>

Acesso: (01 de Abril de 2011)

IAEA - International Atomic Energy Agency. Practical aspects of operating a neutron activation analysis laboratory, IAEA-TEC-DOC-564, 1990.

IAEA - International Atomic Energy Agency, *Certificate of analysis*, IAEA-336, Trace and Minor Elements in Lichen, 1999.

IAEA - International Atomic Energy Agency, *Certificate of analysis*, IAEA-SL-1, Trace and Minor Elements in Lake Sediment, 1999.

IAEA - International Atomic Energy Agency, *Certificate of analysis*, IAEA-140/TM, Trace and Methylmercury in Seaweed (*Focus sp.*), 2000.

INCT- Instytut Chemii I Techniki Jadrowej, *Certificate of analysis*, INCT-MPH-2, Mixed Polish Herbs, 2002.

INCT- Instytut Chemii I Techniki Jadrowej, *Certificate of analysis*, INCT-TL-1, Tea Leaves, 2002.

INCT- Instytut Chemii I Techniki Jadrowej, *Certificate of analysis*, INCT-PVTL-6, Polish Virginia Tobacco Leaves, 2010.

INCT- Instytut Chemii I Techniki Jadrowej, *Certificate of analysis*, INCT-OBTL-5, Oriental Basma Tobacco Leaves, 2010.

INMETRO - Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial. Guia de orientação sobre validação de métodos de ensaios químicos, *DOQCGCRE-008*, 2007.

International Laboratory Accreditation Cooperation. *Guide for selection and use of reference materials*, 2005.

ISO - International Organization for Standardization. Guide to the expression for uncertainty in measurement, Genève, 1993. *Guia para expressão da incerteza de medição*, 3a. edição brasileira, 2008.

Khalid, N.; Ahmad, S.; Toheed, A.; Ahmed, J. Potential of rice husks for antimony removal. *Applied Radiation and Isotopes*. v. 52. P.31-38, 2000.

Kellner, R.; Mermet, J. M.; Otto, M.; Widmer, H. M. *Analytical Chemistry* New York, N. Y.: Wiley, 1998. cap. 8, activation analysis, p. 491-513.

Krachler, M.; Burow M.; Emons, H. Development and evaluation of an analytical procedure for the determination of antimony in plant materials by hydride generation atomic absorption spectrometry. *Analyst*, v. 124, p. 777 - 782, 1999.

Kucera, J.; Bode, P.; Stepanek, V. Uncertainty evaluation in instrumental and radio-chemical neutron activation analysis. IAEA-TECDOC1401 (2004). Disponível em:

http://www-pub.iaea.org/MTCD/publications/PDF/te_1401_web.pdf

Acesso: (05 de Março de 2011)

- Landsberguer, S.; Zhang, P.; Wu, D.; Chatt, A. Analysis of the Arctic aerosol for a ten year period using various neutron activation methods. *Journal of Radioanalytical Nuclear Chemistry*. v. 217, n.1, p. 11-15, 1997
- Léonard, A.; Gerber, G.B. Mutagenicity, carcinogenicity and teratogenicity of antimony compounds. *Mutation. Research*. v. 366. p.1-8, 1996.
- Lins, B.F.E. Ferramentas básicas da qualidade. *Ciência da Informação*. v.22, p.153-161, 1993.
- Loska, K.; Wiechula, D.; Korus, I. Metal contamination of farming soils affected by industry. *Environment International*. v.30. p.159-165, 2004.
- Martin, J.N., Maskall, J.E., Hill, S.J. Methodologies for determination of antimony in terrestrial environmental samples. *Journal of Environmental Monitoring*. v.2. p. 97-109. 2000.
- McCallum R.I. Observation upon antimony. Proceedings of the *Journal of the Royal Society of Medicine*.v.70, p.756-763, 1977.
- Misra, G.; Mittal, V.K. Neutron activation analysis of lipstick using neutron γ -ray spectrometry. *Journal of Applied Spectroscopy*, v.71, n.2, p. 270-274, 2004.
- Moreira, E.G.; Vasconcelos, M.B.A.; Saiki, M. Measurement uncertainty assessment in the instrumental neutron activation analysis of chromium, manganese, molybdenum and nickel in steel. In: International Nuclear Atlantic Conference- INAC, August 28 to September 2, 2005. *Anais eletrônicos*. Santos, 2005. Disponível em:
< <http://www.ipen.br/biblioteca/2005/inac/10618.pdf>>
- Moreira, E.G.; Vasconcelos, M.B.A.; Saiki, M. Uncertainty assessment in instrumental neutron activation analysis of biological materials. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, v. 269, p. 377-382, 2006.
- Nakamura, K.; Kinoshita, S.; Takatsuki, H. The origin and behavior of lead, cadmium and antimony in MSW incinerator. *Waste Management*, v. 16, p.509-517, 1996.
- Nash, M.J.; Maskall, J.E.; Hill, S.J. Methodologies for determination of antimony in terrestrial environmental samples. *Journal of Environmental Monitoring*, v.2, p. 97-109, 2000.
- National Nuclear Data Center. *Nuclear Wallet Cards*. Disponível em:
<<http://www.nndc.bnl.gov/wallet/wccurrent.html>>

Acesso: (10 de Janeiro 2011)

NIST- National Institute of Standards & Technology, *Certificate of analysis*, SRM 1573a, Tomato Leaves, 1995.

NIST- National Institute of Standards & Technology, *Certificate of analysis*, SRM 1633b, Constituent Elements in Coal Fly Ash, 1993.

NIST- National Institute of Standards & Technology, *Certificate of analysis*, SRM 1515, Apple Leaves, 1993.

Oliveira Junior, O.P. O uso de materiais de referência certificados para garantir a comparabilidade dos resultados das medições químicas. In: Congresso da qualidade em metrologia, 2008, São Paulo. *Anais eletrônicos*. São Paulo, 2008. Disponível em:

<<http://www.vertent.net/remesp/enqualab2008/cdrom/pdf/TT068.pdf>>

Acesso: (15 de maio de 2011).

Oliveira Junior, O. P. *Preparação, caracterização e certificação de materiais de referência isotópicos de urânio*. 2006. Tese (Doutorado) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo.

Onishi, H., Sandell, E.B. Notes on the geochemistry of antimony. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 8, p. 213-221, 1955.

Onish, H. Antimony. In Heidelberg. K. H. (Ed). *Handbook of geochemistry*, Wedepohl, Springer, 1969, v. 2/4. p. 51-B-1-51-O-3.

Patriarca, M.; Menditto, A.; Rossi, B.; Lyonn, T.D.B.; Fell, G.S. Environmental exposure to metals of newborns, infants and young children. *Microchemical Journal*, v.67, p. 351-361, 2000.

Peterson, P.J., Benson, L.M., Zieve, R. Effect of heavy metal pollution on plants. *Essex Journal*, v.1, p. 322-326, 1981.

Programa Ambiental das Nações Unidas. Convenção de base sobre o controle dos movimentos de transporte de resíduos perigosos e sua eliminação em 1998. UNEP, Geneva, 1999. SBC no 99/001.

Sadegui, M.; Enferadi, M. Production of ^{122}Sb for the study of environmental pollution. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*. v. 287. p.585-589, 2010.

Santos, L.G.C. *Supressão Compton na análise por ativação neutrônica instrumental de produtos agrícolas destinados à alimentação humana*. 2004. Dissertação (Mestrado) – Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Piracicaba, São Paulo.

Santos, P.D. *Determinação de espécies de arsênio, antimônio e chumbo em antimoniato de meglumina por espectrometria de absorção atômica após extração em fase sólida*. 2006. Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Santa Maria, Rio Grande do Sul.

Scholz, C. O cigarro que tentou dispensar o palito de fósforo. Disponível em:

<<http://blogs.estadao.com.br/reclames-do-estadao/2010/05/10/o-cigarro-que-tentou-dispensar-o-fosforo/>>

Acesso: (8 de Março de 2011)

Semenova, N.V.; Leal, L.O.; Forteza, R.; Cerda, V. Antimony determination and speciation by multisyringe flow injection analysis with hydride generation-atomic fluorescence detection. *Analytica Chimica Acta*, v. 530, p. 113-120, 2005.

Sibaai, A.A.A., Fogg, A.G. Stability of dilute standard solutions of antimony, arsenic, iron and rhenium used in colorimetry. *Analyst*. v. 98, p. 732-738, 1973.

Smichowski, P. Antimony in the environment as a global pollutant: A review on analytical methodologies for its determination in atmospheric aerosols. *Talanta*, v. 75, p. 2-14, 2008.

Suess, H.E.; Urey, H.C. Abundances of the elements. *Reviews of Modern Physics*, v. 28, p. 53-74, 1956.

Struempfer, A.W. Adsorption characteristics of silver, lead, cadmium, zinc and nickel on borosilicate glass, polyethylene, and polypropylene container surfaces. *Analytical Chemistry*, v. 45, n. 13, p. 2251 - 2254, 1973.

Takahashi, Y.; Sakuma, K.; Iati, T.; Zheng, G.; Mitsunobu, S. Speciation of antimony in PET bottles produced in Japan and China by X-ray absorption fine structure spectrometry. *Environmental Science and Technology*, v.42, n. 24, p. 9045-9050, 2008.

Taylor, J.K. *Standard reference materials: Handbook for users*. Gaithersburg, Maryland, MD. NIST Special Publication, 1985.

Taylor, J.K. *Handbook for SRM Users*, Gaithersburg, Maryland, MD. NIST Special Publication 1993.

Tian, W.; Ni, B.; Wang, P.; Zhang, Y. Metrological role of neutron activation analysis, A. Inherent characteristics of relative INAA as a primary ratio method of measurement, *Accreditation and Quality Assurance* v. 6, p. 488-492, 2001.

USGS - United States Geological Survey Mineral Resources Program. Antimony: World mine production, by country in 2009. Disponível em:

< http://www.indexmundi.com/en/commodities/minerals/antimony/antimony_t9.html >

Acesso: (20 de Janeiro de 2011).

Uriano, G.A.; Gravatt, C.C. The role of reference materials and reference methods in chemical analysis. *Analytical Chemistry* .v. 6, p.361-412. 1977.

USEPA-United States Environmental Protection Agency. Antimony Compounds, Washington, DC, USA, 2000, *Doc. 7440-36-0*.

VIM - Vocabulário Internacional de termos Fundamentais e Gerais de Metrologia, 3ª. Edição, 2008.

Walker, R.; Lumley, I. Pitfalls in terminology and use of reference materials. *Trends in Analytical Chemistry*, v. 18, p. 594-616. 1999.

Word, R. How to validate analytical methods. *Trends in Analytical Chemistry*, v. 18, p. 624-632, 1999.

9. APÊNDICE 1.

Tabela 9.1. Concentrações de Sb (mg kg⁻¹) obtidos nos materiais de referência certificados obtidos na 1ª determinação

Material de Referência	Energias dos raios Gama (keV)	1ª Contagem	ER(%)	Z	Energia dos raios gama (keV)	2ª Contagem	ER(%)	Z	Valor do Certificado (mg kg ⁻¹)
		$C \pm Ic^*$				$C \pm Ic^*$			
NIST SRM 1515 Apple Leaves	564,24	0,05 ± 0,01	280,0	--	564,24	0,03 ± 0,01	130,0	--	[0,013]*
	1690,98	< 0,04	nd		1690,98	nd	nd		
NIST SRM 1633b Constituents Elements in Coal Fly Ash	564,24	4,667 ± 0,032	22,21	--	564,24	6,047 ± 0,095	0,78	--	[6]*
	1690,98	4,692 ± 0,202	21,80		1690,98	4,314 ± 0,117	28,09		
INCT MPH-2 Mixed Polish Herbs	564,24	0,0680 ± 0,0007	4,61	0,6	564,24	0,073 ± 0,002	12,30	1,6	0,0655 ± 0,0091
	1690,98	0,074 ± 0,024	13,84	0,4	1690,98	0,070 ± 0,005	7,69	0,7	
INCT- TL-1 Tea Leaves	564,24	0,0493 ± 0,0008	1,40	--	564,24	0,304 ± 0,002	508,58	--	[0,050]*
	1690,98	nd	nd		1690,98	0,038 ± 0,004	38,40		
INCT – OBTL-5 Oriental Basma Tobacco Leaves	564,24	0,765 ± 0,001	913,2	109,2	564,24	0,20 ± 0,01	165,0	0,3	0,0755 ± 0,0125
	1690,98	0,08 ± 0,02	6,0	8,1	1690,98	0,07 ± 0,02	7,3	-0,2	
INCT-PVTL-6 Polish Virginia Tobacco Leaves	564,24	0,042 ± 0,001	13,0	2,1	564,24	0,03 ± 0,01	19,3	-1,2	0,0372 ± 0,0039
	1690,98	0,03 ± 0,01	19,3	-0,5	1690,98	0,04 ± 0,01	7,5	-0,2	
NIST SRM 1573a Tomato Leaves	564,24	nd	nd	--	564,24	0,05 ± 0,02	20,63	-0,6	0,063 ± 0,006
	1690,98	nd	nd	--	1690,98	0,05 ± 0,04	20,63	-0,3	
IAEA SL-1 Trace and Minor Elements in Lake Sediment	564,24	1,296 ± 0,015	1,06	-0,2	564,24	2,013 ± 0,034	53,66	10,-3,82	[1,31(1,19-1,43)]); n=15, p=0,05
	1690,98	1,102 ± 0,138	15,87	-1,4	1690,98	1,010 ± 0,054	22,90		
IAEA-140/TM Trace Elements and Methyl mercury in Seaweed (Focus sp)	564,24	nd	nd	--	564,24	0,098 ± 0,005	12,62	-0,01	0,103(0,081-0,125) n=12, p=0,05
	1690,98	nd	nd	--	1690,98	0,093 ± 0,012	9,71	-0,3	
IAEA 336 Trace and Minor Elements in Lichen	564,24	0,0899 ± 0,0009	23,19	3,3	564,24	0,091 ± 0,004	24,65	2,8	0,073(0,063-0,083); n=12; p=0,05
	1690,98	0,056 ± 0,016	22,28	-1,0	1690,98	0,078 ± 0,010	6,84	0,5	
BCR 679 Trace Element on White Cabbage	564,24	0,0199 ± 0,0033	3,39	-0,2	564,24	0,025 ± 0,004	21,35	1,0	0,0206 ± 0,0014
	1690,98	< 0,509	nd	--	1690,98	0,021 ± 0,003	1,94	0,1	
CTA VTL-2 Virginia Tobacco Leaves	564,24	0,2096 ± 0,0009	32,82	-8,2	564,24	0,328 ± 0,003	5,12	1,2	0,312 ± 0,025
	1690,98	0,272 ± 0,024	12,82	-1,5	1690,98	0,308 ± 0,008	1,28	-0,3	

$C \pm Ic$ = média das concentrações com a incerteza obtida da estatística de contagem; DP= desvio padrão das determinações; DPR = desvio padrão relativo; ER = erro relativo; Z; * = indica valores informativos

Tabela9. 2. Concentrações de Sb (mg kg^{-1}) obtidos nos materiais de referência certificados obtidos na 2ª determinação

<i>Material de Referência</i>	<i>Energias dos raios Gama (keV)</i>	<i>1ª Contagem</i>	<i>ER(%)</i>	<i>Z</i>	<i>Energia dos raios gama (keV)</i>	<i>2ª Contagem</i>	<i>ER(%)</i>	<i>Z</i>	<i>Valor do Certificado (mg kg^{-1})</i>
		<i>C ± Ic*</i>				<i>C ± Ic*</i>			
NIST SRM 1515 Apple Leaves	564,24	0,04 ± 0,01	210,0	--	564,24	0,03 ± 0,01	130,0	--	[0,013]*
	1690,98	nd	nd		1690,98	< 0,04	nd		
NIST SRM 1633b Constituents Elements in Coal Fly Ash	564,24	4,49 ± 0,04	-25,15	--	564,24	5,201 ± 0,055	-13,32	--	[6]*
	1690,98	4,75 ± 0,19	-20,83		1690,98	4,26 ± 0,11	-29,05		
INCT MPH-2 Mixed Polish Herbs	564,24	0,0594 ± 0,0007	-9,31	-1,2	564,24	0,074 ± 0,001	12,98	1,9	0,0655±0,0091
	1690,98	0,081 ± 0,008	23,66	1,7	1690,98	0,069 ± 0,003	6,87	0,9	
INCT- TL-1 Tea Leaves	564,24	0,0848 ± 0,0008	69,60	--	564,24	0,53 ± 0,005	960,00	--	[0,050]*
	1690,98	0,042 ± 0,01	-16,00		1690,98	0,046 ± 0,005	-8,00		
INCT – OBTL-5 Oriental Basma Tobacco Leaves	564,24	0,072±0,002	4,6	-0,6	564,24	0,090±0,004	19,2	1,7	0,0755 ± 0,0125
	1690,98	0,05±0,01	38,0	-1,3	1690,98	0,07±0,01	7,3	-0,9	
INCT-PVTL-6 Polish Virginia Tobacco Leaves	564,24	0,031±0,001	17,0	-0,7	564,24	0,306±0,004	723,0	66,1	0,0372 ± 0,0039
	1690,98	0,05±0,01	34,0	36,0	1690,98	0,040±0,003	7,5	0,6	
NIST SRM 1573a Tomato Leaves	564,24	nd	nd	--	564,24	0,05 ± 0,02	20,63	-0,6	0,063±0,006
	1690,98	nd	nd	--	1690,98	0,053 ± 0,004	15,8	-0,3	
IAEA SL-1 Trace and Minor Elements in Lake Sediment	564,24	1,06 ± 0,13	-19,08	-1,7	564,24	2,67 ± 0,08	104,05	10,5	[1,31(1,19- 1,43)]); n=15, p=0,05
	1690,98	1,28 ± 0,13	-2,29	-0,2	1690,98	0,11 ± 0,03	-91,23	-17,5	
IAEA-140/TM Trace Elements and Methyl mercury in Seaweed (Focus sp)	564,24	0,0648 ± 0,0007	-37,09	-1,1	564,24	0,127 ± 0,004	23,60	0,7	0,103(0,081-0,125) n=12, p=0,05
	1690,98	nd	nd	--	1690,98	0,099 ± 0,008	-4,08	-0,1	
IAEA 336 Trace and Minor Elements in Lichen	564,24	0,0737 ± 0,0007	0,96	0,1	564,24	0,061 ± 0,005	-16,44	0,1	0,073(0,063-0,083); n=12; p=0,05
	1690,98	0,074 ± 0,007	1,37	-1,7	1690,98	0,064 ± 0,005	-12,33	-1,3	
BCR 679 Trace Element on White Cabbage	564,24	0,022 ± 0,004	8,64	-0,2	564,24	< 0,107	nd	--	0,0206±0,0014
	1690,98	< 0,14	nd	--	1690,98	< 0,086	nd	--	
CTA VTL-2 Virginia Tobacco Leaves	564,24	0,321 ± 0,002	2,88	0,4	564,24	0,373 ± 0,008	19,55	4,1	0,312±0,025
	1690,98	0,309 ± 0,02	-0,96	-0,1	1690,98	0,301 ± 0,015	-3,53	-0,6	

C ± Ic = média das concentrações com a incerteza obtida da estatística de contagem; DP= desvio padrão das determinações; DPR = desvio padrão relativo; ER = erro relativo; Z;
 * = indica valores informativos

Tabela 9.3. Concentrações de Sb (mg kg⁻¹) obtidos nos materiais de referência certificados obtidos na 3ª determinação

Material de Referência	Energias dos raios Gama (keV)	1ª Contagem	ER(%)	Z	Energia dos raios gama (keV)	2ª Contagem	ER(%)	Z	Valor do Certificado (mg kg ⁻¹)
		$C \pm Ic^*$				$C \pm Ic^*$			
NIST SRM 1515 Apple Leaves	564,24	0,05 ± 0,01	280,0	--	564,24	0,03 ± 0,01	130,0	--	[0,013]*
	1690,98	nd	nd		1690,98	< 0,1	nd		
NIST SRM 1633b Constituents Elements in Coal Fly Ash	564,24	5,69 ± 0,05	-5,09	--	564,24	6,98 ± 0,08	16,28	--	[6]*
	1690,98	4,62 ± 0,20	-22,91		1690,98	4,22 ± 0,12	-29,73		
INCT MPH-2 Mixed Polish Herbs	564,24	0,0639 ± 0,0008	-2,34	-0,2	564,24	0,068 ± 0,004	4,41	-0,9	0,0655±0,0091
	1690,98	0,049 ± 0,006	-25,44	-2,1	1690,98	0,059 ± 0,005	-9,95	6,0	
INCT- TL-1 Tea Leaves	564,24	0,148 ± 0,001	195,28	--	564,24	0,645 ± 0,006	1189,34	--	[0,050]*
	1690,98	0,033 ± 0,007	-33,24		1690,98	0,036 ± 0,005	-28,12		
INCT – OBTL-5 Oriental Basma Tobacco Leaves	564,24	0,10±0,01	32,0	0,9	564,24	0,14±0,01	85,4	7,0	0,0755 ± 0,0125
	1690,98	0,10±0,01	32,0	0,1	1690,98	0,11±0,02	45,7	1,6	
INCT-PVTL-6 Polish Virginia Tobacco Leaves	564,24	0,040±0,001	7,5	-0,1	564,24	0,040±0,004	7,5	0,05	0,0372 ± 0,0039
	1690,98	0,05±0,01	34,4	1,1	1690,98	0,032±0,002	14,0	-1,3	
NIST SRM 1573a Tomato Leaves	564,24	< 0,26	nd	--	564,24	nd	nd	--	0,063±0,006
	1690,98	< 0,43	nd	--	1690,98	0,05 ± 0,04	20,63	-0,03	
IAEA SL-1 Trace and Minor Elements in Lake Sediment	564,24	1,53 ± 0,01	16,56	-1,3	564,24	2,17 ± 0,04	65,60	0,8	[1,31(1,19- 1,43)]); n=15, p=0,05
	1690,98	1,12 ± 0,08	-14,42	-1,3	1690,98	1,04 ± 0,05	-20,30	-9,7	
IAEA-140/TM Trace Elements and Methyl mercury in Seaweed (Focus sp)	564,24	0,024 ± 0,003	-76,52	-2,3	564,24	0,127 ± 0,009	23,01	0,2	0,103(0,081-0,125) n=12, p=0,05
	1690,98	nd	nd	0,6	1690,98	0,11 ± 0,02	9,65	0,2	
IAEA 336 Trace and Minor Elements in Lichen	564,24	0,085 ± 0,001	15,93	2,5	564,24	0,097 ± 0,003	33,36	3,6	0,073(0,063-0,083); n=12; p=0,05
	1690,98	0,09 ± 0,01	29,23	1,6	1690,98	0,078 ± 0,005	6,30	0,7	
BCR 679 Trace Element on White Cabbage	564,24	0,024 ± 0,008	18,50	0,4	564,24	0,036 ± 0,008	73,40	0,6	0,0206±0,0014
	1690,98	< 0,24	ld	--	1690,98	0,026 ± 0,006	25,73	-2,1	
CTA VTL-2 Virginia Tobacco Leaves	564,24	0,314 ± 0,004	0,74	0,2	564,24	0,384 ± 0,005	23,16	5,3	0,312±0,025
	1690,98	0,30 ± 0,01	-4,85	-0,8	1690,98	0,323 ± 0,008	3,43	0,7	

$C \pm Ic$ = média das concentrações com a incerteza obtida da estatística de contagem; DP= desvio padrão das determinações; DPR = desvio padrão relativo; ER = erro relativo; Z; * = indica valores informativos

Tabela. 9.4. Concentrações de Sb (mg kg⁻¹) obtidos nos materiais de referência certificados obtidos na 4^a determinação

Material de Referência	Energias dos raios Gama (keV)	1ª Contagem	ER(%)	Z	Energia dos raios gama (keV)	2ª Contagem	ER(%)	Z	Valor do Certificado (mg kg ⁻¹)
		$C \pm Ic^*$				$C \pm Ic^*$			
NIST SRM 1515 Apple Leaves	564,24	0,04 ± 0,01	210,0	--	564,24	0,03 ± 0,03	130,7	--	[0,013]*
	1690,98	< 0,24	nd		1690,98	0,04 ± 0,01	--		
NIST SRM 1633b Constituents Elements in Coal Fly Ash	564,24	6,64 ± 0,08	--	--	564,24	5,95 ± 0,09	--	--	[6]*
	1690,98	5,45 ± 0,26	--		1690,98	4,72 ± 0,14	--		
INCT MPH-2 Mixed Polish Herbs	564,24	0,076 ± 0,001	15,82	2,3	564,24	0,077 ± 0,003	17,51	2,2	0,0655±0,0091
	1690,98	0,068 ± 0,009	3,30	0,3	1690,98	0,069 ± 0,005	5,45	0,6	
INCT- TL-1 Tea Leaves	564,24	0,144 ± 0,002	--	--	564,24	0,437 ± 0,008	--	--	[0,050]*
	1690,98	0,098 ± 0,003	--		1690,98	0,024 ± 0,008	--		
INCT – OBTL-5 Oriental Basma Tobacco Leaves	564,24	0,082±0,002	8,6	1,0	564,24	0,13±0,01	72,2	6,4	0,0755 ± 0,0125
	1690,98	0,11±0,02	46,0	1,7	1690,98	0,1±0,01	32,4	1,3	
INCT-PVTL-6 Polish Virginia Tobacco Leaves	564,24	0,03±0,01	20,0	-4,5	564,24	0,02±0,01	46,2	-1,4	0,0372 ± 0,0039
	1690,98	0,023±0,005	38,2	-3,0	1690,98	0,020±0,005	46,2	0,5	
NIST SRM 1573a Tomato Leaves	564,24	0,07 ± 0,01	-39,37	-2,05	564,24	0,06 ± 0,02	4,7	-0,1	0,063±0,006
	1690,98	0,16 ± 0,18	30,03	3,7	1690,98	0,05 ± 0,04	20,63	-0,3	
IAEA SL-1Trace and Minor Elements in Lake Sediment	564,24	1,41 ± 0,02	7,98	1,6	564,24	1,82 ± 0,05	38,67	0,4	[1,31(1,19- 1,43)]); n=15, p=0,05
	1690,98	1,12 ± 0,11	-14,13	-1,5	1690,98	1,13 ± 0,11	-14,03	-10,1	
IAEA-140/TM Trace Elements and Methyl mercury in Seaweed (Focus sp)	564,24	< 0,003	--	--	564,24	0,125 ± 0,005	21,90	0,05	0,103(0,081-0,125) n=12, p=0,05
	1690,98	0,02 ± 0,04	-76,31	-1,5	1690,98	0,11 ± 0,01	9,88	-2,7	
IAEA 336 Trace and Minor Elements in Lichen	564,24	0,070 ± 0,001	-3,81	-0,6	564,24	0,079 ± 0,002	8,40	1,1	0,073(0,063-0,083); n=12; p=0,05
	1690,98	0,08 ± 0,01	4,55	0,2	1690,98	0,074 ± 0,005	1,29	0,1	
BCR 679 Trace Element on White Cabbage	564,24	0,029 ± 0,007	41,65	1,2	564,24	< 0,19	nNd	--	0,0206±0,0014
	1690,98	< 0,27	nd	--	1690,98	< 0,13	nd	--	
CTA VTL-2 Virginia Tobacco Leaves	564,24	0,518 ± 0,003	65,98	16,0	564,24	0,373 ± 0,005	19,71	4,4	0,312±0,025
	1690,98	0,34 ± 0,01	9,41	16,0	1690,98	0,346 ± 0,009	11,02	2,2	

$C \pm Ic$ = média das concentrações com a incerteza obtida da estatística de contagem; DP= desvio padrão das determinações; DPR = desvio padrão relativo; ER = erro relativo; Z; * = indica valores informativos

10. APÊNDICE 2

Figura 10.1. Percentagens das contribuições de incerteza e a incerteza padrão combinada, na determinação de Sb no material INCT-MPH-2

Figura 10.2. Percentagens das contribuições de incerteza e a incerteza padrão combinada, na determinação de Sb no material INCT-TL-1

Figura10.3. Percentagens das contribuições de incerteza e a incerteza padrão combinada, na determinação de Sb no material INCT-OBTL-5

Figura 10.4. Percentagens das contribuições de incerteza e a incerteza padrão combinada, na determinação de Sb no material INCT-PVTL-6

Figura 10.5. Percentagens das contribuições de incerteza e a incerteza padrão combinada, na determinação de Sb no material NIST SRM 1573a

Figura 10.6. Percentagens das contribuições de incerteza e a incerteza padrão combinada, na determinação de Sb no material IAEA SL-1

Figura 10.7. Percentagens das contribuições de incerteza e a incerteza padrão combinada, na determinação de Sb no material IAEA-140/TM

Figura 10.8. Percentagens das contribuições de incerteza e a incerteza padrão combinada, na determinação de Sb no material NIST SRM 1633b

Figura 10.9. Percentagens das contribuições de incerteza e a incerteza padrão combinada, na determinação de Sb no material BCR 679

Figura 10.10. Percentagens das contribuições de incerteza e a incerteza padrão combinada, na determinação de Sb no material CTA VTL-2