

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA NUCLEAR DA ESCOLA DE ENGENHARIA
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS E TÉCNICAS NUCLEARES

RAQUEL MAIA MINGOTE

*Desenvolvimento de Metodologia para Determinação de ^{210}Pb
em Água usando o Efeito Čerenkov*

Belo Horizonte

2006

RAQUEL MAIA MINGOTE

*Desenvolvimento de Metodologia para Determinação de ^{210}Pb
em Água usando o Efeito Čerenkov*

Dissertação apresentada ao Departamento de Engenharia Nuclear da Escola de Engenharia da UFMG como requisito parcial para a obtenção do grau de MESTRE em Ciências e Técnicas Nucleares.

Orientador: Arno Heeren de Oliveira

Belo Horizonte

2006

Mingote, Raquel Maia

Desenvolvimento de Metodologia para Determinação de ^{210}Pb em
Água usando o Efeito Čerenkov / Raquel Maia Mingote - Belo Hori-
zonte: UFMG/ EE/DEN, 2006

87.p

Orientador: Arno Heeren de Oliveira.

Dissertação - Universidade Federal de Minas Gerais, Departamento de
Engenharia Nuclear da Escola de Engenharia.

1. Métodos radioquímicos de análise. I.Título.

CDU 543.52.054

Catálogo: Unidade de Informação e Biblioteca - CDTN/CNEN.

RAQUEL MAIA MINGOTE

*Desenvolvimento de Metodologia para Determinação de ^{210}Pb
em Água usando o Efeito Čerenkov*

Dissertação apresentada ao Departamento de Engenharia Nuclear da Escola de Engenharia da UFMG como requisito parcial para a obtenção do grau de MESTRE em Ciências e Técnicas Nucleares.

Aprovado em 08 de maio de 2006

BANCA EXAMINADORA

Arno Heeren de Oliveira

Clemente José Gusmão Carneiro da Silva

Maria Ângela de Barros Correia Menezes

Paulo Jorge Sanches Barbeira

Ao povo brasileiro.

Resumo

As características próprias do efeito Čerenkov são apresentadas e consideradas para aplicação na determinação radioquímica de ^{210}Pb em água utilizando um espectrômetro de cintilador líquido. A amostra foi pré-concentrada por coprecipitação do chumbo e rádio como Ba,Pb(Ra)SO_4 . Após separação rádio-chumbo por precipitação seletiva em EDTA foram estudadas algumas formas para recuperação do chumbo como PbSO_4 . Foi utilizado um planejamento experimental fatorial de dois níveis para avaliar a influência de três variáveis na recuperação do chumbo utilizando ácido sulfúrico: a presença de Fe^{3+} ou Cr^{3+} , quantidade de ácido adicionada e o número de lavagens do precipitado de PbSO_4 . Observou-se que o efeito do tipo de íon metálico e o aumento na quantidade de ácido foram praticamente equivalentes, que a adição de ácido foi de suma importância quando se utilizou o Cr^{3+} , enquanto que para o Fe^{3+} o aumento do número de lavagens foi o fator mais significativo. O Cr^{3+} foi selecionado obtendo-se um rendimento químico de chumbo de cerca de 90 %, entretanto verificou-se posteriormente a contaminação do PbSO_4 pelo cromo o que provocou significativo “quenching” na contagem Čerenkov. Optou-se pela precipitação do PbSO_4 por adição de ácido sulfúrico e sulfato de amônio à solução contendo o complexo Pb-EDTA previamente diluído. Após lavagem o precipitado foi transferido para frasco de cintilação de polietileno para determinação do rendimento químico de chumbo pelo método gravimétrico. Obteve-se um bom resultado (80-100 %). O PbSO_4 foi solubilizado em EDTA amoniacal e as condições de contagem Čerenkov estabelecidas foram: contagem realizada na região ótima do trítio após cerca de 25 dias de preparação da amostra e 12 mL de volume de contagem. O desempenho da metodologia analítica foi avaliado continuamente por comparação interlaboratorial. A reprodutibilidade foi caracterizada por coeficiente de variação menor que 5 % e uma tendência menor que 8 %. A análise de amostras de referência utilizando os espectrômetros Tri-Carb 2750 TR/LL e Quantulus 1220, possibilitou a obtenção de limites de detecção com uma probabilidade de 95 % de $0,09 \text{ Bq L}^{-1}$ e $0,02 \text{ Bq L}^{-1}$ respectivamente, para 120 minutos de contagem e 800 mL de amostra. Os principais fatores que afetaram a determinação de ^{210}Pb por contagem Čerenkov foram o método analítico para recuperação do chumbo e a taxa de radiação de fundo.

Palavras-chaves: ^{210}Pb , contagem Čerenkov, determinação radioquímica

Abstract

A Cerenkov based method was developed for determining ^{210}Pb in water via its β emitting daughter ^{210}Bi . Lead and radium were separated by coprecipitation on Pb,Ba(Ra)SO_4 . After radium-lead separation by selective precipitation in EDTA were studied some manners for lead recuperation as PbSO_4 . It was used a factorial experimental planning of two levels for evaluating influence of three variables in the lead recuperation using sulphuric acid: the Fe^{3+} or Cr^{3+} presence, acid quantity and the washing of PbSO_4 precipitate. It was observed that the metallic ion kind effect and the acid quantity increase were practically equal, and also that the acid addition was much important when it was used the Cr^{3+} , while that for the Fe^{3+} washing was the more significant factor. The Cr^{3+} was selected and it was observed a lead chemical yield of about 90 %, however, it was observed later that the PbSO_4 contamination by the Cr^{3+} which caused quenching in the Cerenkov counting. It was chosen the PbSO_4 precipitation by adding sulphuric acid and ammonium sulphate to the Pb-EDTA complex solution previously diluted. After the washing, the precipitate was transferred for polyethylene scintillation vial for lead chemical yield determination by gravimetric method. It was observed a good result, in the range of 80-100 %. The PbSO_4 was dissolved in an alkaline solution of EDTA and the Cerenkov counting conditions established were: counting in optimal tritium region after about 25 days and 12 mL of the counting volume. The analytic methodology performance was evaluated continuously by interlaboratorial comparison. The reproducibility was characterised by variation coefficient lower than 5 % and a bias lower than 8 %. The reference samples analysis using the Tri-Carb 2750 TR/LL and Quantulus 1220 spectrometers made possible the lower limit of detection of 0.09 Bq L^{-1} and 0.02 Bq L^{-1} (120 minutes of time counting and 800 mL of the sample). The main factors that affected the ^{210}Pb determining by Cerenkov counting were the analytical method for lead recuperation and the background counting rate.

Keywords: ^{210}Pb , Cerenkov counting, radiochemical determination

Agradecimentos

Aos meus pais Raimundo e Suzana, minha irmã Renata, minhas tias, tios, primas, primos e em especial, a Deus.

Ao professor Arno Heeren de Oliveira pela orientação e amizade.

Aos professores do Departamento de Engenharia Nuclear pelos seus ensinamentos e aos colegas e amigos de curso que deram mostra de amizade e companheirismo.

Ao Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear pela infra-estrutura para o desenvolvimento deste trabalho, sem a qual este trabalho não se realizaria.

Aos colegas e amigos do Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear pelo apoio e incentivo. Sou grata em especial ao Nilton, à Lorena, ao Zacarias, ao Francisco, ao Artur, à Lúcia e ao Pellacani.

Ao Zildete pelo grande apoio e incentivo em todas as etapas deste processo. Agradeço por suas tão acertadas críticas e sugestões.

À Consolação pelo carinho, orações e compreensão pelas minhas necessárias ausências para conclusão deste trabalho.

Ao Zhen e ao Luís pela alegria e presença nos momentos de cansaço. E a todos aqueles que torceram por mim.

“It was an accepted policy of the research laboratories to try to really understand empirical procedures and not be satisfied with a recipe that worked well in practice but not understood”.

Hendrik Casimir (físico holandês)

Sumário

Lista de Figuras	9
Lista de Tabelas	10
1 Revisão bibliográfica	12
1.1 Por que determinar ^{210}Pb ?	12
1.2 Métodos para determinação de ^{210}Pb	15
1.3 Métodos diretos para determinação de ^{210}Pb	16
1.3.1 Espectrometria γ de baixa energia (menor que 100 keV)	16
1.3.2 Contagem β em cintilador líquido	16
1.4 Determinação de ^{210}Pb via ^{210}Po	17
1.4.1 Espectrometria α	17
1.5 Determinação de ^{210}Pb via ^{210}Bi	17
1.5.1 Contagem β em um detector proporcional com fluxo de gás	17
1.5.2 Contagem Čerenkov	18
1.6 Métodos de pré-concentração de chumbo	20
1.7 Radiação Čerenkov	26
1.7.1 Descoberta e interpretação do efeito Čerenkov	26
1.7.2 Condições para o efeito Čerenkov	28
1.8 Determinação de núclídeos emissores β usando radiação Čerenkov	29
1.9 Fatores que afetam a contagem Čerenkov	31
1.9.1 Energia do emissor- β	31
1.9.2 Índice de refração	31

1.9.3	Densidade do solvente	32
1.9.4	Absorção de radiação UV	32
1.9.5	Deslocadores de comprimento de onda	34
1.9.6	Luminescência	34
1.9.7	Tipo de frasco de contagem	34
1.9.8	Volume de amostra	35
2	Metodologia	36
2.1	Estabelecimento da metodologia química de pré-concentração de chumbo . . .	36
2.1.1	Planejamento experimental fatorial para recuperação e purificação do chumbo	38
2.2	Estabelecimento das Condições de Contagem Čerenkov	46
2.3	Cálculos	47
2.3.1	Cálculo da atividade e incerteza	48
2.3.2	Cálculo do limite de detecção	49
2.4	Validação da metodologia	50
2.4.1	Tratamento da amostra do PNI/IRD	53
2.5	Materiais e Reagentes	53
2.5.1	Softwares	53
2.5.2	Equipamentos e principais materiais de laboratório:	54
2.5.3	Reagentes e soluções	55
3	Resultados e discussão	57
3.1	Recuperação do chumbo como PbSO ₄	57
3.1.1	Procedimento para pré-concentração e recuperação do chumbo	61
3.2	Contagem Čerenkov	63
3.2.1	Efeito do volume	63
3.2.2	Efeito do tempo de coincidência	65

3.2.3	Otimização da região de contagem	66
3.2.4	Eficiência de contagem Čerenkov	66
3.2.5	Condições de contagem Čerenkov	66
3.3	Validação da metodologia estabelecida	67
3.3.1	Desempenho da metodologia para atividades abaixo de 0,5 Bq	72
3.4	Planilha de cálculo	74

Referências Bibliográficas

Lista de Figuras

1.1	Diagrama da série de decaimento do ^{238}U	12
1.2	Diagrama da série de decaimento do ^{232}Th	13
1.3	Cadeia de decaimento do ^{210}Pb	15
1.4	Construção da frente de onda Čerenkov pelo princípio de Huygens	28
2.1	Interpretação geométrica dos efeitos num planejamento 2^3	45
3.1	Cubo para interpretação geométrica do planejamento fatorial	60
3.2	Esquema para pré-concentração de chumbo	64
3.3	Variação da taxa de contagem de ^{210}Bi com o tempo decorrido após preparação da amostra	65
3.4	Figura de mérito em função dos canais inferior e superior para contagem Čerenkov de ^{210}Bi	66
3.5	Planilha de cálculo para determinação da taxa de contagem da radiação de fundo na contagem Čerenkov	74
3.6	Planilha de cálculo para determinação da eficiência de contagem Čerenkov de ^{210}Bi	75
3.7	Planilha de cálculo para determinação de ^{210}Pb por contagem Čerenkov	76

Lista de Tabelas

1.1	Ingestão anual de radionuclídeos das séries do ^{238}U e ^{232}Th pela dieta	13
1.2	Padrão de radioatividade para água potável	14
1.3	Energia e meia-vida de radioisótopos de Pb e Bi	19
2.1	Matriz do planejamento fatorial para purificação do PbSO_4	41
2.2	Expressões para cálculo dos L_c e L_d em medidas radiométricas	50
3.1	Resultados experimentais do planejamento fatorial para purificação do PbSO_4 .	58
3.2	Efeitos calculados para o planejamento fatorial da Tabela 3.1	59
3.3	Parâmetros indicadores de “quenching” (PIQ) na contagem Čerenkov de ^{210}Bi .	60
3.4	Efeito do volume final na contagem Čerenkov de ^{210}Bi	65
3.5	Efeito do tempo de coincidência na contagem Čerenkov de ^{210}Bi	65
3.6	Eficiência de contagem Čerenkov de ^{210}Bi	67
3.7	Resultados de atividades de ^{210}Pb em amostras do PNI/IRD	69
3.8	Influência dos íons cloreto na determinação de ^{210}Pb	70
3.9	Determinação de ^{210}Pb em soluções de atividade conhecida - PNI/IRD	71
3.10	Determinação de baixos teores de ^{210}Pb por Contagem Čerenkov	73

Introdução

O ^{210}Pb é um radionuclídeo de ocorrência natural da série do ^{238}U e é amplamente distribuído no ambiente pois é um radioisótopo resultante do decaimento do gás radônio. Em águas ambientais as concentrações de ^{210}Pb são baixas devido a emanção do ^{222}Rn e uma rápida adsorção nos sedimentos e uma pré-concentração da amostra para análise é necessária. Embora o ^{210}Pb possa ser medido diretamente por espectrometria γ tal método não possui sensibilidade adequada para a análise de águas ambientais. A espectrometria em cintilador líquido permite a determinação direta de ^{210}Pb , contudo está sujeita a diversos tipos de interferências. Os métodos indiretos, ou seja, pelos quais o ^{210}Pb é determinado pela medida da atividade de um dos seu filhos (^{210}Bi ou ^{210}Po), são sensíveis o suficiente para detectar teores de ^{210}Pb da ordem de 0,037 Bq (1 pCi), porém envolvem várias etapas que necessitam de cuidados especiais devido a possibilidade de perdas e contaminação. Além disto considerações devem ser feitas quanto a interferências radiométricas.

A determinação de ^{210}Pb por contagem Čerenkov é um método indireto em que se mede a radiação Čerenkov produzida pelo ^{210}Bi . O ^{210}Pb não interfere desde que este não produz radiação Čerenkov. Outros radioisótopos de chumbo e seu filhos embora produzam radiação Čerenkov possuem meia-vida suficientemente curta para serem negligenciados. A contagem Čerenkov está menos sujeita à interferências químicas e radioquímicas, reduzindo assim as fontes de incertezas. O objetivo deste trabalho é estudar os diversos métodos para determinação de ^{210}Pb e estabelecer uma metodologia visando a determinação de ^{210}Pb em águas ambientais por contagem Čerenkov. Para desenvolvimento do tema a dissertação foi dividida em 4 capítulos a saber:

Capítulo 1: trata da motivação para execução do trabalho e apresenta os diversos métodos de análise de ^{210}Pb , os procedimentos de pré-concentração de chumbo, os aspectos teóricos da radiação Čerenkov e sua aplicação na radioanálise.

Capítulo 2: aborda a metodologia, os materiais e equipamentos utilizados no trabalho.

Capítulo 3: apresenta os resultados e discussões do trabalho desenvolvido.

Capítulo 4: relata as conclusões.

Capítulo 1

Revisão bibliográfica

1.1 Por que determinar ^{210}Pb ?

Todos os organismos vivos estão continuamente expostos a radiação ionizante. A exposição interna é devida principalmente à radionuclídeos de ocorrência natural das séries de decaimento do ^{238}U e do ^{232}Th (Figuras 1.1; 1.2) e por ^{40}K . A dieta alimentar contribui com aproximadamente 8 % da exposição à radiação (UNSCEAR, 2000). A Tabela 1.1 apresenta a incorporação anual de radionuclídeos das séries do ^{238}U e ^{232}Th pela dieta. Os valores são médias de vários países segundo estudos publicados na literatura e devem ser considerados apenas como valores de referência visto que as concentrações destes radionuclídeos variam em função do tipo de alimento consumido, do tipo de solo e prática de cultivo. Observa-se que ^{210}Pb e ^{210}Po apresentam as mais altas atividades e ^{230}Th e ^{232}Th as mais baixas atividades. ^{226}Ra e ^{238}U apresentam atividades intermediárias.

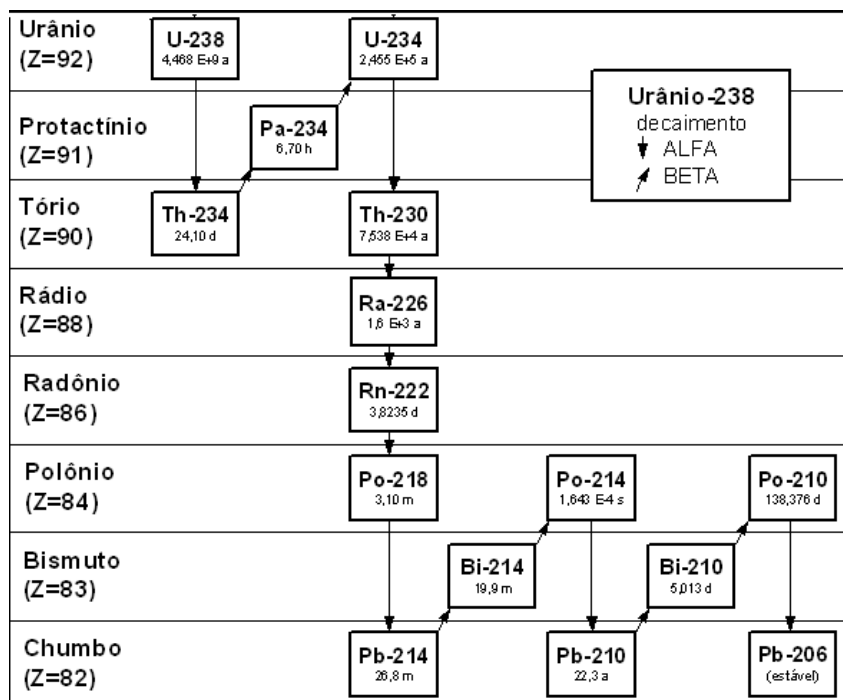
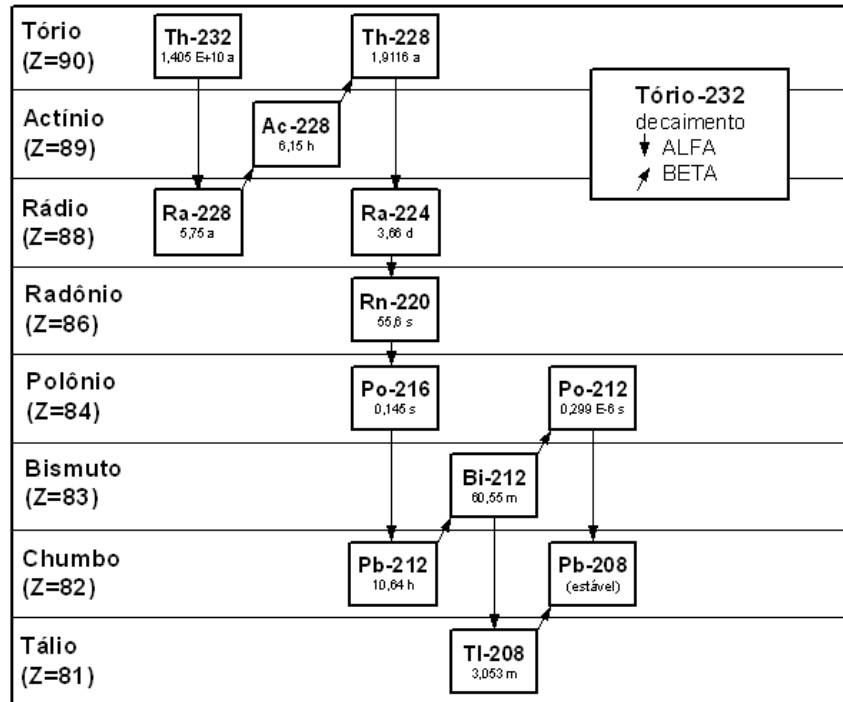


Figura 1.1: Diagrama da série de decaimento do ^{238}U

Figura 1.2: Diagrama da série de decaimento do ^{232}Th Tabela 1.1: Ingestão anual de radionuclídeos das séries do ^{238}U e ^{232}Th pela dieta

Ingestão anual (Bq)								
^{238}U	^{230}Th	^{226}Ra	^{210}Pb	^{210}Po	^{232}Th	^{228}Ra	^{228}Th	^{235}U
5,7	3,0	22	30	58	1,7	15	3,0	0,2

Fonte: (UNSCEAR, 2000)

Tem-se estabelecido que 30 % do chumbo no organismo está distribuído nos tecidos moles e 70 % é acumulado nos ossos com uma meia-vida biológica de 3300 dias (Jaworowski, 1969). Isto implica que embora a dieta contribua majoritariamente para a incorporação de ^{210}Po , a dieta é responsável somente por 30 % da dose total devida a este radionuclídeo. Os 70 % restantes originam do decaimento do ^{210}Pb no organismo (Carvalho, 1995). O ^{210}Po é um elemento de relevância radiológica uma vez que é emissor alfa e apresenta uma meia-vida biológica maior que 100 dias (Thomas et al., 2001).

A contribuição da água potável para a exposição é normalmente muito pequena sendo que a atividade de ^{210}Pb em água potável pode variar amplamente como observado em alguns dados na literatura: ($< 3,5 \times 10^{-3} - 0,78$) BqL^{-1} (Nieri Neto e Mazzilli, 1998, *águas minerais, região de Poços de Caldas - MG, Brasil*), ($1,5 \times 10^{-3} - 0,2$) BqL^{-1} (Katzlberger et al., 2001, *água potável - Áustria*), ($< 2 - 34$) mBqL^{-1} (Kralik et al., 2003, *águas engarrafadas, Áustria*).

A Organização Mundial de Saúde (WHO, 2004) e o governo do Canadá (Federal Provincial Subcommittee on Drinking Water, 1999) recomendam o valor máximo permitido (VMP) de $0,1 \text{ Bq L}^{-1}$ para ^{210}Pb em água potável. Enquanto a Comunidade Européia de Energia Atômica¹ estabelece um VMP para ^{210}Pb em água potável de $0,2 \text{ Bq L}^{-1}$ (EURATOM, 2001).

No Brasil, o Ministério da Saúde através do artigo 15 da portaria N^o 518 de 25 de março de 2004 estabelece que a água potável deve estar em conformidade com o padrão de radioatividade expresso na Tabela 1.2. Se os valores encontrados forem superiores aos VMP, deverá ser feita a identificação dos radionuclídeos presentes e a medida das respectivas concentrações. Os radionuclídeos de interesse são ^{226}Ra , ^{228}Ra e ^{210}Pb . Os resultados obtidos deverão ser avaliados por comparação com o limite de incorporação anual (LIA) estabelecido para cada radionuclídeo na norma CNEN-NE 3.01 (CNEN, 1988) para se concluir sobre a potabilidade da água.

Tabela 1.2: Padrão de radioatividade para água potável

PARÂMETRO	UNIDADE	VMP (1)
Radioatividade alfa global	Bq L^{-1}	0,1
Radioatividade beta global	Bq L^{-1}	1,0

(1) Valor máximo permitido.

O VMP de $0,2 \text{ Bq L}^{-1}$ para ^{210}Pb em água potável foi calculado pela Equação 1.1 (WHO, 2004). A atividade corresponde a uma dose efetiva² anual de $0,1 \text{ mSv}$, esta é igual a 10 % da dose limite para indivíduo do público de acordo com a norma CNEN-NE-3.01 (CNEN, 1988). Assim, um método analítico capaz de determinar concentrações de ^{210}Pb abaixo $0,2 \text{ Bq L}^{-1}$ é necessário.

$$VMP = \frac{CDI}{c_{ing} \cdot I} \quad (1.1)$$

onde VMP é o valor máximo permitido do radionuclídeo no alimento (água potável), Bq L^{-1} ; CDI é o critério de dose individual, igual a $0,1 \text{ mSv ano}^{-1}$ para este cálculo; c_{ing} é o coeficiente

¹European Atomic Energy Community, EURATOM

²A unidade básica para expressar a exposição é a dose absorvida (D), para qual a unidade é o gray (Gy). Contudo os efeitos biológicos por unidade de dose absorvida variam com o tipo de radiação e parte do corpo exposta. Para contemplar estas variações, considera-se um fator de peso e tem-se a dose efetiva (E), para a qual a unidade é o sievert (Sv). A dose efetiva é usada comumente para expressar os níveis de exposição humana.

de dose para ingestão por adultos, igual a $6,9 \times 10^{-4} \text{ mSv Bq}^{-1}$ para ^{210}Pb (ICRP, 1996) e I é a taxa de ingestão anual do alimento, assumido ser $730 \text{ litros ano}^{-1}$ (ingestão diária de 2 litros de água potável).

1.2 Métodos para determinação de ^{210}Pb

Os métodos para determinação de ^{210}Pb se baseiam nas propriedades radiológicas do ^{210}Pb e seus filhos. A Figura 1.3 mostra a cadeia de decaimento do ^{210}Pb . Observa-se que o ^{210}Pb ($T_{1/2} = 22,2$ anos) emite raios γ ($E_{\gamma} = 46,5 \text{ keV}$ (4,25%)) e partículas beta de baixa energia ($E_{\beta_{max}} = 17,0 \text{ keV}$ (84%); $63,5 \text{ keV}$ (16%)) podendo assim ser medido diretamente por espectrometria γ ou contagem em cintilador líquido. Contudo estes métodos de contagem direta não alcançam alta sensibilidade, isto é, abaixo de 37 mBq L^{-1} (1 pCi L^{-1}), devido às incertezas associadas com a medida do fotopico de $46,5 \text{ keV}$ de baixo percentual de abundância e às altas taxas de radiação de fundo associadas com os espectrômetros de cintilador líquido convencionais. A determinação direta de baixos teores de ^{210}Pb é impossível sem uma pré-concentração da amostra.

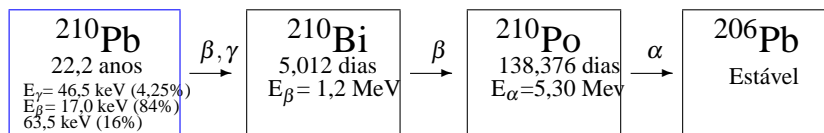


Figura 1.3: Cadeia de decaimento do ^{210}Pb

Embora o ^{210}Pb possa ser determinado diretamente por ICP-MS³, para se medir $1,0 \text{ pCi L}^{-1}$ (13 fmol L^{-1}) é requerida uma ordem de magnitude de pré-concentração bem superior àquela obtida pelos métodos de pré-concentração usualmente utilizados (To, 1993).

Alternativamente o ^{210}Pb pode ser determinado pela medida da atividade de um dos seus filhos (^{210}Bi ou ^{210}Po) após período de decaimento radioativo adequado. A concentração de ^{210}Pb é então extrapolada das atividades de seus filhos.

³Inductively Coupled Plasma - Mass Spectrometry

1.3 Métodos diretos para determinação de ^{210}Pb

1.3.1 Espectrometria γ de baixa energia (menor que 100 keV)

O ^{210}Pb é um emissor γ de baixa energia (46,5 keV) com intensidade de emissão de apenas 4,25 %. A radiação de fundo é o principal fator limitante para a aplicação deste método a amostras ambientais. Requer ainda o uso de grandes quantidades de amostra e a necessidade de se avaliar o fator de auto absorção para cada amostra. Godoy et al. (1987) otimizou as condições de contagem para amostras de solo, sedimentos, cinza de vegetais e concentrado fosfático e mostrou que o uso de um detector de germânio intrínseco de maior eficiência relativa (30 % vs. 15 %) não representou uma melhoria em termos de limite de detecção.

Geralmente os limites de detecção alcançados não são suficientes para a determinação de baixos teores de ^{210}Pb . Contudo Tosheva et al. (2004) determinaram níveis baixos de ^{210}Pb por espectrometria γ em amostras de gelo glacial Antártico para estudo do aquecimento global usando radiotraçadores. Os autores concentraram cerca de 7,5 L de amostra em filtros catiônicos. Os filtros foram analisados por espectrometria γ com eficiência de 8 % para o pico gama de 46,5 keV do ^{210}Pb e resolução de 0,52 keV. As medidas foram realizadas por 216 000 segundos (2,5 dias) e o limite de detecção de $19,6 \text{ mBq L}^{-1}$ calculado segundo Currie (1968) foi obtido.

1.3.2 Contagem β em cintilador líquido

Os espectrômetros de cintilador líquido convencionais não são indicados devido às altas taxas de radiação de fundo. A atividade do ^{210}Pb pode ser determinada imediatamente após a preparação da amostra. Há problemas relacionados ao “quenching” químico e óptico e a interferência do ^{210}Bi deve ser considerada. Limites de detecção da ordem de 37 mBq (1 pCi) são alcançados, entretanto este método requer um procedimento para separação do chumbo mais complexo, além de uma análise espectral (Blais e Marshall, 1988; Lebecka et al., 1992; Kim et al., 2001; Katzlberger et al., 2001; Blanco et al., 2004).

1.4 Determinação de ^{210}Pb via ^{210}Po

1.4.1 Espectrometria α

A atividade do ^{210}Pb é relacionada com a do ^{210}Po a qual é determinada por espectrometria α . Amostras biológicas são comumente analisadas por esta técnica devido ao interesse adicional na determinação do ^{210}Po . O polônio é eletrodepositado espontaneamente em discos de prata, cobre ou aço e contado por espectrometria α . ^{209}Po ou ^{208}Po são usados comumente como traçador para determinação do rendimento químico. Após uma primeira medida de ^{210}Po , a solução é estocada até que ^{210}Po , devido ao decaimento do ^{210}Pb , cresça o suficiente para se fazer uma segunda medida. Assume-se que a deposição pelo procedimento padrão é suficiente para remoção do ^{210}Po da solução após sua primeira medida; mas apesar do alto rendimento da deposição (80-90 %), ela não é completa. Isto introduz incerteza na determinação do ^{210}Pb devido ao ^{210}Po remanescente. Yamamoto et al. (1994) propuseram uma purificação radioquímica, mas possíveis perdas de ^{210}Pb durante o procedimento não são consideradas. Garcia e Grau Malonda (2002) propuseram a determinação de ^{210}Po em duas alíquotas diferentes.

A principal desvantagem deste método é o longo tempo de crescimento do ^{210}Po (6 meses a 1 ano). Para amostras de água, os emissores alfa ^{224}U e ^{228}Th são interferentes importantes, necessitando de uma extração preliminar do polônio. Além disto, uma pré-concentração é indicada para se atingir os limites de detecção desejados para águas naturais.

1.5 Determinação de ^{210}Pb via ^{210}Bi

1.5.1 Contagem β em um detector proporcional com fluxo de gás

Este método é comumente empregado para determinação de teores da ordem de 37 mBq (1 pCi) de ^{210}Pb . Matrizes variadas são analisadas: águas, sedimentos, materiais biológicos, cigarros, entre outros. Diferentes metodologias tem sido desenvolvidas nesta linha sendo que o chumbo é recuperado comumente como PbCrO_4 (Godoy et al., 1994; Ortega et al., 1996; Nieri Neto e Mazzilli, 1998; Peres e Hiromoto, 2002). Jia et al. (2000); Vreček et al. (2004) recuperam como PbSO_4 .

Após pré-concentração do Pb e um tempo de crescimento do ^{210}Bi (15-30 dias), a contagem beta total é realizada em um contador proporcional. O método apresenta alta sensibi-

lidade, consequência da alta eficiência de contagem (cerca de 40 %) e baixa radiação de fundo (cerca de 2 cpm). As emissões β do ^{210}Pb interferem na medida enquanto que a introdução de mais uma etapa para separação do ^{210}Bi introduz outras fontes de incerteza. A exatidão do método é avaliada pela análise de amostras de referência com tendência entre -5 e 23 %.

Com o objetivo de blindar as partículas beta de mais baixa energia e minimizar a interferência do ^{210}Pb , Peres e Hiromoto (2002) utilizam uma folha de alumínio enquanto Nieri Neto e Mazzilli (1998) usam papel de filtro. Os demais autores não fazem comentários quanto à interferência do ^{210}Pb .

1.5.2 Contagem Čerenkov

Ross (1969) propôs a determinação de núclídeos emissores β usando radiação Čerenkov. Radiação Čerenkov é a radiação ultravioleta produzida quando uma partícula carregada atravessa um meio com uma velocidade maior que a da luz naquele mesmo meio. O número de fótons emitidos por evento Čerenkov é proporcional à energia da partícula. Para água pura, a energia mínima que uma partícula β deve ter para provocar o efeito Čerenkov é 263 keV de modo que somente radionuclídeos com energia β superior a este limiar são detectáveis.

Dos dados da Tabela 1.3 vê-se que o ^{210}Bi produz radiação Čerenkov, diferentemente do ^{210}Pb e portanto este não interfere na contagem. Assim, não há a necessidade de se separar ^{210}Bi do ^{210}Pb e somente a recuperação química do chumbo é necessária. Os radioisótopos de chumbo ^{212}Pb e ^{214}Pb bem como seus filhos ^{212}Bi e ^{214}Bi são emissores β e produzem radiação Čerenkov. Contudo, após 3 dias o sinal produzido é mínimo devido suas meias-vidas serem curtas.

Blais e Marshall (1988) utilizaram a contagem Čerenkov para determinação de ^{210}Bi e avaliaram a influência de diversos meios aquosos e orgânicos na eficiência de contagem Čerenkov. O ^{210}Pb é recuperado por extração por solvente a partir de uma solução contendo chumbo, bismuto e polônio. Os autores observaram que em soluções aquosas de sacarose, as eficiências de contagem não aumentaram significativamente com o índice de refração, variando de $16,4 \pm 0,5$ a $19,9 \pm 0,4$ %. Em meio orgânico, a eficiência foi função tanto do índice de refração quanto da absorção da radiação ultravioleta pelo meio. A eficiência foi consideravelmente menor em solventes halogenados do que em meio não-halogenado de índice de refração similar. O meio mais eficiente foi dimetilsulfóxido (25 ± 3 %) e ciclohexanol ($24,3 \pm 0,3$ %).

Tabela 1.3: Energia e meia-vida de radioisótopos de Pb e Bi

Radionuclídeo	$E_{\beta_{max}}$ *	Meia-vida
^{210}Bi	1,2 MeV (100 %)	5,012 dias
^{212}Bi	2,2 MeV (36 %)	60,55 minutos
^{214}Bi	0,4-3,3 MeV	19,9 minutos
^{210}Pb	0,02 MeV (84 %); 0,06 MeV (16 %)	22,20 anos
^{212}Pb	0,3 MeV (83 %); 0,6 MeV (12 %)	10,64 horas
^{214}Pb	0,7 MeV (91 %); 1,0 MeV (6 %)	26,8 minutos

* Os valores entre parênteses correspondem à intensidade de emissão.

Fonte: NuDat2 - Decay Radiation Database. <http://www.nndc.bnl.gov/nudat2/>
 acesso: 17/05/2005

Al-Masri et al. (1997) mostraram a viabilidade da contagem Čerenkov para determinação de ^{210}Pb em amostras de águas ambientais usando um contador de cintilador líquido convencional. Foi alcançado um limite de detecção de $5,10 \text{ mBq L}^{-1}$ (baseado em três vezes o desvio padrão da radiação de fundo, contado no canal do trítio por 500 minutos e 1 L de amostra). São necessários cerca de 30 dias para alcançar o equilíbrio $^{210}\text{Bi} / ^{210}\text{Pb}$, como na determinação usando contador proporcional.

Hurtado et al. (2003) compararam a determinação de ^{210}Pb em blindagens de chumbo por contagem em cintilador líquido e contagem Čerenkov. Ambos métodos mostraram boa reprodutividade. Os autores ressaltam que a contagem Čerenkov em contadores de cintilador líquido convencionais não é fácil e que para atividades menores que 20 Bq kg^{-1} as incertezas na determinação por contagem Čerenkov podem ser bem altas.

Al-Masri (1996) destacou as seguintes vantagens e desvantagens da técnica de contagem Čerenkov:

Vantagens

1. A radiação Čerenkov pode ser detectada pelos contadores de cintilador líquido convencionais.
2. Não requer coquetel de cintilação podendo ser usada para qualquer tipo de amostra que possa ser obtida na forma aquosa.
3. A preparação da amostra é simples e a radiação Čerenkov pode ser detectada em qualquer

solvente que seja transparente à radiação Čerenkov.

4. Os efeitos de “quenching” óptico podem ser minimizados pelo uso de solventes adequados e o operador tem uma ampla escolha de solventes.
5. Está menos sujeita a interferências que a contagem em cintilador líquido.
6. As taxas de radiação de fundo são usualmente menores.
7. Eficiências de contagem satisfatórias podem ser obtidas para uma variedade de núclídeos.
8. O uso de materiais tóxicos e caros, muitas vezes usados em outras técnicas, não é requerido para a contagem Čerenkov.

Desvantagens

1. A intensidade da radiação Čerenkov é baixa e as eficiências são mais baixas comparadas com aquelas da contagem em cintilador líquido ou contagem β em um proporcional. Entretanto espectrômetros de cintilador líquido do tipo “ultra low-level”(Perkin-Elmer Wallac Quantulus 1220) apresentam alta eficiência e taxas de radiação de fundo muito baixas.
2. A eficiência de contagem é sensível a vários fatores tais como volume da amostra, concentração e tipo de frasco de modo que estes parâmetros devem ser mantidos constantes durante o ensaio para uma série de amostras.

1.6 Métodos de pré-concentração de chumbo

A determinação teores de ^{210}Pb da ordem de 37 mBq (1 pCi) em amostras ambientais envolve lixiviação ou dissolução da amostra (para amostras sólidas) ou ainda pré-concentração, seguida de processos de purificação química.

Para determinação do rendimento químico de chumbo é utilizado comumente o método gravimétrico que apresenta menor custo por não necessitar de nenhuma instrumentação adicional como espectrômetro de absorção atômica ou detector gama, mas apenas uma balança analítica. As demais metodologias tornam a análise mais laboriosa.

Independente do método utilizado para determinação de ^{210}Pb , uma pré-concentração da amostra é sempre necessária quando se deseja alcançar limites de detecção da ordem de 37 mBq (1 pCi). Vários métodos tem sido desenvolvidos para pré-concentração, purificação e recuperação química de chumbo, podendo citar:

- Filtro catiônico. Tosheva et al. (2004) determinaram ^{210}Pb em gelo glacial Antártico por espectrometria γ . Os autores concentraram cerca de 7,5 L de amostra de gelo glacial em filtros catiônicos Empore Rad 3M. As amostras foram filtradas lentamente (6 mL min^{-1}) com o auxílio de uma bomba. Ânions e compostos não iônicos passam pelo filtro e cátions, incluindo ^{210}Pb , ^{210}Po e ^{210}Bi , são retidos. Após secagem os filtros foram analisados por espectrometria γ .
- Coprecipitação/Extração por solvente. (Katzlberger et al., 2001) desenvolveram um método para determinação de ^{210}Pb , ^{210}Bi e ^{210}Po em água potável natural por contagem β de ^{210}Pb em cintilador líquido. Cerca de 1-2 L de amostra foram evaporados e o resíduo foi convertido para cloretos pela mineralização com HCl. Isto foi feito vagarosamente para evitar perda de polônio. Após dissolução do resíduo em HCl 1 mol L^{-1} o pH da solução foi ajustado para 1,5 com NaOH 10 mol L^{-1} e os sulfetos foram precipitados pela adição de Na_2S 1 mol L^{-1} . A amostra foi centrifugada e filtrada em papel de filtro faixa azul. O precipitado de sulfeto foi dissolvido em HNO_3 concentrado e o enxofre foi eliminado pela adição de HNO_3 e HCl concentrados. Os cloretos foram então dissolvidos em 12 mL de H_3PO_4 $7,5 \text{ mol L}^{-1}$ e 2 mL de HCl. ^{210}Bi e ^{210}Po foram extraídos com 2 mL de Porex⁴ por agitação durante 30 segundos. Após centrifugação a fase orgânica foi estocada em refrigerador por no mínimo 2 horas para decaimento dos isótopos de Bi e Po de meia-vida curta e então medidos por contagem em cintilador líquido usando análise de forma de pulso (PSA). Para determinação do ^{210}Pb , uma segunda extração foi realizada após no mínimo 2 semanas e determinado por contagem em cintilador líquido. A recuperação do Pb foi determinada por absorção atômica em uma alíquota da solução ácida de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ preparada a partir do filtrado após evaporação e tratamento com HNO_3 concentrado para eliminação do enxofre e conversão a cloretos.
- Coprecipitação/Resina cromatográfica. Jia et al. (2000) determinaram ^{210}Pb e ^{210}Po em amostras ambientais de água, solo sedimento e amostras biológicas (algas, peixes) via ^{210}Bi por contagem β em detector proporcional. Para as amostras de água do mar e

⁴Porex é um coquetel de cintilação extrativo produzido por ETRACTM(Oak Ridge, Tennessee, USA).

de rios, 30 L de amostra foram tratados por coprecipitação com hidróxido férrico pela adição de 1 mL de carreador de Fe ($50 \text{ mg Fe}^{3+} \text{ min}^{-1}$), 1,25 mL de carreador de Pb ($20 \text{ mg Pb}^{2+} \text{ mL}^{-1}$) e $0,050 \text{ Bq}$ de ^{209}Po usado como traçador para determinação do rendimento químico. Após agitação e pernoite o pH da solução foi ajustado para 9,5-10 com solução de amônia concentrada para precipitação do hidróxido férrico. O precipitado de hidróxido férrico foi dissolvido com 10 mL de HCl concentrado e a solução foi aquecida para mineralização com 10 mL de H_2O_2 . Esta solução foi evaporada até quase secura e o resíduo foi dissolvido com 6,25 mL de HCl concentrado. A solução foi filtrada e transferida para balão de 50 mL. Para determinação do ^{210}Pb , esta solução foi passada em uma coluna com resina de troca aniônica BIO-RAD-AG 1X4 (100-200 mesh) a um fluxo de $0,5 \text{ mL min}^{-1}$. Após lavagem com 20 mL de HCl $1,5 \text{ mol L}^{-1}$ o Pb foi eluído com 50 mL de água destilada no mesmo fluxo. A porção de 15-25 mL do eluído mostrou a maior concentração de Pb. Este eluído foi evaporado para cerca de 2 mL e resfriado. Dois mililitros de H_2SO_4 concentrado foram adicionados ao eluído concentrado para precipitação do Pb como PbSO_4 . O precipitado foi separado por centrifugação e dissolvido com 10 mL de acetato de amônio 6 mol L^{-1} . Para precipitação do PbS , 1 mL de Na_2S $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ foi adicionado à solução. Após aquecimento, a solução foi centrifugada e o PbS foi dissolvido em 1 mL de HNO_3 concentrado e 10 mL de água destilada. A solução foi filtrada para eliminação do resíduo. O sulfato de chumbo foi precipitado pela adição de 2 mL de H_2SO_4 concentrado e algumas gotas de etanol à solução. O precipitado foi filtrado em papel de filtro de 24 mm de diâmetro e a data da separação foi anotada. A amostra foi seca a 110°C até peso constante para cálculo do rendimento químico do Pb. O ^{210}Pb é determinado por contagem β do ^{210}Bi após cerca de 30 dias em contador beta de baixa radiação de fundo.

Kralik et al. (2003) determinaram ^{210}Pb em água via ^{210}Bi por contagem β em cintilador líquido. Os autores coprecipitaram o ^{210}Pb com hidróxido férrico de 1-2 L de amostra de água engarrafada. O precipitado foi então dissolvido em ácido nítrico e o chumbo foi separado de seus filhos por extração cromatográfica em resina para Pb Eichrom®. Dez mililitros de amostra foram estocados por no mínimo 5 dias para crescimento do ^{210}Bi e então misturados com um coquetel do tipo gel para contagem em cintilador líquido (coquetel Zinsser Quicksafe 400). A contagem foi realizada usando discriminação α/β por análise de forma de pulso (PSA).

- Coprecipitação. O chumbo e o rádio são coprecipitados como Ba,Pb(Ra)SO_4 pela adição

de ácido sulfúrico. O precipitado é dissolvido em solução alcalina de EDTA. O rádio é reprecipitado em pH 4,5 como Ba(Ra)SO₄ com a adição de ácido acético glacial, enquanto o chumbo pode ser recuperado do sobrenadante em diversas formas:

- Como carbonato de chumbo.

To (1993) determinou ²¹⁰Pb em água via ²¹⁰Bi por contagem β em detector proporcional. Para coprecipitação do Pb,Ra(Ba)SO₄ foram utilizados 60 mg de carreador de chumbo (20 mg Pb²⁺ mL⁻¹) e 20 mg de carreador de bário (? mg Ba²⁺ mL⁻¹). O sulfato foi lavado com 10 mL de HNO₃ concentrado e então com água destilada para remoção do ²¹⁰Po. Foram utilizados 15 mL de solução alcalina de EDTA 0,05 mol L⁻¹ para dissolução do sulfato. O Ba(Ra)SO₄ foi reprecipitado em pH 4 pela adição de ácido acético glacial. Ácido sulfúrico (1:1) foi adicionado ao sobrenadante contendo o complexo Pb-EDTA até pH 1,0 para precipitação do PbSO₄. A solução foi agitada por cerca de 30 minutos. A precipitação do PbSO₄ marcou o início do período de crescimento do ²¹⁰Bi. O PbSO₄ foi separado e lavado com duas porções de 15 mL de água destilada quente. A recuperação do chumbo foi determinada gravimetricamente como PbSO₄. Uma solução contendo uma quantidade conhecida de ²¹⁰Pb foi analisada em triplicada e mostrou um rendimento de Pb de 96,5 ± 4,4 com nível de confiança de 95 %. O sulfato foi então convertido em carbonato de chumbo pela adição de uma solução de carbonato de sódio sob aquecimento. Após crescimento do ²¹⁰Bi este foi separado como BiOCl pela adição de algumas gotas de HCl 6 mol⁻¹ e 5-10 mL de água destilada ao carbonato de chumbo. Vinte miligramas de carreador de bismuto (10 mg Bi²⁺ mL⁻¹) foram adicionados e a mistura foi aquecida em banho de água quente até obtenção de uma solução límpida. Cerca de 35 mL de água destilada foram adicionados para precipitação do BiOCl. Este foi separado por centrifugação e lavado com duas porções de 20 mL de água quente. O BiOCl foi filtrado, seco e pesado para determinação da recuperação de bismuto. A contagem beta total do precipitado foi realizada em contador proporcional de fluxo gasoso. As recuperações médias de chumbo e bismuto para as amostras analisadas foram de 77,1 % e 82,0 %, respectivamente. Não foi observada interferência de urânio natural bem como de ²²⁶Ra na determinação do ²¹⁰Pb.

- Como sulfato de chumbo (Lebecka et al., 1992; Al-Masri et al., 1997; Kim et al., 2001).

ver Chalupnik Lebecka et al. (1992) determinaram ^{210}Pb em amostras de solo e de gramíneas por contagem β de ^{210}Pb em cintilador líquido. Após secagem à 105°C as amostras de solo foram moídas e peneiradas. Cinquenta gramas do material homogêneo foi então dissolvido em uma mistura de ácidos inorgânicos. Esta mistura ácida foi usada para determinação de ^{210}Pb . As amostras de planta foram secas à temperatura ambiente, cortadas e moídas. Quinze gramas do material homogêneo foi oxidado a 500°C por 4 horas, misturadas com HNO_3 e aquecidas à mesma temperatura. O resíduo foi tratado com HCl e H_2O_2 e lavado com água quente. O filtrado foi usado para determinação de ^{210}Pb . O chumbo e o rádio foram coprecipitados como Pb,Ra(Ba)SO_4 pela adição de 10 mL de PbCl_2 0,1 N (cerca de 135 mg de Pb) e 10 mL de BaCl_2 0,1 N (cerca de 68 mg de Ba). O sulfato foi solubilizado em ? mL de EDTA ?. Após separação do Ba(Ra)SO_4 em pH 4,5 pela adição de ácido acético glacial o chumbo foi precipitado da solução contendo o complexo Pb-EDTA pela adição de 10 mL de Cr-EDTA $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e ácido sulfúrico (1:1). O precipitado foi centrifugado, lavado e misturado ao coquetel de cintilação. A contagem beta do ^{210}Pb em cintilador líquido foi realizada imediatamente após o preparo da amostra para minimizar a interferência do ^{210}Po e do ^{210}Bi .

Al-Masri et al. (1997) determinaram ^{210}Pb em água por contagem Čerenkov. Os autores se basearam no método de To (1993). Foram utilizados mL de carreador de chumbo (30 mg mL^{-1} , $\text{Pb(NO}_3)_2$) e 1 mL de carreador de bário (5 mg mL^{-1} , BaCl_2). Após separação do Ba(Ra)SO_4 em pH 4 o PbSO_4 foi precipitado pela adição de ácido acético ao sobrenadante contendo o complexo Pb-EDTA até pH 1. O rendimento químico do chumbo foi determinado gravimetricamente e variou de 70 a 100 % para as amostras analisadas. O precipitado de PbSO_4 é então dissolvido em 15 mL de EDTA $0,25 \text{ mol L}^{-1}$ para contagem Čerenkov. Os autores observaram um acréscimo de 10 % na eficiência de contagem Čerenkov com a elevação da quantidade de carreador de chumbo de 8 para 60 mg por amostra. Isto ocorre devido ao aumento no índice de refração do meio. A análise de 10 amostras de 1 L de água onde foram adicionados $1,79 \text{ Bq L}^{-1}$ ^{210}Pb mostrou uma tendência média de 7,87 % enquanto a análise de 5 L de água realizada em quintuplicata mostrou uma tendência média de 4,09 %.

Kim et al. (2001) recuperaram o chumbo como PbSO_4 para contagem β do ^{210}Pb em cintilador líquido. Foram analisadas amostras de água subterrânea e solo. O

chumbo e rádio foram coprecipitados de 2-4 L litros das amostras de água subterrânea. As amostras foram acidificadas com HCl e 2 mL de carreadores de bário (25 mg Ba mL^{-1}) e chumbo (25 mg Pb mL^{-1}) foram adicionados. O Pb,Ba(Ra)SO_4 foi precipitado pela adição de 4 mL de ácido sulfúrico 9 mol L^{-1} e 5 g de sulfato de amônio. O sulfato foi solubilizado sob aquecimento em 10 mL de EDTA (pH 9) $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e 3 mL de amônia. A separação rádio/chumbo foi realizada em pH 4,2-4,5 usando ácido acético. O sobrenadante contendo o complexo Pb-EDTA foi diluído para 500 mL com água deionizada e o PbSO_4 precipitado pela adição de 7 mL de ácido sulfúrico 9 mol^{-1} e 2 g de sulfato de amônio. O precipitado foi centrifugado e novamente dissolvido em EDTA e amônia. Nova precipitação do PbSO_4 foi realizada, agora em um volume final de 300 mL. O PbSO_4 foi lavado com duas porções de 50 mL de água deionizada.

– Como oxalato de chumbo.

Blanco et al. (2004) determinaram ^{210}Pb em solo e sedimentos por contagem β do ^{210}Pb em cintilador líquido. Os autores recuperaram o chumbo como PbC_2O_4 . Após secagem e homogeneização foram tomados 0,5 g de amostra e realizada uma digestão ácida sobre pressão usando microondas como fonte de aquecimento. Foram 3 etapas: um primeiro ataque com uma mistura ácida de HNO_3 e HF (6 mL : 3 mL), seguida pela adição de 2 mL de HClO_4 e evaporado até secura e finalmente mais 2 ataques com 8 mL de água régia. A amostra foi então dissolvida em 50 mL de água deionizada e 1 mL de HCl. Foram utilizados 40 mg de carreador de chumbo, 5 mL de H_2SO_4 (1:1) e 10 mL de solução saturada de Na_2SO_4 . Após solubilização em 4 mL de EDTA sódico $0,25 \text{ mol L}^{-1}$ foram adicionados 20 mg de carreador de bário, 1 mL de solução saturada de Na_2SO_4 e ácido acético glacial até pH 4,5. O precipitado de Ba(Ra)SO_4 foi eliminado por filtração. Foram adicionados 30 mg de Cr^{3+} ao filtrado contendo o complexo Pb-EDTA e o PbSO_4 foi precipitado pela adição de 0,5 mL de ácido sulfúrico (1:1). O PbSO_4 foi centrifugado, lavado com água e redissolvido em solução tampão ácido acético/acetato. Para eliminação do Po e Bi, PbCrO_4 foi precipitado adição de 0,5 mL de $\text{Na}_2\text{CrO}_4 \text{ mol L}^{-1}$ e lavado com 10 mL de ácido acético $0,07 \text{ mol L}^{-1}$. Este precipitado não é adequado para contagem Čerenkov ou contagem em cintilador líquido devido a sua forte coloração. Portanto os autores dissolveram o precipitado em $\text{HCl } 9 \text{ mol L}^{-1}$ e evaporaram até secura. O resíduo foi então dissolvido em 5 mL de tampão ácido acético/acetato

e o PbC_2O_4 , um sólido branco, foi precipitado pela adição de 1 mL de ácido oxálico $0,5 \text{ mol L}^{-1}$. O PbC_2O_4 foi filtrado, seco em estufa a 80°C até peso constante para determinação gravimétrica do rendimento químico. Finalmente o oxalato de chumbo foi dissolvido em 2 mL de HNO_3 3 mol L^{-1} e misturado com 15 mL de coquetel de cintilação Ultima Gold AB® para contagem beta em cintilador líquido com discriminação α/β por análise de forma de pulso (PSA). Os espectros correspondentes à $^{210}\text{Pb} + ^{210}\text{Bi}$ e ^{210}Po foram analisados e as interferências do ^{210}Bi e ^{210}Po foram consideradas no cálculo da atividade de ^{210}Pb . Foi observado um rendimento químico médio de 69,0 % (66,8 a 76,1 %) e uma tendência de 0,4 % na análise de 8 replicatas de uma amostra de referência de sedimento.

- Como cromato de chumbo (Godoy et al., 1994; Ortega et al., 1996; Nieri Neto e Mazzilli, 1998). Uma vez que os autores determinam o ^{210}Pb por contagem β total em contador proporcional, a forte coloração do PbCrO_4 não interfere na análise. Devido o PbCrO_4 não ser adequado para contagem Čerenkov a recuperação de chumbo nesta forma não será aqui descrita.

1.7 Radiação Čerenkov

1.7.1 Descoberta e interpretação do efeito Čerenkov

A radiação Čerenkov foi observada por Madame Curie em 1910 como uma luminescência azulada. Durante 1926-1929 esta radiação foi estudada experimentalmente por Lucien Mallet que observou que a luz tinha um espectro contínuo. A radiação foi extensivamente estudada entre os anos de 1934-1938 por Pavel Aleksejevic Čerenkov (1904-1990). Čerenkov observou que a radiação não era um efeito de fluorescência e que a luz era parcialmente polarizada. Em 1937, Il'ja Mickajlovic Frank (1908-1990) e Igor Evgen'evic Tamm (1895-1971) descreveram a emissão da radiação Čerenkov em termos da teoria eletromagnética clássica e juntamente com Čerenkov receberam, em 1958, o prêmio Nobel em física por seus trabalhos nesta área. (Nobel lectures, 1964)

A radiação Čerenkov é consequência do movimento de uma partícula carregada com uma velocidade que é maior que a velocidade da luz naquele mesmo meio. No caso do movimento de uma partícula carregada em uma substância, velocidades que excedam aquela da luz são possíveis sem qualquer contradição com a teoria da relatividade. A velocidade de

propagação das ondas eletromagnéticas em uma substância difere da velocidade da luz no vácuo (c) por um fator n , onde n é o índice de refração do meio no qual o movimento ocorre. Para a luz visível, $n > 1$ e como a velocidade de propagação da luz no meio é igual a c/n , conseqüentemente é menor que a velocidade da luz no vácuo.

Por outro lado, sabe-se que a velocidade das partículas beta emitidas por substâncias radioativas podem ser muito próximas da velocidade da luz. Em seu movimento numa substância, estas partículas podem ter uma velocidade que é maior que aquela da luz nesta substância (c/n) permanecendo ainda menor que c , em completa concordância com os requerimentos da teoria da relatividade. Deste modo, o movimento de partículas com uma velocidade maior que a da luz não é apenas possível em princípio, mas pode também ser obtida experimentalmente.

Quando uma partícula carregada move-se rapidamente em um meio dielétrico como a água, ocorre a polarização das moléculas de água na direção adjacente ao seu caminho causando, deste modo, distorções na carga elétrica. As moléculas de água, por sua vez, retornam à sua orientação prévia emitindo radiação eletromagnética na região do ultravioleta-visível. Normalmente a luz emitida pelas moléculas excitadas sofre interferência destrutiva e nenhuma radiação é detectada. Porém, quando as partículas possuem velocidades superiores à velocidade da luz em um dado meio, os fótons formam uma frente de onda coerente a um ângulo constante.

A abordagem teórica da radiação Čerenkov e sua aplicação à determinação radioquímica descrita a seguir foi baseada nos artigos de (Marshall, 1952; Ross, 1969) e (Grau Carles e Grau Malonda, 1995).

Carácter anisotrópico da radiação Čerenkov

Uma importante propriedade da radiação Čerenkov é que ela é emitida em um ângulo θ em relação à direção da partícula. Os fótons emitidos são distribuídos em uma superfície cônica como mostrado na Figura 1.4.

A teoria de Frank e Tamm (Nobel lectures, 1964) descreve a emissão de radiação Čerenkov de acordo com a teoria do eletromagnetismo clássico como um tipo de radiação que é distribuída em uma superfície cônica em função de um ângulo θ determinado e relativo a direção do movimento da partícula carregada. O ângulo θ depende do índice de refração do meio n e da razão β_r , a qual é definida como o quociente entre a velocidade da partícula v e a velocidade da luz no vácuo c .

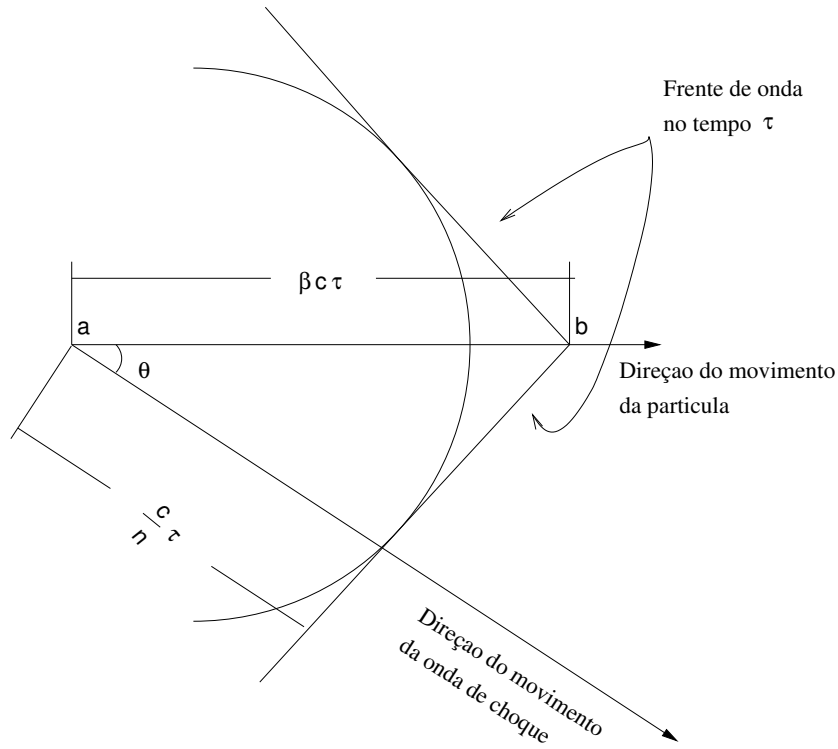


Figura 1.4: Construção da frente onda Čerenkov pelo princípio de Huygens. Posição da partícula no tempo 0...a; posição da partícula no tempo τ ...b; distância percorrida pela partícula no tempo τ ... $\beta c \tau$; distância percorrida pela luz no tempo τ ... $(c/n)\tau$. Fonte: (Marshall, 1952)

Para elétrons relativísticos, $\beta_r = \frac{1}{\sqrt{1 - (v/c)^2}}$ e está relacionada à energia do elétron por:

$$\beta_r = \left[1 - \left(\frac{1}{\frac{E_{kev}}{511} + 1} \right)^2 \right]^{1/2} \quad (1.2)$$

Com o aumento da energia dos elétrons tem-se então o ângulo máximo de emissão devido a uma única partícula, pois $\beta_r \simeq 1$ e segundo a equação 1.3, $\theta = 41,3^\circ$.

$$\cos \theta = \frac{\frac{c}{n}t}{\beta_r c \tau} = d \frac{1}{\beta_r n} \quad (1.3)$$

1.7.2 Condições para o efeito Čerenkov

A condição limiar para a formação da radiação Čerenkov é:

$$\frac{v}{c} \cdot n = \beta_r n > 1 \quad (1.4)$$

No caso da água ($n=1,332$) tem-se a condição $\beta_r > 0,7508$ para a geração da radiação Čerenkov pelos elétrons. Substituindo $\beta_r = 0,7508$ na Equação 1.2 e resolvendo para E obtêm-se 0,263 MeV como limiar de energia.

Para emissores β , a energia máxima deve superar substancialmente este limiar de energia devido ao espectro de distribuição β . Tanto β^- , β^+ , elétrons Auger ou de conversão interna tendo energia acima deste limiar podem ser medidos por contagem Čerenkov. Raios γ com energias maior que 0,1 MeV podem produzir elétrons secundários por interação Compton. A menor energia de radiação γ que produz um elétron Compton de 0,263 MeV é 0,43 MeV. Partículas alfa não produzem radiação Čerenkov na água. (Scarpitta e Fisenne, 1996).

Como a radiação Čerenkov é uma onda de choque, ela contém componentes de todas as frequências para as quais o índice de refração é grande o suficiente para dar um valor real na Equação 1.3.

De acordo com a teoria de Frank e Tamm tem-se que o número de fótons produzidos por unidade de comprimento e sobre uma região espectral entre λ_2 e λ_1 é dada pela Equação 1.5, onde α_f é a constante de estrutura fina ($\alpha_f = e^2/hc = 1/137$).

$$\frac{dN}{dx} = 2\pi\alpha_f \left(\frac{1}{\lambda_2} \frac{1}{\lambda_1} \right) \left(1 - \frac{1}{\beta_r^2 n^2} \right) \text{ fótons/cm} \quad (1.5)$$

Como o número de fótons de um determinado comprimento de onda é proporcional a $1/\lambda^2$, então, de acordo com a Equação 1.5, para pequenos comprimentos de onda, mais fótons são emitidos, fazendo que na faixa da luz visível, o λ_{azul} predomine sobre as demais cores. O efeito Čerenkov causa a luz azul característica observada nos poços de água dos reatores nucleares.

A radiação Čerenkov pode ser detectada pelos tubos fotomultiplicadores usados nos espectrômetros de cintilador líquido e seu sinal é similar ao do trítio, ^3H , na contagem em cintilador líquido.

1.8 Determinação de núclídeos emissores β usando radiação Čerenkov

Segundo Belcher (1953), uma luminescência de baixa intensidade é observada em soluções aquosas de diversos radionúclídeos emissores β devido principalmente ao efeito Čerenkov, mas

somente a partir da segunda metade da década de 1960, a radiação Čerenkov foi usada como técnica analítica. (Elrick e Parker, 1968)

Diversos radionuclídeos tem sido determinados por contagem Čerenkov - ^{32}P , ^{24}Na , ^{40}K , ^{89}Sr , $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$, ^{106}Rh - seja por sua importância como traçador biológico, produto de fissão em efluentes líquidos e amostras ambientais ou por sua ocorrência natural. Porém somente os emissores beta com energia beta máxima maior que 1 MeV apresentam eficiência de contagem Čerenkov significativa. A determinação de emissores $\beta - \gamma$ também pode ser feita por contagem Čerenkov. Entretanto deve-se atentar para a contribuição dos elétrons Compton na eficiência de contagem Čerenkov.

A razão de detecção das partículas emitidas, isto é, a eficiência de contagem Čerenkov (CCE) pode ser separada em um produto de dois termos; o rendimento Čerenkov r_k e a eficiência de contagem Čerenkov intrínseca ϵ_k .

$$\text{CCE} = r_k \epsilon_k \quad (1.6)$$

O rendimento Čerenkov r_k é definido como a razão de partículas beta que, de acordo com a teoria de Fermi para a desintegração beta, estão acima do limiar Čerenkov de energia. A Equação 1.7 define o r_k onde E_m e E_k são as energias máxima da partícula beta e a energia limiar Čerenkov, respectivamente.

$$r_k = \frac{\int_{E_k}^{E_m} N(E) dE}{\int_1^{E_m} N(E) dE} \quad (1.7)$$

A eficiência de contagem Čerenkov intrínseca ϵ_k engloba todas as variáveis que dependem das condições de medida e está relacionada com a probabilidade de detecção.

A eficiência de contagem Čerenkov é usualmente determinada a partir de soluções padrão do radionuclídeo de interesse. Grau Carles e Grau Malonda (1995) apresentam um método para cálculo da eficiência de contagem Čerenkov para qualquer radionuclídeo emissor beta com energia superior à limiar Čerenkov a partir apenas da contagem de padrões de ^{36}Cl e ^{32}P . As incertezas observadas entre as eficiências calculadas e as eficiências experimentais foram menores que 1,5%. Foram estudados alguns parâmetros experimentais e teóricos para contagem Čerenkov usando espectrômetros para cintilador líquido. Grau Carles e Grau Malonda (1998) apresentaram um programa computacional nomeado CHEREN para cálculo da eficiência de contagem Čerenkov de qualquer radionuclídeo que possa ser medido por contagem Čerenkov

utilizando tal método. A eficiência de contagem Čerenkov de emissores $\beta - \gamma$ também pode ser determinada, mas está limitada àqueles radionuclídeos para os quais a contribuição dos elétrons Compton na contagem Čerenkov é negligenciável, isto é, menor que 2 % para esquemas de decaimento coincidente.

Uma baixa eficiência de contagem Čerenkov intrínseca ε_k é esperada com o uso de um espectrômetro para cintilador líquido convencional, desde que a radiação Čerenkov é emitida anisotropicamente e usualmente os dois tubos fotomultiplicadores trabalham em modo de coincidência estando dispostos a um ângulo de 180° um em relação ao outro. Ross (1969) mostrou que para uma máxima resposta em coincidência os tubos fotomultiplicadores devem estar posicionados lado a lado. O uso dos dois fotomultiplicadores trabalhando em coincidência permite uma redução na radiação de fundo do sistema, entretanto reduz substancialmente a CCE. Em contra partida, a utilização para a contagem Čerenkov em modo de não-coincidência acarreta uma medida de radiação de fundo bem maior e os efeitos de luminescência tornam-se importantes (Kellogg, 1983; Al-Masri, 1996).

1.9 Fatores que afetam a contagem Čerenkov

1.9.1 Energia do emissor- β

Considerando que o número de fótons emitidos por evento Čerenkov é proporcional à energia da partícula β , tanto a $E_{\beta_{max}}$ como a distribuição espectral são fatores importantes para a determinação do rendimento Čerenkov e conseqüentemente da eficiência de contagem Čerenkov (CCE).

Ross (1969) calculou um rendimento Čerenkov r_k de 63 % para o ^{210}Bi e observou uma CCE de 6,81 % utilizando um espectrômetro de cintilador líquido em modo de coincidência, 7,5 mL de solução e frasco de vidro.

1.9.2 Índice de refração

Uma mudança no índice de refração da solução afetará a emissão Čerenkov (Eq. 1.4), de modo que espera-se um aumento na CCE com o aumento no índice de refração da solução. Ross (1969) mostrou que este efeito só é significativo para nuclídeos de baixa $E_{\beta_{max}}$. Nestes casos, somente uma pequena porção das emissões β estão acima do limiar Čerenkov e um aumento

no índice de refração da solução diminui este limiar.

1.9.3 Densidade do solvente

Um aumento na densidade do meio tem um efeito contrário àquele do índice de refração, uma vez que reduz a emissão da radiação Čerenkov. Por outro lado, diminuir a densidade do meio resulta num aumento do caminho médio dos elétrons e um ganho correspondente no número de fótons emitidos (Al-Masri, 1996). Deste modo, a CCE diminui com o aumento da densidade do meio.

1.9.4 Absorção de radiação UV

“Quenching” é um processo que interfere na criação e transmissão do fóton para o tubo fotomultiplicador. Diferentemente da contagem em cintilador líquido, a contagem Čerenkov não é afetada por “quenching” químico desde que não envolve a utilização de coquetel de cintilação. Contudo a contagem Čerenkov é afetada pelo “quenching” óptico, isto é, a absorção da radiação ultravioleta antes desta ser detectada e consequente diminuição na taxa de contagem. O “quenching” óptico pode ser compensado pelo uso ou combinação das seguintes técnicas (L’Annunziata, 1998):

1. A amostra pode ser tratada para remoção de qualquer coloração.
2. A CCE pode ser determinada pelo método do padrão interno, que é o método mais exato desde que sua implementação seja cuidadosa. O primeiro passo é contar cada amostra e obter um valor da taxa de contagem (cpm). Em seguida uma solução padrão do radionuclídeo de interesse é adicionado à amostra que deverá ter sua taxa de contagem aumentada de cerca de 100 vezes. Após a adição do padrão a amostra é recontada.

Uma vez que a taxa de contagem da amostra e a taxa de contagem da amostra mais o padrão são obtidos, a eficiência de contagem da amostra é determinada segundo a equação:

$$CCE = \frac{cpm_{a+i} - cpm_a}{dpm_i} \quad (1.8)$$

onde cpm_{a+i} é a taxa de contagem da amostra após a adição do padrão, cpm_a é a taxa de contagem da amostra antes da adição do padrão, e dpm_i é a taxa de desintegração

da alíquota de padrão adicionado. A taxa de desintegração da amostra (dpm_a) pode ser calculada como se segue:

$$dpm_a = \frac{cpm_a}{CCE} \quad (1.9)$$

Várias considerações e restrições são feitas a este método. O mesmo radionuclídeo da amostra deverá ser usado como padrão. A adição do padrão não deverá alterar significativamente o “quenching” da amostra e a atividade adicionada deverá ser conhecida com exatidão. Este método é usado mais frequentemente para amostras ambientais, o que implica em amostras com taxas de contagem baixas, onde os tempos de contagem das amostras (t_a) são longos se comparados com o tempo de contagem da amostra com o padrão (t_{a+i}). As maiores desvantagens desta técnica é o longo tempo e consumo de solução padrão além das muitas etapas no manuseio da amostra.

3. Curva de “quenching”. O método mais convencional é SCR (sample channel ratio). Para isto dois diferentes canais de contagem são escolhidos e uma curva da razão de canais vs. eficiência (%) é construída. A amostra é contada e sua eficiência de contagem é determinada interpolando a razão de canais nessa curva.

O parâmetro indicador de “quenching” SIS (spectral index sample) fornecido pelos espectrômetros Perkin Elmer / Packard Tri-Carb também pode ser usado para construção de uma curva de “quenching”. A magnitude do SIS indica a intensidade máxima dos fótons que são detectados. Entretanto, para taxas de contagem abaixo de 1000 cpm, o SIS não é adequado devido ao baixo nível de atividade, sendo necessário um longo tempo de contagem para obtenção de uma boa medida do espectro do qual o valor de SIS é determinado.

O uso de padrões externos não é aplicável para correção de quenching na contagem Čerenkov devido os padrões externos (emissores γ) comumente presentes nos espectrômetros produzirem elétrons Compton de baixa energia, os quais estão bem abaixo do limiar de energia para produção da radiação Čerenkov. (L'Annunziata, 1998)

São exemplos de agentes de “quenching” óptico para construção das curvas de “quenching”: vermelho de metila, azul de bromotimol, verde de bromocresol e CrO_3 (Takiue et al., 1996; L'Annunziata, 1998).

1.9.5 Deslocadores de comprimento de onda

O uso de deslocadores de comprimento de onda para deslocar a energia dos fótons emitidos de uma região de baixa sensibilidade do tubo fotomultiplicador para uma região de alta sensibilidade mostra grandes efeitos para emissores beta de baixa energia. Além disto promove a emissão da radiação em todas as direções. (L'Annunziata, 1998)

Pode-se citar os deslocadores de comprimento de onda: acridina, coumarina, β -naftol, salicilato de sódio e ácido de 7-amino-1,3-naftalenodissulfônico (Kellogg, 1983; Kessler, 1989). Scarpitta e Fisenne (1996) obtiveram uma CCE de cerca de 37 % para ^{210}Bi em frascos de polietileno e utilizando 10 mL de 7-amino-1,3-naftalenodissulfônico a 25 milimol L^{-1} .

Kellogg (1983) recomenda cautela quanto a uso de deslocadores uma vez que o sistema pode ser fluorescente bem como emissor de radiação Čerenkov.

1.9.6 Luminescência

Um outro tipo de interferência é a presença de substâncias fluorescentes que podem aumentar a taxa de contagem aparente.

1.9.7 Tipo de frasco de contagem

Assim como na contagem em cintilador líquido, frascos de polietileno apresentam usualmente uma taxa de contagem de radiação de fundo menor quando comparados aos frascos de vidro na contagem Čerenkov. Isto é atribuído ao conteúdo de ^{40}K ($E_{\beta_{max}} = 1,33 \text{ MeV}$) dos frascos de vidro (Takiue et al., 1996).

O efeito do tipo de frasco tem sido estudado para muitos radionuclídeos tais como ^{32}P , ^{90}Sr e ^{36}Cl . Maiores CCE foram observadas para frascos de polietileno ou polipropileno em comparação com frascos de vidro. É comum creditar este aumento na CCE à absorção de radiação UV pelo frasco de vidro. Todavia Kellogg (1983) mostrou que isto é devido ao efeito de espalhamento dos fótons pelo polietileno ou polipropileno com mudança na natureza direcional da radiação Čerenkov e portanto um aumento na eficiência de Čerenkov intrínseca quando a contagem é realizada em modo de coincidência. Quando o circuito de coincidência foi desligado, a contagem total detectada foi similar para os diversos tipos de frascos. Outra justificativa foi o fato de ao colocar a amostra em um minifrasco dentro de um frasco de vidro

obteve-se um aumento na CCE comparada àquela usando somente o frasco de plástico.

1.9.8 Volume de amostra

Um aumento no volume da amostra resulta em um aumento no número de fótons produzidos ao longo do caminho da partícula β e conseqüentemente aumenta a probabilidade de produzir um pulso detectável (L'Annunziata, 1998). As melhores eficiências são observadas para volumes acima de 10 mL de amostra (Kessler, 1989). O efeito do volume é significativo para radionuclídeos emissores beta de baixa energia. Contudo, mesmo para emissores de mais alta energia, recomenda-se manter o volume constante devido ao efeito na eficiência de contagem. Al-Masri et al. (1997) não observou efeitos significativos na CCE de ^{210}Bi com a variação de volume.

Capítulo 2

Metodologia

Com o objetivo de estabelecer um procedimento para determinação de teores de ^{210}Pb da ordem de 37 mBq (1 pCi) em água utilizando o efeito Čerenkov a metodologia de trabalho foi estabelecida ao longo do desenvolvimento do mesmo em função dos resultados alcançados em cada etapa do estudo. Para melhor entendimento do trabalho desenvolvido pode-se dividir o estudo em três etapas:

1. Definição da recuperação do chumbo e obtenção de uma solução final adequada para contagem Čerenkov.
2. Estabelecimento das condições de contagem Čerenkov em um espectrômetro de cintilador líquido para determinação de ^{210}Pb .
3. Cálculo da atividade de ^{210}Pb e determinação da incerteza de medição e limite de detecção da metodologia estabelecida.
4. Validação da técnica.

A parte experimental foi desenvolvida nos laboratórios do Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear - CDTN/CNEN no Serviço de Química e Radioquímica - TR2.

2.1 Estabelecimento da metodologia química de pré-concentração de chumbo

Optou-se por recuperar o chumbo como PbSO_4 devido este ser um sal branco e não causar “quenching” à contagem Čerenkov. O método utilizado para a pré-concentração do chumbo foi aquele usado na determinação de ^{226}Ra e ^{228}Ra em água por contagem de alfa e beta total (Mingote e Dolabella, 2003). O chumbo e o rádio foram coprecipitados como Pb,Ba(Ra)SO_4 e então dissolvidos em solução alcalina de EDTA. O Ba(Ra)SO_4 foi reprecipitado em pH 4,5 com

a adição de ácido acético, enquanto que bismuto, polônio e chumbo permaneceram em solução. O chumbo foi então recuperado do sobrenadante como PbSO_4 e após um tempo adequado para estabelecimento do equilíbrio radioativo $^{210}\text{Pb}/^{210}\text{Bi}$ o sulfato foi resolubilizado em solução amoniacal de EDTA para determinação da atividade de ^{210}Pb por contagem Čerenkov.

Para determinação do rendimento químico de chumbo foi escolhido o método gravimétrico. O precipitado foi separado por centrifugação e transferido diretamente para o frasco de contagem previamente pesado. O PbSO_4 foi seco em estufa a 60°C e pesado para determinação da recuperação de chumbo. O rendimento químico foi calculado considerando a quantidade de chumbo recuperada como PbSO_4 segundo a equação 2.1.

$$R = \frac{m_e}{m_t} = \frac{m_e \cdot 0,6834}{v_{Pb} \cdot C_{Pb}} \quad (2.1)$$

onde m_e é a massa de PbSO_4 obtida, m_t é a massa de PbSO_4 teórica, v_{Pb} o volume (mL) adicionado de carreador de Pb, C_{Pb} a concentração do carreador (mg mL^{-1} de Pb) e 0,6834 a razão entre as massas molares de Pb e PbSO_4 .

O procedimento de pré-concentração (Mingote e Dolabella, 2003) está descrito a seguir:

1. A um volume de 800 mL de amostra, medidos em proveta de 1 L, adicionar 5 mL de ácido cítrico 1 mol L^{-1} , 3,0 mL de carreador de Ba (2 mg mL^{-1} de Ba) e 5,0 mL de carreador de Pb (20 mg mL^{-1} de Pb). Adicionar 10 gotas de indicador alaranjado de metila e gotejar NH_4OH concentrado até que a cor da solução permaneça amarela. À cada batelada de amostras incluir um branco de água destilada, uma amostra de referência e dois padrões para ^{226}Ra , ^{228}Ra , respectivamente.
2. Sob agitação, adicionar H_2SO_4 $4,5 \text{ mol L}^{-1}$ gota a gota, até que a cor da solução permaneça vermelha; então acrescentar 0,5 mL de ácido em excesso. A solução fica em repouso por um período mínimo de 12 horas. Anotar dia e horário da precipitação.
3. Após decantação, descartar o sobrenadante e transferir o precipitado para um tubo de centrífuga de 40 mL. Centrifugar, decantar e descartar o sobrenadante¹
4. Lavar o precipitado com H_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e em seguida com água destilada.

¹Ou reservar o sobrenadante para análise de urânio.

5. No tubo de centrífuga, adicionar 10 mL de água destilada e 1 a 2 gotas de fenolftaleína. Misturar e retirar o precipitado do fundo do tubo usando um bastão de vidro com ponta de borracha, se necessário. Adicionar NH_4OH 5 mol L^{-1} , gota a gota, até que a solução se torne e permaneça rosa.
6. Adicionar 10 mL de solução de EDTA $0,25 \text{ mol L}^{-1}$. Agitar por aproximadamente 2 minutos, o precipitado se dissolverá podendo a solução ainda manter uma certa turbidez. Aquecer em banho-maria para total dissolução do precipitado.
7. Gotejar ácido acético glacial lentamente e sob agitação até pH 4,5. Após a solução ter-se tornado incolor adicionar 2 ou 3 gotas de indicador verde de bromocresol e continuar a gotejar ácido acético até que a solução torne-se verde (azulado). Neste passo ocorre a separação rádio/chumbo. Anotar dia e horário da precipitação.
8. Centrifugar. Lavar o precipitado com 5 mL de solução tampão e depois com água. Adicionar o líquido de lavagem é adicionado ao sobrenadante contendo chumbo. Recolher o precipitado de Ba(Ra)SO_4 é recolhido para análise de ^{226}Ra e ^{228}Ra e após um tempo adequado para estabelecimento de equilíbrio radioativo $^{226}\text{R}/^{222}\text{Rn}$ determinar a atividade alfa total e beta tal. O sobrenadante segue para análise de ^{210}Pb .

2.1.1 Planejamento experimental fatorial para recuperação e purificação do chumbo

Após separação do rádio o chumbo encontra-se como complexo Pb-EDTA em pH 4,5. Devido à grande estabilidade deste complexo, a recuperação do chumbo como PbSO_4 ocorre somente em pH 1. Foram avaliadas as seguintes rotas para recuperação do chumbo como PbSO_4 :

- pela adição direta de ácido acético ao sobrenadante contendo o complexo Pb-EDTA conforme Al-Masri et al. (1997);
- adição direta de ácido sulfúrico ao sobrenadante (To, 1993) na presença de um íon metálico que complexasse com o EDTA em pH 1 (Fe^{3+} ou Cr^{3+} (Blanco et al., 2004; Lebecka et al., 1992)).
- e pela adição de ácido sulfúrico e sulfato de amônio ao sobrenadante diluído com água destilada (Kim et al., 2001).

Para o estudo da recuperação/purificação do chumbo por adição de ácido sulfúrico foram utilizadas técnicas estatísticas de planejamento e análise. Segundo Barros Neto et al. (1995) um bom planejamento consiste em projetar um experimento de forma que ele seja capaz de fornecer exatamente o tipo de informação procurada. Para isso é preciso saber o que se está procurando. Cada objetivo irá requerer um planejamento diferente.

A propriedade de interesse é chamada de resposta e as variáveis que em princípio influenciam a resposta são os fatores. O procedimento consiste em fazer variar, ao contrário do que se poderia esperar, todas as variáveis ao mesmo tempo. A razão para isso é que as variáveis podem se influenciar mutuamente, e o valor ideal para uma delas pode depender do valor da outra. Este comportamento é chamado de interação entre as variáveis.

Planejamentos fatorial são de grande utilidade em investigações preliminares, quando se deseja saber se determinados fatores têm ou não influência sobre a resposta, e não se está preocupado ainda com uma descrição muito rigorosa dessa influência. São planejamentos simples de executar e podem ser ampliados para formar um planejamento mais sofisticado, que é necessário quando se quer conhecer melhor a relação funcional existente entre a resposta e os fatores. Para realizar um planejamento fatorial, escolhem-se as variáveis a serem estudadas e efetuam-se experimentos em diferentes níveis destes fatores. São realizados experimentos para todas as combinações possíveis dos níveis selecionados. De um modo geral, o planejamento fatorial pode ser representado por, n_n^k onde k é o número de fatores e n_n é o número de níveis escolhidos. Pode-se ter planejamentos fatoriais em que seja interessante explorar uma ou mais variáveis com um número de níveis diferente das demais. Desta forma a representação do fatorial passa a ser, por exemplo, $2^1 \times 3^1 \times 5^1$, isto é, 2, 3 e 5 são níveis para três variáveis, identificadas aqui como **1**, **2** e **3**, respectivamente. (Barros Neto et al., 1995)

Neste estudo a propriedade de interesse é o rendimento químico de chumbo obtido como PbSO_4 . A resposta avaliada foi a massa recuperada. Três variáveis (fatores) que influem na massa de PbSO_4 obtida pela adição de ácido sulfúrico (1:1) à solução contendo o Pb-EDTA foram consideradas: tipo de íon metálico, quantidade de ácido sulfúrico (1:1) e número de lavagens.

1. *Tipo de íon metálico*: A adição de um íon metálico para complexação com o EDTA é indicada para evitar a precipitação deste. É conhecido o efeito redutor da presença de Fe^{3+} na extração de chumbo por complexação com EDTA em pH menores (Kim et al., 2003). Devido a grande estabilidade do complexo Cr-EDTA em meio ácido, o cromo foi

o outro íon selecionado. Foram utilizados 10 mL de EDTA $0,25 \text{ mol L}^{-1}$, 5 mL de uma solução de $\text{Fe}_2\text{SO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 5 % e 1 mL de $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (25 mg mL^{-1} de Cr). Posteriormente verificou-se que Blanco et al. (2004) e Lebecka et al. (1992) utilizam o cromo na recuperação de chumbo de uma solução de Pb-EDTA.

2. *Influência da quantidade de ácido sulfúrico*: Optou-se em realizar a precipitação pela adição de ácido sulfúrico (1:1). Este foi escolhido por promover a diminuição do pH do meio e fornecer íons sulfato favorecendo a precipitação do PbSO_4 . Os dois níveis do planejamento fatorial foram 0,5 e 1,0 mL.
3. *Influência do número de lavagens*: A lavagem do precipitado com 20 mL de água destilada em uma e duas etapas foram os dois níveis considerados no planejamento fatorial. Além da dissolução do EDTA, a lavagem é indicada para remoção de uma possível contaminação com ferro ou cromo a qual é indesejável devido à coloração dos complexos destes metais com EDTA.

Portanto, para se avaliar a influência destas três variáveis foi realizado um planejamento experimental fatorial de dois níveis. Desde que há três fatores e dois níveis estudados para cada fator, o planejamento é um fatorial de 2^3 , ou seja, requer a realização de no mínimo oito ensaios com todas as possíveis combinações dos níveis dos fatores.

Alguns cuidados devem ser observados na realização do experimento como a repetição de alguns ensaios para que se possa estimar o erro experimental. As replicatas devem ser repetições autênticas. É importante que todos os ensaios e replicatas previstos no desenvolvimento do fatorial sejam realizados de forma aleatória. Estes cuidados visam evitar distorções estatísticas que possam comprometer a qualidade dos resultados obtidos e dos efeitos calculados para as variáveis estudadas.

Nos planejamentos experimentais onde as variáveis são exploradas em 2 níveis é comum codificar os níveis inferior e superior usando os sinais (+) e (-). A atribuição destes sinais permite esquematizar o planejamento na forma de matrizes de planejamento. A matriz de planejamento lista os ensaios na chamada ordem padrão. Ao escrever a matriz de planejamento, todas as colunas começam com o nível (-) e depois os sinais vão se alternando. Uma a um na primeira coluna, - + - + ..., depois dois a dois, - - + + ..., e finalmente quatro sinais negativos e quatro positivos na última coluna para um fatorial 2^3 . Com um total de k fatores a última coluna começaria com 2^{k-1} sinais negativos e depois 2^{k-1} sinais positivos. Esta codificação de

variáveis auxiliará nos cálculos para se determinar qual a influência das variáveis estudadas e das suas interações no sistema em estudo.

A partir destas considerações, a matriz de planejamento para o estudo aqui realizado foi construída (Tabela 2.1). Os ensaios serão realizados em duplicata. A resposta será a massa de PbSO_4 representada aqui por y_{ij} , onde os índices i e j indicam o número do ensaio e a replicata, respectivamente. A numeração dos ensaios é apenas uma forma conveniente de identificar as várias combinações de níveis e nada tem a ver com a ordem em que os experimentos deverão ser efetivamente realizados.

Tabela 2.1: Matriz do planejamento fatorial para purificação do PbSO_4

Fatores	Nível (-)	Nível (+)
1. Tipo de Íon metálico: M	Fe^{3+}	Cr^{3+}
2. Volume de $\text{H}_2\text{SO}_4(1:1)$: H	0,5 mL	1,0 mL
3. Lavagem com porção de 20 mL: L	1	2

Ensaio	1. M	2. H	3. L	Replicatas	Média
1	-	-	-	y_{1A} y_{1B}	\bar{y}_1
2	+	-	-	y_{2A} y_{2B}	\bar{y}_2
3	-	+	-	y_{3A} y_{3B}	\bar{y}_3
4	+	+	-	y_{4A} y_{4B}	\bar{y}_4
5	-	-	+	y_{5A} y_{5B}	\bar{y}_5
6	+	-	+	y_{6A} y_{6B}	\bar{y}_6
7	-	+	+	y_{7A} y_{7B}	\bar{y}_7
8	+	+	+	y_{8A} y_{8B}	\bar{y}_8

Cálculo dos efeitos principais e de interações para um planejamento 2^k

Os efeitos são definidos como “a mudança ocorrida na resposta quando se move do nível inferior (-) para o nível superior (+)” e podem ser classificadas em duas categorias: efeitos principais e efeitos de interação. O efeito principal é a diferença entre a resposta média do nível superior e a resposta média do nível inferior desse fator:

$$\text{Efeito Principal} = 2 \frac{\sum y_+ - \sum y_-}{2^k} = \bar{y}_+ - \bar{y}_- \quad (2.2)$$

Quando o efeito de uma variável depende do nível de outra, as duas variáveis in-

teragem e pode-se calcular o valor do efeito de interação entre elas. Considerando a interação entre dois fatores, por exemplo **1** e **2**, o efeito de interação secundária **12** é a média da diferença entre as médias das respostas do fator **1** em relação ao nível superior e inferior do fator **2**:

$$\text{Efeito secundário} = 2 \frac{(\sum y_{++} + \sum y_{--}) - (\sum y_{-+} + \sum y_{+-})}{2^k} \quad (2.3)$$

Para $k=3$, o efeito da interação de dois fatores, em princípio, depende do nível do terceiro. A interação **12**, por exemplo, terá um certo valor quando o fator **3** estiver no nível (+), e possivelmente um outro valor quando ele estiver no nível (-). Trata-se do efeito de interação entre os três fatores ou efeito de interação trifatorial para o qual usar-se-á a notação **123**. O efeito de interação trifatorial é a metade da diferença entre as interações de **12** para os dois níveis de **3**:

$$\text{Efeito trifatorial} = 2 \frac{(y_{+--} + y_{-+-} + y_{--+} + y_{+++}) - (y_{---} + y_{++-} + y_{+-+} + y_{-++})}{2^k} \quad (2.4)$$

Barros Neto et al. (1995) apresenta um algoritmo para cálculo dos efeitos de um planejamento fatorial de dois níveis não importando o tamanho do planejamento. Para o cálculo dos efeitos, além da codificação das variáveis utilizando os sinais (+) e (-), é necessário incluir mais colunas na matriz de planejamento. O conteúdo destas colunas representa o efeito de interação entre as variáveis e é obtido levando-se em consideração os sinais já atribuídos às variáveis envolvidas, como se fosse uma operação matemática de multiplicação. Acrescentando a coluna de sinais positivos necessária para o cálculo da média obtêm-se uma matriz chamada de coeficientes de contraste. O sinal (+) é substituído pela unidade e o sinal (-) por -1 de modo que o cálculo dos efeitos pode ser representado por uma equação matricial. O algoritmo consiste em escolher a coluna apropriada da matriz coeficientes de contraste, aplicar seus sinais às respostas correspondentes, fazer a soma algébrica e dividir o resultado por 2^{k-1} para os efeitos e 2^k para

a média. A matriz de coeficientes de contraste de um planejamento fatorial 2^3 é

$$\mathbf{X} = \begin{bmatrix} 1 & -1 & -1 & -1 & 1 & 1 & 1 & -1 \\ 1 & 1 & -1 & -1 & -1 & -1 & 1 & 1 \\ 1 & -1 & 1 & -1 & -1 & 1 & -1 & 1 \\ 1 & 1 & 1 & -1 & 1 & -1 & -1 & -1 \\ 1 & -1 & -1 & 1 & 1 & -1 & -1 & 1 \\ 1 & 1 & -1 & 1 & -1 & 1 & -1 & -1 \\ 1 & -1 & 1 & 1 & -1 & -1 & 1 & -1 \\ 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 \end{bmatrix} \quad (2.5)$$

A primeira coluna da matriz de coeficientes de contraste, que só contém sinais positivos, é usada para calcular a média de todos os ensaios. Cada efeito será dado, a menos de um divisor, pelo produto escalar do seu vetor na matriz de coeficientes de contraste pelo vetor das respostas. Assim, representando-se a matriz completa de coeficientes de contraste por \mathbf{X} e a coluna das respostas por \mathbf{y} , os efeitos serão, exceto pela falta dos divisores, os elementos do vetor coluna resultante do produto $\mathbf{X}^t \mathbf{y}$. Incluindo-se os divisores, a equação matricial para o cálculo dos efeitos de planejamento 2^3 fica sendo:

$$\mathbf{e} = \begin{bmatrix} \frac{1}{8} & \frac{1}{8} & \frac{1}{8} & \frac{1}{8} & \frac{1}{8} & \frac{1}{8} & \frac{1}{8} & \frac{1}{8} \\ \frac{1}{4} & -\frac{1}{4} & \frac{1}{4} & -\frac{1}{4} & \frac{1}{4} & -\frac{1}{4} & \frac{1}{4} & -\frac{1}{4} \\ \frac{1}{4} & \frac{1}{4} & -\frac{1}{4} & -\frac{1}{4} & \frac{1}{4} & \frac{1}{4} & -\frac{1}{4} & -\frac{1}{4} \\ \frac{1}{4} & \frac{1}{4} & \frac{1}{4} & \frac{1}{4} & -\frac{1}{4} & -\frac{1}{4} & -\frac{1}{4} & -\frac{1}{4} \\ \frac{1}{4} & -\frac{1}{4} & -\frac{1}{4} & \frac{1}{4} & \frac{1}{4} & -\frac{1}{4} & -\frac{1}{4} & \frac{1}{4} \\ \frac{1}{4} & -\frac{1}{4} & +\frac{1}{4} & -\frac{1}{4} & -\frac{1}{4} & \frac{1}{4} & -\frac{1}{4} & \frac{1}{4} \\ \frac{1}{4} & \frac{1}{4} & -\frac{1}{4} & -\frac{1}{4} & -\frac{1}{4} & -\frac{1}{4} & \frac{1}{4} & \frac{1}{4} \\ \frac{1}{4} & -\frac{1}{4} & -\frac{1}{4} & \frac{1}{4} & -\frac{1}{4} & \frac{1}{4} & \frac{1}{4} & -\frac{1}{4} \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} \bar{y}_1 \\ \bar{y}_2 \\ \bar{y}_3 \\ \bar{y}_4 \\ \bar{y}_5 \\ \bar{y}_6 \\ \bar{y}_7 \\ \bar{y}_8 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \bar{y} \\ \mathbf{1} \\ \mathbf{2} \\ \mathbf{3} \\ \mathbf{12} \\ \mathbf{13} \\ \mathbf{23} \\ \mathbf{123} \end{bmatrix} \quad (2.6)$$

Cálculo do desvio padrão para os efeitos

Para decidir se os efeitos calculados são significativamente diferentes de zero pode-se empregar um teste t de Student. Se são realizadas duplicatas de cada ensaio, no nível de 95% de confiança o valor t correspondente a 1 grau de liberdade é 12,706. Isso quer dizer que só será considerado estatisticamente significativo um efeito cujo valor absoluto exceda $(0 + 12,706 \times s)$, onde s é o

desvio padrão amostral.

Pode-se demonstrar que, para um fatorial do tipo 2^k , a estimativa da variância dos efeitos pode ser dada por:

$$s_e^2 = \frac{1}{n2^{k-2}}s^2 \quad (2.7)$$

onde: n corresponde ao número de replicatas de cada conjunto, k é o número de fatores e s^2 é a estimativa amostral da variância da população.

Assumindo-se que existem n replicatas para cada um dos experimentos do planejamento (no caso, 2^k), e se $y_{i1}, y_{i2}, y_{i3}, \dots, y_{in}$ são observações do i -ésimo experimento, pode-se então dizer que:

$$s_i^2 = \frac{1}{(n-1)} \sum_{j=i}^n (y_{ij} - \bar{y}_i)^2 \quad (2.8)$$

é uma estimativa da variância para o i -ésimo experimento, onde $i=1,2,3,\dots, 2^k$ e \bar{y}_i a respectiva média. Combinando-se as estimativas dos 2^k experimentos, tem-se a estimativa da variância total:

$$s^2 = \frac{1}{2^k(n-1)} \sum_{i=1}^{2^k} \sum_{j=i}^n (y_{ij} - \bar{y}_i)^2 = \frac{1}{2^k} \sum_{i=1}^{2^k} s_i^2 \quad (2.9)$$

Considerando-se então que s^2 é uma boa estimativa da variância populacional σ^2 , pode-se escrever que:

$$s_e = \pm \sqrt{\frac{1}{n2^{k-2}}s^2} \quad (2.10)$$

Interpretação dos efeitos do fatorial

Uma forma facilitada de interpretação dos efeitos é por contraste geométrico (Figura 2.1). Num planejamento 2^3 os oito ensaios da matriz de planejamento correspondem aos vértices de um cubo. Os efeitos principais e as interações de dois fatores são contrastes entre dois planos, que podem ser identificados examinando-se os coeficientes de contrastes, isto é, diferenças médias entre valores situados em planos opostos e perpendiculares ao eixo do fator em questão. Em geral, um efeito principal num planejamento 2^3 é um contraste entre faces opostas e perpendiculares ao eixo da variável correspondente. As interações de dois fatores, por sua vez, são

contrastes entre dois planos diagonais. Esses planos são perpendiculares a um terceiro plano, definido pelos eixos das duas variáveis envolvidas na interação. O efeito da interação entre os três fatores mede a interação entre **13** e **2** e entre **23** e **1**. (Barros Neto et al., 1995)

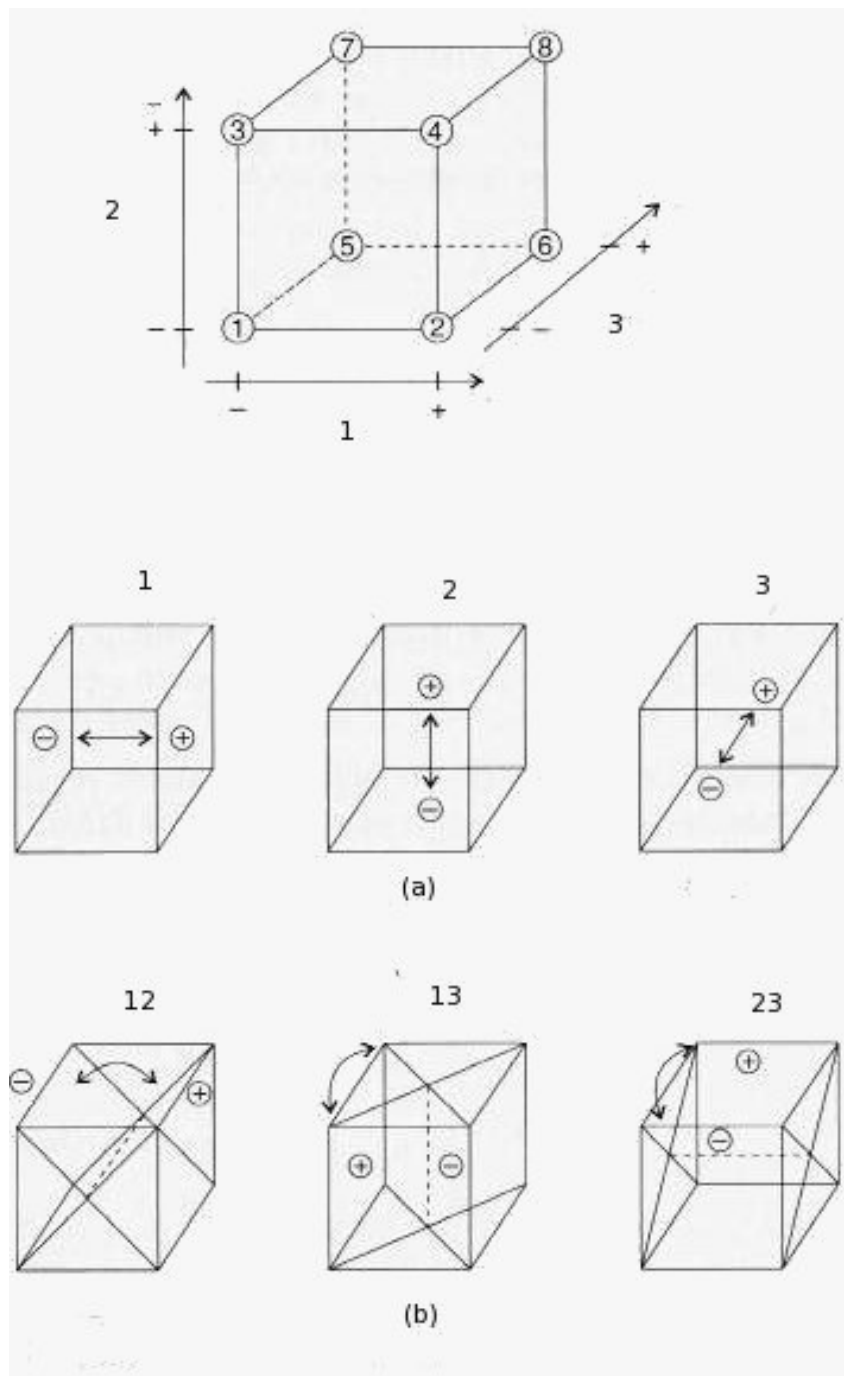


Figura 2.1: Interpretação geométrica dos efeitos num planejamento 2^3 . Os efeitos principais são contrastes entre faces opostas (a), e os efeitos de interação são contrastes entre planos diagonais (b). Fonte: (Barros Neto et al., 1995)

2.2 Estabelecimento das Condições de Contagem Čerenkov

Soluções padrão de trabalho de ^{210}Pb foram preparadas em ácido nítrico $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ por diluição gravimétrica de uma solução de ^{210}Pb certificada pelo Instituto de Radioproteção e Dosimetria - IRD/CNEN.

Foram adicionados carreador de chumbo e sulfato de amônio e o PbSO_4 foi precipitado por adição, gota a gota, de ácido sulfúrico (1:1) às soluções de ^{210}Pb de diferentes atividades. Após crescimento do ^{210}Bi e determinação da recuperação química de chumbo, o PbSO_4 foi dissolvido em solução alcalina de EDTA e realizada a contagem.

Amostras de branco foram preparados de acordo com o procedimento definido neste estudo (Seção 3.1.1). Foram utilizados os espectrômetros de cintilador líquido da Perkin Elmer modelos Packard Tri-Carb 2750 TR/LL, Packard Tri-Carb 2770 TR/SL e Wallac Quantulus 1220. Quando não especificado, as contagens foram realizadas no espectrômetro de cintilador líquido Packard Tri-Carb 2750 TR/LL.

Frascos de polietileno foram utilizados pois, assim como na espectrometria em cintilador líquido, mostram uma taxa de contagem menor que aquela dos frascos de vidro. Outra vantagem está no fato de serem mais baratos que aqueles de vidro.

Desde que ^{214}Pb e seu filho ^{214}Bi são emissores β e produzem radiação Čerenkov em soluções aquosas, contagens do padrão foram realizadas diariamente após 5 dias do preparo da amostra para minimização das interferências radiométricas até aproximadamente 30 dias após a separação do chumbo, quando o equilíbrio radioativo $^{210}\text{Pb}/\text{Bi}$ é de 98 %, para otimização do tempo de espera para contagem Čerenkov.

A interferência radiométrica causada por ^{212}Pb e seu filho ^{212}Bi , núclídeos da série de decaimento do ^{232}Th , foi verificada pelo preparo de uma amostra de ^{228}Ra segundo o procedimento de pré-concentração do chumbo estabelecido.

Foi estudado o efeito na CCE para volumes de 10 a 14 mL no frasco de contagem uma vez que as melhores CCE são observadas para volumes acima de 10 mL nos frascos.

Nos espectrômetros de cintilador líquido, os tubos foto multiplicadores estão dispostos 180° um em relação ao outro. Considerando a natureza anisotrópica do efeito Čerenkov, tal disposição, que é fixa, não favorece a detecção Čerenkov. Assim, na expectativa de aumentar a CCE, a amostra foi contada em duas janelas de tempo de coincidência:

- 18 nanosegundos, comumente usado para contagem de trítio;
- 200 nanosegundos, abertura máxima da janela.

A janela de coincidência é o tempo estabelecido para ambos tubos fotomultiplicadores (TFM) detectarem um evento. Cintiladores lentos necessitam de uma janela maior para produzir eventos em coincidência. Quando um TFM detecta um evento, a janela de tempo é aberta. Se o segundo TFM também detecta um evento durante este tempo, os eventos ocorrem em coincidência e são considerados provenientes da amostra. Se nenhum evento é detectado pelo TFM, o evento do primeiro TFM é considerado como radiação de fundo e não é contado.

O sinal Čerenkov é detectado na região do trítio ($E_{\beta_{max}} = 18,6 \text{ keV}$). A região de contagem foi otimizada pela figura de mérito (Equação 2.11). A Figura de mérito (FM) foi construída tendo como canal superior máximo 18,6 keV. Tendo em vista as principais contribuições de radiação de fundo serem na região de baixa energia, variou-se o nível inferior de 0 a 1,5 keV, em intervalos de 0,5 keV.

$$FM = \frac{CCE^2}{cpm_b} \quad (2.11)$$

onde FM é o valor da figura de mérito, CCE é a eficiência de contagem Čerenkov em % e cpm_b é a taxa de contagem do branco (contagens min^{-1}).

Para determinação da eficiência de contagem Čerenkov (CCE), soluções padrão de ^{210}Pb de diferentes atividades (1,5 a 5 Bq) foram precipitadas e após um tempo adequado para crescimento do ^{210}Bi realizou-se a contagem Čerenkov.

2.3 Cálculos

Para avaliação dos dados, é mais indicado dividir um longo tempo de contagem em intervalos menores, que tem seus tempos somados iguais ao tempo da contagem total. A avaliação estatística é a mesma, mas a performance do instrumento durante a contagem pode ser monitorada comparando os resultados individuais de cada intervalo. Sendo assim, as amostras foram contadas em intervalos de 10 minutos e suas taxas de contagem são avaliadas considerando 2 e 3 desvios padrão, sd . O valor médio, \bar{X} , é usado nos cálculos. Aqueles que estão fora do intervalo da $\bar{X} \pm 3sd$ são desconsiderados no cálculo da média. As taxas de contagem dos brancos e padrões das diversas amostras preparadas são acumuladas, considerando assim a reprodutibilidade

das taxas de contagem e eventuais erros na preparação das mesmas.

Uma planilha de cálculo foi desenvolvida em OpenOffice.org 1.1.4 para ambiente Linux contendo 3 folhas para cálculo: da radiação de fundo, da eficiência de contagem Čerenkov e atividade ^{210}Pb .

2.3.1 Cálculo da atividade e incerteza

As atividades foram calculadas pela Equação 2.12 onde cpm_a é a taxa de contagem bruta da amostra.

$$At(Bq.L^{-1}) = \frac{cpm_a - cpm_b}{60 \cdot CCE \cdot R \cdot V \cdot [1 - \exp(-\lambda t)]} \quad (2.12)$$

onde At é a atividade de ^{210}Pb ($Bq.L^{-1}$), cpm_a é a taxa de contagem da amostra (contagens min^{-1}), cpm_b é a taxa de contagem do branco (contagens min^{-1}), $cpm_a - cpm_b$ é a taxa de contagem líquida da amostra (contagens min^{-1}), CCE é a eficiência de contagem Čerenkov, R é o rendimento químico de chumbo, V é o volume da amostra (L), λ é a constante de decaimento do ^{210}Bi ($0,138 \text{ dia}^{-1}$) e t o tempo decorrido entre a precipitação de PbSO_4 e a contagem (dias).

O rendimento químico foi calculado segundo a Equação 2.1 e a eficiência de contagem Čerenkov (CCE) foi determinada segundo a Equação 2.13.

$$CCE = \frac{cpm_{sd}}{dpm_{sd} \cdot R \cdot [1 - \exp(-\lambda t)]} \quad (2.13)$$

onde cpm_{sd} é a taxa de contagem líquida para ^{210}Bi (contagens. min^{-1}), dpm_{sd} a atividade da solução padrão de ^{210}Pb (desintegrações. min^{-1}), R o rendimento químico de chumbo, λ a constante de decaimento do ^{210}Bi ($0,138 \text{ dia}^{-1}$) e t o tempo decorrido entre a precipitação de PbSO_4 e a contagem (dias).

A incerteza na atividade (u_{At}) foi calculada pela Equação 2.14 usando a lei de propagação de incertezas segundo ISO-GUM (1998) e um nível da confiança de 95,45 % (fator de confiança $k=2$). Foram consideradas as incertezas da contagem (u_{cpm_a}), da CCE (u_{CCE}) e do volume de amostra (u_V) no cálculo da incerteza da atividade.

$$u_{At} = 2 \cdot At \cdot \sqrt{\frac{cpm_a \cdot n \cdot t_c + cpm_b \cdot n \cdot t_c}{(cpm_a \cdot n \cdot t_c - cpm_b \cdot n \cdot t_c)^2} + \left(\frac{u_{CCE}}{CCE}\right)^2 + \left(\frac{u_V}{V}\right)^2} \quad (2.14)$$

2.3.2 Cálculo do limite de detecção

O limite de detecção é a menor quantidade que se pode medir com razoável certeza estatística. Diferentes fórmulas tem sido propostas para cálculo do limite de detecção para medidas radiométricas. Será seguida a abordagem de Currie (1968) que considera testes de hipótese para estabelecimento do limite de detecção. Embora seja de 1968, as orientações de Currie (1968) são desde sua publicação, até hoje, relevantes. Hurtgen et al. (2000) discutem a abordagem de Currie (1968) para medidas radiométricas ambientais e suas considerações serão aqui adotadas.

Currie (1968) definiu o processo pelo qual um limite de decisão (ou nível crítico), L_c , e um limite de detecção, L_d , podem ser estabelecidos baseado no conhecimento da taxa de contagem da radiação de fundo do sistema de detecção em questão, e a confiança desejada na medida.

De acordo com Currie (1968), L_c pode ser definido como o nível de sinal líquido acima do qual o sinal bruto pode ser considerado estatisticamente diferente do branco, ou radiação de fundo, e pode ser dada por

$$L_c = k \cdot \sigma_{liq} (\text{ou } k \cdot \sqrt{2B}) \quad (2.15)$$

onde σ_{liq} é a incerteza do sinal líquido, B é a contagem da radiação de fundo e k é o fator de abrangência (assumindo que as incertezas estão distribuídas normalmente, se $k=1,64$, então há 95 % de confiança que L_c seja superado, um sinal líquido está realmente presente e deste modo, a probabilidade de cometer um erro assumindo um sinal ter sido detectado quando não presente - um erro tipo I ou α é 5 %).

L_d pode ser definido como um nível de sinal líquido verdadeiro (level of true net signal) que, se presente, será detectado com uma dada probabilidade. Neste caso, deve-se considerar a possibilidade de não detectar o sinal quando ele existir (o erro tipo II ou β) e pode ser definido como

$$L_d = L_c + k' \cdot \sigma_{liq} (\text{ou } L_c + k' \cdot \sqrt{2B}) \quad (2.16)$$

onde k' é o fator de abrangência desejado. Geralmente k e k' são considerados iguais

e deste modo,

$$L_d = 2 \cdot L_c = 2 \cdot k \cdot \sigma_{liq} \text{ (ou } 2k \cdot \sqrt{2B}) \quad (2.17)$$

Hurtgen et al. (2000) otimiza o tempo de contagem para as amostras e para determinação da radiação de fundo e conclui que, para amostras de atividades muito baixas, o tempo de contagem das amostras e radiação de fundo devem ser iguais. Considera ainda que para baixas atividades a distribuição dos dados tendem mais para uma distribuição binomial do que Poisson, de modo que a incerteza padrão de x contagens é $\sqrt{x+1}$, mais do que \sqrt{x} quando $x \rightarrow 0$. Isto é mais notado quando $x < 100$. Sendo assim chega às seguintes expressões para L_c e L_d

Tabela 2.2: Expressões para cálculo dos L_c e L_d em medidas radiométricas

Currie (1968)	Hurtgen et al. (2000)
$L_c = 2,33\sqrt{B}$	$L_c = 1,35 + 2,33\sqrt{B+1,34}$
$L_d = 2,71 + 4,65\sqrt{B}$	$L_d = 2,71 + 4,65\sqrt{B+1,34}$

Probabilidade de erro de 5 %.

A taxa de contagem do branco na contagem Čerenkov realizada usando um espectrômetro de cintilador convencional é da ordem de 5 cpm. Para um tempo de contagem de 500 minutos, usualmente utilizado para amostras ambientais, significa uma contagem de 2500. Sendo assim, o L_d foi calculado usando a Equação 2.18 (Currie, 1968).

$$L_d(Bq \cdot L^{-1}) = f_c \cdot \frac{3 + 4,65\sqrt{t_c \cdot cpm_b}}{60 \cdot t_c \cdot CCE \cdot R \cdot V \cdot [1 - \exp(-\lambda t)]} \quad (2.18)$$

Onde CCE é a eficiência de contagem Čerenkov, cpm_b é a taxa de contagem do branco, t_c o tempo de contagem em minutos, R é a recuperação química de chumbo, V o volume de amostra, t é o tempo de espera para contagem (t) e f_c o fator de correção estabelecido neste trabalho igual a 1,33.

2.4 Validação da metodologia

Validação se aplica a um procedimento analítico definido, para determinação de um analito e faixa de concentração especificados em um tipo particular de material, usado para um propósito especificado (Thompson et al., 2002). Neste contexto, busca-se validar a determinação

de ^{210}Pb por contagem Čerenkov em água utilizando um espectrômetro para cintilador líquido convencional.

A comparação interlaboratorial reduz consideravelmente os esforços do laboratório antes de aplicar o procedimento na rotina (Thompson et al., 2002). Sendo assim a metodologia aqui proposta será aplicada a amostras fornecidas pelo Programa Nacional de Intercomparação de Resultados de Análise de Amostras Ambientais para Determinação de Radionuclídeos coordenado pelo Instituto de Radioproteção e Dosimetria - PNI/IRD. São realizadas três rodadas anuais: abril, agosto e dezembro. Para maior facilidade de transporte a amostra é enviada concentrada e deve ser diluída de acordo com procedimentos indicados. Os resultados são relatados para as amostras diluídas. Deverão ser analisadas no mínimo três alíquotas de cada amostra para que seja possível a avaliação estatística dos resultados. A atividade de ^{210}Pb se encontra entre 0,37 e 2,22 Bq kg⁻¹.

A estratégia de validação deve se preocupar com todas as etapas, desde a coleta e a preservação das amostras até a emissão do resultado final, passando pela documentação dos resultados obtidos em cada etapa. A documentação de todas as etapas de validação garante que os resultados obtidos com o procedimento analítico possam ser rastreados.

Embora a amostragem seja a primeira etapa do processo, ela é frequentemente tratada em separado quando se discute uma metodologia analítica. A amostragem não é avaliada nesta validação. Após coleta, a amostra deverá ser filtrada em filtro com porosidade de 0,45 μm e acidificada para $\text{pH} < 2$ com HCl ou HNO₃ para conservação da mesma. A amostra, armazenada em frascos de plástico, deverá ser analisada dentro do período de 6 meses.

Será desenvolvida uma planilha de cálculo para tratamento dos dados e cálculo da eficiência de contagem, recuperação, atividade, incerteza e limite de detecção. Entretanto a edição de todos formulários necessários para documentação do processo analítico também não será escopo deste trabalho.

Geralmente a validação pode ser atingida pela determinação de diversos parâmetros de performance do procedimento analítico: aplicabilidade, seletividade, calibração e linearidade, exatidão, precisão, recuperação, faixa de trabalho, limite de detecção, limite de determinação, sensibilidade, robustez, adequação ao propósito, variação de matriz e incerteza da medição. Dependendo da aplicação analítica, a avaliação de mais ou menos parâmetros pode ser necessária (Thompson et al., 2002; Eurachem, 1998).

A exatidão do método, um dos principais parâmetros de performance do procedi-

mento analítico, é avaliada através da tendência (*bias*). Exatidão é o grau de aproximação entre a média de um conjunto de resultados obtidos experimentalmente e o valor “verdadeiro” ou reconhecido como tal. Cada nível/replicata de concentração do analito é submetido ao procedimento analítico sob validação. A tendência média é calculada para cada concentração segundo a expressão 2.19. Quanto menor a tendência, maior a exatidão.

Juntamente com a tendência, dois parâmetros considerados para avaliação da metodologia são o coeficiente de variação e o desvio normalizado (adotados pelo PNI/IRD). O desvio normalizado é um importante parâmetro de avaliação pois considera a incerteza do valor de referência, ele é calculado pela expressão 2.20.

$$T = \frac{(\bar{x} - U)}{U} \quad (2.19)$$

$$D = \frac{(\bar{x} - U)}{\frac{su}{\sqrt{n}}} = \frac{(\bar{x} - U)}{sm} \quad (2.20)$$

onde n é o número de repetições realizadas pelo laboratório participante, \bar{x} é o valor médio obtido das “ n ” análises realizadas pelo laboratório participante, U é o valor de referência considerado como o valor “verdadeiro” para a grandeza analisada nas amostras, su é o desvio padrão do valor de referência e sm é o desvio padrão da média.

Quanto mais se aproximar de zero o valor de D , melhor o desempenho alcançado pelo laboratório participante. Para $|D| \geq 3$ o sistema de análise está fora de controle. O intervalo de valores “bons” são aqueles entre os níveis de advertência, valores $U < \pm 2 sm$. São aceitáveis o intervalo de valores entre os limites de controle, valores $U < \pm 3 sm$.

O coeficiente de variação (CV), definido pela expressão 2.21, é uma medida da dispersão dos resultados, assim quanto menor o valor de CV , melhor a repetibilidade da análise.

$$CV = \frac{s}{\bar{x}} \cdot 100 = \frac{\sqrt{\sum_{i=1}^n x_i^2 - n\bar{x}^2}}{(n-1)\bar{x}} \cdot 100 \quad (2.21)$$

onde s é o desvio padrão amostral, \bar{x} é o valor médio obtido das “ n ” análises realizadas e x_i são os valores de cada replicata realizada pelo laboratório participante.

Uma vez que os teores de ^{210}Pb em águas ambientais são usualmente baixos foram analisadas triplicadas de 800 mL de soluções aquosas com atividades na faixa de trabalho de 1-5 vezes o limite de detecção para avaliação do desempenho da metodologia nesta faixa de atividade.

Para avaliação do efeito da radiação de fundo na determinação, as amostras foram contadas no Laboratório de Radioquímica de Baixa Atividade do CDTN tanto no espectrômetro convencional Tri-Carb 2750 TR/LL como no espectrômetro Quantulus 1220. Contagens foram ainda realizadas contagens no Tri-Carb 2770 TR/SL localizado no Laboratório de Trítio Ambiental do CDTN que por suas características próprias apresenta uma contagem de radiação de fundo menor que 1 cpm (Rocha et al., 2004). O fator de correção para o erro sistemático não foi considerado pois pode variar com o tipo de espectrômetro, nível do analito e condições de contagens.

2.4.1 Tratamento da amostra do PNI/IRD

As amostras do PNI/IRD recebidas são diluídas na razão (1:8) com HCl 0,5 mol L⁻¹. As análises deverão ser executadas na amostra diluída sendo indicado diluir 500 mL da amostra recebida para um volume final de 4 L. A pré-concentração de chumbo foi comumente realizada na amostra diluída em meio clorídrico. Quando indicado no texto, eliminou-se os íons cloreto da amostra previamente à pré-concentração de chumbo como descrito a seguir:

- a . reduzir o volume de amostra em chapa aquecedora até secura;
- b . adicionar cerca de 10 mL de ácido nítrico concentrado e levar novamente à secura;
- c . repetir a adição de ácido nítrico mais duas vezes levando à secura após cada adição;
- d . solubilizar o resíduo final com cerca de 500 mL de água destilada para prosseguimento da análise de ²¹⁰Pb.

2.5 Materiais e Reagentes

2.5.1 Softwares

A migração para *software* livre é incentivada pelo governo do Brasil². Sendo este trabalho desenvolvido nos órgãos federais - UFMG e CNEN/CDTN - é importante salientar que todos os *softwares* utilizados no desenvolvimento deste trabalho são do tipo *software* livre:

²Para saber mais: <http://www.governoeletronico.gov.br>

- Planilhas eletrônicas de cálculo: OpenOffice.org 1.1.4³.
- Gráficos: Gnuplot⁴
- Figuras e esquemas : Xfig⁵ e Gimp⁶
- Edição: \LaTeX ⁷ e Kile⁸.
- Sistema Operacional: Distribuição Linux Slackware 10.1⁹

2.5.2 Equipamentos e principais materiais de laboratório:

1. *Espectrômetro para cintilador líquido: Perkin Elmer Packard Tri-Carb 2750 TR/LL.*
2. *Espectrômetro para cintilador líquido: Perkin Elmer Packard Tri-Carb 2770 TR/SL.*
3. *Espectrômetro para cintilador líquido: Perkin Elmer Wallac Quantulus 1220.*
4. *Frasco de polietileno para cintilador líquido.*
5. *Chapa aquecedora.*
6. *Centrífuga Fanen Baby II.*
7. *Tubos de centrífuga 50 mL.*
8. *Béqueres de 1 L.*
9. *Bastão de vidro com ponteira de borracha.*
10. *Dessecador.*

³OpenOffice.org é um conjunto de aplicativos como processador de texto, planilha eletrônica, gerador de apresentações e um programa de desenhos. O OpenOffice.org trabalha com diversos formatos de arquivos de forma transparente, inclusive com o Microsoft Office e está disponível em 27 línguas diferentes. Roda nativamente sob Solaris, Linux e Windows. <http://www.openoffice.org.br/saite/>

⁴Software de plotagem de funções e dados via linha de comando em gráficos 2D e 3D e em vários formatos diferentes. Gnuplot é disponível para UNIX, IBM OS/2, MS Windows, DOS e Macintosh, entre outras plataformas.

⁵Software de desenho vetorial. Exporta o resultado para diferentes formatos. <http://www.xfig.org>

⁶Software de manipulação de imagens. Gimp é disponível para GNU/Linux e MS Windows. <http://www.gimp.org>

⁷Processador de texto. \LaTeX é também independente de sistema operacional. <http://www.ctan.org>

⁸Front-End para \LaTeX do ambiente gráfico KDE (para plataformas Linux e UNIX)

⁹<http://www.slackware.com>

11. *pHmetro Mettler Toledo MP 220.*
12. *Balança analítica Mettler Toledo AG285.*

2.5.3 Reagentes e soluções

1. *Indicador alaranjado de metila (metilorange), 0,1 %.* Dissolver 0,1 mg do reagente em 100 mL de água destilada. Faixa de pH: 3,1-4,4. Viragem: vermelho - alaranjado
2. *Indicador fenolftaleína, 0,1 %.* Dissolver 0,1 mg do reagente em solução alcoólica 50 %. Faixa de pH: 8,2 - 9,8. Viragem: incolor - rosado
3. *Indicador verde de bromocresol, 0,1 %.* Dissolver 0,1 mg do reagente em 100 mL de água destilada. Faixa de pH: 3,8 - 5,4. Viragem: amarelo - azul.
4. *Ácido sulfúrico, H_2SO_4 (1:1).* Diluir 100 mL de ácido concentrado em 100 mL de água destilada sob resfriamento (reação bastante exotérmica).
5. *Ácido sulfúrico, H_2SO_4 4,5 mol L⁻¹ (9 N).* Diluir 250 mL de ácido concentrado em 1 L de água destilada sob resfriamento (reação bastante exotérmica). H_2SO_4 conc.: ~ 18 mol L⁻¹ (36 N), 96,5 %, $\rho=1,84$ g mL⁻¹
6. *Ácido sulfúrico, H_2SO_4 0,1 mol.L⁻¹.* Diluir 5,5 mL de ácido concentrado em 1 L de água destilada sob resfriamento.
7. *Ácido acético glacial, CH_3COOH conc..*
8. *Ácido cítrico, 1 mol L⁻¹.* Dissolver 210 g de $H_3C_6H_5O_7 \cdot H_2O$ em água destilada e diluir para 1 L.
9. *Solução tampão pH 4,6.* Dissolver 2,72 g de $CH_3COONa \cdot 3H_2O$ em água, adicionar 1,15 mL de ácido acético glacial e diluir para 200 mL. Em pHmetro ajustar o pH da solução para 4,6 utilizando NaOH ou ácido acético conforme necessário.
10. *Solução estoque de carreador de bário, Ba^{2+} 10 mg mL⁻¹.* Dissolver 17,79 g de $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ em água destilada e diluir para 1 L.
11. *Carreador de bário, Ba^{2+} 2,00 mg mL⁻¹.* Diluir 20 mL da solução estoque de carreador de bário em balão volumétrico de 100 mL com água destilada.

12. *Carreador de chumbo, Pb^{2+} 20 mg mL⁻¹*. Dissolver 16 g $Pb(NO_3)_2$ em água destilada e diluir para 500 mL.
13. *Hidróxido de amônio, NH_4OH , concentrado e 5 mol L⁻¹ (5 N)*. Diluir 165 mL de NH_4OH conc. em 500 mL de água destilada. NH_4OH conc.: 29 % NH_3 $\rho=0,895$ g mL⁻¹
14. *EDTA, 0,25 mol L⁻¹*. Dissolver 93 g de $EDTA(Na)_2 \cdot 2H_2O$ em água destilada e diluir para 1 L.
15. *Solução de cromo(III), Cr^{3+} 25 mg mL⁻¹*. Dissolver 25,62 g de $CrCl_3 \cdot 6H_2O$ em 200 mL de água destilada. $CrCl_3 \cdot 6H_2O$: P.M. 266,45 g mol⁻¹
16. *Sulfato de amônio, 10 %*. Dissolver 10 g de $(NH_4)_2SO_4 \cdot 2H_2O$ em 100 mL de água destilada.
17. *Solução padrão de ^{228}Ra e de ^{210}Pb* .

Capítulo 3

Resultados e discussão

3.1 Recuperação do chumbo como PbSO_4

Após pré-concentração do chumbo por coprecipitação como Pb,Ba(Ra)SO_4 e separação do rádio, foram testadas algumas rotas para recuperação do chumbo a partir do complexo Pb-EDTA. A recuperação do chumbo como PbSO_4 pela adição de ácido acético conforme Al-Masri et al. (1997) foi considerada insatisfatória devido ao elevado consumo de ácido acético. Isto pode ser justificado pelo efeito tampão da solução. Por sua vez, a precipitação pela adição direta de ácido sulfúrico (1:1), um ácido forte, mostrou massas bastante elevadas sugerindo a precipitação do ácido de EDTA. Embora o precipitado seja posteriormente dissolvido em solução de EDTA para contagem Čerenkov, é necessário um precipitado puro de PbSO_4 para determinação da recuperação de chumbo pelo método gravimétrico.

Foi utilizado o planejamento experimental fatorial para avaliar a influência de três variáveis na massa recuperada na precipitação do PbSO_4 a partir do complexo Pb-EDTA utilizando ácido sulfúrico. As variáveis foram consideradas em dois níveis e portanto tratou-se de um planejamento fatorial 2^3 . Os três fatores considerados no estudo da purificação do sulfato de chumbo foram: tipo de íon metálico, quantidade de ácido sulfúrico (1:1), e número de lavagens. A resposta avaliada foi a massa recuperada sendo que os ensaios foram realizados em duplicata. A matriz de planejamento e as massas obtidas estão mostradas na Tabela 3.1.

A Tabela 3.2 reúne os resultados da análise dos dados da Tabela 3.1. Nela está incluída a massa média global e os efeitos principais e de interação. No nível de 95 % de confiança, só será considerado estatisticamente significativo um efeito cujo valor absoluto exceda $(0 + 12,706 \times 0,3) = 3,8$.

A Figura 3.1 mostra o cubo para interpretação dos efeitos dos fatores estudados na massa precipitada. Examinando os resultados conclui-se que:

1. *Tipo de íon metálico:* a presença do M^{3+} conduz a uma redução média de 93 mg na

Tabela 3.1: Resultados experimentais do planejamento fatorial para purificação do PbSO₄

Fatores			Nível (-)	Nível (+)
1. Tipo de Íon metálico: <i>M</i>			Fe ³⁺	Cr ³⁺
2. Volume de H ₂ SO ₄ (1:1): <i>H</i>			0,5 mL	1,0 mL
3. Lavagem com porção de 20 mL: <i>L</i>			1	2

Ensaio	1. <i>M</i>	2. <i>H</i>	3. <i>L</i>	Massa Média, mg
1	–	–	–	182,3 ± 1,1
2	+	–	–	15,3 ± 0,3
3	–	+	–	178,5 ± 0,7
4	+	+	–	96,5 ± 0,6
5	–	–	+	113,0 ± 0,1
6	+	–	+	15,8 ± 0,1
7	–	+	+	137,5 ± 0,8
8	+	+	+	112,5 ± 0,6

NOTA: Massa teórica de PbSO₄ (100%) = 146,0 mg.

As incertezas correspondem ao desvio padrão amostral, *s*

massa do precipitado. Os coeficientes de contraste **12** e **13** (Tabela 3.2) indicam que o efeito do tipo de M³⁺ e o aumento na quantidade de ácido são praticamente equivalentes. Observando a Figura 3.1 vê-se que a adição de ácido é de suma importância quando se utiliza o Cr³⁺, enquanto que para o Fe³⁺ o aumento do número de lavagens foi o fator mais importante.

2. *Quantidade de ácido*: a adição de mais ácido promove um aumento médio de 50 mg na massa precipitada, em especial quando se utiliza o Cr³⁺.
3. *Número de lavagens*: o aumento no número de lavagens promove uma redução média de 24 mg na massa do precipitado, sendo bastante significativo quando se utiliza Fe³⁺. Isto sugere que a maior massa precipitada quando da utilização de Fe³⁺ é devido à presença de EDTA e não necessariamente a uma maior recuperação de PbSO₄.

Conclui-se que a adição de Cr³⁺ promove uma menor precipitação de EDTA do que a adição de Fe³⁺. Ao que indica, a adição de mais ácido quando da utilização de Cr³⁺ é necessária para promover a precipitação do sulfato de chumbo. A eficiência da lavagem na remoção de EDTA pode ser verificada quando da utilização de Fe³⁺.

Tabela 3.2: Efeitos calculados para o planejamento fatorial da Tabela 3.1

Média	106,4 ± 0,1 mg
Efeitos Principais	
1: Fe ³⁺ , Cr ³⁺	-92,8 ± 0,3 mg
2: H ₂ SO ₄	49,7 ± 0,3 mg
3: Lavagem	-23,5 ± 0,3 mg
Interações de dois fatores	
12	39,3 ± 0,3 mg
13	31,7 ± 0,3 mg
23	11,0 ± 0,3 mg
Interação de três fatores	
123	-3,2 ± 0,3 mg

O planejamento fatorial não determina valores ótimos em uma única etapa, porém este procedimento indica satisfatoriamente o caminho a ser tomado para que se possa atingir o objetivo proposto. Assim, em vista destes resultados, a quantidade EDTA utilizada na etapa de separação Ra/Pb foi reduzida de 10 mL para 6 mL. Para manter o EDTA em solução foi adicionada uma quantidade de Cr³⁺ equimolar a de EDTA e realizadas três lavagens com 30 mL de água destilada do precipitado de PbSO₄. Nestas condições, foram realizados 4 ensaios onde foi obtida uma recuperação média de chumbo de 90 ± 1 % a qual foi considerada satisfatória.

A alteração na quantidade de EDTA não afetou a determinação de ²²⁶Ra e ²²⁸Ra. Isto foi verificado pelo bom desempenho em três rodadas consecutivas do Programa Nacional de Intercomparação de Análise de Radionúclídeos em Amostras Ambientais - PNI/IRD das análises de ²²⁶Ra realizadas pelo Laboratório de Radioquímica da TR2/CDTN.

Ensaio posteriores nas condições definidas indicaram a presença de uma coloração rósea na solução de contagem Čerenkov. Tal coloração é devida à presença do complexo Cr-EDTA e a contaminação de Cr³⁺ somente é verificada quando da dissolução do sulfato de chumbo para contagem Čerenkov. Esta coloração se mostrou causadora de significativo “quenching”. Vários ensaios foram realizados e em cerca de 50 % deles foi observada coloração rósea em diversas intensidades.

Como discutido na seção 1.9.4, a contagem Čerenkov não está sujeita à “quenching” químico, todavia pode sofrer “quenching” óptico. Como alternativa para correção de

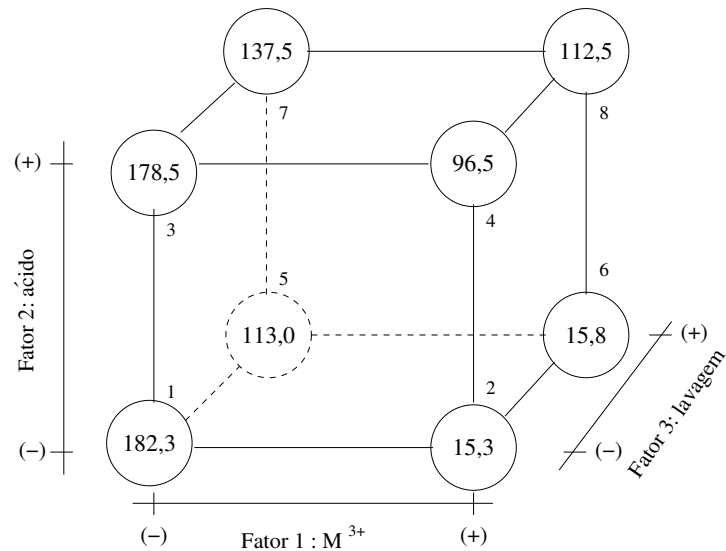


Figura 3.1: Cubo para interpretação geométrica do planejamento fatorial

“quenching” poderia ser aplicado o método da curva de “quenching” usando os indicadores SIS (Spectral Index of the Sample) ou SRC (Sample Channel ratio). Ambos parâmetros de “quenching” são dependentes da contagem líquida da amostra, variando bastante quando a contagem é baixa. A Tabela 3.3 mostra não haver variação significativa nos parâmetros indicadores de “quenching” para as amostras de padrão de ²¹⁰Pb de atividades da ordem de 5 Bq, embora haja grande influência na eficiência de contagem Čerenkov (CCE). Acrescenta-se a isto o fato que para amostras ambientais, as contagens são baixas de modo que são requeridos altos tempos de contagem. Vê-se que tais métodos para correção do “quenching” não são aplicáveis no presente estudo.

Tabela 3.3: Parâmetros indicadores de “quenching” (PIQ) na contagem Čerenkov de ²¹⁰Bi

Pré-concentração de chumbo	Aspecto visual da solução de contagem	CCE %	PIQ	
			SRC*	SIS
COM Cr ³⁺	incolor	9,45	0,71	16,1
	rosado	3,13	0,62	18,5
sem Cr ³⁺	incolor	14,6	0,74	14,0

* SRC=A/B razão das contagens líquidas das regiões A= 0,5-5,0 keV e B= 0,0-18,6 keV

Assim, a introdução de novas etapas para remoção do Cr se mostrou necessária. Inicialmente optou-se por seguir o procedimento de Blanco et al. (2004), entretanto não foi conseguida uma dissolução satisfatória do sulfato de chumbo em solução tampão ácido acético/acetato. Esta só se realizou sob aquecimento e com a adição de uma solução de acetato

de amônio e gotas de hidróxido de amônio. O chumbo foi então recuperado como oxalato de chumbo pela adição de ácido oxálico, obtendo uma recuperação de chumbo de apenas 56 %.

Um novo estudo para purificação do PbSO₄ foi realizado, pois embora o método de pré-concentração de chumbo utilizando Cr³⁺ tenha apresentado boa recuperação de chumbo, este foi descartado devido a observação de significativo “quenching” na contagem Čerenkov e à carência de um método para sua correção.

A alternativa buscada foi a diluição do complexo de Pb-EDTA em 300 mL de água destilada e precipitação do sulfato de chumbo pela adição de ácido sulfúrico (1:1) e sulfato de amônio baseado no método de Kim et al. (2001). Observou-se boa recuperação de chumbo, 70-100%. O principal inconveniente nesta rota é o elevado volume da solução, o que favorece possíveis perdas nas etapas de centrifugação. A utilização de uma centrífuga de maior capacidade nestas etapas onde se trabalha com grandes volumes é assim indicada.

3.1.1 Procedimento para pré-concentração e recuperação do chumbo

O procedimento de pré-concentração de chumbo para contagem Čerenkov definido aqui está apresentado na Figura 3.2 cujas etapas são:

1. A um volume de 800 mL de amostra, medidos em proveta de 1 L, adicionar 5 mL de ácido cítrico 1 mol L⁻¹, 3,0 mL de carreador de Ba (2 mg mL⁻¹ de Ba) e 5,0 mL de carreador de Pb (20 mg mL⁻¹ de Pb). Adicionar 10 gotas de indicador alaranjado de metila e gotejar NH₄OH conc. até que a cor da solução permaneça amarela. À cada batelada de amostras incluir um branco de água destilada, uma amostra de referência e dois padrões para ²²⁶Ra, ²²⁸Ra, respectivamente.
2. Sob agitação, adicionar H₂SO₄ 4,5 mol L⁻¹ gota a gota, até que a cor da solução permaneça vermelha; então acrescentar 0,5 mL de ácido em excesso. A solução fica em repouso por um período mínimo de 12 horas. Anotar dia e horário da precipitação caso prossiga com a determinação de ²²⁶Ra e ²²⁸Ra.
3. Após decantação, descartar o sobrenadante e transferir o precipitado para um tubo de centrífuga de 40 mL. Centrifugar, decantar e descartar o sobrenadante¹
4. Lavar o precipitado com H₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹ e em seguida com água destilada.

¹Ou reservar o sobrenadante para análise de urânio.

5. No tubo de centrífuga, adicionar 10 mL de água destilada e 1 a 2 gotas de fenolftaleína. Misturar e retirar o precipitado do fundo do tubo usando um bastão de vidro com ponta de borracha, se necessário. Adicionar NH_4OH 5 mol L^{-1} , gota a gota, até que a solução se torne e permaneça rosa.
6. Adicionar 6 mL de solução de EDTA $0,25 \text{ mol L}^{-1}$. Agitar por aproximadamente 2 minutos, o precipitado se dissolverá podendo a solução ainda manter uma certa turbidez. Aquecer em banho-maria até total dissolução do precipitado
7. Gotejar ácido acético glacial lentamente e sob agitação até pH 4,5. Após a solução ter-se tornado incolor adicionar 2 ou 3 gotas de indicador verde de bromocresol e continuar a gotejar ácido acético até que a solução torne-se verde (azulado). Neste passo ocorre a separação rádio/chumbo. Anotar dia e horário da precipitação caso prossiga com a determinação de ^{226}Ra e ^{228}Ra .
8. Centrifugar. Lavar o precipitado com 5 mL de solução tampão e depois com água. Adicionar o líquido de lavagem é adicionado ao sobrenadante contendo chumbo. O precipitado de $\text{Ba}(\text{Ra})\text{SO}_4$ é recolhido para análise de ^{226}Ra e ^{228}Ra e após um tempo adequado para estabelecimento de equilíbrio radioativo a atividade alfa total é determinada e relacionada com o conteúdo de ^{226}Ra e a atividade beta com o conteúdo de ^{228}Ra . O sobrenadante segue para análise de ^{210}Pb .

Determinação de ^{210}Pb

1. Ao sobrenadante contendo chumbo adicionar 300 mL de água destilada e 2 mL da solução de sulfato de amônio 10 mol L^{-1} , misture bem.
2. Sob agitação, adicionar 5 mL de H_2SO_4 (1:1) gota a gota. Anotar dia e horário da precipitação. Esta precipitação marca o início do estabelecimento do equilíbrio $^{210}\text{Pb}/^{210}\text{Bi}$.
3. Centrifugar e desprezar o sobrenadante.
4. Lavar o precipitado com 3 porções de 30 mL de água destilada.
5. Recolher o precipitado para o frasco de polietileno cuja massa tenha sido determinada.
6. Secar o precipitado em estufa à 60°C .

7. Determinar a massa do frasco com o precipitado para determinação do rendimento químico.
8. Aguardar de 25-30 dias. Dissolver o precipitado em 10 mL de EDTA 0,25 mol L⁻¹ e 2 mL de NH₄OH 5 mol L⁻¹. Aquecer em banho-maria até total dissolução se necessário
9. Fazer a contagem da amostra.

3.2 Contagem Čerenkov

A otimização do tempo de espera para minimização das interferências radiométricas foi realizada pela contagem de uma solução de 5,56 Bq de ²¹⁰Pb preparada segundo o procedimento utilizando Cr³⁺. O sulfato de chumbo foi solubilizado em 8 mL de EDTA 0,25 mol L⁻¹ e 2 mL de NH₄OH 5 mol L⁻¹. Esta solução não mostrou coloração rósea visível. A Figura 3.3 mostra a variação da taxa de contagem de ²¹⁰Bi com o tempo decorrido após preparação da amostra. Cada ponto corresponde à 50 contagens de 10 minutos e a incerteza é dada por $\frac{\sqrt{\text{contagem}}}{\text{tempo}}$ segundo a estatística de Poisson.

Observa-se que após 25 dias, isto é, cerca de 5 meias-vidas do ²¹⁰Bi e 96,8 % de equilíbrio radioativo, a taxa de contagem pouco varia. Assim, a contagem Čerenkov deverá ser realizada a partir de 25 dias da pré-concentração de chumbo.

Não foi observada interferência radiométrica causada por ²¹²Pb e seu filho ²¹²Bi, núclídeos da série de decaimento do ²³²Th (Figura 1.2), e que podem estar presentes em amostras ambientais. Padrões de ²²⁸Ra de atividade 1,15 Bq e 2,87 Bq mostraram os resultados de 0,11 ± 0,10 Bq e 0,07 ± 0,10 Bq para ²¹⁰Pb, respectivamente. Ambos resultados estão abaixo do limite de detecção de 0,14 Bq (60 minutos de contagem).

3.2.1 Efeito do volume

A variação do volume final não mostrou efeito significativo na contagem como está mostrado na Tabela 3.4.

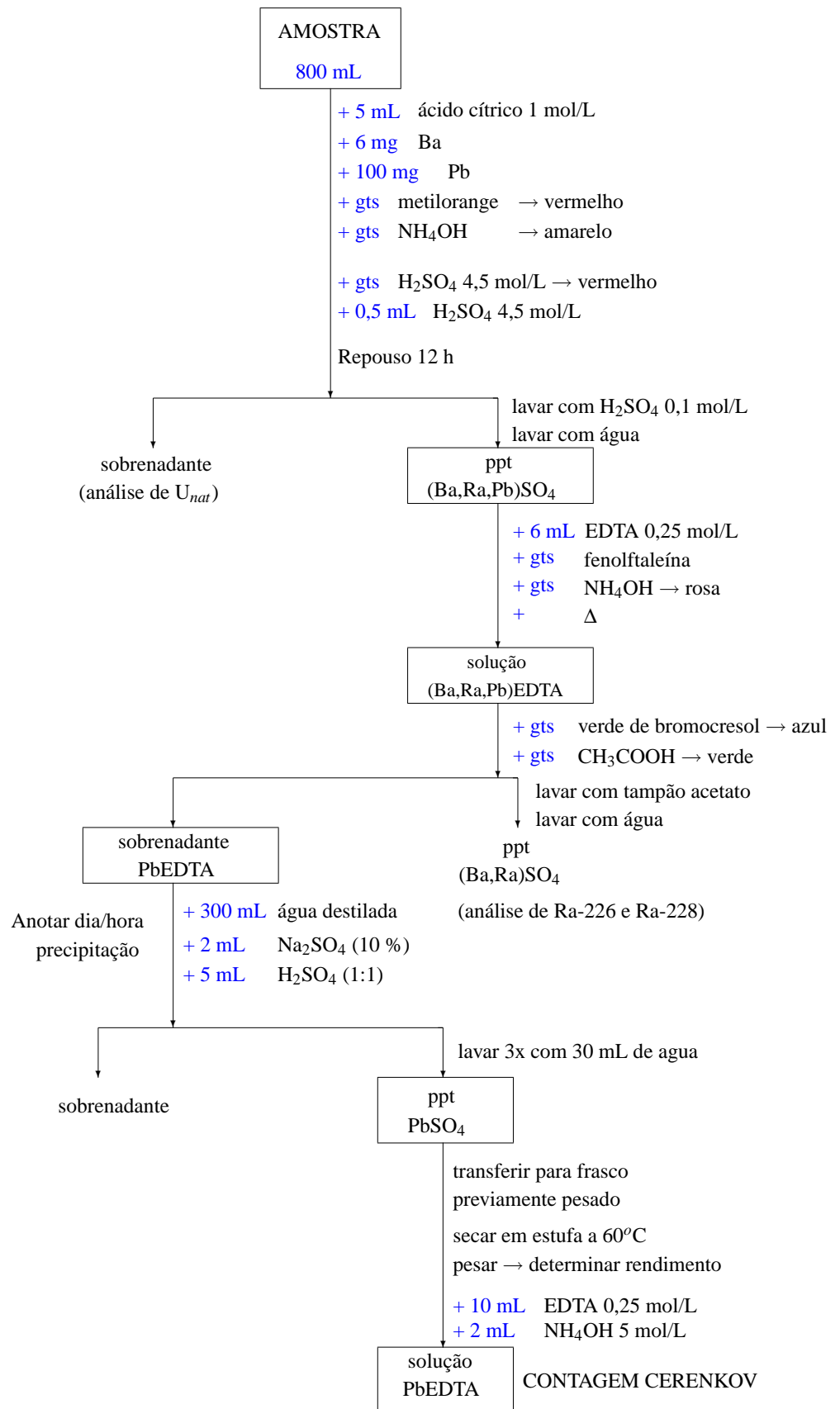


Figura 3.2: Esquema para pré-concentração de chumbo

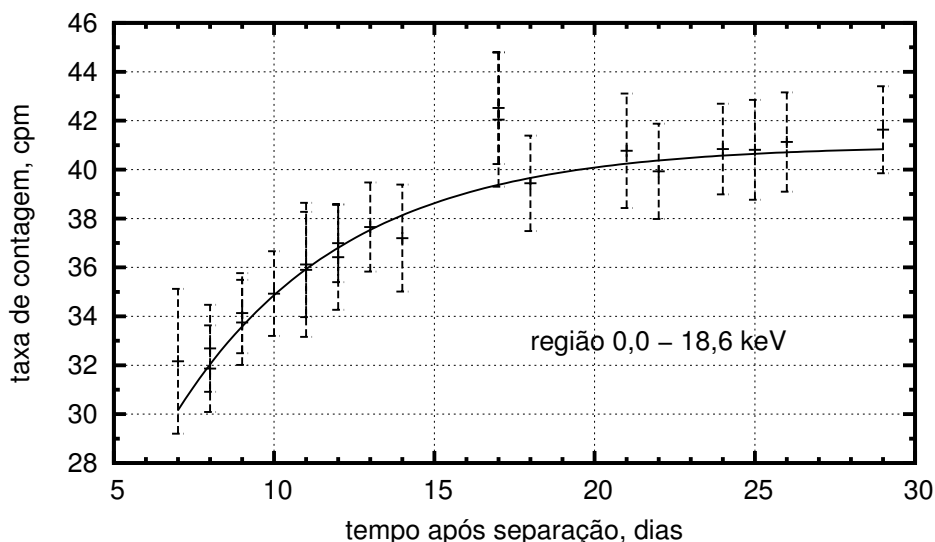


Figura 3.3: Variação da taxa de contagem de ^{210}Bi com o tempo decorrido após preparação da amostra

Tabela 3.4: Efeito do volume final na contagem Čerenkov de ^{210}Bi

Vol EDTA 0,25 mol.L ⁻¹ + 2 mL NH ₄ OH 5 mol.L ⁻¹	Equilíbrio % $^{210}\text{Pb}/^{210}\text{Bi}$	Taxa de contagem cpm	
		branco	padrão
8	98,4		41,6 ± 0,3
10	99,0	12,1 ± 0,2	41,8 ± 0,3
12	99,3		41,5 ± 0,3

Recuperação Pb: 88,2%. Região 0,0-18,6 keV. As incertezas correspondem a 1 desvio padrão amostral de 50 contagens de 10 minutos cada.

3.2.2 Efeito do tempo de coincidência

A Tabela 3.5 mostra não haver influência do tempo de coincidência do espectrômetro na contagem Čerenkov. De fato, o sinal Čerenkov é muito rápido e a abertura da janela de coincidência não favoreceu a detecção do sinal Čerenkov.

Tabela 3.5: Efeito do tempo de coincidência na contagem Čerenkov de ^{210}Bi

Tempo coincidência	Taxa de contagem cpm	
	branco	padrão
18 ns	12,3 ± 0,2	57,9 ± 0,3
200 ns	12,5 ± 0,2	56,8 ± 0,3

Recuperação Pb: 90,7%. Região 0,0-18,6 keV. Equilíbrio: 99,9%. Meio: 10 mL EDTA 0,25 mol.L⁻¹, 2 mL NH₄ OH 5 mol.L⁻¹. As incertezas correspondem a 1 desvio padrão amostral de 50 contagens de 10 minutos cada.

3.2.3 Otimização da região de contagem

Observa-se na Figura 3.4 que a melhor região de contagem, aquela com maior valor de FM, é de 0,5-5,0 keV. Esta é também a melhor região para contagem de trítio. Assim, no Quantulus 1220 a região de contagem utilizada foi aquela estabelecida para o trítio no Laboratório de Radioquímica da TR2, isto é, 50-200 canais.

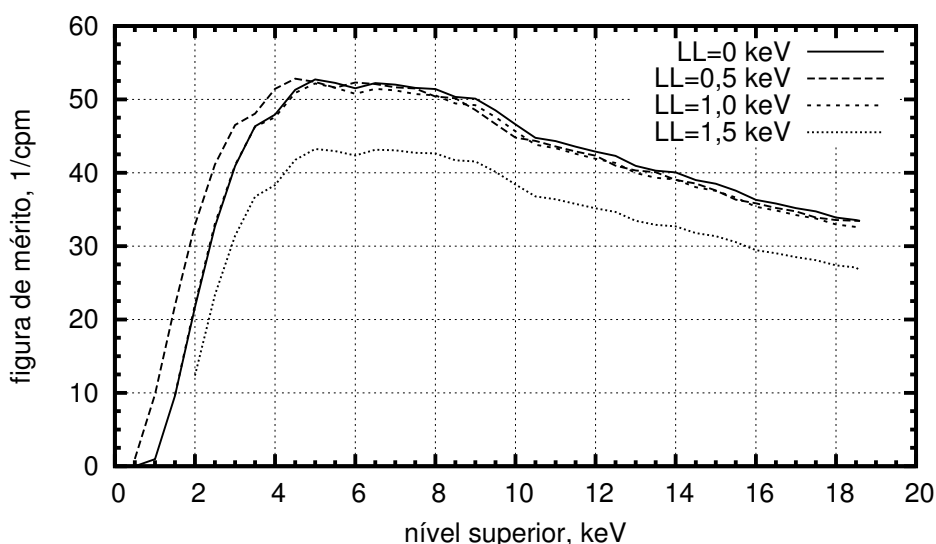


Figura 3.4: Figura de mérito em função dos canais inferior e superior para contagem Čerenkov de ^{210}Bi (Meio: 10 mL EDTA $0,25 \text{ mol L}^{-1}$ + 2 mL $\text{NH}_4\text{OH } 5 \text{ mol L}^{-1}$)

3.2.4 Eficiência de contagem Čerenkov

A Tabela 3.6 mostra uma CCE de $16,1 \pm 0,8 \%$, esta não varia para a faixa de atividade considerada. Os resultados mostram boa repetibilidade e reprodutibilidade tanto quanto à CCE como à recuperação de chumbo.

3.2.5 Condições de contagem Čerenkov

Foram definidas as seguintes condições para a contagem Čerenkov:

- 25 dias de espera para alcance de equilíbrio radioativo $^{210}\text{Pb}/^{210}\text{Bi}$.
- 12 mL de volume para a solução de contagem (10 mL EDTA $0,25 \text{ mol L}^{-1}$ e 2 mL de $\text{NH}_4\text{OH } 5 \text{ mol L}^{-1}$). A solução deverá se apresentar incolor.

Tabela 3.6: Eficiência de contagem Čerenkov de ^{210}Bi

Ensaio - Atividade - Dia	R (%)	Atividade do Padrão (Bq)	CCE (%)
1 1 A	98,3	1,731 ± 0,014	16,29
2 1 B	98,2		16,33
3 1 B	98,6		16,38
<i>média</i>	98,4 ± 0,2		16,33 ± 0,05
1 2 A	98,8	3,462 ± 0,018	15,37
2 2 A	99,7		14,19
3 2 B	97,2		16,67
4 2 B	96,3		16,62
<i>média</i>	98,3 ± 1,3		15,71 ± 1,18
1 3 A	132,1*	5,194 ± 0,027	15,39
2 3 A	101,7		15,67
3 3 B	99,0		16,85
4 3 B	100,5		16,85
<i>média</i>	100,4 ± 1,1		16,19 ± 0,77

média = 16,06 ± 0,82

Os ensaios foram realizados em dias diferentes, identificados como A e B. O tempo de contagem foi de 180 minutos para cada padrão. As incertezas correspondem a 1 desvio padrão amostral, *s*. O valor marcado com * não foi considerado na média.

- Região de contagem ótima do trítio: 0,5-5,0 keV no Tri-Carb e 50-200 canais no Quantulus²

3.3 Validação da metodologia estabelecida

Após estabelecimento da pré-concentração da amostra e condições de contagem Čerenkov, a metodologia aqui estabelecida foi aplicada em amostras de três rodadas do PNI/IRD. Os resultados de ^{210}Pb estão mostrados na Tabela 3.7 sendo que as amostras das duas primeiras rodadas foram contadas no espectrômetro Tri-Carb 2750 TR/LL, enquanto que as amostras da terceira rodada foram contadas no espectrômetro Quantulus 1220 devido o Tri-Carb 2750 TR/LL encontrar-se inoperante na ocasião da análise.

²Devido características próprias do espectrômetro, embora a contagem seja realizada na região do trítio o modo de contagem é na configuração do ^{14}C utilizando “Coincidence Bias = low”.

Observa-se uma boa repetibilidade, cerca de 5%, para os resultados de ^{210}Pb (Tabela 3.7). Na primeira rodada obteve-se um bom desempenho, e embora as duas rodadas seguintes apresentem valores aceitáveis, vê-se que estes se encontram entre os limites de controle. Observa-se ainda que a tendência diminui com o aumento da atividade.

Uma primeira avaliação indica que a menor recuperação de chumbo na primeira rodada favoreceu uma menor tendência. Além disto, a CCE estabelecida na época, de $14 \pm 1\%$, é inferior a utilizada atualmente de $16 \pm 1\%$ para contagem no Tri-Carb. Este dois fatores levaram a uma melhor exatidão na primeira rodada (tendência igual a - 10%) em comparação com as duas rodadas seguintes (tendência aproximada de - 28%)

Uma possível explicação para a baixa exatidão poderia estar na matriz da amostra de intercomparação: $\text{HCl } 0,5 \text{ mol L}^{-1}$. Uma vez que a concentração de cloretos nas amostras do PNI/IRD é relativamente alta, levantou-se a hipótese de perda de chumbo como íons tetracloroplumbato(II) - $[\text{PbCl}_4]^{2-}$. Para avaliar tal hipótese os íons cloreto foram previamente eliminados para prosseguimento da determinação de ^{210}Pb . As contagens foram realizadas em um espectrômetro Quantulus 1220.

Tabela 3.7: Resultados de atividades de ^{210}Pb em amostras do PNI/IRD

Alíquota	R. de Pb (%)	Atividade, Bq L^{-1}		Parâmetros de avaliação		
		Referência	Encontrada	Tendência	CV	D
1	62,5		$1,98 \pm 0,39$			
2	71,0	$2,11 \pm 0,42$	$1,80 \pm 0,36$	-10%	5%	-0,9
3	71,9		$1,90 \pm 0,37$			
<i>média</i>	68 ± 5		$1,89 \pm 0,09$			
1	85,5		$0,58 \pm 0,17$			
2	86,6	$0,88 \pm 0,17$	$0,64 \pm 0,19$	-31%	5%	-2,8
3	84,5		$0,60 \pm 0,18$			
<i>média</i>	86 ± 1		$0,61 \pm 0,02$			
1	87,1		$0,88 \pm 0,13$			
2	86,9	$1,16 \pm 0,23$	$0,87 \pm 0,13$	-25%	2%	-2,2
3	85,3		$0,85 \pm 0,13$			
<i>média</i>	86 ± 1		$0,86 \pm 0,02$			

R é o rendimento de Pb, CV o coeficiente de variação e D o desvio normalizado. Incertezas

dos valores individuais calculadas usando a lei de propagação de incertezas com nível de

confiança igual a 95,45 % ($k=2$). A incerteza dos valores médios correspondem a 1 desvio

padrão amostral.

A Tabela 3.8 mostra os resultados do estudo da influência dos íons cloreto na pré-concentração da amostra. Foram analisadas duas soluções distintas de rodadas anteriores do PNI/IRD, com e sem pré eliminação dos íons cloreto. A hipótese de perda de chumbo como íons tetracloroplumbato(II) não foi corroborada devido a análise continuar mostrando alta tendência. Vê-se ainda que a tendência foi bem superior às observadas nas análises anteriores. Uma justificativa para tal são possíveis perdas relacionadas à preservação da amostra visto serem soluções com intervalo entre data de referência e análise superior a 1 ano.

Tabela 3.8: Influência dos íons cloreto na determinação de ^{210}Pb

R. de Pb (%)	Atividade (Bq L^{-1})		Tendência
	Referência	Encontrado	
94 ± 1	$1,98 \pm 0,40^*$	$1,23 \pm 0,18$	-38%
88 ± 1	$1,30 \pm 0,26$	$0,82 \pm 0,23$	-37%

* Convertido a meio nítrico previamente à análise.

As incertezas foram calculadas usando a lei de propagação de incertezas com nível de confiança igual a 95,45 % ($k=2$) e $n=3$

Novamente foram analisadas outras duas alíquotas da primeira rodada do PNI/IRD e os resultados (Tabela 3.9) mostraram agora uma tendência alta, igual a -24%, assim como as demais amostras das rodadas anteriores. Isto indica um erro sistemático na análise. Considerando a alta tendência foi aplicado um fator de correção de 1,33 na atividade para compensar o erro sistemático. Este valor foi escolhido considerando uma tendência média da ordem de -30%. Os resultados corrigidos para as análises realizadas estão apresentados na Tabela 3.9 e mostram um bom desempenho com o emprego do fator de correção.

Tabela 3.9: Determinação de ^{210}Pb em soluções de atividade conhecida - PNI/IRD

R. de Pb (%) ^a	Atividade (Bq L^{-1})						
	Referência	Encontrado	Tendência	D	Corrigido ^c	Tendência	D
94 ± 1	1,98 ± 0,40 ^b	1,23 ± 0,18	-38%	-3,2	1,64 ± 0,24	-17%	-1,5
88 ± 1	1,30 ± 0,26	0,82 ± 0,23	-37%	-3,3	1,09 ± 0,31	-16%	-1,5
85,5 ± 0,9	0,88 ± 0,17	0,61 ± 0,18	-30%	-2,8	0,81 ± 0,23	-8%	-0,7
88,7 ± 0,4	2,11 ± 0,42	1,61 ± 0,22	-24%	-2,1	2,14 ± 0,42	1,4%	0,1
86,4 ± 0,8	1,16 ± 0,23	0,86 ± 0,13	-26%	-2,2	1,15 ± 0,17	-0,9%	-0,1

^a ± 1 desvio padrão amostral, *s*^b Convertido a meio nítrico previamente à análise.^cFator de correção $f_c = 1,33$

Incertezas calculadas usando a lei de propagação de incertezas com nível de confiança igual

a 95,45 % ($k=2$) e $n=3$

3.3.1 Desempenho da metodologia para atividades abaixo de 0,5 Bq

Foram analisadas triplicadas de 800 mL de soluções aquosas com atividades de ^{210}Pb na faixa de trabalho de 1-5 vezes o L_d ou 0,09-0,50 Bq. As amostras foram contadas no Laboratório de Radioquímica de Baixa Atividade do CDTN tanto no espectrômetro convencional Tri-Carb 2750 TR/LL como no espectrômetro Quantulus 1220 no qual foi obtido os $L_d=0,09 \text{ Bq L}^{-1}$ e $L_d=0,02 \text{ Bq L}^{-1}$, respectivamente. Obteve-se um $L_d=0,05 \text{ Bq L}^{-1}$ para as contagens realizadas contagens no Tri-Carb 2770 TR/SL localizado no Laboratório de Trítio Ambiental do CDTN. O fator de correção para o erro sistemático não foi considerado pois pode variar com o tipo de espectrômetro, nível do analito e condições de contagens. Os resultados estão apresentados na Tabela 3.10 onde observa-se a influência da da radiação de fundo na determinação.

Como esperado, observa-se que a incerteza é dependente do nível do analito sendo maior para valores mais baixos. Vê-se ainda que a exatidão aumenta com a atividade. As atividades determinadas pelas contagens realizadas no Quantulus e Laboratório de Trítio Ambiental apresentaram uma melhor exatidão quando comparadas com aquelas determinadas pelas contagens realizadas no Laboratório de Radioquímica no espectrômetro convencional Tri-Carb 2750 TR/LL indicando significativa interferência da radiação de fundo nos resultados de baixa atividade.

Tabela 3.10: Determinação de baixos teores de ^{210}Pb por Contagem Čerenkov

Referência	Atividade de ^{210}Pb (Bq L^{-1})			Rendimento de Pb, %
	Tri-Carb 2750 TR/LL ¹	Tri-Carb 2770 TR/SL ²	Quantulus 1220 ³	
$0,087 \pm 0,001$	$-0,038 \pm 0,047$	$0,041 \pm 0,026$	$0,060 \pm 0,033$	96,6
<i>média</i>	$-0,008 \pm 0,046$	$0,011 \pm 0,024$	$0,064 \pm 0,033$	97,1
	$-0,035 \pm 0,047$	$0,019 \pm 0,024$	$0,045 \pm 0,032$	96,2
	$-0,027 \pm 0,017 (-131 \%)^4$	$0,024 \pm 0,016 (-73 \%)^4$	$0,056 \pm 0,010 (-35 \%)^4$	$96,6 \pm 0,5$
$0,173 \pm 0,003$	$0,082 \pm 0,052$	$0,113 \pm 0,033$	$0,106 \pm 0,039$	94,1
<i>média</i>	$0,060 \pm 0,050$	$0,110 \pm 0,032$	$0,120 \pm 0,039$	94,4
	$0,069 \pm 0,051$	$0,133 \pm 0,035$	$0,147 \pm 0,042$	93,4
	$0,070 \pm 0,011 (-59 \%)^4$	$0,125 \pm 0,013 (-28 \%)^4$	$0,124 \pm 0,021 (-28 \%)^4$	$94,0 \pm 0,5$
$0,260 \pm 0,004$	$0,135 \pm 0,056$	$0,188 \pm 0,042$	$0,198 \pm 0,047$	94,4
<i>média</i>	$0,106 \pm 0,052$	$0,162 \pm 0,038$	$0,211 \pm 0,048$	97,2
	$0,132 \pm 0,055$	$0,164 \pm 0,038$	$0,224 \pm 0,049$	96,4
	$0,124 \pm 0,016 (-52 \%)^4$	$0,172 \pm 0,014 (-34 \%)^4$	$0,211 \pm 0,013 (-19 \%)^4$	96 ± 1
$0,433 \pm 0,006$	$0,275 \pm 0,072$	$0,345 \pm 0,063$	$0,371 \pm 0,066$	95,9
<i>média</i>	$0,278 \pm 0,072$	$0,339 \pm 0,062$	$0,373 \pm 0,067$	95,9
	$0,341 \pm 0,082$	$0,378 \pm 0,068$	$0,369 \pm 0,067$	94,1
	$0,298 \pm 0,037 (-31 \%)^4$	$0,354 \pm 0,021 (-18 \%)^4$	$0,371 \pm 0,002 (-14 \%)^4$	95 ± 1

¹ $\text{cpm}_{\text{pb}} = 4,63 \pm 0,09$; CCE = 16,1 \pm 1,4 %; $L_{\text{d}} = 0,09 \text{ Bq L}^{-1}$; Região = 0,5-5,0 keV; TriCarb 2750 TR/LL; ² $\text{cpm}_{\text{pb}} = 0,92 \pm 0,04$; CCE = 11,7 \pm 0,9 %; $L_{\text{d}} = 0,05 \text{ Bq L}^{-1}$; Região = 0,5-5,0 keV; TriCarb 2770 TR/SL; ³ $\text{cpm}_{\text{pb}} = 1,05 \pm 0,04$; CCE = 21,1 \pm 1,3 %; $L_{\text{d}} = 0,02 \text{ Bq L}^{-1}$; Região = 50-200 canais; Quantulus 1220. ⁴ Tendência, sem aplicação de fator de correção para erro sistemático. As incertezas dos valores individuais foram calculadas usando a lei de propagação de incertezas com nível de confiança igual a 95,45 % ($k=2$). A incerteza dos valores médios correspondem a 1 desvio padrão amostral.

3.4 Planilha de cálculo

Foi desenvolvida uma planilha de cálculo em OpenOffice.org 1.1.4 para ambiente Linux. São necessárias planilhas distintas para cada espectrômetro utilizado. A planilha contém 3 folhas para cálculo: da radiação de fundo (Figura 3.5), da eficiência de contagem Čerenkov (Figura 3.6) e determinação ^{210}Pb (Figura 3.7). As figuras mostradas são para o Tri-Carb 2750 TR/LL. A planilha de cálculo realça diferentemente aqueles resultados que se encontram entre $\bar{X} \pm 2sd$ e aqueles que estão fora do intervalo $\bar{X} \pm 3sd$.

S#	SMPL_ID	TEMPO	CPMA	CPMB	CPMC	SIS	tSIE	DATA	ARQUIVO	CPMA	CPMB	CPMC	OBS
34	1 BR 1	10	4,24	11,67	9,11	25,49		20/02/05	Sdata14.043				
35	1 BR 1	10	4,31	11,10	8,36	25,46		20/02/05	Sdata14.043				
36	1 BR 1	10	3,99	10,66	8,23	26,10		20/02/05	Sdata14.043				
37	1 BR 1	10	4,22	11,78	8,74	25,72		20/02/05	Sdata14.043				
38	1 Pb Branco A	10	4,70	12,68	10,16	24,52		16/03/05	sdata14.045				
39	1 Pb Branco A	10	5,11	13,22	10,18	24,75		16/03/05	sdata14.045				
40	1 Pb Branco A	10	3,90	11,11	8,65	25,72		16/03/05	sdata14.045				
41	1 Pb Branco A	10	5,61	13,03	10,99	23,33		16/03/05	sdata14.045				
42	1 Pb Branco A	10	6,04	13,32	10,45	24,45		16/03/05	sdata14.045	6,04	13,32	10,45	
43	1 Pb Branco A	10	4,84	12,95	10,38	24,55		16/03/05	sdata14.045				
44	1 Pb Branco A	10	4,53	12,71	10,61	23,77		17/03/05	sdata14.046				
45	1 Pb Branco A	10	4,80	12,26	9,64	25,09		17/03/05	sdata14.046				
46	1 Pb Branco A	10	3,13	11,43	8,90	25,88		17/03/05	sdata14.046				
47	1 Pb Branco A	10		14,92	11,55	24,06		17/03/05	sdata14.046	6,66	14,92	11,55	
48	1 Pb Branco A	10	4,20	11,79	9,34	24,80		17/03/05	sdata14.046	4,20	11,79	9,34	
49	1 Pb Branco A	10	5,61	13,63	11,30	23,02		17/03/05	sdata14.046	5,61	13,63	11,30	
50	2 Pb Branco B	10	3,70	10,89	8,15	25,32		16/03/05	sdata14.045				
51	2 Pb Branco B	10	4,00	10,88	8,86	24,30		16/03/05	sdata14.045				
52	2 Pb Branco B	10	3,50	11,46	8,40	25,87		16/03/05	sdata14.045				
53	2 Pb Branco B	10	4,84	12,10	9,90	24,00		16/03/05	sdata14.045				
54	2 Pb Branco B	10	3,83	11,22	8,80	26,77		16/03/05	sdata14.045				
55	2 Pb Branco B	10	3,50	10,94	8,14	26,18		16/03/05	sdata14.045				
56	2 Pb Branco B	10	4,03	10,57	8,56	25,48		17/03/05	sdata14.046				
57	2 Pb Branco B	10	4,01	13,53	10,82	25,98		17/03/05	sdata14.046				
58	2 Pb Branco B	10	4,91	12,35	9,63	24,45		17/03/05	sdata14.046				
59	2 Pb Branco B	10	4,50	12,36	9,94	24,71		17/03/05	sdata14.046				
60	2 Pb Branco B	10	3,80	12,24	9,75	25,95		17/03/05	sdata14.046				
61	2 Pb Branco B	10	3,90	12,26	10,32	24,91		17/03/05	sdata14.046				

Figura 3.5: Planilha de cálculo para determinação da taxa de contagem da radiação de fundo na contagem Čerenkov

File Edit View Insert Format Tools Data Window Help

/home/raquel/chumbo/Pb-Cerenkov.sxc

A2 Região A:

	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M	N
1		LL	UL		TAXA DE CONTAGEM (CPM):									
2	Região A	0.5	5.0		Região: a n n* Vial: PE									
3	Região B	0.0	18.6	Bg	4.27 ± 0.64	50	3	EDTA 0,25 M 10 mL						
4	Região C	0.5	12.0	Ef	0.142 ± 0.012	96	0	NH4OH 5 M 0,5 mL					24/11/04	
5													20/02/05 16/03/05	
6														
7								se apagar reescreva o valor no campo OBS					Valores descartados	
8	S#	SMPL_ID	TEMPO	CPMA	CPMB	CPMC	SIS	tSIE	DATA	ARQUIVO	CPMA	CPMB	CPMC	OBS
33	2Pb 1712 1A	10	19.44	31.32	28.38	17.94			20/02/05	Sdata14.043				Ppt 'direta'
34	2Pb 1712 1A	10	18.48	29.19	26.90	16.21			20/02/05	Sdata14.043				
35	2Pb 1712 1A	10	19.23	30.59	27.83	16.83			20/02/05	Sdata14.043				
36	2Pb 1712 1A	10	20.06	30.55	27.92	16.14			20/02/05	Sdata14.043				
37	2Pb 1712 1A	10	19.23	32.38	29.25	17.30			20/02/05	Sdata14.043				
38	2Pb 1712 1A	10	18.02	28.14	24.64	17.37			20/02/05	Sdata14.043				
39	3Pb 1712 1B	10	39.90	60.24	52.97	17.38			20/02/05	Sdata14.043				Ppt 'direta'
40	3Pb 1712 1B	10	36.19	52.68	48.86	15.28			20/02/05	Sdata14.043				
41	3Pb 1712 1B	10	32.58	48.35	44.70	15.37			20/02/05	Sdata14.043				
42	3Pb 1712 1B	10	34.35	49.60	47.20	14.61			20/02/05	Sdata14.043				
43	3Pb 1712 1B	10	32.45	46.39	43.47	14.79			20/02/05	Sdata14.043				
44	3Pb 1712 1B	10	35.63	49.21	46.11	13.99			20/02/05	Sdata14.043				
45	4Pb 1712 2A	10	34.19	48.46	45.31	15.08			20/02/05	Sdata14.043				Ppt 'direta'
46	4Pb 1712 2A	10	34.74	49.79	46.39	15.22			20/02/05	Sdata14.043				
47	4Pb 1712 2A	10	31.42	47.10	43.64	15.41			20/02/05	Sdata14.043				
48	4Pb 1712 2A	10	34.44	49.75	47.55	14.82			20/02/05	Sdata14.043				
49	4Pb 1712 2A	10	37.65	51.10	48.38	13.92			20/02/05	Sdata14.043				
50	4Pb 1712 2A	10	34.06	47.80	44.63	14.59			20/02/05	Sdata14.043				
51	5Pb 1712 2B	10	31.65	44.60	41.59	14.98			20/02/05	Sdata14.043				Ppt 'direta'
52	5Pb 1712 2B	10	28.33	42.26	38.96	15.59			20/02/05	Sdata14.043				
53	5Pb 1712 2B	10	34.33	50.37	47.08	15.26			20/02/05	Sdata14.043				
54	5Pb 1712 2B	10	30.20	44.05	41.06	15.19			20/02/05	Sdata14.043				
55	5Pb 1712 2B	10	33.11	48.40	45.81	14.56			20/02/05	Sdata14.043				
56	5Pb 1712 2B	10	30.19	44.90	41.81	15.07			20/02/05	Sdata14.043				
57	6Pb 1712 3A	10	48.96	69.94	66.36	14.45			20/02/05	Sdata14.043				Ppt 'direta'

Sheet 7 / 9 Default 100% STD Average=

Pb-Cerenkov.sxc - OpenOffice.org 1.1.4

File Edit View Insert Format Tools Data Window Help

/home/raquel/chumbo/Pb-Cerenkov.sxc

Bitstream Vera Sans 10 B i U A

T58 17/12/2004

	A	B	P	Q	R	S	T	U	V	W	X	Y	Z	AA
1		LL	meia-vida (dias)	5.01			R (Pb)			Padrão		±		
2	Região A	0.5	lambda (dias-1)	0.14			Pb (mg/m³)	13.5		At Bq/mL	1.7314	0.0019		
3	Região B	0.0	meia-vida (anos)	22.3			vol (mL)	8		Data ref.	15/03/04			
4	Região C	0.5	lambda (dias-1)	8.51E-05			PbSO4 (n)	157.68		2mL	3.4628			
5										3mL	5.1942			
6														
7														
8	S#	SMPL_ID	Ef	A. padrao	Data Ref.	fcorr	1 ppta	2ppta	3ppta	t	Cresc Bi	massa	Y Pb	At amostra
45	4Pb 1712 2A	0.1487	3.46	15/03/04	0.9713	17/12/04	17/12/04	17/12/04	17/12/04	65	0.9999	157.2	0.997	3.35
46	4Pb 1712 2A	0.1515	3.46	15/03/04	0.9713	17/12/04	17/12/04	17/12/04	17/12/04	65	0.9999	157.2	0.997	3.35
47	4Pb 1712 2A	0.1350	3.46	15/03/04	0.9713	17/12/04	17/12/04	17/12/04	17/12/04	65	0.9999	157.2	0.997	3.35
48	4Pb 1712 2A	0.1500	3.46	15/03/04	0.9713	17/12/04	17/12/04	17/12/04	17/12/04	65	0.9999	157.2	0.997	3.35
49	4Pb 1712 2A	0.1659	3.46	15/03/04	0.9713	17/12/04	17/12/04	17/12/04	17/12/04	65	0.9999	157.2	0.997	3.35
50	4Pb 1712 2A	0.1481	3.46	15/03/04	0.9713	17/12/04	17/12/04	17/12/04	17/12/04	65	0.9999	157.2	0.997	3.35
51	5Pb 1712 2B	0.1362	3.46	15/03/04	0.9713	17/12/04	17/12/04	17/12/04	17/12/04	65	0.9999	157.1	0.996	3.35
52	5Pb 1712 2B	0.1197	3.46	15/03/04	0.9713	17/12/04	17/12/04	17/12/04	17/12/04	65	0.9999	157.1	0.996	3.35
53	5Pb 1712 2B	0.1495	3.46	15/03/04	0.9713	17/12/04	17/12/04	17/12/04	17/12/04	65	0.9999	157.1	0.996	3.35
54	5Pb 1712 2B	0.1290	3.46	15/03/04	0.9713	17/12/04	17/12/04	17/12/04	17/12/04	65	0.9999	157.1	0.996	3.35
55	5Pb 1712 2B	0.1435	3.46	15/03/04	0.9713	17/12/04	17/12/04	17/12/04	17/12/04	65	0.9999	157.1	0.996	3.35
56	5Pb 1712 2B	0.1289	3.46	15/03/04	0.9713	17/12/04	17/12/04	17/12/04	17/12/04	65	0.9999	157.1	0.996	3.35
57	6Pb 1712 3A	0.1477	5.19	15/03/04	0.9713	17/12/04	17/12/04	17/12/04	17/12/04	65	0.9999	208.3	1.000	5.04
58	6Pb 1712 3A	0.1606	5.19	15/03/04	0.9713	17/12/04	17/12/04	17/12/04	17/12/04	65	0.9999	208.3	1.000	5.04
59	6Pb 1712 3A	0.1527	5.19	15/03/04	0.9713	17/12/04	17/12/04	17/12/04	17/12/04	65	0.9999	208.3	1.000	5.04
60	6Pb 1712 3A	0.1492	5.19	15/03/04	0.9713	17/12/04	17/12/04	17/12/04	17/12/04	65	0.9999	208.3	1.000	5.04
61	6Pb 1712 3A	0.1610	5.19	15/03/04	0.9713	17/12/04	17/12/04	17/12/04	17/12/04	65	0.9999	208.3	1.000	5.04
62	6Pb 1712 3A	0.1458	5.19	15/03/04	0.9713	17/12/04	17/12/04	17/12/04	17/12/04	65	0.9999	208.3	1.000	5.04
63	7Pb 1712 3B	0.1451	5.19	15/03/04	0.9713	17/12/04	17/12/04	17/12/04	17/12/04	65	0.9999	160.4	1.000	5.04
64	7Pb 1712 3B	0.1381	5.19	15/03/04	0.9713	17/12/04	17/12/04	17/12/04	17/12/04	65	0.9999	160.4	1.000	5.04
65	7Pb 1712 3B	0.1519	5.19	15/03/04	0.9713	17/12/04	17/12/04	17/12/04	17/12/04	65	0.9999	160.4	1.000	5.04
66	7Pb 1712 3B	0.1339	5.19	15/03/04	0.9713	17/12/04	17/12/04	17/12/04	17/12/04	65	0.9999	160.4	1.000	5.04
67	7Pb 1712 3B	0.1286	5.19	15/03/04	0.9713	17/12/04	17/12/04	17/12/04	17/12/04	65	0.9999	160.4	1.000	5.04

Sheet 7 / 9 Default 100% STD Average=17/12/04

Figura 3.6: Planilha de cálculo para determinação da eficiência de contagem Čerenkov de ²¹⁰Bi

File Edit View Insert Format Tools Data Window Help

/home/raquel/chumbo/Pb-Cerenkov.sxc

K20 =IF(\$F\$11="A";D20;IF(\$F\$11="B";E20;F20))

Determinação de Pb-210 em amostras aquosas por contagem Cerenkov

Protocolo/Arquivo: **14\data14.45-46**
 Data de Contagem: **16/03/05** a **17/03/05** EDTA 0.25 Mol/L (mL):
 NH4OH 5 Mol/L (mL):
 T / amostra (min): **10** Vial: PE
 Região Contagem: **a** LL **0.5** UL **5.0** Bi-210 meia-vida (dias) 5.0
 Background (CPM): **4.27 ± 0.64** n 50 n* 3 Pb-210 lambda (dias-1) 0.1
 Eficiência CCE: **0.142 ± 0.012** 96 0 lambda (anos) 22.3
 lambda (dias-1) 8.51E-05

S#	Amostra	0,5-5,0			0,0-18,6		0,5-12,0		Volume	Taxa de Contagem			Data
		CPMA	CPMB	CPMC	SIS	L	N	Bruta (cpm)		Líquida (cpm)	count		
2	Pb Branco	10	4.04	11.73	9.27	25.33	1.00 ± 0.01	50	4.04 ± 0.09	-0.22 ± 0.73	16/03/05	1	
8	Pb 199 1	10	12.60	22.28	19.33	19.13	0.80 ± 0.01	50	12.60 ± 0.16	8.33 ± 0.80	16/03/05	1	
9	Pb 199 2	10	12.43	22.04	19.16	19.04	0.80 ± 0.01	50	12.43 ± 0.16	8.16 ± 0.80	16/03/05	1	
10	Pb 199 3	10	13.24	22.48	19.78	18.48	0.80 ± 0.01	50	13.24 ± 0.16	8.98 ± 0.80	16/03/05	1	
11	Pb 199 4	10	12.69	22.18	19.64	18.44	0.80 ± 0.01	50	12.69 ± 0.16	8.43 ± 0.80	16/03/05	1	
12	Pb 199 5	10	13.26	22.95	19.94	18.96	0.80 ± 0.01	50	13.26 ± 0.16	8.99 ± 0.80	16/03/05	1	

Sheet 8 / 9 Default 100% STD Average=4.04

File Edit View Insert Format Tools Data Window Help

/home/raquel/chumbo/Pb-Cerenkov.sxc

C20 = 10

Cerenkov

(dias) 5.01
 (dias-1) 0.14
 (anos) 22.3
 (dias-1) 8.51E-05

S#	Amostra	Data		t	Cresc	massa	R(Pb)	Pb-210 : n. conf 95%		LD	Corr. dias	Atividade fcorr
		count	3ppta					Em	Bq/L			
2	Pb Branco	16/03/05	15/02/05	29	0.9819	115.7	0.734	16/03/05	-0.037 ± 0.043	0.07	0	1.00
8	Pb 199 1	16/03/05	15/02/05	29	0.9819	112.6	0.714	11/10/04	1.771 ± 0.322	0.09	156	1.01
9	Pb 199 2	16/03/05	15/02/05	29	0.9819	98.5	0.625	11/10/04	1.984 ± 0.361	0.10	156	1.01
10	Pb 199 3	16/03/05	15/02/05	29	0.9819	112.6	0.714	11/10/04	1.909 ± 0.346	0.09	156	1.01
11	Pb 199 4	16/03/05	15/02/05	29	0.9819	111.9	0.710	11/10/04	1.803 ± 0.327	0.09	156	1.01
12	Pb 199 5	16/03/05	15/02/05	29	0.9819	113.3	0.719	11/10/04	1.900 ± 0.344	0.09	156	1.01

Sheet 8 / 9 Default 100% STD Average=10

Figura 3.7: Planilha de cálculo para determinação de ²¹⁰Pb por contagem Čerenkov

Conclusão

Foi estabelecida uma metodologia alternativa para determinação de ^{210}Pb em água usando o efeito Čerenkov. A determinação de ^{210}Pb por contagem Čerenkov destaca-se por:

- A detecção do efeito Čerenkov em um espectrômetro de cintilador líquido ocorre na região de baixa energia sendo bastante sensível à taxa de radiação de fundo.
- A eficiência de contagem Čerenkov diminui consideravelmente devido ao processo de “quenching” óptico.
- A solução de contagem deve se apresentar incolor visto que o uso de curva de “quenching” não é aplicável.
- O preparo da amostra é laborioso, entretanto uma vez obtida a solução de contagem, a realização da contagem e tratamento dos dados é simples.
- Apresenta boa seletividade devido a não interferência de radionuclídeos da cadeia de decaimento do ^{238}U e ^{232}Th na análise.
- Não há degradação da amostra no pós preparo possibilitando a re-contagem da mesma.
- Redução no tempo e custo da análise. O custo do preparo da amostra fica diluído uma vez que o mesmo preparo de amostra atende a necessidade da determinação de ^{226}Ra e ^{228}Ra que juntamente com o ^{210}Pb são os radionuclídeos de interesse para monitoramento ambiental.
- Apresenta boa repetibilidade e limites de detecção adequados para amostras aquosas ambientais
- A pré-concentração da amostra e obtenção do rendimento químico são as etapas críticas nesta metodologia.

A validação da metodologia por participação continuada em um programa de intercomparação permitiu avaliar o desempenho do método indicando a necessidade de melhoramentos. Observou-se que se a incerteza dos valores de referência não é negligenciável, a

avaliação dos resultados deverá considerar a incerteza do material de referência assim como a variabilidade estatística.

A utilização de um fator de correção para compensação da tendência negativa se mostrou adequada com a obtenção de valores no intervalo entre os níveis de advertência. Entretanto estudos futuros para conhecimento e correção do erro sistemático deverão ser realizados. Algumas hipóteses são levantadas para a origem de tal erro sistemático e sugestão de correção do mesmo:

- Contaminação do precipitado de PbSO_4 com EDTA. Assim, uma vez que recuperação de chumbo é determinada gravimetricamente, estaria ocorrendo uma superestimação da recuperação de chumbo. Até o momento o PbSO_4 é deixado em repouso por no mínimo 12 horas junto à solução mãe podendo estar ocorrendo lenta precipitação de EDTA.
- Introdução de etapa de purificação do precipitado de PbSO_4 .
- Reavaliação da recuperação do chumbo na forma de PbC_2O_4 .

Referências Bibliográficas

- Al-Masri, M. S. (1996). Cerenkov counting technique. *J. Radioanal. Nucl. Chem., Art.*, 207(1):205–213. 1.5.2, 1.8, 1.9.3
- Al-Masri, M. S., Hamwi, A., e Mikhlallaty, H. (1997). Radiochemical determination of lead-210 in environmental water samples using Cerenkov counting. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 219(1):73–75. 1.5.2, 1.6, 1.9.8, 2.1.1, 3.1
- Barros Neto, B., Scarminio, I. S., e Bruns, R. E. (1995). *Planejamento e Otimização de Experimentos*. Editora da UNICAMP, Campinas, 2 edição. 2.1.1, 2.1.1, 2.1.1, 2.1
- Belcher, E. H. (1953). The luminescence of irradiated transparent media and the Cerenkov effect: I. The luminescence of aqueous solutions of radioactive isotopes. *Proc. R. Soc. A*, 216:90–102. 1.8
- Blais, J. S. e Marshall, W. D. (1988). Determination of lead-210 in admixture with bismuth-210 and polonium-210 in quenched samples by liquid scintillation counting. *Anal. Chem.*, 60(18):1851–1855. 1.3.2, 1.5.2
- Blanco, P., Lozano, J. C., Gómez Escobar, V., e Vera Tomé, F. (2004). A simple method for ^{210}Pb determination in geological samples by liquid scintillation counting. *Appl. Radiat. Isot.*, 60(1):83–88. 1.3.2, 1.6, 2.1.1, 1, 3.1
- Carvalho, F. P. (1995). ^{210}Po and ^{210}Pb intake by the Portuguese population: the contribution of seafood in the dietary intake of ^{210}Po and ^{210}Pb . *Health Phys.*, 69(4):469–480. 1.1
- CNEN (1988). Diretrizes básicas de radioproteção - CNEN-NE-3.01. Comissão Nacional de Energia Nuclear, Brasil. 1.1, 1.1
- Currie, L. A. (1968). Limits for qualitative detection and quantitative determination: application to radiochemistry. *Anal. Chem.*, 40(3):586–593. 1.3.1, 2.3.2, 2.2, 2.3.2
- Elrick, R. H. e Parker, R. P. (1968). The use of Cerenkov radiation in the measurement of β -emitting radionuclides. *Int. J. Appl. Radiat. Isot.*, 19(3):263–271. 1.8

- Eurachem (1998). The fitness for purpose of analytical methods: a laboratory guide to method validation and related topic. LGC Teddington Ltd, UK. (First English Edition 1.0). 2.4
- EURATOM (2001). Commission recommendation of 20 december 2001 on the protection of the public against exposure to radon in drinking water supplies. (2001/928/Euratom). 1.1
- Federal Provincial Subcommittee on Drinking Water (1999). Summary of guidelines for Canadian drinking water quality. Canadian Government Publishing. 1.1
- Garcia, G. e Grau Malonda, A. (2002). The influence of stopping power on the ionisation quench factor. *Appl. Radiat. Isot.*, 56(1-2):295–300. 1.4.1
- Godoy, J. M., Lauria, D. C., Godoy, M. L. D. P., e Cunha, R. P. (1994). Development of a sequential method for the determination of ^{238}U , ^{234}U , ^{230}Th , ^{232}Th , ^{228}Ra , ^{226}Ra , and ^{210}Pb in environmental samples. *J. Radioanal. Nucl. Chem., Art.*, 182(1):165–169. 1.5.1, 1.6
- Godoy, J. M., Mendonça, A. H., e Sachet, I. (1987). Análise de ^{238}U e ^{210}Pb em amostras ambientais por espectrometria gama de baixa energia. *Quim. Nova*, 10(3):180–184. 1.3.1
- Grau Carles, A. e Grau Malonda, A. (1995). Radionuclide standardization by Cherenkov counting. *Appl. Radiat. Isot.*, 46(8):799–803. 1.7.1, 1.8
- Grau Carles, A. e Grau Malonda, A. (1998). CHEREN, the Cherenkov counting efficiency. *Comput. Phys. Commun.*, 111(1-3):258–264. 1.8
- Hurtado, S., García-Tenorio, R., e García-León, M. (2003). ^{210}Pb determination in lead shields for low-level γ -spectrometry applying two independent radiometric techniques. *Nucl. Instr. Methods Phys. Res. A*, 497:381–388. 1.5.2
- Hurtgen, C., Jerome, S., e Woods, M. (2000). Revisiting Currie - how low can you go? *Appl. Radiat. Isot.*, 53:45–50. 2.3.2, 2.3.2, 2.2
- ICRP (1996). Limits for intakes of radionuclides - ICRP-72. Oxford. International Commission on Radiological Protection. 1.1
- ISO-GUM (1998). *Guia para a expressão da incerteza de medição*. ABNT, INMETRO, SBM, Rio de Janeiro. 2ª edição brasileira em língua portuguesa. 2.3.1
- Jaworowski, Z. (1969). Radioactive lead in the environment and in the human body. *At. Ener. Rev.*, 7(1):3–45. 1.1

- Jia, G., Belli, M., Blasi, M., Marchetti, A., Rosamilia, S., e Sansone, U. (2000). ^{210}Pb and ^{210}Po determination in environmental samples. *Appl. Radiat. Isot.*, 53:115–120. 1.5.1, 1.6
- Katzlberger, C., Wallner, G., e Irlweck, K. (2001). Determination of ^{210}Pb , ^{210}Bi and ^{210}Po in natural drinking water. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 249(1):191–196. 1.1, 1.3.2, 1.6
- Kellogg, T. F. (1983). The effect of sample composition and vial type on Cerenkov counting in a liquid scintillation counter. *Anal. Biochem.*, 134:137–143. 1.8, 1.9.5, 1.9.7
- Kessler, M. J., editor (1989). *Liquid Scintillation Analysis: science and technology*. Packard Instrument Company. 1.9.5, 1.9.8
- Kim, C., Lee, Y., e Ong, S. K. (2003). Factors affecting EDTA extraction of lead from lead-contaminated soils. *Chemosphere*, 51(9):845–853. 1
- Kim, Y.-J., Kim, C.-K., e Lee, J.-I. (2001). Simultaneous determination of ^{226}Ra and ^{210}Pb in groundwater and soil samples by using the liquid scintillation counter - suspension gel method. *Appl. Radiat. Isot.*, 54:275–281. 1.3.2, 1.6, 2.1.1, 3.1
- Kralik, C., Friedrich, M., e Vojir, F. (2003). Natural radionuclides in bottled water in Austria. *J. Environ. Radioact.*, 65(2):233–241. 1.1, 1.6
- L'Annunziata, M. F. (1998). *Handbook of Radioactivity Analysis*, capítulo Cherenkov counting, pages 453–505. Academic Press, San Diego. 1.9.4, 3, 1.9.5, 1.9.8
- Lebecka, J. M., Mielnikov, A., Chalupnik, S., e Skubacz, K. (1992). Liquid scintillation counting of ^{210}Pb in grass and soil. In Noakes, J. E., Schönhofer, F., e Polach, H. A., editores, *Liquid Scintillation Spectrometry 1992 - Int. Conf. on Advances in LSC*, pages 455–459, The university of Arizona, Tucson, Arizona USA. RADIOCARBON. 1.3.2, 1.6, 2.1.1, 1
- Marshall, J. (1952). Particle counting by Čerenkov radiation. *Phys. Rev.*, 86:685–693. 1.7.1, 1.4
- Mingote, R. M. e Dolabella, L. M. P. (2003). Análise de ^{226}Ra e ^{228}Ra em águas de superfície e subterrâneas: avaliação dos parâmetros variáveis no procedimento. (in press). 2.1, 2.1
- Nieri Neto, A. e Mazzilli, B. (1998). Evaluation of ^{210}Po and ^{210}Pb in some mineral spring waters in Brazil. *J. Environ. Radioact.*, 41(1):11–18. 1.1, 1.5.1, 1.6
- Nobel lectures, editor (1964). *Nobel lectures. Physics, 1942-1962*. Elsevier Publishing Company. 1.7.1, 1.7.1

- Ortega, X., Vallés, I., e Serrano, I. (1996). Natural radioactivity in drinking water in Catalonia (Spain). *Environ. Int.*, 22(S1):S347–S354. 1.5.1, 1.6
- Peres, A. C. e Hiromoto, G. (2002). Evaluation of ^{210}Pb and ^{210}Po in cigarette tobacco produced in Brazil. *J. Environ. Radioact.*, 62(1):115–119. 1.5.1
- Rocha, Z., Linhares, M. G. M., Carvalhaes Neto, F. S., e Mingote, R. M. (2004). The tritium laboratory at CDTN, Brazil: construction and operation. In *International Symposium on Quality Assurance for Analytical Methods in Isotope Hydrology*, pages 23–24, Vienna, Austria. International Atomic Energy Agency - IAEA. IAEA-CN-119. 2.4
- Ross, H. H. (1969). Measurement of β -emitting nuclides using Cerenkov radiation. *Anal. Chem.*, 41(10):1260–1265. 1.5.2, 1.7.1, 1.8, 1.9.1, 1.9.2
- Scarpitta, S. C. e Fisenne, I. M. (1996). Cerenkov counting as a complement to liquid scintillation counting. *Appl. Radiat. Isot.*, 47(8):795–800. 1.7.2, 1.9.5
- Takiue, M., Natake, T., Fujii, H., e Aburai, T. (1996). Accuracy of Cerenkov measurements using a liquid scintillation spectrometer. *Appl. Radiat. Isot.*, 47(1):123–126. 3, 1.9.7
- Thomas, P. A., Fisenne, I., Chorney, D., Bawejal, A. S., e Tracy, B. L. (2001). Human absorption and retention of polonium-210 from caribou meat. *Radiat. Prot. Dosim.*, 97(3):241–250. 1.1
- Thompson, M., Ellison, S. L. R., e Wood, R. (2002). Harmonized guidelines for single-laboratory validation of methods of analysis (IUPAC technical report. *Pure Appl. Chem.*, 74(5):835–855. 2.4
- To, D. (1993). Radiochemical determination of low-level lead-210 in environmental water samples. *Anal. Chem.*, 65(19):2701–2703. 1.2, 1.6, 2.1.1
- Tosheva, Z., Kies, A., Klosen, M., e Veltchev, K. (2004). Determination of ultra-low concentrations of Pb-210 in Antarctic glacier with cation exchange resins filter-results, problems and perspectives. *Appl. Radiat. Isot.*, 61:267–271. 1.3.1, 1.6
- UNSCEAR (2000). Sources and effects of ionizing radiation. United Nations. 1.1, 1.1
- Vreček, P., Benedik, L., e Pihlar, B. (2004). Determination of ^{210}Pb and ^{210}Po in sediment and soil leachates and in biological materials using a Sr-resin column and evaluation of column reuse. *Appl. Radiat. Isot.*, 60(5):717–723. 1.5.1

WHO (2004). *Guidelines for drinking water quality*, volume 1. World Health Organization, Geneva, third edição. 1.1, 1.1

Yamamoto, M., Abe, T., Kuwabara, J., Ueno, K., e Takizawa, Y. (1994). Polonium-210 and lead-210 in marine organisms: intake levels for Japanese. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 178(1):81–90. 1.4.1