

37.095883



AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE
DE SÃO PAULO

**ANÁLISE MULTIELEMENTAR E ISOTÓPICA EM COMPOSTOS
DE URÂNIO POR ESPECTROMETRIA DE MASSAS COM
FONTE DE PLASMA INDUZIDO (ICPMS)**

OLÍVIO PEREIRA DE OLIVEIRA JUNIOR

Dissertação apresentada como parte
dos requisitos para obtenção do Grau
de Mestre em Ciências na Área de
Reatores Nucleares de Potência e
Tecnologia do Combustível Nuclear.

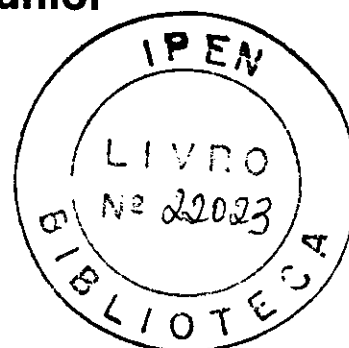
Orientador:
Dr. Jorge Eduardo de Souza Sarkis

**São Paulo
2000**

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Autarquia associada a Universidade de São Paulo

**ANÁLISE MULTIELEMENTAR E ISOTÓPICA EM COMPOSTOS
DE URÂNIO POR ESPECTROMETRIA DE MASSAS COM FONTE
DE PLASMA INDUZIDO (ICPMS)**

Olívio Pereira de Oliveira Junior



**Dissertação apresentada como parte
dos requisitos para obtenção do Grau
de Mestre em Ciências na Área de
Reatores de Potência e Tecnologia do
Combustível Nuclear**

**Orientador:
Dr. Jorge Eduardo de Souza Sarkis**

São Paulo

“ Nothing can replace the attitude, the devotion and the skill of the analyst”.

Professor Paul DeBièvre

Agradecimentos

Os meus agradecimentos são dedicados :

a todos os professores que tive em minha vida, desde o jardim de infância até o ensino superior. Eles nunca saberão desta minha homenagem, fruto de um sincero reconhecimento de sua devoção à transmissão do saber;

a todos os meus companheiros de trabalho, que por anos compartilharam as suas vidas comigo nos diversos laboratórios onde trabalhei;

ao Dr Jorge Eduardo de Souza Sarkis, pela orientação segura, respeito e consideração na execução deste trabalho;

ao Centro Tecnológico da Marinha em São Paulo (CTMSP), pela confiança depositada na capacidade do cientista brasileiro, base de um verdadeiro desenvolvimento tecnológico nacional;

ao Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN), pela sólida formação científica que recebi no âmbito da tecnologia nuclear;

e à Deus, alegria da minha juventude, pela oportunidade de amadurecer como homem no fascinante mundo da tecnologia.

ANÁLISE MULTIELEMENTAR E ISOTÓPICA EM COMPOSTOS DE URÂNIO POR ESPECTROMETRIA DE MASSAS COM FONTE DE PLASMA INDUZIDO (ICPMS)

Olívio Pereira de Oliveira Junior

RESUMO

A espectrometria de massas com fonte de plasma induzido é uma poderosa técnica de análise multielementar e isotópica que pode ter diversas aplicações no âmbito do ciclo do combustível nuclear. Entre estas possíveis aplicações destacam-se a análise multielementar de impurezas e a análise isotópica em compostos de urânio. Inicialmente estudou-se os parâmetros operacionais com o objetivo de identificar quais são os valores que otimizam a performance do instrumento. Em seguida, determinou-se as figuras de mérito do instrumento. Por último, desenvolveu-se um procedimento para análise multielementar de impurezas e outro para análise isotópica em compostos de urânio. Os resultados experimentais revelaram que o procedimento para análise multielementar atende os requisitos das normas técnicas podendo ser utilizado para determinar a concentração de 42 elementos químicos, a saber: Be, B, Na, Mg, Al, Si, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Zr, Mo, Ag, Cd, Sn, W, Pb, Bi, Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Hf e Th. Por outro lado, os resultados da análise isotópica revelaram que o procedimento desenvolvido pode ser utilizado para caracterizar o combustível nuclear enriquecido até 20 %.

MULTIELEMENTAL AND ISOTOPIC ANALYSIS IN URANIUM COMPOUNDS BY INDUCTIVELY COUPLED PLASMA MASS SPECTROMETRY (ICPMS)

Olívio Pereira de Oliveira Junior

ABSTRACT

The inductively coupled plasma mass spectrometry is a powerful technique for multielemental and isotopic analysis having several possible applications within the nuclear fuel cycle. Among these applications the multielemental analysis of impurities and the isotopic analysis of uranium compounds are of great interest. The initial activity carried out in this work was the optimisation of the instrument operational parameters. Then, the analytical figures of merit were determined. Finally, multielemental and isotopic analytical procedures were developed. The experimental results showed that the multielemental analysis complies to the requirements of the standards and might be used to determine the concentration of 42 chemical elements such as: Be, B, Na, Mg, Al, Si, Ca, Ti, V, Cr, Fe, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Zr, Mo, Ag, Cd, Sn, W, Pb, Bi, Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Hf e Th. On the other hand the results of the isotopic analysis showed that the procedure may be used for the characterisation of the nuclear fuel enriched up to 20 %.

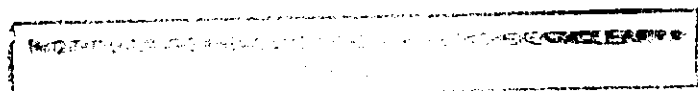
SUMÁRIO

	Página
1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVO	5
3. CONSIDERAÇÕES TEÓRICAS	5
4. METODOLOGIA	8
4.1 Instrumento Analítico	10
4.1.1 Sistema de Introdução de Amostras	12
4.1.2 Interface	13
4.1.3 Espectrômetro de Massas	13
4.1.4 Sistema de Aquisição de Dados	14
4.1.5 Sistema de Controle	14
4.2 Reagentes Químicos, Materiais Certificados e Acessórios	15
4.2.1 Água Desionizada	15
4.2.2 Ácido Nítrico	15
4.2.3 Padrões de Elementos Químicos Puros	15
4.2.4 Frascos Volumétricos	16
4.2.5 Micropipetas	16
4.2.6 Cadinho de Platina	16
4.2.7 Materiais de Referência	16
4.3 Determinação dos Parâmetros Operacionais Ideais	17
4.4 Análise das Figuras de Mérito do Sistema	18
4.5 Procedimento Analítico para Análise Multielementar de Impurezas	19
4.5.1 Preparação dos Padrões para Calibração	19
4.5.1.1 Solução de Padrão Interno	19
4.5.1.2 Solução Padrão Multielementar	20
4.5.1.3 Solução Base de Urânio	20
4.5.1.4 Branco Reagente	21
4.5.1.5 Branco Matriz	21
4.5.1.6 Solução Padrão de Calibração 1	21
4.5.1.7 Solução Padrão de Calibração 2	22
4.5.1.8 Solução Padrão de Calibração 3	22

4.5.2	Preparação da Amostra Certificada	22
4.5.3	Programação do Experimento	23
4.5.3.1	Conjunto de Elementos Analisados	24
4.5.3.2	Método de Processamento das Soluções	25
4.5.3.3	Sequência de Processamento das Amostras	25
4.5.4	Metodologia para a Avaliação de Resultados	26
4.6	Procedimento Analítico para Análise Isotópica	27
4.6.1	Preparação da amostra	27
4.6.2	Execução da Análise Isotópica	28
4.6.3	Metodologia para a Avaliação dos Resultados	29
4.6.3.1	Determinação da Precisão Interna (Repetibilidade)	31
4.6.3.2	Determinação da Precisão Externa (Reprodutibilidade)	33
4.6.3.3	Determinação do Fator de Discriminação de Massa	34
4.6.3.4	Determinação Erro Sistemático	36
4.6.3.5	Determinação Erro Global	37
4.6.3.6	Verificação da Linearidade do Espectrômetro de Massas	38
4.6.3.7	Elaboração do Gráfico de Controle	41
5.	RESULTADOS EXPERIMENTAIS E DISCUSSÃO	42
5.1	Determinação dos Parâmetros Operacionais Ideais	42
5.2	Figuras de Mérito Características do Sistema	50
5.3	Resultados da Análise Multielementar	59
5.4	Resultados da Análise Isotópica	93
5.4.1	Determinação da Precisão Interna e Externa	93
5.4.2	Determinação Fator de Discriminação de Massa	96
5.4.3	Determinação do Erro Sistemático	99
5.4.4	Determinação do Erro Global	105
5.4.5	Verificação da Linearidade do Espectrômetro	106
5.4.6	Determinação o Gráfico de Controle	110
6.	CONCLUSÕES	111

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

APENDICE



LISTA DE FIGURAS

FIGURA	PÁGINA
Esquema de um Espectrômetro de Massas com Fonte de Plasma Induzido (ICPMS)	11
Influência da Vazão Nebulizador na Intensidade do Sinal de Resposta	43
Influência da Vazão do Gás de Refrigeração na Intensidade do Sinal de Resposta	43
Influência da Vazão do Gás Auxiliar na Intensidade do Sinal de Resposta	44
Influência da Vazão de Aspiração na Intensidade do Sinal de Resposta	45
Influência da Potência de Rádio Frequência na Intensidade do Sinal de Resposta	45
Influência da Profundidade da Amostragem de Íons no Plasma na Intensidade do Sinal de Resposta	47
Influência da Tensão de Alimentação no Multiplicador de Elétrons na Intensidade do Sinal de Resposta	47
Influência do Tempo Morto nos Valores de Razão Isotópica	48
Influência da Concentração na Intensidade do Sinal de Resposta	55
Intensidade do Sinal de Resposta em Função do Tempo	57
Influência da Concentração da Matriz de Urânio na Intensidade do Sinal de Resposta	58
Valores de Concentração Medidos para o CRM 124-1	72
Precisão de Medição Obtida para o CRM 124-1	72
Exatidão de Medição Obtida para o CRM 124-1	72
Valores de Concentração Medidos para o CRM 124-2	73
Precisão de Medição Obtida para o CRM 124-2	73
Exatidão de Medição Obtida para o CRM 124-2	73
Valores de Concentração Medidos para o CRM 124-3	74
Precisão de Medição Obtida para o CRM 124-3	74
Exatidão de Medição Obtida para o CRM 124-3	74

22.	Valores de Concentração Medidos para o CRM 124-4	75
23.	Precisão de Medição Obtida para o CRM 124-4	75
24.	Exatidão de Medição Obtida para o CRM 124-4	75
25.	Valores de Concentração Medidos para o CRM 124-5	76
26.	Precisão de Medição Obtida para o CRM 124-5	76
27.	Exatidão de Medição Obtida para o CRM 124-5	76
28.	Valores de Concentração Medidos para o CRM 124-6	77
29.	Precisão de Medição Obtida para o CRM 124-6	77
30.	Exatidão de Medição Obtida para o CRM 124-6	77
31.	Valores Experimentais de Razão Isotópica $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ para o Material Não Certificado	95
32.	Resultados Experimentais de Razão Isotópica Obtidos com o Material Isotópico de Referência Certificado ICRM – U500 ($^{235}\text{U} / ^{238}\text{U} = 0,99970 \pm 0,00142$)	99
33.	Resultados Experimentais de Razão Isotópica Obtidos com o Material Isotópico de Referência Certificado ICRM - U200 ($^{235}\text{U} / ^{238}\text{U} = 0,25126 \pm 0,00026$)	102
34.	Erro Percentual entre Valores Experimentais e Certificados de Razão Isotópica $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ para o Material Isotópico de Referência Certificado ICRM U200 Analisado em 10 Datas Diferentes	103
35.	Resultados Experimentais de Razão Isotópica Obtidos com o Material Isotópico de Referência Certificado ICRM - U200 ($^{234}\text{U} / ^{238}\text{U} = 0,001564 \pm 0,000004$)	104
36.	Resultados Experimentais de Razão Isotópica Obtidos com o Material Isotópico de Referência Certificado ICRM - U200 ($^{236}\text{U} / ^{238}\text{U} = 0,00266 \pm 0,000008$)	104
37.	Erros Sistemáticos Obtidos para as Razões Isotópicas $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ e $^{236}\text{U} / ^{238}\text{U}$ utilizando o Material Isotópico de Referência Certificado ICRM - U200	105
38.	Linearidade para o espectrômetro para a Razão Isotópica $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ na faixa de 0,5 à 97,0 % de Enriquecimento Nominal	108
39.	Linearidade para o Espectrômetro para a Razão Isotópica $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ na faixa de 0,5 à 97,0 % de Enriquecimento Nominal	109
40.	Linearidade para o Espectrômetro para a Razão Isotópica $^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$ na faixa de 0,5 à 97,0 % de Enriquecimento Nominal	109
41.	Gráfico de Controle Semestral do Espectrômetro de Massas	110

LISTA DE TABELAS

TABELA	PÁGINA
Parâmetros para Aquisição de Dados no Espectrômetro	24
Tempos de Processamento das Soluções	25
Seqüência de Processamento das Soluções	26
Razões Isotópicas do Urânio nos Materiais de Referência Certificados	38
Comparação entre Parâmetros Operacionais Utilizados Experimentalmente e Publicados na Literatura	49
Estabilidade de Medição para Períodos Curtos	51
Limites de Detecção para Elementos de Solução de Calibração	52
Limites de Quantificação para Elementos de Solução Multielementar	53
Limites de Quantificação para os Elementos do Grupo dos Terras Raras	54
0. Influência da Vazão do Nebulizador nos Níveis de Ions Duplos e Óxidos Gerados	56
1. Resultados Experimentais Obtidos para o Material de Referência Certificado CRM 124-1	60/61
2. Resultados Experimentais Obtidos para o Material de Referência Certificado CRM 124-2	62/63
3. Resultados Experimentais Obtidos para o Material de Referência Certificado CRM 124-3	64/65
4. Resultados Experimentais Obtidos para o Material de Referência Certificado CRM 124-4	66/67
5. Resultados Experimentais Obtidos para o Material de Referência Certificado CRM 124-5	68/69
6. Certificado CRM Resultados Experimentais Obtidos para o Material de Referência 124-6	70/71
7. Média dos Valores de Concentração Experimentais, Desvio Padrão, Reprodutibilidade e Exatidão para o CRM 124-1	78
8. Média dos Valores de Concentração Experimentais, Desvio Padrão, Reprodutibilidade e Exatidão para o CRM 124-2	79
9. Média dos Valores de Concentração Experimentais, Desvio Padrão, Reprodutibilidade e Exatidão para o CRM 124-3	80

0. Média dos Valores de Concentração Experimentais, Desvio Padrão, Reprodutibilidade e Exatidão para o CRM 124-4	81
1. Média dos Valores de Concentração Experimentais, Desvio Padrão, Reprodutibilidade e Exatidão para o CRM 124-5	82
2. Média dos Valores de Concentração Experimentais, Desvio Padrão, Reprodutibilidade e Exatidão para o CRM 124-6	83
3. Reprodutibilidade Obtida para cada Elemento Químico nos Diversos Materiais de Referência Certificados Analisados e Valor Médio da Reprodutibilidade	84
4. Exatidão Obtida para cada Elemento Químico nos Diversos Materiais de Referência Certificados Analisados e Valor Médio da Reprodutibilidade	85
5. Espécies Interferentes mais Importantes	88
6. Energia e Grau de Ionização de Alguns Elementos	89
7. Características Gerais do Procedimento Analítico	91
8. Valores de Concentração Máxima Requerida pela Norma ASTM C 753 e Valores Experimentalmente obtidos em Amostra de UO_2	92
9. Resultados Experimentais de Razão Isotópica $^{235}U/^{238}U$ em um Material Não Certificado	94
10. Resultados de Precisão Interna e Precisão Externa Obtidos Experimentalmente e Encontrados na Literatura	96
1. Comparação Entre os Valores de Erro Sistemático Produzidos Para Cada Razão Isotópica no Material Isotópico de Referência Certificado (ICRM U-500)	98
2. Comparação Entre os Valores de Erro Sistemático Produzidos Para Cada Razão Isotópica no Material Isotópico de Referência Certificado (ICRM U-200)	100
3. Resultados Experimentais de Razão Isotópica $^{235}U/^{238}U$ em um Material Certificado. ICRM U 200	101
4. Erro Global Produzido Para Cada Razão Isotópica no Material Isotópico de Referência Certificado ICRM - U200	106
5. Valores do Fator de Correção Obtidos para Cada Material Isotópico de Referência Certificado Utilizando a Razão Isotópica $^{235}U/^{238}U$	107

1 INTRODUÇÃO

O processo de desenvolvimento humano ao longo da história esteve sempre intimamente associado ao uso da energia na medida em que energia abundante significa evidentemente uma maior possibilidade de progresso e conforto para o homem.

Entretanto, no mundo contemporâneo, verifica-se um nível de utilização de energia jamais visto na história. Todas as atividades do homem desde o trabalho até ao lazer têm como requisito fundamental a disponibilidade da energia. Observa-se também a existência de um grande desequilíbrio no consumo mundial, com os países ricos e desenvolvidos consumindo a maior parte da energia elétrica gerada no mundo¹.

Os países em desenvolvimento, desejosos de atingir os níveis de conforto verificados nos países desenvolvidos, enfrentam o desafio de incorporar à sociedade de consumo uma enorme massa populacional o que requer grande quantidade de energia elétrica.

Dentre as diversas formas de produção de energia elétrica, a energia nuclear ocupa um lugar de muita importância contribuindo atualmente com 17,5 % do consumo mundial através da operação de 434 reatores de potência, desde que o primeiro entrou em operação em 1956 em Sellafield, Inglaterra².

A energia elétrica produzida pelas centrais nucleares ocupa um lugar proeminente na matriz energética de vários países como é o caso da Lituânia (77,2 %, 2 reatores), França (75,8%, 58 reatores), Bélgica (55,2%, 7 reatores), Coreia (41,4%, 15 reatores), Japão (35,6%, 53 reatores), e EUA (18,7%, 104 reatores). No Brasil, a participação da energia nuclear é de apenas 1,1%, proveniente da Usina Nuclear de Angra I, inaugurada em 1986 com a capacidade de 626MWe. No início do ano 2.000, com o início das operações da Usina de Angra II, com capacidade de 1.229 MWe, a participação da energia nuclear na matriz energética brasileira triplicará².

O insumo básico de uma usina nuclear é o urânio enriquecido, combustível cujo ciclo engloba sucessivas e complexas etapas de transformação física, química e isotópica, desde a sua mineração e refino passando pela conversão, enriquecimento, fabricação do elemento combustível, reprocessamento até chegar ao armazenamento dos rejeitos nucleares³.

O urânio encontra-se largamente distribuído na face da terra, em concentrações ao redor de 4 partes por milhão (ppm) na sua superfície e 1,5 partes por bilhão (ppb) nas águas do mar⁴. O Brasil possui a sexta maior reserva mundial, estimada em torno de 300.000 toneladas e a partir deste ano passará a consumir em torno de 460 toneladas anuais. A produção mundial deste elemento atingiu em 1.998 a cifra de 33.932 toneladas sendo que os maiores produtores foram respectivamente Canadá (32,2 %), Austrália (14,6 %), Nigéria (11,0 %), Namíbia (8,3 %) e Estados Unidos (5,5 %)⁵.

Por ser um material chave no processo de produção da energia nuclear, o urânio é considerado um material altamente estratégico. No Brasil, as jazidas desse elemento pertencem à União, que é a única entidade autorizada a explorá-las. No entanto, acordos internacionais de contabilidade gerenciados pela Agência Internacional de Energia Atômica (AIEA) efetuam um rígido controle sobre o inventário e a movimentação desse material dentro de cada instalação nuclear do país

O domínio tecnológico do ciclo do combustível nuclear apresenta grande interesse comercial já que as suas atividades geram negócios anuais da ordem de 7 à 8 bilhões de dólares americanos⁵. Para um país como o Brasil, o domínio completo do ciclo apresenta ainda uma componente social, em vista da energia necessária para atender a elevada taxa anual de crescimento populacional (1,5 %), bem como ao próprio aumento do consumo de energia per capita no país, fruto da melhoria das condições de vida da população.

O controle dos processos de produção das unidades industriais envolvidas no ciclo do combustível (conversão de DUA para UF₆, destilação do UF₆, reconversão de UF₆ para UO₂, etc) requer a utilização de técnicas analíticas para a caracterização química e isotópica dos compostos de urânio. Entre as análises mais importantes a serem efetuadas encontram-se a análise do conteúdo total de urânio, a análise multielementar de impurezas e a análise isotópica de urânio^{6,7,8}.

A análise do conteúdo total de urânio é necessária para o controle da quantidade desse elemento presente nos compostos processados em cada etapa do ciclo. Ela pode ser executada por diversos métodos⁹ como, por exemplo, colorimetria, fluorimetria, polarografia ou pelo método de titulação potenciométrica "NBL Davies-Gray", reconhecido por permitir a obtenção de resultados altamente precisos e exatos. Esta análise é de grande interesse para as atividades de contabilidade e controle de materiais nucleares.

A análise de impurezas presentes no urânio é fundamental para que se possa limitar a concentração de elementos químicos indesejáveis, como os que formam fluoretos voláteis (Ti, V, Sb, Nb, Mo, Ru, Ta, W, etc) afetando fortemente a eficiência da etapa de enriquecimento isotópico, de boro e lantanídeos (Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, etc) que moderam excessivamente a reação nuclear devido a sua elevada seção de choque e metais em geral, que afetam o nível de pureza geral do urânio enriquecido¹¹.

Por último, a análise isotópica é necessária para determinar a concentração do isótopo físsil no combustível nuclear. Embora o urânio possua 3 isótopos naturais, ²³⁴U, ²³⁵U, e ²³⁸U, somente o isótopo ²³⁵U participa do processo de fissão nuclear¹². Como a sua abundância natural é muito baixa (0,72 %), é necessário aumentar artificialmente a sua concentração, utilizando-se de procedimentos tecnológicos sofisticados na etapa conhecida como enriquecimento isotópico³. A eficiência desse processo é monitorada pela verificação da razão entre as abundâncias dos isótopos ²³⁵U e ²³⁸U.

Com o advento do espectrômetro de massas com fonte de plasma induzido (ICPMS) em 1983, surgiu a possibilidade da realização das análises multielementar e isotópica em compostos de urânio utilizando somente um instrumento científico ao invés dos diversos instrumentos necessários no passado¹². Adicionalmente, criou-se a expectativa da superação de várias limitações observadas nas técnicas analíticas tradicionais¹³, o que motivou a realização de um grande número de trabalhos científicos nas áreas de agricultura, geologia, meio ambiente, novos materiais, medicina e metalurgia, claro indício de aceitação da nova técnica analítica.

O fato das pesquisas na área nuclear transcorrerem em clima de grande sigilo dificulta a disseminação de novas técnicas e procedimentos analíticos. Isto ensejou a realização deste trabalho, cujo objetivo fundamental é a avaliação da possibilidade de utilizar esta técnica em algumas tarefas ligadas à caracterização química e isotópica do urânio.

A energia nuclear despertou desde o seu início a expectativa de resolver todos os problemas energéticos da humanidade. Entretanto, a ocorrência de alguns graves acidentes radioativos (Three Mile Island, Chernobyl) deu origem à uma desconfiança pública generalizada quanto a segurança de sua utilização. Contudo, uma análise mais abrangente, que leve em conta todos os fatores pertinentes, não pode deixar de registrar algumas vantagens evidentes apresentadas pela energia nuclear, a saber: a não emissão de gases poluentes no meio ambiente, a adoção de critérios de segurança cada vez mais rígidos, a crescente competitividade econômica em face das instabilidades cíclicas no preço internacional do petróleo, o inevitável esgotamento do potencial hidrelétrico e as grandes reservas uranílicas existentes no país.

A realização de um debate mais racional em torno das vantagens e desvantagens da energia nuclear por certo dissiparia resistências e asseguraria à tecnologia nuclear um papel de relevância na matriz energética brasileira no curso deste novo milênio.

2. OBJETIVO

O objetivo deste trabalho é desenvolver procedimentos para a análise multielementar de impurezas e para a análise isotópica em compostos de urânio utilizando a espectrometria de massas com fonte de plasma induzido (ICPMS). Adicionalmente, deseja-se verificar se estes procedimentos atendem os requisitos de fabricação do combustível nuclear expressos em normas internacionais.^{6,7}

3. CONSIDERAÇÕES TEÓRICAS

A realização de análises multielementares utilizando a espectrometria de massas com fonte de plasma induzido (ICPMS) apresenta grandes vantagens sobre os métodos tradicionais¹⁴ já que este instrumento analítico conjuga a alta sensibilidade característica do espectrômetro de absorção atômica com forno de grafite (GFAAS), a rapidez na análise verificada no espectrômetro de emissão atômica (ICP-AES) e elevada seletividade de análise permitida pelo espectrômetro de fluorescência atômica (AFS), instrumentos historicamente utilizados nestas atividades. Porém, a sua maior vantagem reside no fato de ser o único instrumento que detecta massas atômicas diretamente.

Para realizar a análise de impurezas não voláteis em compostos de urânio foram desenvolvidos até o presente momento diversos métodos espectrográficos. A excitação direta da amostra de urânio com uso de corrente contínua foi tentada, mas as interferências das linhas espectrais limitam o número de elementos que podem ser detectados com limites de detecção aceitáveis¹⁴. A técnica da destilação fracionada pela adição de carreadores (Ga_2O_3 , $AgCl$, NaF , etc) foi muito utilizada; contudo, sofre de falta de sensibilidade para determinar elementos não voláteis ou elementos refratários que formam óxidos¹⁵.

A espectrometria de emissão atômica com fonte de plasma induzido (ICP-AES), método mais utilizado atualmente, também possui limitações já que a excitação do urânio provoca a formação de milhares de linhas de emissão que acabam por gerar um espectro óptico muito complexo. Este fato implica na necessidade de remoção da matriz de urânio por meio de um procedimento extrativo demorado e de alto custo¹².

No caso do ICPMS, as interferências isobáricas produzidas pela matriz de urânio estão restritas à formação de U^{2+} (117, 117.5 e 119 m/z), que coincidem com alguns isótopos do estanho e a UO^+ (250, 251 e 252 m/z), situado em uma região do espectro onde não há elementos de interesse¹². A grande dificuldade é contornar a supressão na intensidade de sinal dos analitos causada pela presença da matriz de urânio¹⁶.

Para resolver esse problema podem ser aplicados diversos métodos, a saber: diluição das amostras, adição de padrão, diluição isotópica, separação da matriz e associação da mesma concentração da matriz nos padrões de calibração e na amostra real (matrix matching)¹⁶.

A diluição das amostras é muito simples de ser executada; contudo, pode vir a comprometer os limites de quantificação para elementos minoritários. O método de adição de padrão é muito eficiente; porém, é mais adequado para a análise de um pequeno grupo de elementos. A diluição isotópica é uma técnica capaz de produzir resultados altamente precisos e exatos; porém, requer o emprego de materiais de referência isotópicos para cada elemento de interesse, o que a torna inviável de ser aplicada na análise de um grande número de elementos.

As duas soluções mais apropriadas são a tradicional separação dos analitos da matriz através do uso de solventes orgânicos e a associação da matriz nos padrões de calibração e na amostra (“matrix matching”). A primeira alternativa é bem conhecida; contudo, devido a necessidade de remoção da matriz, acaba por não ser adequada a instalações de processamento que dependam de resultados analíticos rápidos. A segunda alternativa apresenta a grande vantagem de evitar manipulações que possam contaminar a amostra. Adicionalmente, pode valorizar a grande sensibilidade de detecção e capacidade de processamento de amostras permitida pelo ICPMS. Em vista destes argumentos decidiu-se verificar a potencialidade desta segunda alternativa.

A análise isotópica em compostos de urânio é tradicionalmente realizada pela espectrometria de massas por termoionização (TIMS), técnica capaz de gerar resultados com grande exatidão e precisão. Entretanto, ela apresenta certas desvantagens por ser extremamente cara, permitir o processamento de poucas amostras por dia além de exigir um tratamento químico prévio na amostra¹⁷.

A espectrometria de massas com fonte de plasma induzido (ICPMS) apresenta como vantagens a grande capacidade de processamento de amostras, a não necessidade de tratamento químico na amostra e uma maior simplicidade operacional. Entretanto, ela parece não poder fornecer resultados tão precisos e exatos quanto a espectrometria de massas por termoionização (TIMS)¹⁶. Assim sendo, é necessário verificar os valores reais de precisão e exatidão permitidos por esta nova técnica analítica.

4. METODOLOGIA

Este trabalho foi realizado através da execução de 4 etapas de trabalho: otimização dos parâmetros operacionais do instrumento analítico, análise das figuras de mérito, desenvolvimento de um procedimento para análise multielementar de impurezas não voláteis e desenvolvimento de um procedimento para análise isotópica em compostos de urânio.

A primeira etapa do trabalho consistiu na avaliação da influência dos parâmetros operacionais do instrumento científico nos resultados obtidos. O critério adotado para fixar os valores desses parâmetros foi a capacidade de maximizar a intensidade do sinal de resposta de diversos elementos químicos presentes em uma solução e simultaneamente minimizar a existência de potenciais interferências espectroscópicas geradas por íons poliatômicos (ArO, ArH, ArAr), íons duplos (M^{2+}) ou óxidos refratários (MO^+).

Os parâmetros operacionais investigados foram os seguintes: vazão do nebulizador, vazão do gás refrigerante, vazão do gás auxiliar, vazão de aspiração da solução líquida, potência de rádio-frequência, profundidade de amostragem dos íons no plasma, tensão de alimentação e tempo morto do dispositivo multiplicador de elétrons.

Na segunda etapa de trabalho executou-se uma série de ensaios para determinar as seguintes figuras de mérito do instrumento: sensibilidade de detecção, estabilidade de medição, limites de detecção, linearidade, nível de formação de íons duplos e óxidos, efeito memória e efeito da supressão da intensidade do sinal de resposta.

A terceira etapa do trabalho foi dedicada ao desenvolvimento de um procedimento para análise multielementar de impurezas não voláteis presentes em amostras de urânio para atender aos requisitos típicos de plantas de processamento de urânio, confiabilidade e rapidez na análise.

O procedimento desenvolvido determina que todas as soluções de calibração e as amostras a serem analisadas contenham urânio à mesma concentração (1,0 g/L). Com isto os efeitos de supressão da intensidade de sinal dos diversos analitos provocados pela matriz de urânio são compensados, de modo a poder determinar quantitativamente os elementos presentes como impurezas nas amostras com boa precisão e exatidão.

Por último, a quarta etapa do trabalho foi dedicada ao desenvolvimento de um procedimento de análise isotópica em amostras de urânio. Dedicou-se especial atenção ao estabelecimento do método de cálculo dos valores de precisão e exatidão em razões isotópicas.

4.1 Instrumento Analítico

A espectrometria de massas com fonte de plasma induzido é uma técnica analítica fruto da combinação de diversas áreas da física aplicada como a amostragem de íons provenientes de plasmas, focalização de feixes iônicos de baixa energia, análise de massas por quadrupolo, detecção de íons e sistemas de alto vácuo.

A amostra a ser analisada deve ser convertida em uma solução, sendo aspirada por uma bomba peristáltica e levada a um nebulizador pneumático, onde é transformada em um fino aerosol. Este aerosol é então introduzido na região central de um plasma de argônio mantido à pressão atmosférica e sustentado pela energia de rádio-frequência de uma fonte de 27.4 Mhz.. A elevada temperatura existente no plasma, aproximadamente 8.000 K, faz com que a amostra sucessivamente seja dessolvatada, vaporizada, atomizada e ionizada.

Uma pequena parte das espécies iônicas geradas no plasma é transportada por diferença de pressão para a interface do sistema, constituída por dois cones metálicos de níquel. Nessa região intermediária, os íons positivos são extraídos pela ação de um dispositivo eletrostático e selecionados por um analisador de massas quadrupolo de acordo com a relação massa-carga. Em seguida, são coletados em um detector do tipo "Channeltron" que tem a capacidade de produzir em torno de 10^8 elétrons para cada íon incidente. Os pulsos gerados são amplificados e armazenados em um analisador multicanal e processados adequadamente em um microcomputador.

O esquema geral de um espectrômetro deste tipo é apresentado na figura abaixo.

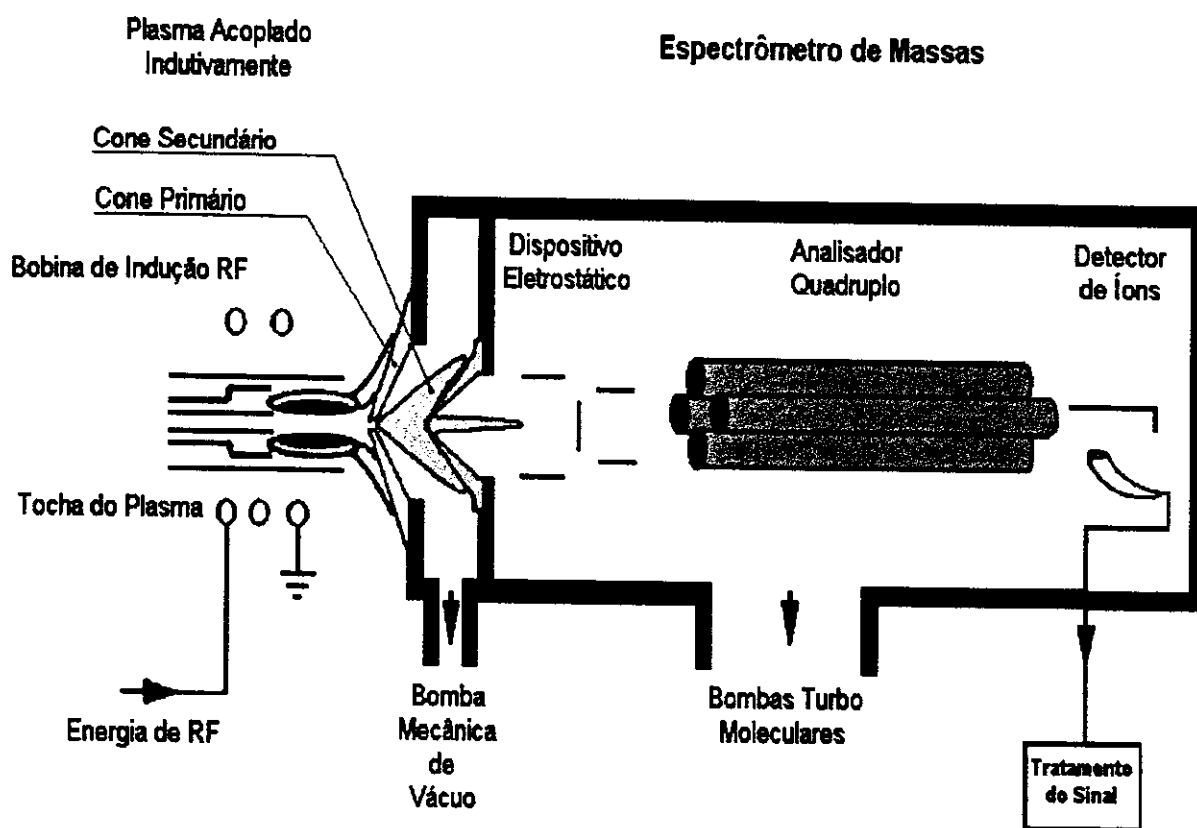


FIGURA 1. Esquema de um Espectrômetro de Massas com Fonte de Plasma Induzido (ICPMS)

As medições experimentais foram executadas no instrumento analítico modelo "Plasmaquad PQII Plus" fabricado em 1.993 pela VG Elemental (Winsford, Cheshire, U.K.) e composto pelos seguintes acessórios:

4.1.1 Sistema de Introdução de Amostras

4.1.1.1 Bomba peristáltica com 4 canais para alimentação precisa e controlada de soluções, modelo Mini Puls 2, fabricada por Gilson Medical Electronic Company (Middleton, WI, USA).

4.1.1.2 Controlador de vazão do gás nebulizador, modelo FC 260 fabricado por Tylan (Rancho Dominguez, CA, USA).

4.1.1.3 Câmara de nebulização de quartzo com dupla passagem, nebulizador do tipo De Galan, V-groove, conectada a uma tocha para ICP do tipo Fassel através de um joelho de quartzo.

4.1.1.4 Gerador de rádio frequência do estado sólido com potência de 2,0 kW e frequência de 27,1 MHz fabricado por RFPP Power Products (Marlton, NJ, USA).

4.1.1.5 Dispositivo micrométrico para ajuste da tocha nas direções x, y e z.

4.1.2 Interface

4.1.2.1 Interface do espectrômetro do tipo "Nicone" refrigerada à água e constituída pelo cone metálico principal ("sampling") e secundário ("skimmer") para garantir a produção de um feixe iônico com baixa dispersão de energia.

4.1.2.2 Válvula do tipo gaveta para isolação da região de alto vácuo.

4.1.2.3 Sistema alto vácuo composto por 2 bombas mecânicas de pré-vácuo modelo Trivac D 25B e 2 bombas turbomoleculares modelo Turbovac 340M fabricadas por Leybold-Heraeus (Köln, Germany) que proporcionam uma pressão final de $1,0 \times 10^{-5}$ Pa na câmara do espectrômetro.

4.1.3 Espectrômetro de Massas

4.1.3.1 Sistema eletrostático para extrair íons positivos do plasma, focalizá-los e transmití-los ao espectrômetro de massas. Um bloqueador de fótons reduz as contagens de fundo ("background") resultando em um menor limite de detecção geral.

4.1.3.2 Analisador do tipo quadrupolo com sensibilidade de abundância igual a $1,0 \times 10^{-6}$ em ± 1 u.m.a. (unidade de massa atômica) quando opera na resolução de 0,80 u.m.a.

4.1.3.3 Dispositivo multiplicador de elétrons do tipo Channeltron fabricado por Galileo ElectroOptics Company (Sturbridge, MA, USA), capaz de operar no modo de contagens de pulsos ou no modo analógico.

4.1.4 Sistema de Aquisição de Dados

4.1.4.1 Analisador multicanal "Transcan" com 4096 canais para armazenar o número de contagens geradas pelos íons. Permite que a faixa de massas entre 3-300 u.m.a. seja varrida em menos de 100 ms.

4.1.4.2 Faixa dinâmica estendida "Autorange" que permite a operação inteligente do detector de modo a contar os íons no modo analógico para elementos presentes em altas concentrações e no modo de contagem de pulsos para os elementos presentes em baixas concentrações.

4.1.5 Sistema Controle

4.1.5.1 Microcomputador IBM-PC 80486 com monitor de alta resolução SVGA, memória RAM com 8 Mb, unidade de disco rígido com 60 Mb de memória para o disco rígido, unidade de disco flexível de 1,44Mb e impressora tipo jato de tinta modelo HP-660C.

4.1.5.2 Software PQ Vision 4.12 revision a, fornecido pela VG Elemental.

4.2 Reagentes Químicos, Materiais Certificados e Acessórios

Os seguintes materiais foram utilizados para preparação das soluções:

4.2.1 Água Desionizada

Para preparar as diversas soluções analisadas neste trabalho, utilizou-se uma água proveniente de um sistema composto por um filtro de carvão ativo, coluna de troca iônica e um ultra purificador modelo Elgastat Maxima fabricado por Elgastat Scientific Limited, (Bucks, England). A resistividade medida diariamente nessa água é igual a 18 M Ω cm.

4.2.2 Ácido Nítrico

Ácido nítrico 65% "Suprapur", fornecido pela Merck (Darmstadt, Germany)

4.2.3 Padrões de Elementos Químicos Puros

Padrões espectrográficos de elementos químicos puros à concentração de 1.000 $\mu\text{g/mL}$ fabricados por Merck (Darmstadt, Germany)

4.2.4 Frascos Volumétricos

Frascos volumétricos de polipropileno de 100 mL e 500 mL.

Frascos de vidro com capacidades de 25 mL, 100mL e 1.000 mL.

4.2.5 Micropipetas

Micropipetas com capacidades nas faixas de 10 μ L a 100 μ L, 100 μ L a 1000 μ L e 1.000 μ L a 10.000 μ L.

4.2.6 Cadinho de Platina

Cadinho de platina com 3" (76,20 mm) de diâmetro.

4.2.7 Materiais de Referência

4.2.7.1 Material de Referência Certificado (CRM 124) na forma de U_3O_8 produzido pelo "New Brunswick Laboratory" (Chicago, USA) para realização de análises multielementares.

4.2.7.2 Material Isotópico de Referência Certificado (ICRM) na forma de UO_2 produzido pelo "New Brunswick Laboratory" (Chicago, USA) para realização de análises isotópicas.

4.2.7.3 Material não certificado na forma de U_3O_8 para determinação da concentração de Terras Raras.

4.2.7.4 Material não certificado na forma de UO_2 para determinação da precisão interna e externa do procedimento de análise isotópica.

4.3 Determinação dos Parâmetros Operacionais Ideais

A determinação do valor ideal de cada parâmetro operacional foi realizada variando cuidadosamente cada parâmetro e registrando o comportamento do sinal de resposta de modo a obter tabelas experimentais e figuras onde se visualize a influência do parâmetro estudado.

Para determinar os valores ideais das vazões do nebulizador, do gás refrigerante, do gás auxiliar e da aspiração da solução líquida, potência de radio frequência, profundidade de amostragem de íons no plasma e tensão de alimentação no multiplicador de elétrons, utilizou-se uma solução multielementar na concentração de 10 ng/mL contendo Be, Mg, Co, In, La, Pb, Bi e U em meio nítrico a 2% em volume.

O valor ideal do tempo morto foi verificado determinando-se a razão entre valores experimentais e certificados de razão isotópica em uma solução de nitrato de urânio preparada a partir do padrão isotópico certificado ICRM U 200 nas concentrações de 100 e 200 ng/mL.

4.4 Análise das Figuras de Mérito do Sistema

Para executar os ensaios de sensibilidade de detecção, estabilidade e limite de detecção, preparou-se uma solução multielementar na concentração de 10 ng/mL, contendo Be, Mg, Co, In, La, Pb, Bi e U em meio nítrico, a 2% em volume.

A verificação da linearidade do instrumento foi realizada através da monitoração do sinal de resposta, obtido na solução acima descrita, preparada nas seguintes concentrações: 10 e 100 pg/mL; 1, 10 e 100 ng/mL e 1, 10 e 100 µg/mL.

Para avaliar a formação de íons duplos e óxidos, foi preparada uma solução de bário com a concentração de 50 ng/mL em meio nítrico a 2% em volume. Variou-se a vazão do nebulizador de forma a observar-se a variação na taxa de formação de óxidos e íons duplos.

O efeito memória foi avaliado comparando-se a intensidade de sinal gerado por 3 soluções aspiradas consecutivamente: branco inicial (água desionizada em meio nítrico a 2% em volume), solução de urânio a 100 ng/mL e branco final. Com a realização deste ensaio, pode-se constatar qual nível de intensidade de sinal permanecerá no sistema devido ao processamento da solução acima descrita.

O efeito da matriz foi estudado através da monitoração da intensidade do sinal de resposta de diversos analitos (B, Be, Co, In, Pb, Cd, Gd e Sm) presentes na concentração de 1 µg/mL em soluções com concentrações de urânio de 0 a 23,8 g/L.

Os limites de quantificação foram determinados através do processamento de uma solução multielementar contendo 25 elementos de interesse (Ag, Al, B, Be, Bi, Ca, Cd, Co, Cu, Cr, Fe, In, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, Pb, Si, Sn, Ti, V, W, Zn e Zr) na concentração de 10 ng/mL, em meio nítrico, a 2% em volume. O mesmo tipo de ensaio foi executado para uma solução multielementar contendo 18 elementos do grupo das Terras Raras (Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Hf, e Th).

4.5 Procedimento Analítico para Análise Multielementar de Impurezas

Este procedimento analítico é composto das seguintes partes:

4.5.1 Preparação dos Padrões de Calibração

4.5.1.1 Solução de Padrão Interno (50 µg /mL de Índio)

Retirar uma alíquota de 5 ml do padrão espectrográfico de Índio à concentração de 1000 µg/mL e transferir para um balão volumétrico de 100 mL.

Completar o volume com ácido nítrico, 2% em volume e homogeneizar.

4.5.1.2 Solução Padrão Multielementar (10 µg/mL de cada analito)

Retirar uma alíquota de 1 mL de cada padrão espectrográfico de: Ag, Al, Be, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Fe, In, Mg, Mo, Na, Ni, Pb, Sn, Ti, W, Zn e Zr à concentração de 1000µg/mL e transferir para um balão de 100 mL.

Completar o volume do balão com ácido nítrico, 2 % em volume e homogeneizar.

4.5.1.3 Solução Base de Urânio (2 g/L de Urânio)

Tomar uma amostra com aproximadamente 1,200 g do padrão de U_3O_8 isento de impurezas (CRM 124 -7), colocar em um cadinho de platina e aquecer por 1 hora a 120° C para a eliminação da umidade existente no material.

Pesar uma massa de 1,179 g de U_3O_8 , equivalente a 1,000 g de urânio, e transferir para um cadinho de platina de 3" de diâmetro.

Adicionar 30 mL de água desionizada e 15 ml de ácido nítrico até a dissolução completa da amostra.

Transferir a solução para um balão volumétrico de 500 mL.

Completar o volume do balão com ácido nítrico, 2 % em volume e homogeneizar.

4.5.1.4 Branco Reagente (100 ng/mL de Índio)

Retirar uma alíquota de 200 μL da solução padrão de Índio à concentração de 50 $\mu\text{g/mL}$ e transferir para um balão volumétrico de 100 mL.

Completar o volume do balão com ácido nítrico, 2 % em volume e homogeneizar.

4.5.1.5 Branco Matriz (1 g/L de Urânio, 100 ng/mL de Índio)

Retirar uma alíquota de 200 μL do padrão de Índio à concentração de 50 $\mu\text{g/mL}$ e transferir para um balão volumétrico de 100 mL.

Adicionar 50 mL da solução padrão de Urânio à concentração de 2 g/L. Completar o volume do balão com ácido nítrico, 2 % em volume e homogeneizar.

4.5.1.6 Solução Padrão de Calibração 1

(1 g/L de Urânio, 100 ng/mL de Índio e 100 ng/mL de analito)

Retirar uma alíquota de 200 μL da solução padrão de Índio à concentração de 50 $\mu\text{g/mL}$ e transferir para um balão volumétrico de 100 mL.

Adicionar 50 mL de solução base de urânio à concentração de 2 g/L.

Adicionar 1000 μL da solução multielementar à concentração de 10 $\mu\text{g}/\text{mL}$

Completar o volume do balão com ácido nítrico, 2 % em volume e homogeneizar.

4.5.1.7 Solução Padrão de Calibração 2

(1 g/L de Urânio, 100 ng/mL de Índio e 200 ng/mL de analito).

Repetir o item 4.5.1.6 adicionando 2 mL da solução multielementar.

4.5.1.8 Solução Padrão de Calibração 3

(1 g/L de Urânio, 100 ng/mL de Índio e 500 ng/mL de analito).

Repetir o item 4.5.1.6 adicionando 5 mL da solução multielementar.

4.5.2 Preparação da Amostra Certificada

(1 g/L de Urânio, 100 ng/mL de Índio)

Tomar uma amostra aproximadamente 0,500 g do padrão CRM 124 e aquecer por 1 hora a 120°C para a eliminação da umidade existente no material.

Pesar uma massa de 0,295 g de U_3O_8 (equivalente à 0,250 g de urânio e transferir para um cadinho de platina de 3" de diâmetro.

Adicionar 10 mL de água desionizada e 5 ml de ácido nítrico até a dissolução completa da amostra.

Transferir a solução para um balão volumétrico de 250 mL.

Adicionar 500 μ L da solução de padrão interno (50 μ g/mL de Índio).

Completar o volume do balão com ácido nítrico 2 % em volume e homogeneizar.

Exatamente o mesmo procedimento geral de preparação de soluções e amostras foi aplicado para a determinação de elementos do grupo das Terras Raras. A única diferença é que neste caso a amostra utilizada não é certificada.

4.5.3 Programação do Experimento

Para a realização das análises elementares é necessário definir os seguintes parâmetros na seção de programação do experimento no computador do instrumento analítico:

4.5.3.1 Conjunto de Elementos Analisados

O conjunto dos elementos a serem analisados (“Element Menu”) será monitorado a partir dos seguintes isótopos: ^9Be , ^{11}B , ^{23}Na , ^{24}Mg , ^{27}Al , ^{28}Si , ^{44}Ca , ^{49}Ti , ^{51}V , ^{52}Cr , ^{55}Mn , ^{56}Fe , ^{59}Co , ^{60}Ni , ^{63}Cu , ^{66}Zn , ^{90}Zr , ^{95}Mo , ^{107}Ag , ^{111}Cd , ^{120}Sn , ^{184}W , ^{208}Pb , ^{209}Bi .

O critério de escolha destes isótopos baseou-se na ausência ou menor rigor de possíveis interferências espectroscópicas existentes¹⁶.

O modo de análise adotado foi o modo descontínuo (“Peak Jumping”), cujos parâmetros são apresentados na tabela abaixo.

Tabela 1. Parâmetros para Aquisição de Dados no Espectrômetro

Tempo de Leitura por Varredura	1,35 s
Tempo de Leitura por Pico	10,24ms
Número de Pontos por Pico	5
Faixa de Leitura de Massas	8,0 a 214 u.m.a.
Número de Canais	2.048
Número de Passos do Conversor Analógico-Digital (DAC)	10

4.5.3.2 Método de Processamento das Soluções

Para coletar as amostras líquidas automaticamente e introduzi-las na região do plasma utilizou-se um amostrador automático e uma bomba peristáltica. O método de processamento das soluções (“Method”) consiste no conjunto de diferentes tempos de processamento de branco, solução a ser analisada e solução de limpeza e tempos de leitura de contagens conforme descrito na tabela abaixo.

Tabela 2 - Tempos de Processamento das Soluções

Tempo de coleta da amostra antes do início da contagem	120 s
Tempo de contagem dos pulsos	60 s
Tempo de lavagem do sistema	120 s
Número de repetições por amostra	10
Profundidade de coleta da amostra no tubo de ensaio	2 mm

4.5.3.3 Sequência de Processamento das Amostras

A sequência de processamento das soluções utilizada (“Sample List”), descrita na Tabela 3, foi repetida para cada uma das 6 frações do Material de Referência Certificado (CRM 124 1 a 6).

Tabela 3 - Seqüência de Processamento das Soluções

NÚMERO	AMOSTRA	CÓDIGO	SUBTRAÇÃO
1	Branco reagente	BR	-
2	Branco matriz	BM	-
3	Padrão de calibração 1	P1	P1 - BR
4	Padrão de calibração 2	P2	P2 - BR
5	Padrão de calibração 3	P3	P3 - BR
6	Amostra NBL 124-1	A	A - BM

4.5.4 Metodologia para a Avaliação de Resultados

A avaliação do procedimento analítico foi efetuada verificando os níveis gerais de precisão e exatidão dos resultados obtidos ao analisar o Material de Referência Certificado (CRM 124), conjunto de seis (6) amostras com diferentes níveis de concentração de elementos. Cada amostra contém uma matriz de U_3O_8 com quantidades certificadas de 24 elementos químicos presentes como impurezas não voláteis. Foram preparadas 10 sub amostras independentes de cada amostra onde o valor da concentração de cada elemento foi determinado como a média aritmética de 10 medições consecutivas.

A precisão interna (repetibilidade) foi calculada como sendo o desvio padrão experimental interno (% RSD) dessas 10 medições consecutivas de cada elemento; a precisão externa (reprodutibilidade) como sendo o desvio padrão experimental externo de 10 análises independentes entre si.

A reprodutibilidade média para cada elemento químico foi calculada como sendo a média dos valores de reprodutibilidade obtidos para cada uma das seis (6) amostras do Material de Referência Certificado.

A exatidão foi calculada como sendo a diferença percentual entre a média dos 10 valores de concentração medidos e o valor certificado de cada elemento no Material de Referência Certificado.

A exatidão média foi calculada como sendo a média dos valores de exatidão obtidos para cada uma das seis (6) amostras do Material de Referência Certificado.

A análise estatística dos dados experimentais foi realizada adotando os conceitos técnicos e a terminologia definida pelas normas internacionais^{18, 19, 20} produzidas sob a égide do "Bureau International des Poids et Mesures (BIPM)" e do "International Standardization Organization (ISO)".

4.6 Procedimento Analítico para Análise Isotópica

4.6.1 Preparação da amostra (100 ng /mL de Urânio)

4.6.1.1 Pesar uma massa equivalente a $(0,0010 \pm 0,0001)$ g de urânio em um béquer de vidro de 25 mL.

4.6.1.2 Adicionar 1 mL de ácido nítrico e aquecer a solução em chapa elétrica até a dissolução completa. Se necessário, adicionar mais 1 mL de ácido nítrico. Deixar a amostra esfriar.

4.6.1.3 Transferir a solução para um balão volumétrico de 100 mL e completar o volume com água desionizada.

4.6.1.4 Retirar 1000 μ L dessa solução e transferir para um balão volumétrico de 100mL.

4.6.1.5 Completar o volume do balão com ácido nítrico a 2 % em volume.

A solução produzida contém nitrato de urânio, $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ à concentração de 100 ng/mL de Urânio.

4.6.2 Execução da Análise Isotópica

Inicialmente deve fazer-se a programação do experimento no computador, indicando o nome da amostra, número desejado de leituras consecutivas, tempos de aquisição, leitura e lavagem do sistema e o valor da razão isotópica do Material de Referência escolhido. Deve-se utilizar no máximo 5 amostras diferentes em um mesmo experimento sem que haja a necessidade de retornar ao Material de Referência.

O Material de Referência com valor de razão isotópica certificado deve ser processado como amostra no início e no final do procedimento, de modo a permitir uma verificação da qualidade dos resultados experimentais.

4.6.3 Metodologia para a Avaliação dos Resultados

A avaliação dos resultados fornecidos pela análise isotópica foi efetuada através da metodologia introduzida por A. E. Cameron²¹ no "Oak Ridge National Laboratory (ORNL), Oak Ridge, Tennessee, USA, desenvolvida por W. R. Shields²² no "National Bureau of Standards" (NBS), "Gaithersburg, MD, USA e aperfeiçoada por P. DeBièvre²³ no "Institute for Reference Materials and Measurements" (IRMM), Geel, Bélgica. Esta metodologia, com algumas variações, é também sugerida pela Agência Internacional de Energia Atômica (AIEA)²⁴.

Essencialmente esta metodologia baseia-se na constatação de que em qualquer espectrômetro de massas a razão das correntes iônicas geradas por uma dada mistura de isótopos não é exatamente a mesma que a razão das concentrações na amostra. Os diversos fatores que contribuem para essa diferença são: (1) discriminação de massa, (2) não linearidade do sistema de medição de corrente iônica, (3) efeito memória e (4) influência de impurezas químicas da amostra. Os dois primeiros fatores são independentes entre si e muito importantes; os dois últimos podem ser desprezados²¹. O efeito memória pode ser eliminado adotando-se o tempo correto de lavagem do sistema de introdução de amostras ("wash-out time") por meio da circulação de solução branco. A influência de impurezas químicas durante a análise pode ser descartada porque as amostras de processo submetidas à análise isotópica são provenientes de etapas onde o urânio já foi destilado e purificado²².

Assim sendo, para dois isótopos 1 e 2, com massa M_1 e M_2 , presentes na amostra nas concentrações C_1 e C_2 de forma a gerar as correntes iônicas I_1 e I_2 temos:

$$\frac{I_1}{I_2} = \bar{K} \times \frac{C_1}{C_2} \quad (1)$$

Onde,

I_1 = Número de íons do isótopo 1 por segundo

I_2 = Número de íons do isótopo 2 por segundo

C_1 = Concentração do isótopo 1 na amostra

C_2 = Concentração do isótopo 2 na amostra

\bar{K} = Fator de correção global

$$\bar{K} = F_{\text{Discr}} \times F_{\text{Linear}} \times F_{\text{Mem}} \times F_{\text{Imp}} \quad (2)$$

Onde,

F_{Discr} = Fator de discriminação de massa

F_{Linear} = Fator de não linearidade

F_{Mem} = Fator do efeito memória

F_{Imp} = Fator de impurezas

O cerne de uma avaliação dos resultados produzidos por um espectrômetro de massas passa pela determinação dos erros provocados pela discriminação de massa e pela não linearidade do sistema iônico de medição. Para tanto, é necessário avaliar o efeito individual de cada fator buscando uma situação experimental onde os efeitos destes fatores atuem separadamente.

Os passos completos necessários para a execução desta metodologia são os seguintes:

4.6.3.1 Determinação da Precisão Interna (Repetibilidade)

Quando uma amostra é admitida ao espectrômetro de massas e se mede sucessivamente um número n de razões isotópicas R_i , sob as mesmas condições de medição, em um curto período de tempo, pode-se determinar a média e o desvio padrão experimental interno (RISD) através das equações 3,4 e 5.

A precisão interna expressa a concordância dos resultados experimentais obtidos em uma mesma condição de medição (repetibilidade), sendo uma característica intrínseca de um espectrômetro de massas.

$$\bar{R} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^{i=n} R_i \quad (3)$$

$$s_{int}^2 = \frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^{i=n} (R_i - \bar{R})^2 \quad (4)$$

$$RISD (\%) = \frac{s_{int}}{R} \times 100 \quad (5)$$

Onde:

\bar{R} = Média aritmética de n razões isotópicas experimentais

R_i = Razão isotópica experimental

n = Número de razões isotópicas medidas

s_{int} = Desvio padrão experimental interno

RISD = Desvio padrão experimental interno relativo(%)

4.6.3.2 Determinação da Precisão Externa (Reprodutibilidade)

Entretanto, quando m amostras independentes do mesmo material são admitidas ao espectrômetro de massas, ocorrerá uma dispersão nos resultados provocada pela alteração das condições ambientais (pressão, temperatura e umidade relativa), instrumentais (extração, focalização e detecção de íons) ou mesmo devido a fatores ligados ao próprio operador. Pode-se calcular a média e o desvio padrão experimental externo (RESD) através das equações 6, 7 e 8.

A precisão externa expressa a concordância dos resultados experimentais obtidos em diferentes condições de medição (reprodutibilidade), sendo uma característica do conjunto analítico composto pelo analista, instrumento científico e procedimento analítico.

$$\bar{R} = \frac{1}{m} \sum_{j=1}^{j=m} R_j \quad (6)$$

$$s^2_{\text{ext}} = \frac{1}{m-1} \sum_{j=1}^{j=m} (R_j - \bar{R})^2 \quad (7)$$

$$\text{RESD (\%)} = \frac{s_{\text{ext}}}{\bar{R}} \times 100 \quad (8)$$

Onde:

\bar{R} = Média aritmética das m razões isotópicas experimentais

R_j = Razão isotópica média obtida em cada uma das m amostras

m = Número de condições experimentais independentes

s_{ext} = Desvio padrão experimental externo

RESD = Desvio padrão experimental externo relativo(%)

4.6.3.3 Determinação do Fator de Discriminação de Massa

A discriminação de massa é um fenômeno físico que acarreta uma diferença entre o valor verdadeiro da razão isotópica de uma amostra e o valor medido experimentalmente. Ele está associado ao transporte preferencial do isótopo mais leve nas etapas de amostragem, vaporização, ionização, transmissão ou detecção dos íons no interior do espectrômetro de massas^{21, 22, 23}.

Este fenômeno foi muito estudado para o caso da espectrometria de massas por termionização (TIMS), onde revelou ser um fenômeno dependente do tempo, da temperatura do filamento metálico e das massas dos isótopos envolvidos na medição²².

No caso do ICPMS, este fenômeno não é dependente do tempo já que a amostra está na fase líquida, sendo continuamente introduzida no sistema. Alguns autores creditam a existência da discriminação de massa aos efeitos espaciais de carga na região do cone secundário²⁵; outros autores, aos valores de tensão aplicados nos sistemas eletrostáticos²⁶. Sabe-se que as causas deste fenômeno se somam e são variáveis o que torna muito difícil a completa eliminação da discriminação de massa²⁷.

Para determinar a intensidade do fenômeno da discriminação, costuma-se escolher um material contendo dois isótopos com igual abundância, de modo a poder gerar valores iguais de corrente iônica²⁰. Para esse fim tradicionalmente utiliza-se o Material Isotópico de Referência Certificado ICRM U 500, cuja razão $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ é igual a 0,99970.

Calcula-se, então, para o ICRM U 500 a relação entre os valores certificados e medidos da razão isotópica conforme a relação abaixo²⁸. Esta relação segue o modelo linear, mais simples do que outros modelos mais complexos já estudados²⁹.

$$F_{\text{Discr}} = \frac{R_{\text{cert}}}{R_{\text{med}}} = 1 + \alpha \cdot n \quad (9)$$

Onde,

F_{Discr} = Fator de Discriminação de Massa

R_{Cert} = Razão isotópica certificada para o ICRM U 500

R_{Med} = Razão isotópica medida para o ICRM U 500

α = erro por unidade de massa

n = diferença de massa (238-235=3)

Esse valor será utilizado para corrigir todos os valores de razões isotópicas obtidas experimentalmente para efeito de verificação da linearidade do espectrômetro de massas.

Pode-se também determinar, através da equação 9, o erro por unidade de massa (α), constante de proporcionalidade que atua sobre a diferença de massa existente entre os isótopos medidos experimentalmente. Este valor é uma característica de cada espectrômetro de massas.

4.6.3.4 Determinação Erro Sistemático

O erro sistemático absoluto, definido como diferença entre a média das razões isotópicas corrigidas pelo uso do fator de discriminação e a razão isotópica certificada, é calculado para qualquer "Material Isotópico de Referência Certificado" (ICRM) conforme a expressão abaixo:

$$\delta_j = R_j^C - \mu_0 \quad (10)$$

$$\bar{\delta}_j = \frac{1}{m-1} \sum_{j=1}^{j=m} \delta_j \quad (11)$$

$$s_{\text{sist}} = \frac{1}{m-1} \sum_{j=1}^{j=m} (\bar{\delta} - \delta_j)^2 \quad (12)$$

$$S_{\text{sist}}(\%) = \frac{S_{\text{sist}}}{\delta} \times 100 \quad (13)$$

Onde,

μ_0 = Razão isotópica certificada

R_j^C = Razões isotópicas corrigidas

δ_j = Erro sistemático da razão isotópica em cada uma das m determinações

$\bar{\delta}_j$ = Média do erro sistemático

S_{sist} = Desvio padrão experimental do erro sistemático

$S_{\text{sist}}(\%)$ = Desvio padrão experimental do erro sistemático relativo

4.6.3.5 Determinação Erro Global

O erro global é a soma das componentes aleatórias e sistemáticas do erro, segundo a relação abaixo:

$$E_{\text{gl}}^2 = \bar{\delta}_j^2 + S_{\text{ext}}^2 \quad (14)$$

Onde,

E_{gl} = Erro global

$\bar{\delta}_j$ = Média do erro sistemático

S_{ext} = Desvio padrão experimental externo

4.6.3.6 Verificação da Linearidade do Espectrômetro de Massas

O fato de um laboratório analítico ser requisitado a executar medições de razões isotópicas ao longo de uma faixa de até 5 ordens de magnitude faz com que seja necessário conhecer não somente o valor do fator de correção (K) para uma dada razão isotópica, mas a sua variação em função da razão isotópica²³.

A verificação do comportamento do espectrômetro de massas ao longo de uma ampla faixa de medição de razões isotópicas deve ser verificada através do uso de um conjunto de “Materiais Isotópicos de Referência Certificados” (ICRM) como o produzido pelo New Brunswick Laboratory (NBL), descrito na Tabela 4. Estes materiais permitem verificar se erros de origem não conhecida ainda estão presentes após a correção dos erros conhecidos^{21, 22, 23}.

Tabela 4 Razões Isotópicas do Urânio nos Materiais de Referência Certificados

ICRM	$^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$	$^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$	$^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$	% Atômica Nominal (^{235}U)
U 005	0,00003	0,00509	0,00001	0,5
U 010	0,00005	0,01014	0,00007	1,0
U 030	0,00029	0,03137	0,00001	3,0
U 200	0,00156	0,25126	0,00266	20,0
U 500	0,01042	0,99970	0,00152	50,0
U 970	3,18474	186,771	0,28514	97,0

As seguintes etapas devem ser seguidas para a verificação da linearidade:

Em primeiro lugar, determina-se experimentalmente o valor da razão isotópica para cada um dos materiais listados na Tabela 4.

Em seguida, corrigi-se esses valores do erro causado pela efeito da discriminação de massa, de acordo com a relação abaixo:

$$R_{\text{Corr}} = F_{\text{Discr}} \times R_{\text{Med}} \quad (15)$$

Onde,

R_{Med} = Razão isotópica experimental

R_{Corr} = Razão isotópica corrigida

F_{Discr} = Fator de Discriminação de massa

O cálculo da relação entre a razão isotópica certificada e a corrigida, de acordo com a equação 16, para cada um dos materiais listados na Tabela 4 permite construir um gráfico onde se visualiza a linearidade do espectrômetro de massas em função da razão isotópica $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ desde o valor nominal de 0,5 até 97,0 %.

$$\bar{K} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^{i=n} \frac{R_{\text{Cert}}}{R_{\text{Corr}}} \quad (16)$$

Onde,

R_{Cert} = Razão isotópica certificada

R_{Corr} = Razão isotópica corrigida

\bar{K} = Fator de correção global

Quanto mais a média de todos os valores do Fator de Correção obtidos se aproximar de 1, mais linear é o comportamento do espectrômetro. O desvio da linearidade perfeita ($\bar{K} = 1,00$) deve ser entendida como o efeito da somatória de erros sistemáticos desconhecidos, que não puderam ser corrigidos.

Por outro lado, a incerteza no valor do fator de correção, calculada como o seu desvio padrão experimental, expressa a variação global de todos os parâmetros envolvidos no processo de medição de razões isotópicas desde a preparação e introdução da amostra, passando pela transmissão até chegar à detecção dos íons.

Assim sendo, para qualquer resultado de razão isotópica obtido em uma amostra real, a correção a ser efetuada é dada pela relação abaixo:

$$R_{Am} = \bar{K} \times R_{Med} \quad (17)$$

Onde,

R_{Am} = Razão isotópica da amostra

R_{Med} = Razão isotópica medida

\bar{K} = Fator de correção global

4.6.3.7 Elaboração do Gráfico de Controle

A elaboração de um gráfico apresentando a razão entre os valores certificados e corrigidos (\bar{K}) de qualquer “Material Isotópico de Referência Certificado” analisado ao longo do tempo é um interessante recurso utilizado para o acompanhamento da qualidade dos resultados de razão isotópica²³. Neste tipo de gráfico a performance do “Conjunto Analítico”, analista, instrumento científico e procedimento analítico, pode ser colocada em evidência através da magnitude da dispersão dos valores dessa razão (\bar{K}) ao longo do tempo.

5. RESULTADOS EXPERIMENTAIS E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

5.1. Determinação dos Parâmetros Operacionais Ideais

A determinação dos parâmetros operacionais ideais foi executada verificando a influência de cada parâmetro na intensidade do sinal de resposta de diversos analitos presentes em uma solução multielementar de calibração. O parâmetro ideal é aquele que permite maximizar a intensidade no sinal de resposta e ao mesmo tempo minimizar a existência de possíveis interferências espectroscópicas.

A vazão do gás nebulizador, para o tipo de nebulizador utilizado neste trabalho, apresenta grande influência sobre a intensidade do sinal de resposta dos analitos investigados, como pode ser visto na **Figura 2**, devendo ser fixada ao redor de 1,00 L/min. Este parâmetro é um dos mais importantes porque determina também o nível de íons poliatômicos, óxidos, e hidróxidos gerados²⁹, como revela o item 5.2.

A vazão do gás refrigerante deve ser fixada entre 13,0 e 15,0 L/ min, como pode ser visto na **Figura 3**. Valores menores que 12,0 L/min ocasionaram o derretimento da tocha por insuficiência de refrigeração.

A vazão do gás auxiliar é um parâmetro de influência discreta, como atesta a **Figura 4**. A sua única função é o de empurrar a zona analítica normal do plasma, mais abundante em íons, para a região de entrada do cone primário²⁹

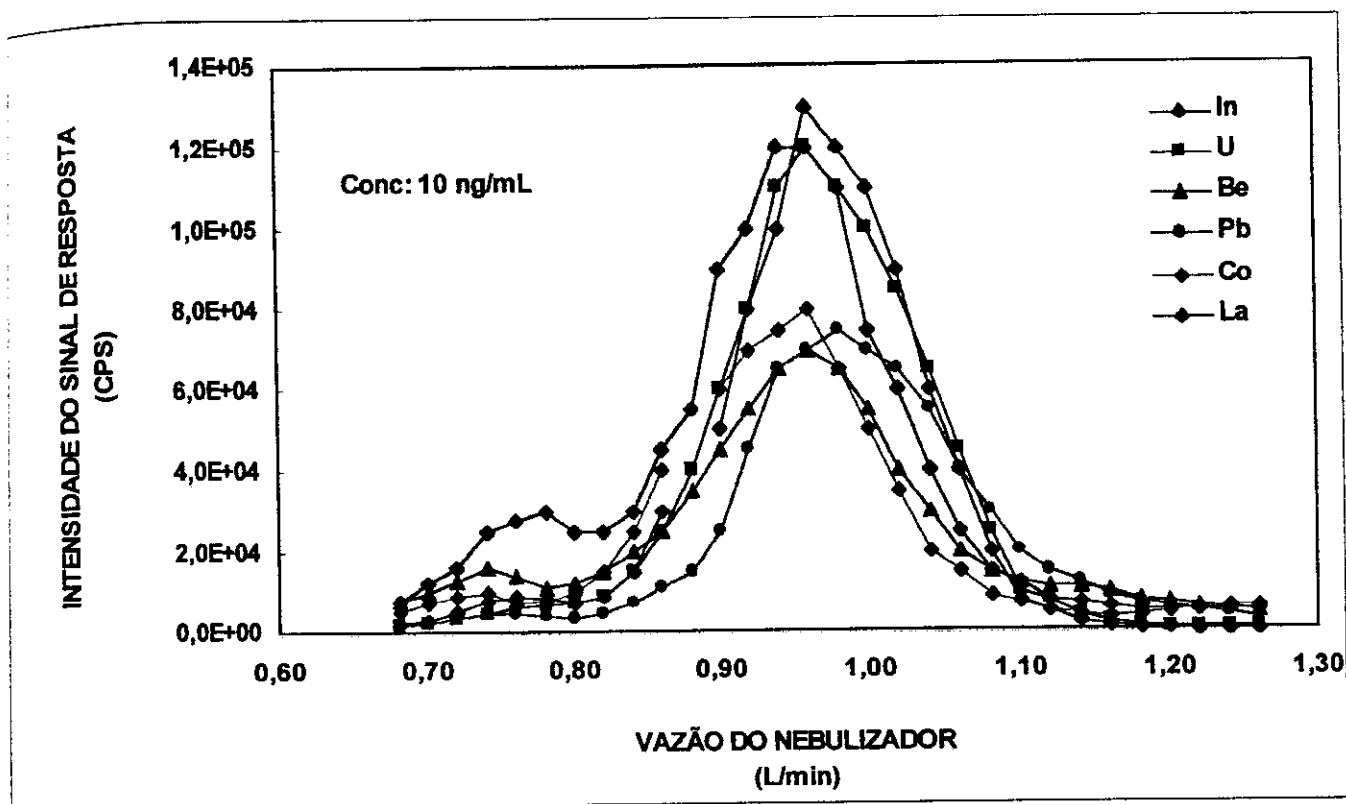


Figura 2. Influência da Vazão do Nebulizador na Intensidade do Sinal de Resposta

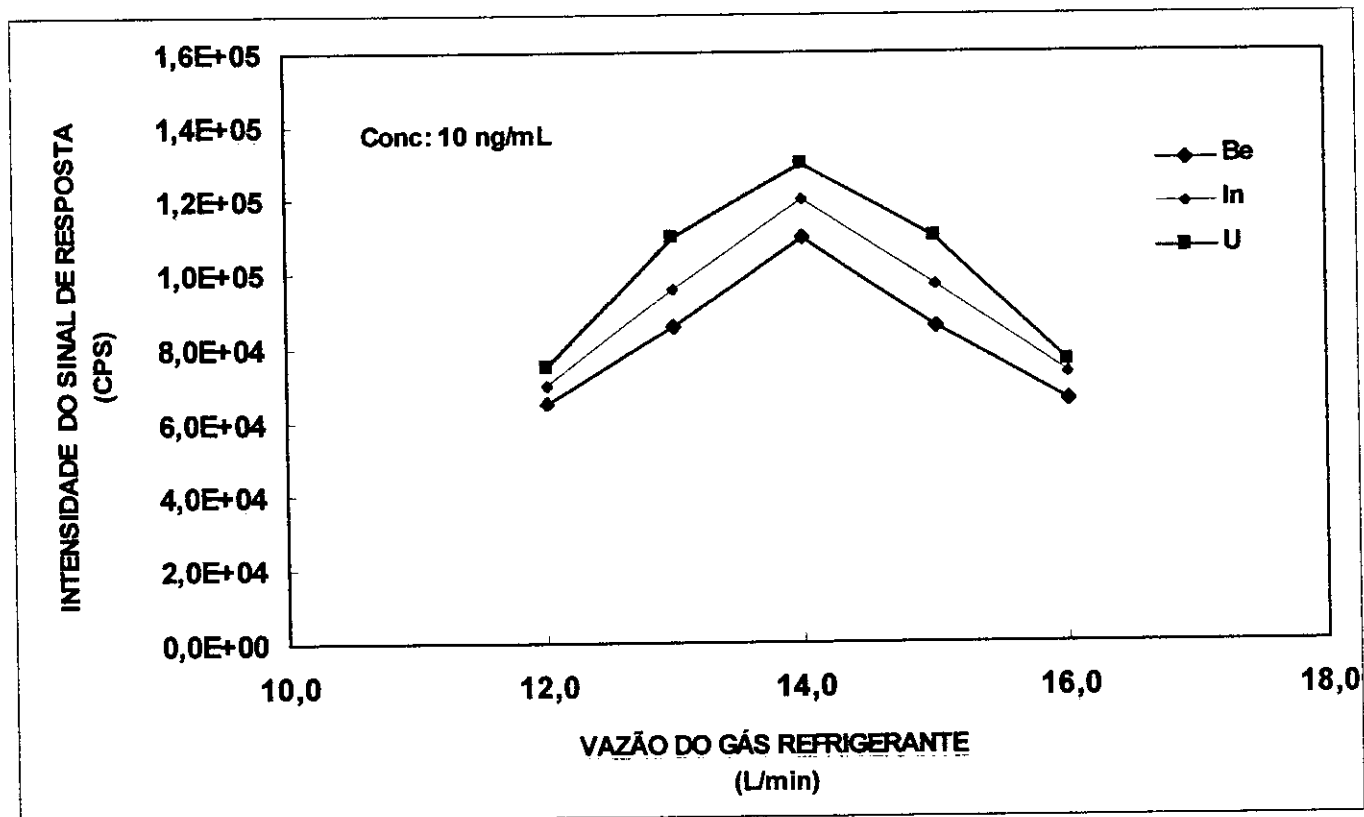


Figura 3. Influência da Vazão do Gás de Refrigeração na Intensidade do Sinal de Resposta

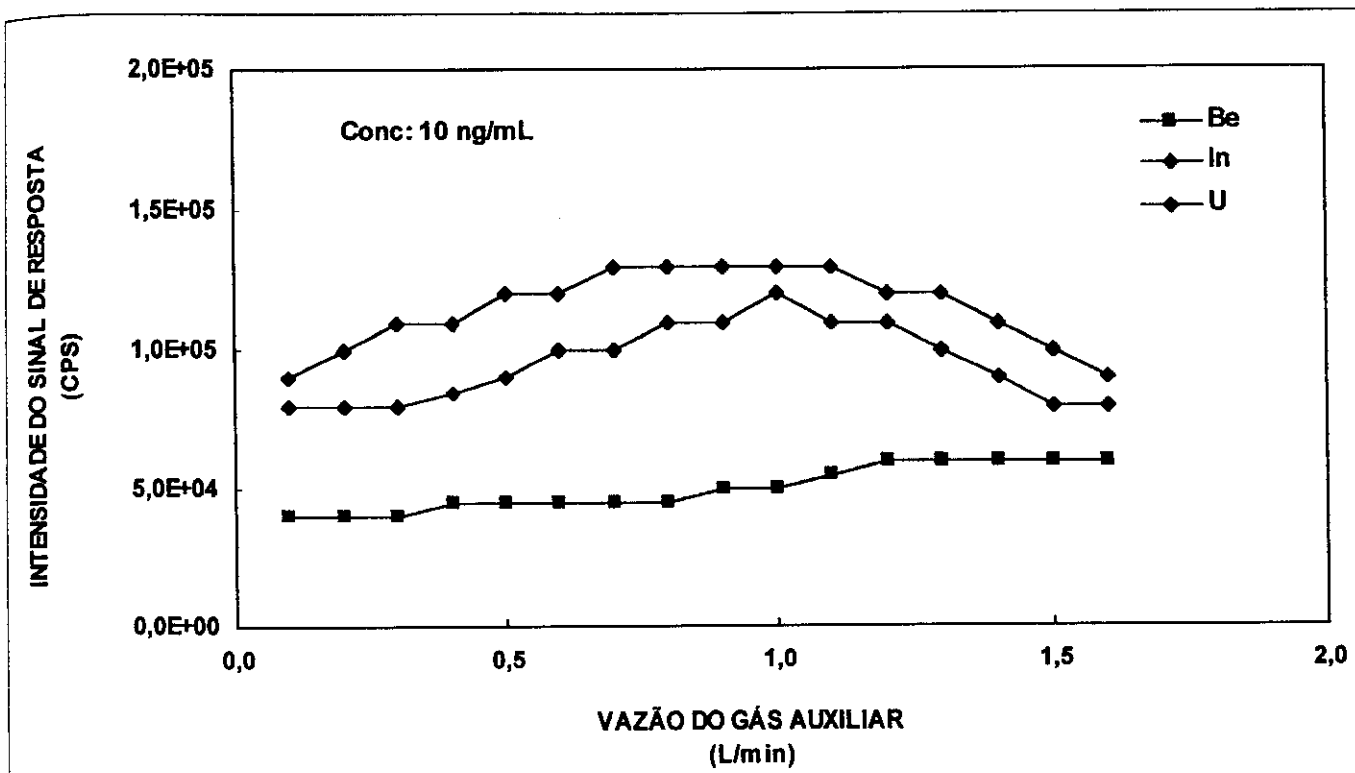


Figura 4. Influência da Vazão do Gás Auxiliar na Intensidade do Sinal de Resposta

O aumento da vazão de aspiração da solução implica em um aumento na intensidade do sinal de resposta dos analitos, como revela a **Figura 5**. Isto ocorre devido a maior oferta de espécies iônicas ao plasma. Entretanto, constatou-se a existência de duas fortes limitações: o elevado consumo de solução líquida, incompatível com o volume dos tubos de ensaio utilizados nos amostradores automáticos, e o aumento significativo do efeito memória devido a maior quantidade de solução processada³¹. Em vista desses dois fatores, decidiu-se utilizar a vazão de 0,8 mL/min.

A potência de radio frequência fixada entre 1.300 e 1.400W, tal como mostra a **Figura 6**, garante energia suficiente para ionizar adequadamente todos os elementos presentes na solução. As variações observadas na intensidade do sinal de resposta não foram significativas para a faixa de valores estudados.

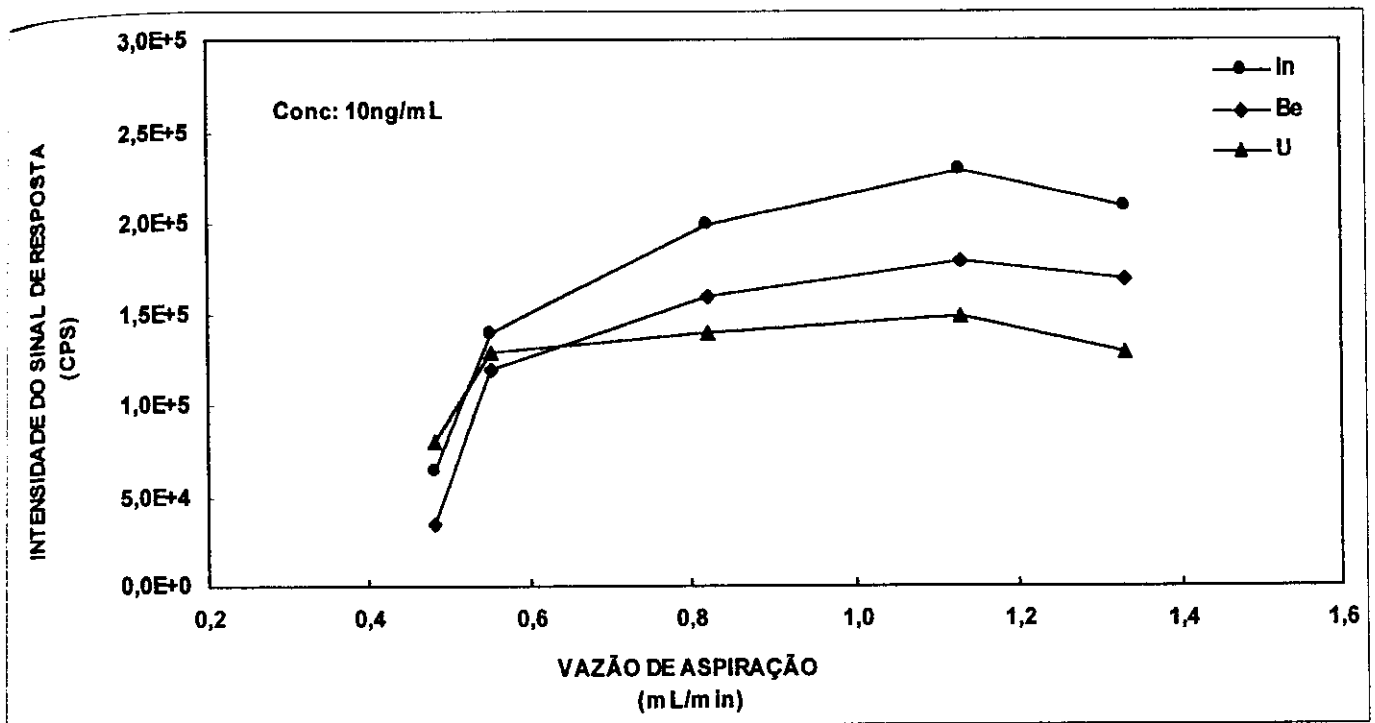


Figura 5. Influência da Vazão de Aspiração da Solução na Intensidade do Sinal de Resposta

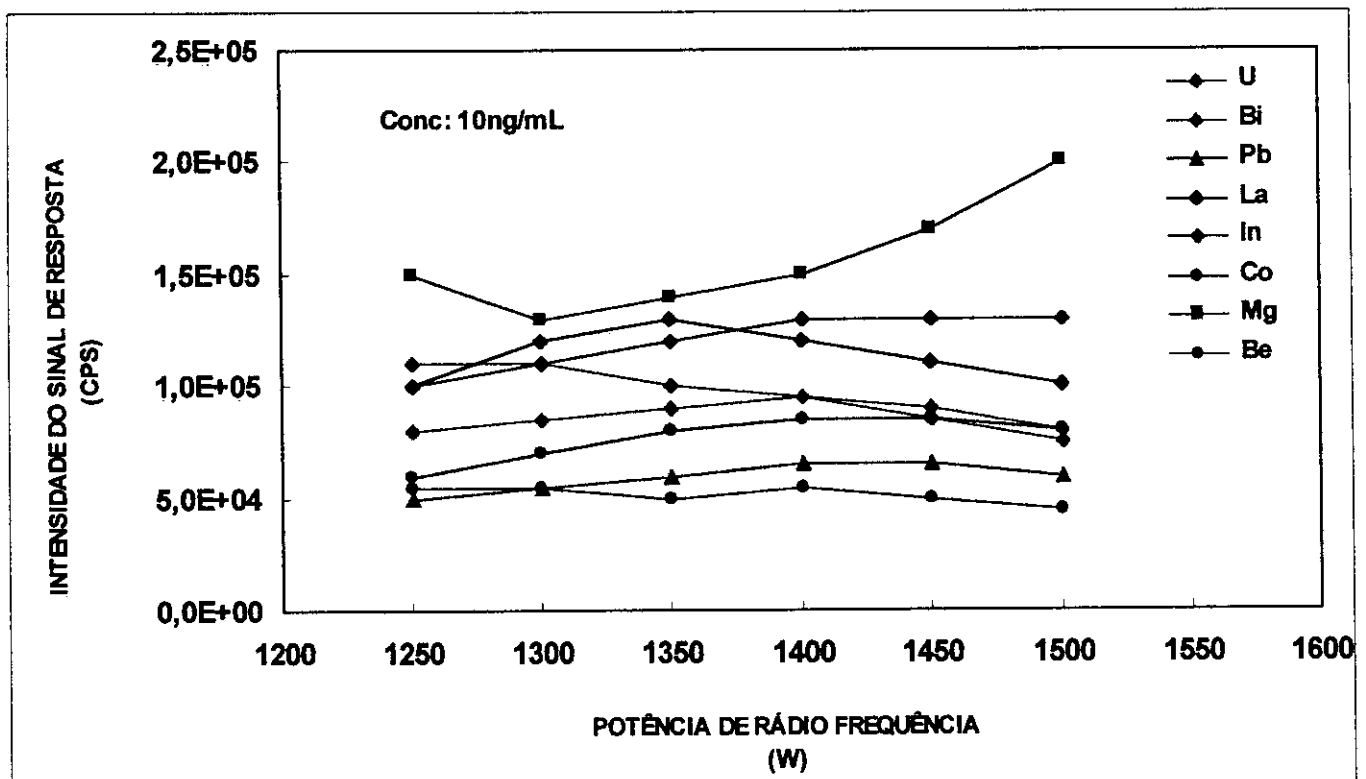


Figura 6. Influência da Potência de Rádio Frequência na Intensidade do Sinal de Resposta

A profundidade de amostragem de íons no interior do plasma, definida como sendo a distância entre a ponta do cone primário e a parte mais próxima da bobina de indução, deve ser fixada entre 9 e 11mm, como pode ser visto na **Figura 7**. Este é um parâmetro importante já que possibilita coletar os íons na melhor região, a zona analítica normal. Outras regiões apresentam uma menor população iônica, o que implica em uma menor intensidade do sinal de resposta²⁹.

A tensão de alimentação no multiplicador de elétrons influencia fortemente a intensidade do sinal, como revela a **Figura 8**. A regra geral de ajuste indica que para obter uma grande estabilidade na geração de elétrons deve-se fixar um valor de tensão que se situe na região linear da curva experimental, o que para dispositivos novos significa valores entre -2.000 à -2.250 V. À medida que cresce o tempo de utilização do multiplicador de elétrons, esta região linear desloca-se, o que exigirá um aumento na tensão do multiplicador de elétrons¹⁶.

O tempo morto do detector de íons, definido como o intervalo de tempo no qual o detector e sua eletrônica associada não são capazes de resolver pulsos sucessivos, deve ser ajustado entre 30 e 40 ns, como mostra a **Figura 9**. Isto permite que a razão entre os valores certificados e experimentais de razão isotópica se aproxime da idealidade(1,0000)¹⁶.

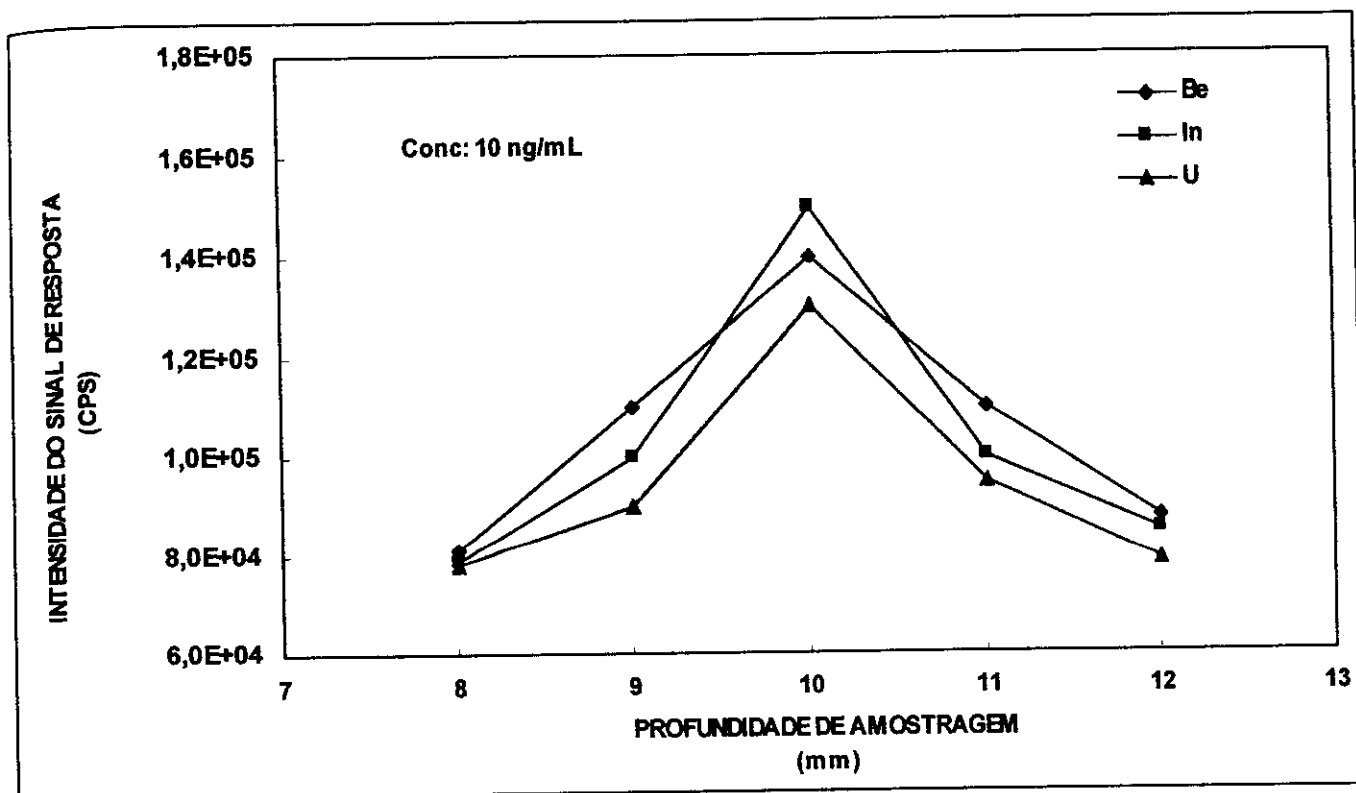


Figura 7. Influência da Profundidade da Amostragem de Íons no Plasma

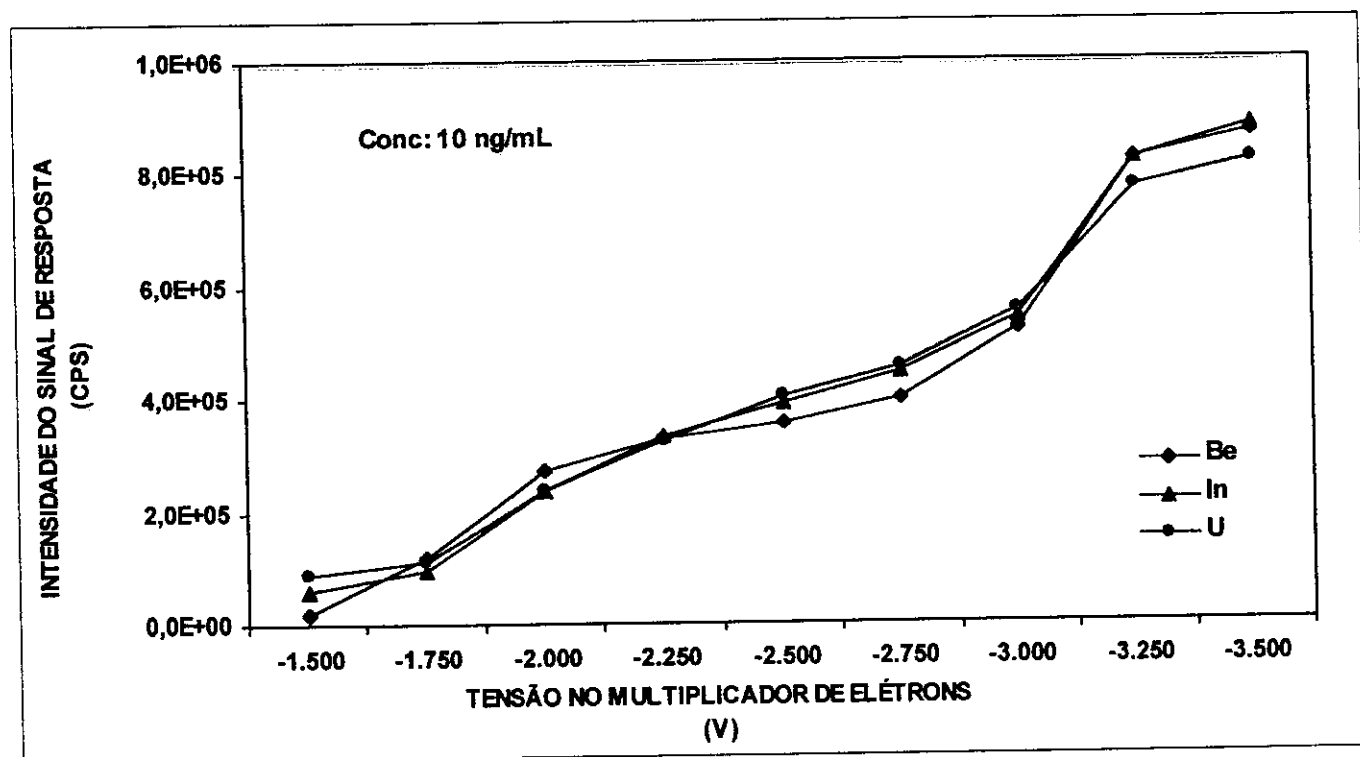


Figura 8. Influência da Tensão no Multiplicador de Elétrons na Intensidade do Sinal de Resposta

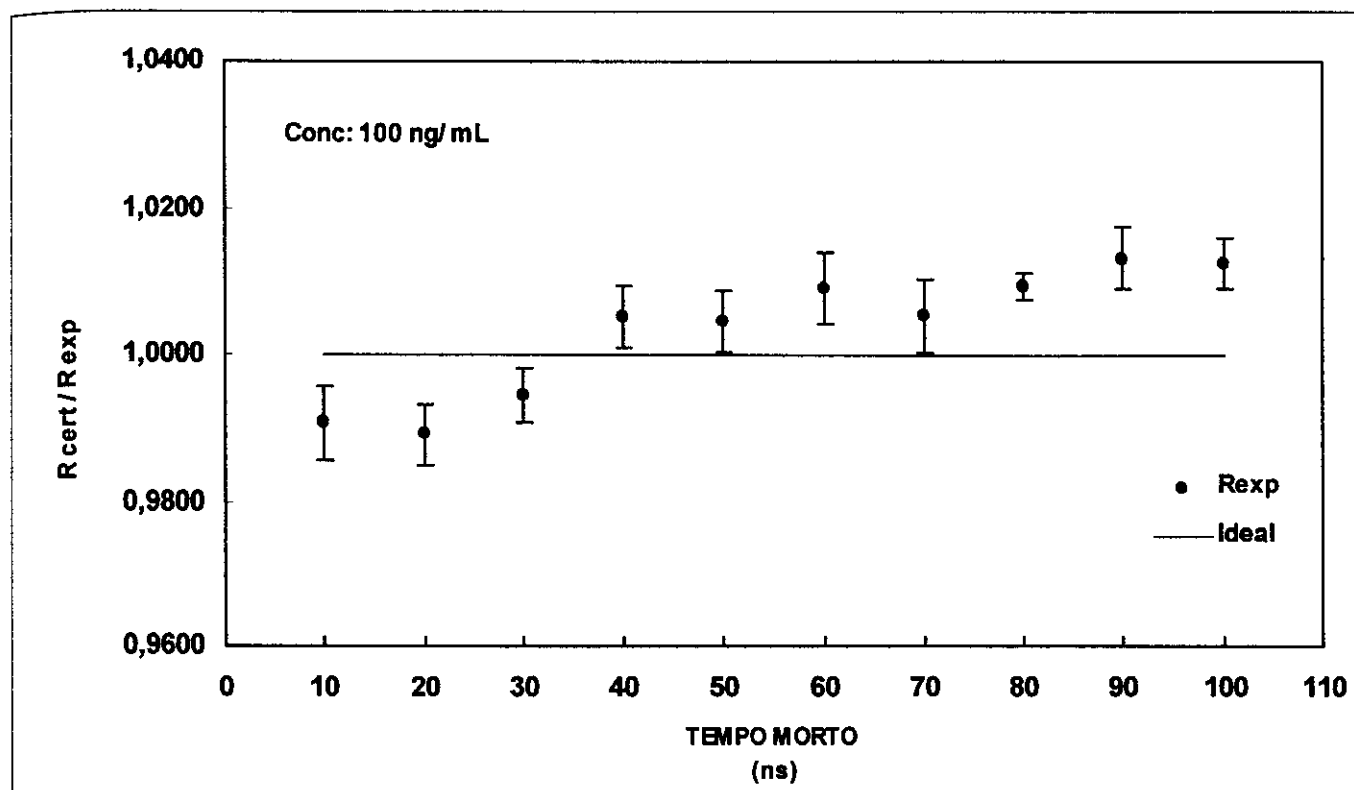


Figura 9. Influência do Tempo Morto nos Valores de Razão Isotópica

De forma geral, os ensaios experimentais revelaram que os valores dos parâmetros que otimizam a intensidade do sinal de resposta são facilmente identificáveis. Confirmou-se a existência de uma faixa muito bem definida onde cada parâmetro pode ser fixado de modo a obter uma intensidade elevada do sinal de resposta dos analitos³¹.

O conhecimento da influência dos parâmetros operacionais na intensidade do sinal, além de permitir estabelecê-los corretamente, possibilita alterá-los convenientemente no caso de uma análise específica, quando houver necessidade de aumentar ou diminuir a sensibilidade específica de um determinado elemento ou matriz.

A etapa de otimização dos parâmetros operacionais foi bem sucedida, como prova a grande semelhança existente entre os valores obtidos experimentalmente e aqueles publicados na literatura.^{29, 30, 31, 32, 33} A Tabela 5 apresenta uma comparação destes valores.

Tabela 5. Comparação entre Parâmetros Operacionais Utilizados Experimentalmente e Publicados na Literatura

	Experimental	Literatura ^{29,30,31, 32, 33}
Fonte ICP		
Gás de refrigeração	Argônio	Argônio
Potência de radio - frequência (W)	1.350	1.000 – 1.500
Potência refletida (W)	2	0,5 - 5
Frequência do RF (Mhz)	27,12	27,12
Vazão do gás refrigerante (L/min)	14,0	12,0 – 15,0
Vazão do gás auxiliar (L/min)	1,0	0,0 – 1,0
Vazão do nebulizador (L/min)	0,96	0,5 – 1,5
Vazão de aspiração da solução (mL/min)	0,80	0,5 – 1,5
Interface		
Profundidade de amostragem no plasma (mm)	10	5 - 15
Orifício do cone primário - "sampling" (mm)	1,0	1,0 – 1,2
Orifício do cone secundário - "skimmer" (mm)	0,7	0,6 – 1,0
Tipo de nebulizador	De Galan, Vgroove	De Galan, Vgroove
Pressão no nebulizador (p.s.i.)	20	15 - 25
Tipo de câmara de nebulização	Tipo Scott	Tipo Scott
Temperatura da câmara de nebulização (°C)	4,2	3,0 – 8,0
Tipo de tocha ICP	Fassel	Fassel

5.2. Figuras de Mérito Características do Sistema

Os requisitos instrumentais fundamentais para a realização de análises confiáveis por meio de qualquer técnica analítica são sensibilidade, estabilidade e limite de detecção¹⁶.

A sensibilidade de detecção do instrumento é de $1,0 \times 10^5$ contagens por segundo (cps) para uma solução multielementar na concentração de 10 ng/mL. Isto equivale a um sinal de resposta de $1,0 \times 10^7$ cps/ppm de solução, valor suficiente para garantir a detecção de elementos presentes na solução em níveis de pg/mL³³.

A experiência obtida até o presente momento indica que os fatores que mais influenciam o nível da sensibilidade obtido nos testes de performance diários são a posição de montagem dos componentes do sistema de introdução de amostras, o estado dos cones primário e secundário, a qualidade da focalização dos íons e o nível da resolução ajustada para o analisador quadrupolo.

A estabilidade de medição para os diversos elementos pode ser medida em períodos curtos ou em períodos longos. Para períodos curtos ("short term"), mediu-se o número de contagens obtidas em 10 leituras consecutivas de 60 segundos cada. O desvio padrão relativo (RSD) obtido foi menor que 2% para todos os elementos, como pode ser visto na Tabela 6. Já para tempos longos ("long term"), mediu-se o número de contagens em 48 leituras de 60 segundos cada, em um tempo total de 48 minutos, obtendo-se valores menores que 4%. Estes resultados encontram-se em pleno acordo com os valores publicados na literatura^{16,33}.

Tabela 6. Estabilidade de Medição para Períodos Curtos

Elemento Isótopo	Berílio ⁹ Be	Cobalto ⁵⁹ Co	Índio ¹¹⁵ In	Lantânio ¹³⁹ La	Chumbo ²⁰⁸ Pb	Bismuto ²⁰⁹ Bi	Urânio ²³⁸ U
Leitura 1	65783	115928	96,082	176099	121513	135697	159209
Leitura 2	65225	114963	98,214	173212	120431	135444	161748
Leitura 3	64680	113941	100,06	172338	119966	134772	162114
Leitura 4	65724	113654	100,68	171576	119867	133951	162910
Leitura 5	65638	112843	99,676	169593	119708	133917	163064
Leitura 6	65745	112672	99,963	170086	119652	134172	163854
Leitura 7	65942	113062	98,885	169738	120016	135059	165038
Leitura 8	65648	113355	100,93	170755	119227	133554	163181
Leitura 9	64966	113276	102,14	169947	118864	132771	163156
Leitura 10	65154	114033	103,36	170142	118828	133055	164275
Média	65451	113773	100,00	171349	119812	134239	162855
Desvio Padrão Absoluto	415,47	1009,7	2,0309	2057,7	784,13	986,07	1601,6
Desvio Padrão Relativo	0,63	0,89	2,03	1,20	0,65	0,73	0,98

As causas de instabilidade na medição do número de íons são as flutuações na tensão de alimentação do instrumento, pulsações na bomba peristáltica, flutuações no plasma, ruídos eletrônicos e obstruções progressivas nos cones metálicos da interface³². A maior contribuição, entretanto, provém das flutuações no plasma, associadas à natureza do deslocamento do aerosol desde que ele é produzido, transportado e introduzido no plasma. A forma de deslocamento do aerosol provoca variações na densidade iônica dos analitos e do solvente na região central do plasma o que origina a flutuação na medição iônica³⁴.

Outro fator que sabidamente afeta a performance de qualquer instrumento analítico é a variação da temperatura ambiente. No caso do ICPMS, ela ocasiona uma alteração no ajuste da resolução do quadrupolo, o que compromete a estabilidade de contagens dos íons que chegam ao detector. Essa é a razão pela qual se recomenda a instalação deste tipo de instrumento em laboratórios com um bom controle de temperatura ambiente.

O limite de detecção (LOD) é uma valiosa figura de mérito para avaliação de uma técnica analítica. Ele indica a menor concentração de um elemento que pode ser detectada. Para os elementos presentes na solução de calibração, determinou-se esses limites calculando-se a concentração equivalente a 3 vezes o desvio padrão (σ) do número de contagens geradas pela solução branco para um tempo de integração de 10 s^{16,33}.

Os valores obtidos são apresentados na Tabela 7.

Tabela 7. Limites de Detecção para Elementos de Solução de Calibração

Elemento	Limite de Detecção (pg/mL)
Be	9
Co	10
In	9
Pb	18
Bi	7
U	7

Entretanto, o fato do desvio padrão do número de contagens exibir uma incerteza muito alta implica na obtenção de um nível de reprodutibilidade muito ruim. Isto faz com que se utilize o conceito de Limite de Detecção apenas como estimativa da concentração e não como valor exato. Assim, decidiu-se neste trabalho utilizar o conceito de Limites de Quantificação (LOQ), concentração igual a 10 vezes o desvio padrão(σ) do número de contagens geradas pelo branco^{33,35}.

Os Limites de Quantificação foram calculados para os 24 elementos de interesse contidos no Material de Referência Certificado (CRM 124). O mesmo conceito foi aplicado para 18 elementos do grupo das Terras Raras. As Tabelas 8 e 9 apresentam os resultados obtidos que são comparáveis aos publicados na literatura¹⁶.

Tabela 8. Limites de Quantificação para Elementos de Solução Multielementar

ELEMENTO	LIMITE DE QUANTIFICAÇÃO
-	pg/ml
Be	90
B	700
Na	8.000
Mg	900
Al	26.000
Si	400.000
Ca	100.000
Ti	400
V	300
Cr	800
Mn	700
Fe	550.000
Co	50
Ni	1.500
Cu	2.500
Zn	3.500
Zr	100
Mo	100
Ag	50
Cd	50
In	50
Sn	50
W	250
Pb	300
Bi	50

Tabela 9. Limites de Quantificação para os Elementos do Grupo dos Terras Raras

ELEMENTO	LIMITE DE QUANTIFICAÇÃO
-	pg/ml
Sc	100
Y	5
La	5
Ce	5
Pr	5
Nd	10
Sm	10
Eu	5
Gd	10
Tb	5
Dy	10
Ho	5
Er	5
Tm	5
Yb	5
Lu	5
Hf	10
Th	5

A linearidade de medição, verificada entre 10 pg/mL e 100 µg/mL, demonstrou a existência de um comportamento linear por 7 ordens de magnitude entre 100 pg/ml e 100 µg/ml. Concentrações inferiores a 100 pg/ml, como se vê na **Figura 10**, geram uma suave alteração na inclinação da reta, já que está atingindo os limites de detecção para os diversos elementos investigados.

Comparando estas 7 ordens de magnitude com as 2 ordens obtidas pela espectrometria de absorção atômica (AAS), constata-se que a linearidade é uma grande vantagem desta técnica analítica¹⁶.

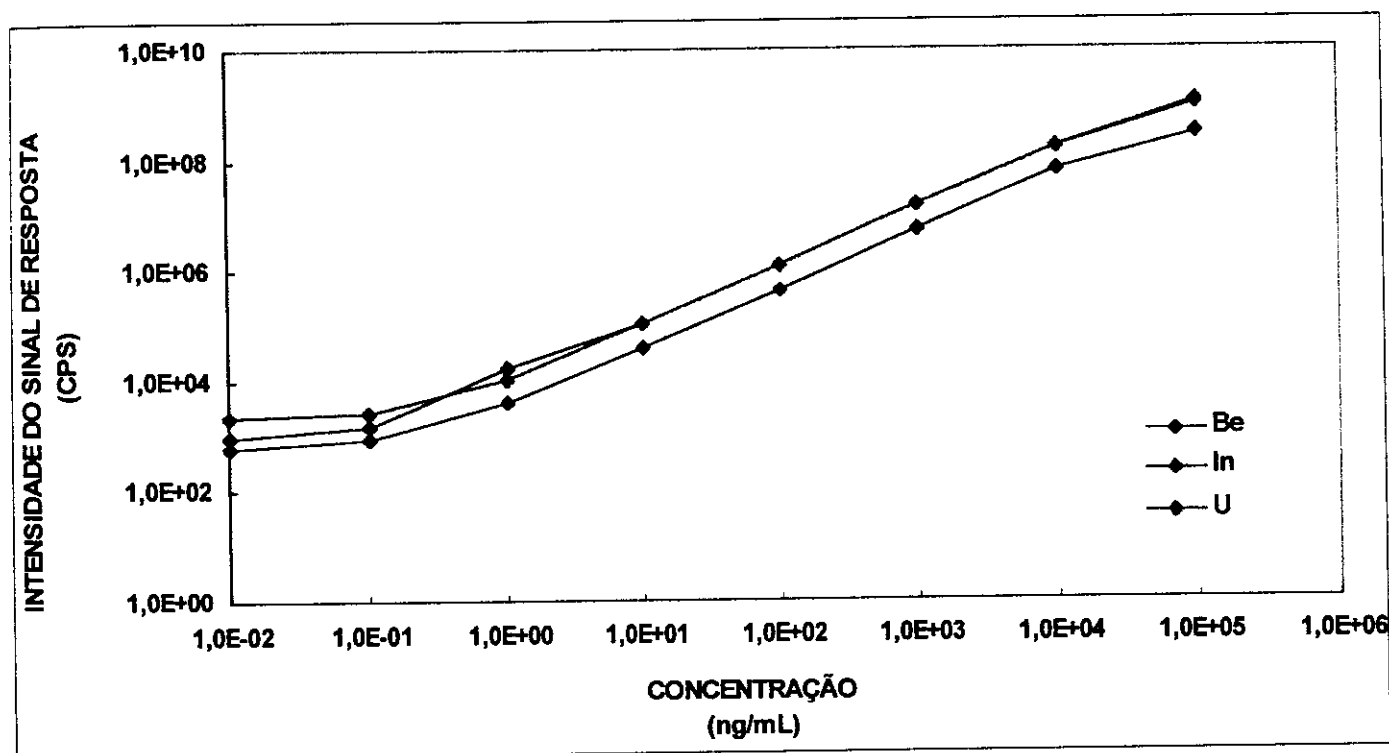


Figura 10 Influência da Concentração na Intensidade do Sinal de Resposta

O nível de formação de óxidos (BaO^+) e de íons duplos (Ba^{2+}) depende dos parâmetros operacionais selecionados, especialmente da vazão do nebulizador, potência de rádio frequência e profundidade de amostragem. Para uma vazão de 0,96 L/min, potência de 1.350 W e profundidade de 10 mm, obteve-se um nível de óxidos igual a 0,083% e de

íons duplos de 2,42%, como pode ser visto na Tabela 10. Estes resultados são muito semelhantes aos valores publicados na literatura^{16,33}.

Tabela 10. Influência da Vazão do Nebulizador nos Níveis de Íons Duplos e Óxidos Gerados

Vazão do Nebulizador	¹³⁸ Ba ⁺	⁶⁰ Ni ⁺	⁶⁹ Ba ²⁺ / ¹³⁸ Ba ⁺	¹⁵⁴ BaO ⁺ / ¹³⁸ Ba ⁺
l/min	cps	cps	%	%
1,00	320.976	11.372	2,582	0,088
0,98	459.048	17.372	2,478	0,084
0,96	577.812	24.949	2,425	0,083
0,94	635.589	31.405	2,480	0,083
0,92	655.969	36.045	2,528	0,087
0,90	570.936	36.533	2,568	0,094
0,88	459.909	32.929	2,604	0,100
0,86	352.833	28.642	2,603	0,099
0,84	241.748	24.493	2,517	0,109
0,82	147.448	21.976	2,261	0,105

Para limitar a formação de óxidos e evitar o aparecimento de interferências espectrais em massas iônicas de outros analitos, utilizou-se água à temperatura de 4,2°C para refrigerar a câmara de nebulização e minimizar a entrada de vapor d'água no sistema.

A extensão da formação de íons duplos (M²⁺) é controlada pela 2ª energia de ionização do elemento, de forma que somente os elementos com 2ª energia de ionização menor que a 1ª energia de ionização do argônio (15,76 eV) irão sofrer um grau significativo de formação de íons duplos. Este é o caso de alguns elementos do grupo dos alcalinos terrosos (Ca, Sr, Ba), dos metais de transição (Ti, W) e das terras raras (Ce, Ho, Lu)³⁶.

De qualquer forma, para obter a máxima sensibilidade, é interessante que cada elemento esteja todo em uma só forma, íon do elemento com ionização simples (M⁺).

A realização do ensaio de efeito memória permitiu verificar que, após o processamento de uma solução de urânio, à concentração de 100 ng/mL, a intensidade do sinal reduziu-se a 0,2% do seu valor original após 120 s de circulação de solução branco, como pode-se ver na Figura 11. Este sinal residual deve-se à volatilização do excesso de analito das paredes dos componentes do sistema de introdução de amostras¹⁶. A determinação deste parâmetro permite estabelecer os tempos ideais de lavagem do sistema entre amostragens consecutivas.

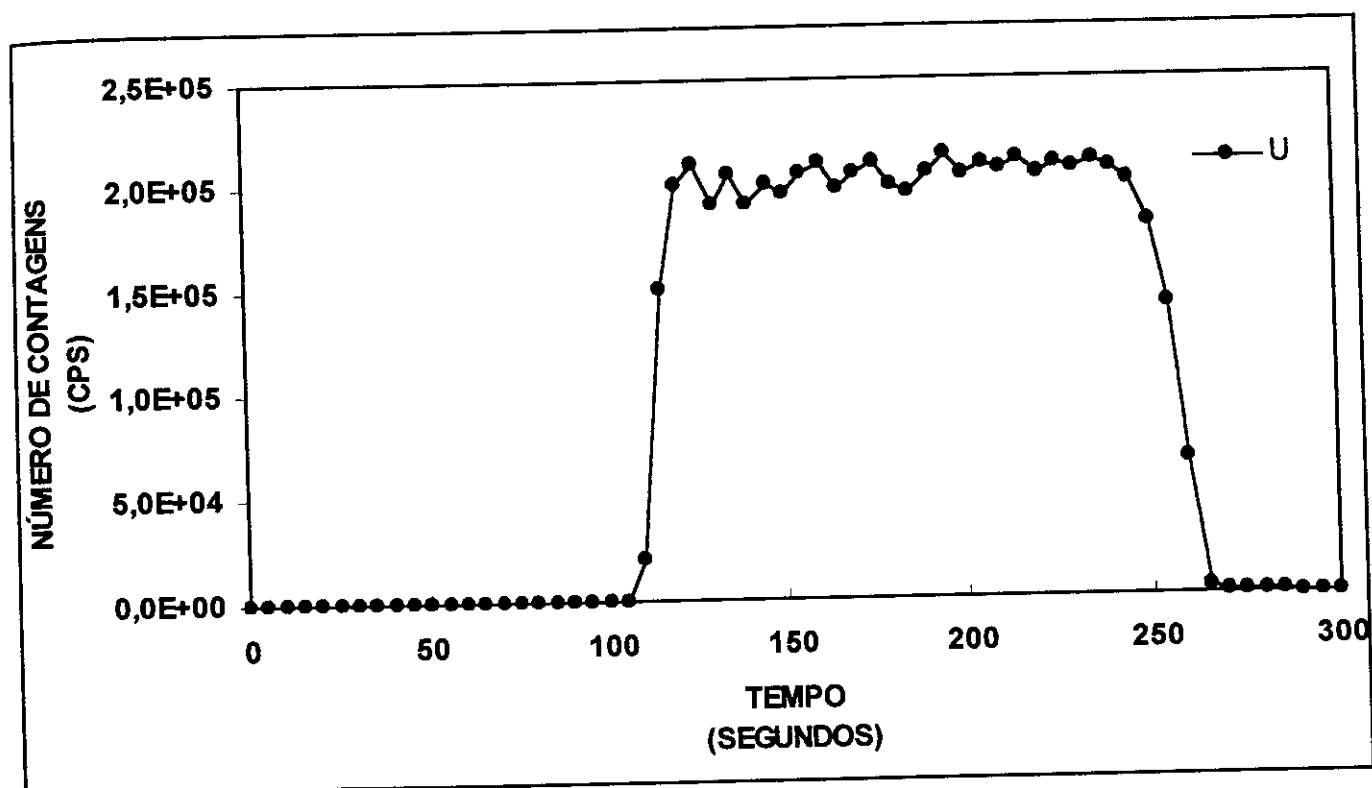


Figura 11. Intensidade do Sinal de Resposta em Função do Tempo

O aumento da concentração da matriz de urânio na solução processada suprimiu gradativamente o sinal de resposta dos analitos. Concentrações superiores a 2,38 g/L acarretaram uma fortíssima supressão do sinal, como mostra a Figura 12, inviabilizando qualquer tipo de análise direta acima desse limite.

Entre os diversos mecanismos citados na literatura como causadores deste fenômeno^{25, 37, 38, 39, 40}, o efeito de repulsão espacial das cargas no interior do plasma é a hipótese mais aceita. A sua base de sustentação encontra-se ligada ao fato de que durante a transmissão iônica os íons pesados são mais eficientemente transmitidos através do cone secundário (“skimmer”), o que provoca uma desfocalização dos íons leves²⁵.

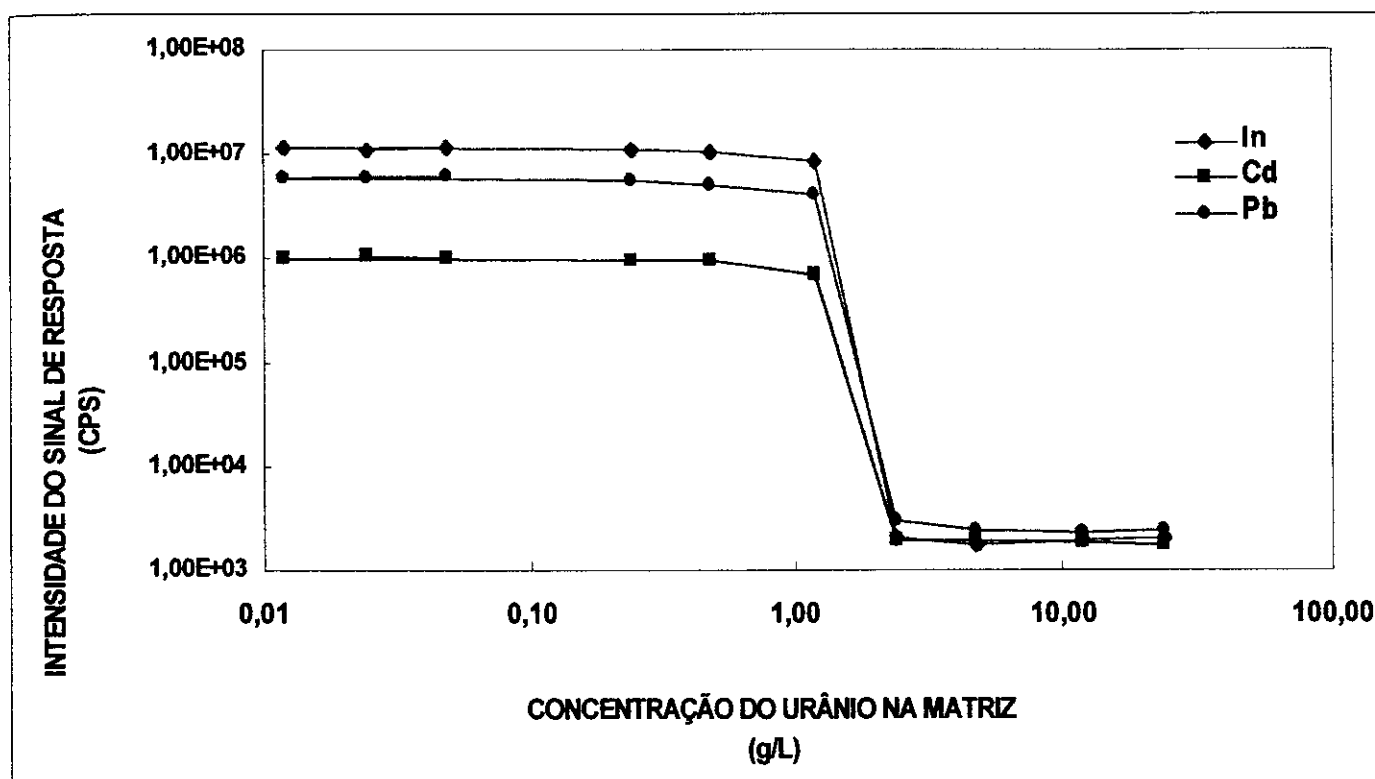


Figura 12. Influência da Concentração da Matriz de Urânio na Intensidade do Sinal de Resposta

De forma geral, verifica-se que, quanto maior a massa atômica e o grau de ionização de um elemento predominante na solução (matriz), maior é o seu efeito supressor nos analitos presentes. Por outro lado, quanto menor a massa atômica e o grau de ionização do analito, maior a sua susceptibilidade à supressão por um outro elemento predominante na solução³⁷.

5.3. Resultados da Análise Multielementar

Os valores de concentração de cada elemento no padrão certificado, os valores de concentração medidos experimentalmente e os valores de precisão e exatidão de medição são apresentados nas Tabelas 11, 12, 13, 14, 15 e 16 para os Materiais de Referência Certificados CRM 124 1-2-3-4-5-6 respectivamente.

O nível de concordância entre os valores de concentração medidos experimentalmente e os níveis de precisão e de exatidão de medição permitidos pelo procedimento analítico são facilmente visualizados através das Figuras 13 a 30.

Para facilitar a análise dos resultados obtidos foram calculados a média dos valores de concentração medidos, o desvio padrão experimental, a reprodutibilidade e a exatidão para cada elemento químico em um material específico. Desse modo, as Tabelas 17, 18, 19, 20, 21 e 22 também estão associadas aos Materiais de Referência Certificados CRM 124 1-2-3-4-5-6 respectivamente.

A reprodutibilidade e a exatidão média obtida para cada elemento químico nos diversos Materiais de Referência Certificados analisados são apresentadas nas Tabelas 23 e 24 respectivamente. Essas tabelas permitem avaliar sinteticamente a qualidade dos resultados experimentais obtidos.

Por último, as características gerais do procedimento analítico, limite inferior e superior de análise, reprodutibilidade e exatidão típica, são apresentadas na Tabela 25.

Tabela 11 Resultados Experimentais Obtidos para o Material de Referência Certificado CRM 124-1

Elemento	Certifi µg/g de U	ANÁLISE 1-1		ANÁLISE 1-2		ANÁLISE 1-3		ANÁLISE 1-4		ANÁLISE 1-5	
		Conc µg/g de U	Preci (%)	Conc µg/g de U	Preci (%)	Conc µg/g de U	Preci (%)	Conc µg/g de U	Preci (%)	Conc µg/g de U	Preci (%)
Be	25,0	24,0	2,0	24,0	1,6	24,0	1,6	24,0	1,9	24,0	2,3
B	5,1	*	*	*	*	6,3	3,6	5,8	4,5	5,3	7,9
Na	400,0	188,0	4,6	197,0	2,5	211,0	1,4	214,0	1,3	218,0	2,4
Mg	101,0	105,0	2,2	104,0	1,6	106,0	1,5	106,0	1,1	105,0	2,4
Al	205,0	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
Si	202,0	376,0	3,6	343,0	4,6	*	*	347,0	3,8	*	*
Ca	200,0	205,0	3,3	191,0	2,6	198,0	3,2	196,0	3,9	190,0	4,8
Ti	50,0	49,0	1,5	49,0	2,0	49,0	2,0	49,0	1,0	49,0	2,2
V	50,0	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
Cr	102,0	95,0	1,8	94,0	1,9	95,0	1,5	95,0	1,1	95,0	1,5
Mn	51,0	43,0	1,4	43,0	1,0	43,0	1,4	43,0	1,1	43,0	2,0
Fe	210,0	183,0	1,5	181,0	1,4	182,0	1,4	182,0	0,9	179,0	1,9
Co	25,0	24,0	1,6	24,0	1,2	24,0	1,0	24,0	0,9	24,0	1,9
Ni	202,0	196,0	1,4	194,0	1,0	195,0	1,4	195,0	0,9	194,0	2,0
Cu	50,0	52,0	2,0	50,0	2,3	50,0	1,3	51,0	1,7	49,0	2,1
Zn	202,0	190,0	2,0	184,0	1,3	188,0	1,0	189,0	1,6	184,0	1,6
Zr	200,0	209,0	1,8	212,0	1,6	210,0	1,0	214,0	1,8	216,0	2,0
Mo	100,0	96,0	1,6	94,0	1,3	94,0	1,8	95,0	1,5	96,0	2,1
Ag	5,0	5,3	5,2	5,1	4,5	5,2	1,5	5,1	2,1	5,1	2,1
Cd	5,2	5,1	3,9	5,0	3,6	5,0	1,8	5,0	2,3	5,0	2,1
Sn	51,0	43,0	0,8	42,0	1,1	42,0	1,3	42,0	1,4	43,0	2,0
W	200,0	191,0	3,4	187,0	1,8	185,0	2,7	187,0	2,4	186,0	2,1
Pb	51,0	50,0	2,3	49,0	1,9	49,0	2,6	49,0	2,2	49,0	4,2
Bi	50,0	51,0	2,1	50,0	1,9	50,0	1,9	50,0	2,3	50,0	2,8

Legenda:

Certif: Valor da concentração no Material de Referência Certificado

Conc: Valor da concentração medida experimentalmente

Precisão: Desvio padrão experimental expresso em termos percentuais obtido a partir dos valores de concentração medidos

Exatidão: Diferença percentual entre o valor da concentração medida e o valor da concentração no Material de Referência Certificado

* Valor espúrio

Tabela 11 (cont) Resultados Experimentais Obtidos para o Material de Referência Certificado CRM 124-1

Elemento	Certifi µg/g de U	ANÁLISE 1-6			ANÁLISE 1-7			ANÁLISE 1-8			ANÁLISE 1-9			ANÁLISE 1-10		
		Conc µg/g de U	Preci (%)	Exati (%)	Conc µg/g de U	Preci (%)	Exati (%)	Conc µg/g de U	Preci (%)	Exati (%)	Conc µg/g de U	Preci (%)	Exati (%)	Conc µg/g de U	Preci (%)	Exati (%)
Be	25,0	24,0	1,9	4	23,0	1,1	8	23,0	2,1	8	23,0	1,2	8	24,0	1,9	4
B	5,1	*	*	*	5,8	10,0	14	5,8	7,8	14	5,0	7,8	14	5,0	2,2	2
Na	400,0	180,0	2,6	55	184,0	2,8	54	184,0	4,2	54	181,0	2,7	55	187,0	1,8	53
Mg	101,0	111,0	1,2	10	118,0	1,9	17	106,0	2,4	5	106,0	0,8	5	107,0	1,4	6
Al	205,0	194,0	2,4	5	*	*	*	201,0	4,4	2	209,0	0,9	2	231,0	2,6	13
Si	202,0	305,0	3,7	51	315,0	2,1	56	342,0	3,8	69	331,0	3,2	64	367,0	1,3	82
Ca	200,0	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
Ti	50,0	51,0	1,4	2	50,0	2,3	0	48,0	3,1	4	49,0	1,1	2	49,0	1,7	2
V	50,0	33,0	7,0	34	31,0	9,0	38	28,0	11,0	44	31,0	8,0	38	27,0	18,0	46
Cr	102,0	92,0	1,4	10	91,0	2,0	11	89,0	2,4	13	88,0	1,1	14	91,0	3,8	11
Mn	51,0	50,0	1,3	2	50,0	1,3	2	49,0	2,3	4	48,0	1,2	6	48,0	1,5	6
Fe	210,0	*	*	*	179,0	1,3	2	179,0	3,5	15	182,0	3,2	13	193,0	1,6	8
Co	25,0	24,0	1,5	4	24,0	1,9	4	23,0	2,9	8	23,0	1,2	8	23,0	2,0	8
Ni	202,0	204,0	1,0	1	200,0	1,7	1	198,0	2,2	2	195,0	1,1	3	197,0	1,6	2
Cu	50,0	*	*	*	52,0	1,7	4	52,0	1,7	4	53,0	1,3	6	53,0	1,1	6
Zn	202,0	169,0	1,6	16	175,0	0,8	13	170,0	2,2	16	169,0	0,5	16	176,0	0,8	13
Zr	200,0	207,0	0,7	4	207,0	0,9	4	205,0	1,8	3	206,0	0,7	3	208,0	0,7	4
Mo	100,0	104,0	0,6	4	103,0	1,0	3	103,0	1,4	3	103,0	1,2	3	103,0	0,8	4
Ag	5,0	4,5	2,2	10	4,4	1,1	12	4,3	1,1	14	4,3	1,1	14	4,3	0,7	14
Cd	5,2	4,9	5,8	6	4,8	1,8	8	4,9	3,1	6	4,9	1,8	6	5,0	1,9	4
Sn	51,0	43,0	1,0	16	43,0	0,5	16	43,0	1,3	16	43,0	0,6	16	44,0	1,1	14
W	200,0	191,0	4,3	5	189,0	3,2	6	186,0	3,9	7	189,0	3,7	6	191,0	1,0	5
Pb	51,0	49,0	4,8	4	49,0	3,9	4	49,0	4,5	4	50,0	5,2	2	50,0	2,8	2
Bi	50,0	50,0	5,2	0	50,0	4,2	0	50,0	3,9	0	51,0	5,4	2	52,0	2,5	4

Legenda:

Certifi : Valor da concentração no Material de Referência Certificado

Conc: Valor da concentração medida experimentalmente

Precisão: Desvio padrão experimental expresso em termos percentuais obtido a partir dos valores de concentração medidos

Exatidão: Diferença percentual entre o valor da concentração medida e o valor da concentração no Material de Referência Certificado

* Valor esparto

Tabela 12 Resultados Experimentais Obtidos para o Material de Referência Certificado CRM 124-2

Elemento	ANÁLISE 2-1				ANÁLISE 2-2				ANÁLISE 2-3				ANÁLISE 2-4				ANÁLISE 2-5			
	Certif µg/g de U	Conc µg/g de U	Preci (%)	Exati (%)	Conc µg/g de U	Preci (%)	Exati (%)	Exati (%)	Conc µg/g de U	Preci (%)	Exati (%)	Exati (%)	Conc µg/g de U	Preci (%)	Exati (%)	Exati (%)	Conc µg/g de U	Preci (%)	Exati (%)	
Be	12,5	13,0	1,5	4	13,0	0,9	4	4	13,0	2,8	4	4	13,0	1,0	4	4	14,0	1,4	12	
B	2,6	3,4	3,0	31	3,2	3,0	23	23	3,2	3,0	23	23	3,2	3,0	23	23	3,0	3,0	15	
Na	200,0	129,0	5,6	36	132,0	4,6	34	34	134,0	4,9	33	33	137,0	2,0	32	32	138,0	5,5	31	
Mg	51,0	61,0	1,1	20	61,0	0,6	20	20	62,0	2,4	22	22	62,0	1,0	22	22	63,0	1,5	24	
Al	105,0	71,0	1,9	32	70,0	1,0	33	33	73,0	4,2	30	30	73,0	1,6	30	30	74,0	2,2	30	
Si	102,0	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	
Ca	100,0	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	
Ti	25,0	25,0	1,5	0	25,0	1,9	0	0	26,0	4,6	4	4	26,0	1,0	4	4	26,0	1,2	4	
V	25,0	23,0	5,0	8	23,0	3,0	8	8	25,0	10,0	0	0	24,0	4,0	4	4	25,0	3,0	0	
Cr	52,0	59,0	1,5	13	59,0	1,0	13	13	61,0	4,4	17	17	60,0	1,5	15	15	62,0	1,1	19	
Mn	26,0	25,0	1,3	4	25,0	0,7	4	4	26,0	3,2	0	0	26,0	1,3	0	0	26,0	1,1	0	
Fe	110,0	133,0	1,4	21	135,0	*	*	23	135,0	5,1	23	23	*	*	*	*	139,0	1,1	26	
Co	12,5	12,0	1,7	4	12,0	0,9	4	4	13,0	4,2	4	4	13,0	1,4	4	4	13,0	1,7	4	
Ni	102,0	110,0	1,7	8	110,0	1,5	8	8	113,0	5,4	11	11	114,0	1,2	12	12	115,0	1,6	13	
Cu	25,0	26,0	2,4	4	26,0	0,7	4	4	26,0	4,3	4	4	26,0	1,3	4	4	27,0	1,1	8	
Zn	102,0	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	
Zr	100,0	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	
Mo	50,0	58,0	1,2	16	57,0	0,7	14	14	58,0	2,5	16	16	58,0	0,9	16	16	58,0	1,1	16	
Ag	2,5	3,0	6,0	20	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	
Cd	2,7	2,9	5,4	7	2,9	1,7	7	7	2,8	4,5	4	4	2,8	1,6	4	4	2,8	2,6	4	
Sn	26,0	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	
W	100,0	111,0	5,7	11	104,0	3,5	4	4	104,0	8,3	4	4	102,0	3,9	2	2	100,0	1,3	0	
Pb	26,0	26,0	5,0	0	25,0	4,1	4	4	25,0	10,0	4	4	24,0	5,0	8	8	24,0	2,2	8	
Bi	25,0	26,0	5,2	4	25,0	4,3	0	0	25,0	11,0	0	0	25,0	5,1	0	0	24,0	2,0	4	

Legenda:

Certif : Valor da concentração no Material de Referência Certificado

Conc: Valor da concentração medida experimentalmente

Precisão: Desvio padrão experimental expresso em termos percentuais obtido a partir dos valores de concentração medidos

Exatidão: Diferença percentual entre o valor da concentração medida e o valor da concentração no Material de Referência Certificado

Tabela 12 (cont) Resultados Experimentais Obtidos para o Material de Referência Certificado CRM 124-2

Elemento	ANÁLISE 2-6			ANÁLISE 2-7			ANÁLISE 2-8			ANÁLISE 2-9			ANÁLISE 2-10			
	Certif µg/g de U	Conc µg/g de U	Preci (%)	Exati (%)	Conc µg/g de U	Preci (%)	Exati (%)	Conc µg/g de U	Preci (%)	Exati (%)	Conc µg/g de U	Preci (%)	Exati (%)	Conc µg/g de U	Preci (%)	Exati (%)
Be	12,5	13,0	2,0	4	13,0	1,6	4	13,0	1,4	4	13,0	4,6	4	14,0	1,9	12
B	2,6	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
Na	200,0	138,0	3,4	31	144,0	2,1	28	148,0	1,2	26	149,0	4,5	26	146,0	9,6	27
Mg	51,0	69,0	2,3	35	71,0	0,7	39	72,0	1,4	41	72,0	4,0	41	71,0	4,7	39
Al	105,0	120,0	2,1	14	121,0	1,1	15	124,0	2,0	18	126,0	3,7	20	121,0	5,5	15
Si	102,0	160,0	1,5	57	163,0	1,5	60	166,0	3,1	63	168,0	4,5	65	155,0	7,6	52
Ca	100,0	190,0	3,4	90	193,0	1,1	93	195,0	2,1	95	194,0	6,1	94	180,0	8,6	80
Ti	25,0	23,0	1,3	8	23,0	1,1	8	24,0	2,1	4	24,0	3,5	4	23,0	5,7	8
V	25,0	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
Cr	52,0	52,0	1,8	0	52,0	1,3	0	53,0	2,0	2	54,0	3,3	4	51,0	5,2	2
Mn	26,0	27,0	1,4	4	27,0	1,1	4	28,0	1,7	8	28,0	3,3	8	27,0	3,4	4
Fe	110,0	151,0	1,8	37	153,0	0,9	39	154,0	1,6	40	155,0	4,0	41	149,0	5,6	35
Co	12,5	14,0	1,9	12	14,0	1,2	12	14,0	1,5	12	14,0	3,4	12	14,0	6,5	12
Ni	102,0	98,0	2,2	4	101,0	1,0	1	103,0	1,5	1	103,0	3,6	1	98,0	7,6	4
Cu	25,0	24,0	2,4	4	24,0	0,9	4	24,0	1,9	4	24,0	3,9	4	24,0	7,3	4
Zn	102,0	118,0	2,2	16	122,0	1,0	20	122,0	1,6	20	123,0	4,4	21	125,0	2,1	23
Zr	100,0	128,0	1,5	28	129,0	1,2	29	130,0	1,9	30	129,0	1,5	29	125,0	3,1	25
Mo	50,0	49,0	1,6	2	48,0	1,8	4	49,0	1,5	2	48,0	1,8	4	47,0	3,4	6
Ag	2,5	2,9	1,4	16	2,9	1,8	16	2,9	2,6	16	2,8	1,7	12	2,8	2,3	12
Cd	2,7	2,8	2,1	4	2,8	3,1	4	2,8	3,0	4	2,8	3,0	4	2,8	3,2	4
Sn	26,0	34,0	1,0	31	34,0	1,6	31	34,0	1,5	31	34,0	1,6	31	34,0	0,7	31
W	100,0	110,0	2,0	10	110,0	2,1	10	113,0	2,3	13	114,0	2,6	14	114,0	2,2	14
Pb	26,0	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
Bi	25,0	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*

Legenda:

Certif: Valor da concentração no Material de Referência Certificado

Conc: Valor da concentração medida experimentalmente

Preci: Desvio padrão experimental expresso em termos percentuais obtido a partir dos valores de concentração medidos

Exati: Desvio padrão experimental expresso em termos percentuais obtido a partir dos valores de concentração medidos

Tabela 13 Resultados Experimentais Obtidos para o Material de Referência Certificado CRM 124-3

Elemento	Certifi µg/g de U	ANÁLISE 3-1			ANÁLISE 3-2			ANÁLISE 3-3			ANÁLISE 3-4			ANÁLISE 3-5		
		Conc µg/g de U	Preci (%)	Exati (%)	Conc µg/g de U	Preci (%)	Exati (%)	Conc µg/g de U	Preci (%)	Exati (%)	Conc µg/g de U	Preci (%)	Exati (%)	Conc µg/g de U	Preci (%)	Exati (%)
Be	5,0	4,7	2,2	6	4,8	2,1	4	4,6	1,5	8	4,5	2,1	10	4,4	1,4	12
B	1,1	1,6	3,0	45	1,4	3,0	27	1,4	3,0	27	1,4	3,0	27	1,2	3,0	9
Na	100,0	84,0	1,7	16	86,0	1,3	14	85,0	0,9	15	84,0	1,9	16	84,0	0,8	16
Mg	21,0	31,0	1,6	48	30,0	1,2	43	29,0	1,0	38	29,0	2,0	38	29,0	1,0	38
Al	55,0	*	*	*	*	*	*	*	*	*	47,0	5,4	15	*	*	*
Si	52,0	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
Ca	51,0	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
Ti	10,3	9,6	1,2	7	9,7	1,1	6	9,5	0,9	8	9,5	1,5	8	9,5	0,7	8
V	10,0	7,8	1,0	22	7,4	2,0	26	7,5	2,0	25	7,4	4,0	26	7,6	1,0	24
Cr	22,0	22,0	1,3	0	22,0	0,9	0	22,0	0,9	0	22,0	1,4	0	22,0	0,6	0
Mn	11,0	11,0	0,9	0	11,0	1,0	0	11,0	0,9	0	11,0	1,2	0	11,0	0,8	0
Fe	60,0	74,0	3,3	23	75,0	3,7	25	74,0	5,3	23	73,0	7,2	22	69,0	3,4	15
Co	5,0	4,7	1,3	6	4,8	1,0	4	4,7	1,2	6	4,7	0,9	6	4,7	0,9	6
Ni	52,0	40,0	1,7	23	41,0	1,2	21	40,0	1,6	23	40,0	2,1	23	39,0	1,3	25
Cu	10,4	9,5	3,1	9	8,9	2,3	14	8,8	1,2	15	8,6	2,0	17	8,6	1,5	17
Zn	52,0	56,0	1,4	8	54,0	1,2	4	54,0	0,9	4	53,0	1,4	2	53,0	0,9	2
Zr	50,0	53,0	0,8	6	53,0	0,5	6	53,0	0,5	6	53,0	0,5	6	53,0	0,4	6
Mo	20,0	19,0	1,1	5	19,0	1,2	5	19,0	0,6	5	18,0	1,0	10	18,0	0,8	10
Ag	1,0	1,2	2,3	20	1,2	2,5	20	1,2	2,2	20	1,1	2,6	10	1,1	1,4	10
Cd	1,2	1,0	4,2	20	1,0	8,8	19	1,0	3,8	21	1,0	4,7	21	0,9	4,5	22
Sn	10,6	8,9	0,5	16	8,9	1,1	16	8,9	0,7	16	8,9	0,7	16	8,9	0,6	16
W	50,0	50,0	2,1	0	49,0	1,5	2	49,0	1,7	2	49,0	1,4	2	49,0	2,0	2
Pb	10,8	9,0	2,4	17	9,0	2,6	17	9,0	2,7	17	9,0	2,9	17	9,0	3,4	17
Bi	10,0	11,0	2,5	10	11,0	2,3	10	11,0	2,4	10	11,0	2,2	10	11,0	2,9	10

Legenda:

Certif: Valor da concentração no Material de Referência Certificado

Conc: Valor da concentração medida experimentalmente

Preci: Desvio padrão experimental expresso em termos percentuais obtido a partir dos valores de concentração medidos

Exati: Desvio padrão experimental expresso em termos percentuais obtido a partir dos valores de concentração medidos

Tabela 13 (cont) Resultados Experimentais Obtidos para o Material de Referência Certificado CRM 124-3

Elemento	ANÁLISE 3-6				ANÁLISE 3-7				ANÁLISE 3-8				ANÁLISE 3-9				ANÁLISE 3-10			
	Conc µg/g de U	Conc µg/g de U	Preci (%)	Exati (%)	Conc µg/g de U	Preci (%)	Exati (%)	Conc µg/g de U	Preci (%)	Exati (%)	Conc µg/g de U	Preci (%)	Exati (%)	Conc µg/g de U	Preci (%)	Exati (%)	Conc µg/g de U	Preci (%)	Exati (%)	
Be	4,4	5,2	1,6	4	5,0	2,7	0	4,8	0,7	4	4,8	1,6	4	4,9	0,9	2				
B	1,2	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
Na	84,0	85,0	0,6	15	83,0	1,7	17	83,0	0,8	17	85,0	0,9	15	86,0	0,9	14				
Mg	29,0	33,0	3,3	57	30,0	1,3	43	29,0	1,0	38	29,0	1,0	38	30,0	3,4	43				
Al	*	41,0	1,3	25	38,0	3,1	31	36,0	1,9	35	51,0	2,5	7	41,0	5,0	25				
Si	*	124,0	7,4	138	115,0	3,2	121	112,0	2,6	115	107,0	2,7	106	110,0	3,2	112				
Ca	*	119,0	15,0	133	85,0	13,0	67	71,0	11,0	39	49,0	9,3	4	43,0	12,9	16				
Ti	9,5	9,9	1,5	4	9,8	2,2	5	9,6	1,0	7	9,7	0,9	6	10,0	3,2	3				
V	7,6	9,5	2,0	5	9,7	2,4	3	9,7	1,6	3	9,9	1,4	1	9,7	1,8	3				
Cr	22,0	24,0	1,2	9	24,0	1,9	9	23,0	1,1	5	23,0	0,8	5	24,0	2,7	9				
Mn	11,0	10,0	1,0	9	10,0	1,9	9	10,0	0,7	9	10,0	1,0	9	10,0	3,1	9				
Fe	69,0	57,0	1,7	5	55,0	2,4	8	53,0	1,5	12	52,0	0,8	13	54,0	3,3	10				
Co	4,7	4,5	0,7	10	4,5	2,3	10	4,4	0,8	12	4,5	1,0	10	4,5	1,5	10				
Ni	39,0	51,0	0,5	2	50,0	1,4	4	50,0	0,9	4	50,0	0,9	4	51,0	1,7	2				
Cu	8,6	9,8	1,2	6	9,5	1,9	9	9,4	1,4	10	9,5	1,2	9	9,7	1,3	7				
Zn	53,0	49,0	1,0	6	48,0	1,4	8	48,0	0,8	8	51,0	0,7	2	49,0	1,1	6				
Zr	53,0	47,0	0,7	6	46,0	0,7	8	46,0	0,5	8	47,0	0,3	6	47,0	0,4	6				
Mo	18,0	19,0	1,2	5	19,0	1,2	5	19,0	0,9	5	19,0	0,6	5	19,0	1,6	5				
Ag	1,1	1,1	0,9	10	1,1	3,3	10	1,1	1,3	10	1,1	3,6	10	1,2	4,3	20				
Cd	0,9	0,9	3,5	24	0,9	6,5	23	0,9	5,3	23	0,9	3,7	25	0,9	4,8	23				
Sn	8,9	8,4	0,7	21	8,4	1,1	21	8,4	0,7	21	8,4	1,2	21	8,4	1,2	21				
W	49,0	51,0	1,6	2	50,0	1,3	0	49,0	1,0	2	49,0	1,0	2	50,0	2,5	0				
Pb	9,0	12,0	1,0	11	12,0	1,4	11	12,0	1,3	11	12,0	1,1	11	12,0	3,6	11				
Bi	11,0	12,0	1,4	20	12,0	1,7	20	12,0	1,3	20	12,0	1,0	20	12,0	3,3	20				

Legenda:

Certif: Valor da concentração no Material de Referência Certificado

Conc: Valor da concentração medida experimentalmente

Precisão: Desvio padrão experimental expresso em termos percentuais obtido a partir dos valores de concentração medidos

Exatidão: Diferença percentual entre o valor da concentração medida e o valor da concentração no Material de Referência Certificado

* Valor menor que o limite de detecção

Tabela 14 Resultados Experimentais Obtidos para o Material de Referência Certificado CRM 124-4

Elemento	Certifi µg/g de U	ANÁLISE 4-1			ANÁLISE 4-2			ANÁLISE 4-3			ANÁLISE 4-4			ANÁLISE 4-5		
		Conc µg/g de U	Preci (%)	Exati (%)	Conc µg/g de U	Preci (%)	Exati (%)	Conc µg/g de U	Preci (%)	Exati (%)	Conc µg/g de U	Preci (%)	Exati (%)	Conc µg/g de U	Preci (%)	Exati (%)
Be	2,5	2,5	2,0	0	2,5	1,1	0	2,4	1,1	4	2,5	7,8	0	2,5	1,3	0
B	0,6	1,0	3,0	67	0,8	3,0	33	0,8	3,0	33	0,8	3,0	33	0,6	3,0	0
Na	40,0	26,0	2,9	35	23,0	1,6	43	23,0	1,1	43	24,0	1,7	40	25,0	2,6	38
Mg	11,0	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
Al	25,0	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
Si	22,0	58,0	2,8	164	56,0	2,2	155	56,0	1,8	155	56,0	1,5	155	58,0	2,1	164
Ca	21,0	*	*	*	70,0	4,9	233	67,0	2,8	219	68,0	4,7	224	72,0	5,0	243
Ti	5,3	5,1	2,3	4	5,1	1,2	4	5,1	2,4	4	5,2	3,7	2	5,2	1,2	2
V	5,0	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
Cr	12,0	12,0	1,5	0	12,0	1,2	0	12,0	0,9	0	12,0	1,2	0	13,0	1,0	8
Mn	5,7	5,7	1,6	0	5,7	1,0	0	5,7	0,8	0	5,8	3,0	2	5,9	1,2	4
Fe	30,0	54,0	2,2	80	51,0	1,8	70	51,0	1,3	70	49,0	0,8	63	51,0	1,9	70
Co	2,6	2,5	2,0	4	2,6	1,6	0	2,6	0,8	0	2,7	7,6	4	2,7	1,5	4
Ni	22,0	23,0	2,2	5	23,0	1,6	5	23,0	0,9	5	23,0	1,0	5	24,0	1,9	9
Cu	5,4	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
Zn	22,0	*	*	*	22,0	1,9	0	22,0	1,0	0	23,0	1,3	5	24,0	2,0	9
Zr	20,0	19,0	1,1	5	19,0	0,7	5	19,0	0,7	5	19,0	1,2	5	19,0	1,2	5
Mo	10,0	11,0	1,1	10	10,0	1,0	0	10,0	1,0	0	10,0	3,1	0	10,0	1,3	0
Ag	0,5	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	1,8	1,5	260
Cd	0,7	0,5	4,5	33	0,5	5,3	34	0,4	6,3	37	0,5	8,5	33	0,5	3,5	34
Sn	5,6	4,1	0,9	27	3,9	1,0	30	3,9	0,7	30	3,8	1,9	32	3,9	0,7	30
W	20,0	22,0	3,9	10	21,0	2,6	5	20,0	2,1	0	20,0	2,4	0	19,0	2,6	5
Pb	5,8	4,8	2,3	17	4,7	2,5	19	4,7	1,9	19	4,8	4,6	17	4,7	2,8	19
Bi	5,0	4,8	2,6	4	4,7	1,8	6	4,7	1,8	6	4,8	4,5	4	4,7	3,1	6

Legenda:

Certifi : Valor da concentração no Material de Referência Certificado

Conc: Valor da concentração medida experimentalmente

Precisão: Desvio padrão experimental expresso em termos percentuais obtido a partir dos valores de concentração medidos

Exatidão: Diferença percentual entre o valor da concentração medida e o valor da concentração no Material de Referência Certificado

* Valor espúrio

Tabela 14 (cont) Resultados Experimentais Obtidos para o Material de Referência Certificado CRM 124-4

Elemento	Cert µg/g de U	ANÁLISE 4-6			ANÁLISE 4-7			ANÁLISE 4-8			ANÁLISE 4-9			ANÁLISE 4-10		
		Conc µg/g de U	Preci (%)	Exati (%)	Conc µg/g de U	Preci (%)	Exati (%)	Conc µg/g de U	Preci (%)	Exati (%)	Conc µg/g de U	Preci (%)	Exati (%)	Conc µg/g de U	Preci (%)	Exati (%)
Be	2,5	2,4	3,4	4	2,3	1,9	8	2,2	1,9	12	2,1	2,6	16	2,1	1,9	16
B	0,6	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
Na	40,0	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
Mg	11,0	19,0	2,8	73	19,0	8,5	73	17,0	0,0	55	18,0	10,0	64	18,0	2,3	64
Al	25,0	*	*	*	11,0	20,0	56	*	*	*	*	*	*	*	*	*
Si	22,0	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
Ca	21,0	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
Ti	5,3	5,0	3,5	6	4,9	2,2	8	4,8	0,9	9	67,6	12,2	222	67,0	14,0	219
V	5,0	4,1	2,7	18	4,1	2,2	18	4,0	3,5	20	4,3	0,8	14	4,3	2,5	8
Cr	12,0	13,0	2,0	8	12,0	1,8	0	12,0	0,0	0	12,0	1,8	0	12,0	1,5	0
Mn	5,7	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
Fe	30,0	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
Co	2,6	2,5	2,5	4	2,5	1,8	4	2,4	2,1	8	2,5	2,4	4	2,5	1,8	4
Ni	22,0	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
Cu	5,4	5,2	1,4	4	5,1	1,8	6	5,0	1,2	7	5,1	3,2	6	5,1	1,3	6
Zn	22,0	22,0	2,1	0	20,0	1,6	9	19,0	0,0	14	19,0	1,5	14	20,0	1,8	9
Zr	20,0	19,0	0,3	5	19,0	0,7	5	19,0	1,3	5	19,0	0,8	5	19,0	0,8	5
Mo	10,0	9,7	1,0	3	9,4	0,8	6	9,3	1,1	7	9,3	1,3	7	9,3	1,2	7
Ag	0,5	1,6	3,3	220	1,6	2,9	220	1,6	3,4	220	1,5	1,3	200	1,5	2,1	200
Cd	0,7	0,5	5,9	33	0,5	4,5	31	0,5	6,1	29	0,5	6,2	36	0,5	5,0	34
Sn	5,6	4,0	1,7	29	4,0	1,3	29	3,9	1,5	30	3,9	0,9	30	3,9	1,1	30
W	20,0	23,0	2,3	15	22,0	0,7	10	21,0	2,1	5	21,0	0,8	5	20,0	0,7	0
Pb	5,8	4,6	0,8	21	4,6	0,7	21	4,6	1,1	21	4,5	1,0	22	4,8	0,9	17
Bi	5,0	4,5	0,6	10	4,6	0,9	8	4,6	1,0	8	4,5	0,7	10	4,5	0,7	10

Legenda:

Certif: Valor da concentração no Material de Referência Certificado

Conc: Valor da concentração medida experimentalmente

Precisão: Desvio padrão experimental expresso em termos percentuais obtido a partir dos valores de concentração medidos

Exatidão: Diferença percentual entre o valor da concentração medida e o valor da concentração no Material de Referência Certificado

* Valor espúrio

Tabela 15 Resultados Experimentais Obtidos para o Material de Referência Certificado CRM 124-5

Elemento	Certi µg/g de U	ANÁLISE 5-1			ANÁLISE 5-2			ANÁLISE 5-3			ANÁLISE 5-4			ANÁLISE 5-5		
		Conc µg/g de U	Preci (%)	Exati (%)	Conc µg/g de U	Preci (%)	Exati (%)	Conc µg/g de U	Preci (%)	Exati (%)	Conc µg/g de U	Preci (%)	Exati (%)	Conc µg/g de U	Preci (%)	Exati (%)
Be	1,3	1,4	4,1	8	1,3	1,8	0	1,3	1,9	0	1,2	1,7	8	1,2	3,9	8
B	0,4	0,6	3,0	71	0,5	3,0	43	0,5	3,0	43	0,5	3,0	43	0,4	3,0	14
Na	20,0	42,0	0,9	110	42,0	0,6	110	42,0	0,5	110	43,0	0,4	115	43,0	0,4	115
Mg	6,0	15,0	1,0	150	14,0	0,9	133	15,0	3,9	150	17,0	8,5	183	16,0	5,8	167
Al	15,0	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
Si	12,0	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
Ca	11,0	*	*	*	18,1	32,5	65	8,3	62,0	25	*	*	*	*	*	*
Ti	2,8	2,7	1,4	4	2,7	1,0	4	2,7	1,0	4	2,8	1,8	0	2,8	4,9	0
V	2,5	1,8	2,7	28	1,8	2,4	28	1,9	0,4	24	1,9	2,6	24	1,9	10,0	24
Cr	7,0	8,5	1,8	21	8,3	1,6	19	8,3	0,9	19	8,4	0,9	20	8,4	1,9	20
Mn	3,2	3,4	1,9	6	3,4	1,3	6	3,8	11,0	19	*	*	*	*	*	*
Fe	20,0	67,0	1,6	235	73,0	1,8	265	67,0	1,5	235	61,0	1,2	205	59,0	1,9	195
Co	1,4	1,3	1,7	7	1,3	1,9	7	1,3	1,3	7	1,3	0,7	7	1,3	2,6	7
Ni	12,0	15,0	0,8	25	15,0	0,8	25	14,0	0,7	17	15,0	0,6	25	14,0	0,9	17
Cu	2,9	1,9	16,0	34	1,6	9,1	45	4,1	54,0	41	*	*	*	*	*	*
Zn	12,0	18,0	0,8	50	20,0	0,5	67	19,0	0,5	58	18,0	1,3	50	18,0	0,8	50
Zr	10,0	14,0	0,8	40	14,0	1,1	40	14,0	1,3	40	14,0	0,8	40	14,0	1,0	40
Mo	5,0	5,9	1,7	18	5,5	1,4	10	5,4	1,5	8	5,4	1,4	8	5,4	2,0	8
Ag	0,3	0,2	11,0	16	0,2	22,0	24	0,2	13,0	28	0,2	7,4	32	0,2	8,2	32
Cd	0,5	0,3	11,0	31	0,3	8,0	33	0,3	5,7	36	0,3	10,0	36	0,3	9,4	40
Sn	3,1	2,5	1,5	19	2,5	1,8	19	2,5	1,8	19	2,5	1,2	19	2,5	2,4	19
W	10,0	*	*	*	12,0	2,9	20	12,0	1,8	20	11,0	1,2	10	11,0	1,4	10
Pb	3,3	2,9	1,5	12	2,9	1,3	12	2,9	1,9	12	2,9	2,6	12	2,9	2,5	12
Bi	2,5	2,4	2,0	4	2,4	1,8	4	2,4	1,6	4	2,4	1,9	4	2,4	2,3	4

Legenda:

Certif : Valor da concentração no Material de Referência Certificado

Conc: Valor da concentração medida experimentalmente

Precisão: Desvio padrão experimental expresso em termos percentuais obtido a partir dos valores de concentração medidos

Exatidão: Diferença percentual entre o valor da concentração medida e o valor da concentração no Material de Referência Certificado

* Valor negativo

Tabela 15 (cont) Resultados Experimentais Obtidos para o Material de Referência Certificado CRM 124-5

Elemento	ANÁLISE 5-6				ANÁLISE 5-7				ANÁLISE 5-8				ANÁLISE 5-9				ANÁLISE 5-10			
	Certi µg/g de U	Conc µg/g de U	Preci (%)	Exati (%)	Conc µg/g de U	Preci (%)	Exati (%)	Conc µg/g de U	Preci (%)	Exati (%)	Conc µg/g de U	Preci (%)	Exati (%)	Conc µg/g de U	Preci (%)	Exati (%)	Conc µg/g de U	Preci (%)	Exati (%)	
Be	1,3	1,5	2,7	15	1,4	1,7	8	1,3	3,7	0	1,3	0,7	0	1,3	1,4	0				
B	0,4	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
Na	20,0	37,0	1,0	85	37,0	0,8	85	37,0	1,0	85	37,0	0,8	85	37,0	0,8	85	37,0	0,8	85	
Mg	6,0	13,0	1,1	117	14,0	0,9	133	16,0	1,2	167	14,0	1,4	133	14,0	1,2	133	14,0	1,2	133	
Al	15,0	*	*	*	*	*	*	67,0	1,8	347	*	*	*	*	*	*	*	*	*	
Si	12,0	*	*	*	*	*	*	*	*	*	32,0	5,5	167	30,0	5,9	150	30,0	5,9	150	
Ca	11,0	*	*	*	7,4	89,7	33	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	
Ti	2,8	2,8	0,9	0	2,8	2,9	0	2,9	2,3	4	2,8	1,5	0	2,8	1,3	0	2,8	1,3	0	
V	2,5	2,0	2,3	20	2,0	5,1	20	2,0	3,9	20	1,9	4,8	24	1,9	2,4	24	1,9	2,4	24	
Cr	7,0	8,3	1,5	19	8,2	2,3	17	8,3	1,5	19	8,2	1,9	17	8,1	1,7	16	8,1	1,7	16	
Mn	3,2	2,6	1,6	19	2,7	1,2	16	*	*	*	3,3	1,2	3	3,1	2,2	3	3,1	2,2	3	
Fe	20,0	62,0	2,2	210	64,0	1,6	220	64,0	1,3	220	61,0	1,7	205	62,0	1,2	210	62,0	1,2	210	
Co	1,4	1,3	1,7	7	1,3	1,4	7	1,3	2,6	7	1,3	1,2	7	1,3	1,0	7	1,3	1,0	7	
Ni	12,0	15,0	1,2	25	15,0	1,1	25	15,0	0,9	25	15,0	0,9	25	15,0	1,1	25	15,0	1,1	25	
Cu	2,9	*	*	*	*	*	*	*	*	*	2,6	0,8	10	1,8	14,0	38	1,8	14,0	38	
Zn	12,0	18,0	0,8	50	19,0	0,7	58	18,0	1,0	50	19,0	0,4	58	19,0	1,4	58	19,0	1,4	58	
Zr	10,0	14,0	0,7	40	14,0	0,4	40	14,0	0,6	40	14,0	0,8	40	14,0	0,6	40	14,0	0,6	40	
Mo	5,0	5,9	2,7	18	5,5	1,3	10	5,4	1,0	8	5,3	1,2	6	5,3	1,8	6	5,3	1,8	6	
Ag	0,3	0,2	12,0	16	0,2	11,0	24	0,2	17,0	16	0,2	7,8	32	0,2	11,0	20	0,2	11,0	20	
Cd	0,5	0,3	5,9	29	0,3	8,9	33	0,3	14,0	33	0,3	6,6	38	0,3	5,8	38	0,3	5,8	38	
Sn	3,1	2,5	1,3	19	2,5	1,0	19	2,5	1,2	19	2,5	0,8	19	2,5	1,1	19	2,5	1,1	19	
W	10,0	*	*	*	12,0	2,7	20	12,0	2,1	20	11,0	2,8	10	11,0	2,0	10	11,0	2,0	10	
Pb	3,3	2,8	2,6	15	2,8	2,5	15	2,9	4,1	12	2,9	3,7	12	2,9	3,2	12	2,9	3,2	12	
Bi	2,5	2,4	2,5	4	2,4	2,5	4	2,4	3,9	4	2,3	3,3	8	2,3	2,3	8	2,3	2,3	8	

Legenda:

Certi: Valor da concentração no Material de Referência Certificado

Conc: Valor da concentração medida experimentalmente

Preci: Desvio padrão experimental expresso em termos percentuais obtido a partir dos valores de concentração medidos

Exati: Diferença percentual entre o valor da concentração medida e o valor da concentração no Material de Referência Certificado

* Valor menor que o limite de detecção

Tabela 16 Resultados Experimentais Obtidos para o Material de Referência Certificado CRM 124-6

Elemento	Certi µg/g de U	ANÁLISE 6-1			ANÁLISE 6-2			ANÁLISE 6-3			ANÁLISE 6-4			ANÁLISE 6-5		
		Conc µg/g de U	Preci (%)	Exati (%)	Conc µg/g de U	Preci (%)	Exati (%)	Conc µg/g de U	Preci (%)	Exati (%)	Conc µg/g de U	Preci (%)	Exati (%)	Conc µg/g de U	Preci (%)	Exati (%)
Be	0,5	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
B	0,2	0,4	3,0	100	0,3	3,0	50	0,7	5,1	36	0,6	2,8	28	0,6	3,3	26
Na	10,0	28,0	1,9	180	29,0	1,3	190	0,3	3,0	50	0,3	3,0	50	0,2	3,0	0
Mg	3,0	7,0	6,3	133	7,0	1,3	133	28,0	1,8	180	28,6	2,5	186	29,0	2,0	190
Al	10,0	*	*	*	*	*	*	6,7	4,0	123	6,7	2,7	123	6,8	3,8	127
Si	7,3	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
Ca	5,8	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
Ti	1,3	1,2	4,1	8	1,2	3,7	8	1,1	4,5	15	1,1	6,3	15	1,1	2,8	15
V	1,0	1,1	4,1	10	1,0	4,6	0	1,0	2,5	1	1,0	1,0	0	1,0	1,6	1
Cr	4,3	5,3	4,5	23	5,1	3,4	19	4,9	3,2	14	4,9	3,3	14	4,8	3,6	12
Mn	1,7	1,1	35,0	35	0,9	9,8	46	0,9	16,0	49	0,7	3,4	56	0,8	4,7	55
Fe	15,0	41,0	2,9	173	39,0	4,3	160	39,0	4,3	160	39,0	3,6	160	39,0	4,9	160
Co	0,6	0,6	3,6	0	0,6	7,7	3	0,6	2,2	5	0,6	2,0	5	0,6	2,1	5
Ni	7,0	7,0	4,5	0	7,3	3,3	4	7,2	2,8	3	7,3	3,7	4	7,3	4,2	4
Cu	1,4	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
Zn	6,6	13,0	1,5	97	13,0	1,4	97	13,0	1,9	97	13,0	1,6	97	13,0	1,9	97
Zr	5,0	7,1	2,5	42	7,2	1,4	44	7,2	2,6	44	7,3	2,0	46	7,2	2,2	44
Mo	2,0	*	*	*	2,5	3,4	25	2,4	3,6	20	2,4	2,2	20	2,3	2,4	15
Ag	0,1	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
Cd	0,3	0,2	14,0	43	0,2	31,0	47	0,1	9,1	57	0,1	6,5	60	0,1	19,0	57
Sn	1,6	1,3	2,2	19	1,3	4,4	19	1,3	2,2	19	1,3	0,0	19	1,3	1,9	19
W	5,0	*	*	*	*	*	*	6,1	3,8	22	5,9	3,4	18	5,7	5,3	14
Pb	1,8	1,4	3,8	22	1,4	5,9	22	1,3	4,5	28	1,4	5,1	22	1,4	4,2	22
Bi	1,0	1,1	5,5	10	1,1	5,3	10	1,1	4,9	10	1,1	7,4	10	1,1	4,5	10

Legenda:

Certi: Valor da concentração medida experimentalmente

Conc: Valor da concentração medida experimentalmente

Preci: Desvio padrão experimental expresso em termos percentuais obtido a partir dos valores de concentração medidos

Exati: Desvio padrão experimental expresso em termos percentuais obtido a partir dos valores de concentração medidos

Tabela 16 (cont) Resultados Experimentais Obtidos para o Material de Referência Certificado CRM 124-6

Elemento	Certi µg/g de U	ANÁLISE 6-6			ANÁLISE 6-7			ANÁLISE 6-8			ANÁLISE 6-9			ANÁLISE 6-10		
		Conc µg/g de U	Preci (%)	Exati (%)	Conc µg/g de U	Preci (%)	Exati (%)	Conc µg/g de U	Preci (%)	Exati (%)	Conc µg/g de U	Preci (%)	Exati (%)	Conc µg/g de U	Preci (%)	Exati (%)
Be	0,5	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
B	0,2	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
Na	10,0	26,0	2,1	160	26,0	2,0	160	26,0	1,5	160	28,0	1,6	180	28,0	1,5	180
Mg	3,0	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
Al	10,0	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
Si	7,3	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
Ca	5,8	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
Ti	1,3	1,3	4,3	0	1,3	5,1	0	1,3	13,0	0	1,3	5,6	0	1,3	1,2	0
V	1,0	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
Cr	4,3	5,4	5,4	26	5,3	3,1	23	5,1	3,0	19	5,3	3,6	23	5,5	2,9	28
Mn	1,7	2,1	2,4	24	*	*	*	2,0	6,0	18	*	*	*	*	*	*
Fe	15,0	45,0	3,7	200	*	*	*	44,0	2,6	193	*	*	*	*	*	*
Co	0,6	0,6	7,2	0	0,6	3,3	3	0,6	2,8	3	0,6	1,9	2	0,6	1,4	2
Ni	7,0	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
Cu	1,4	2,3	3,3	64	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
Zn	6,6	14,0	1,9	112	14,0	2,3	112	14,0	1,2	112	15,0	1,2	127	15,0	1,4	127
Zr	5,0	7,4	2,3	48	7,4	2,4	48	7,4	1,5	48	7,5	1,5	50	7,8	2,4	56
Mo	2,0	*	*	*	2,5	3,9	25	2,4	3,6	20	2,4	3,5	20	2,3	2,4	15
Ag	0,1	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
Cd	0,3	0,2	11,9	47	0,1	15,0	53	0,1	19,0	57	0,1	15,0	57	0,1	13,0	57
Sn	1,6	1,3	3,1	19	1,3	3,0	19	1,3	2,6	19	1,3	2,4	19	1,3	0,8	19
W	5,0	*	*	*	6,3	6,2	26	5,8	4,5	16	5,4	6,7	8	5,5	5,8	10
Pb	1,8	1,4	7,4	22	1,4	5,8	22	1,4	3,9	22	1,7	7,1	6	1,6	9,0	11
Bi	1,0	1,1	7,1	10	1,1	6,5	10	1,1	3,5	10	1,1	7,5	10	1,2	6,9	20

Legenda:

Certif: Valor da concentração no Material de Referência Certificado

Conc: Valor da concentração medida experimentalmente

Precisão: Desvio padrão experimental expresso em termos percentuais obtido a partir dos valores de concentração medidos

Exatidão: Diferença percentual entre o valor da concentração medida e o valor da concentração no Material de Referência Certificado

* Valor esportivo

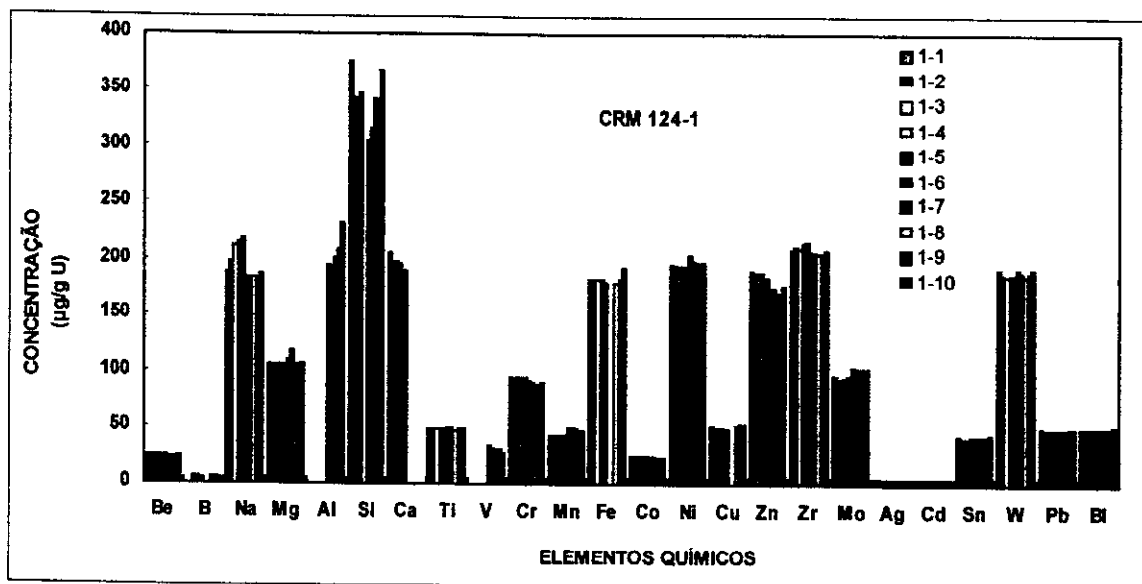


Figura 13 Valores de Concentração Medidos para o CRM 124-1

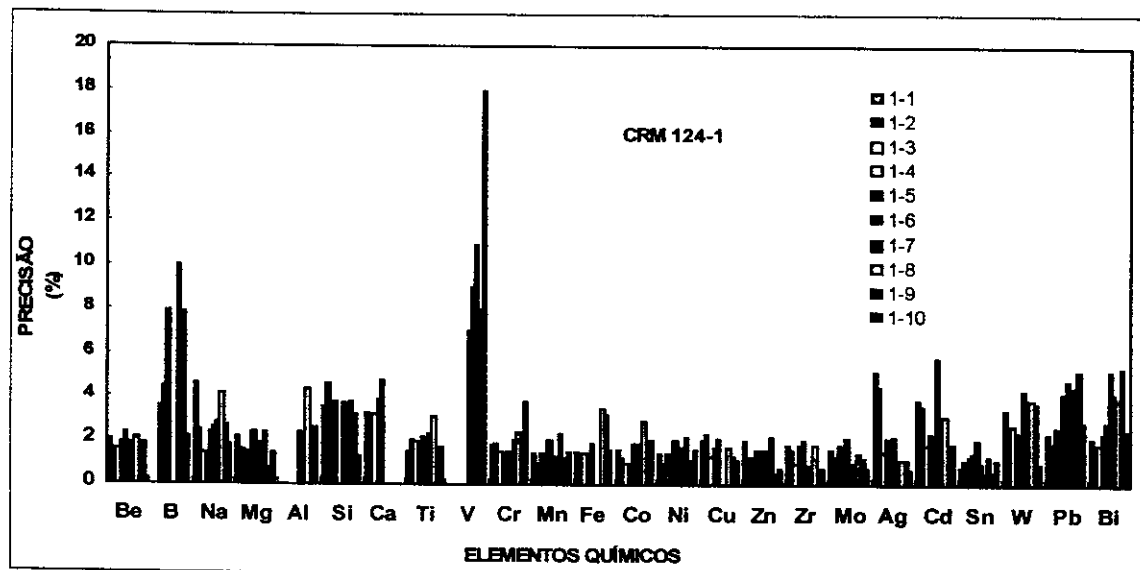


Figura 14 Precisão de Medição Obtida para o CRM 124-1

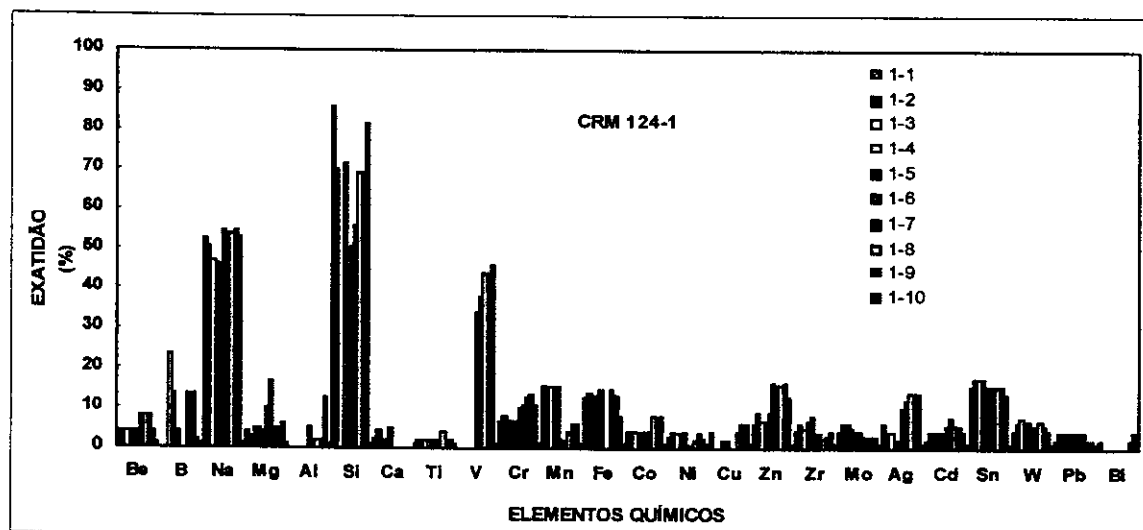


Figura 15 Exatidão de Medição Obtida para o CRM 124-1

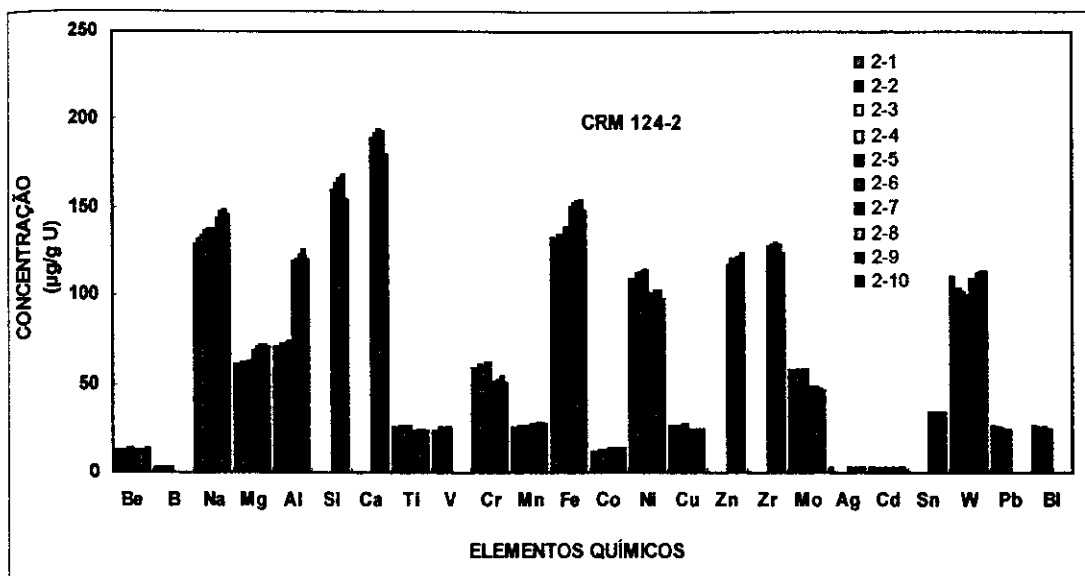


Figura 16 Valores de Concentração Medidos para o CRM 124-2

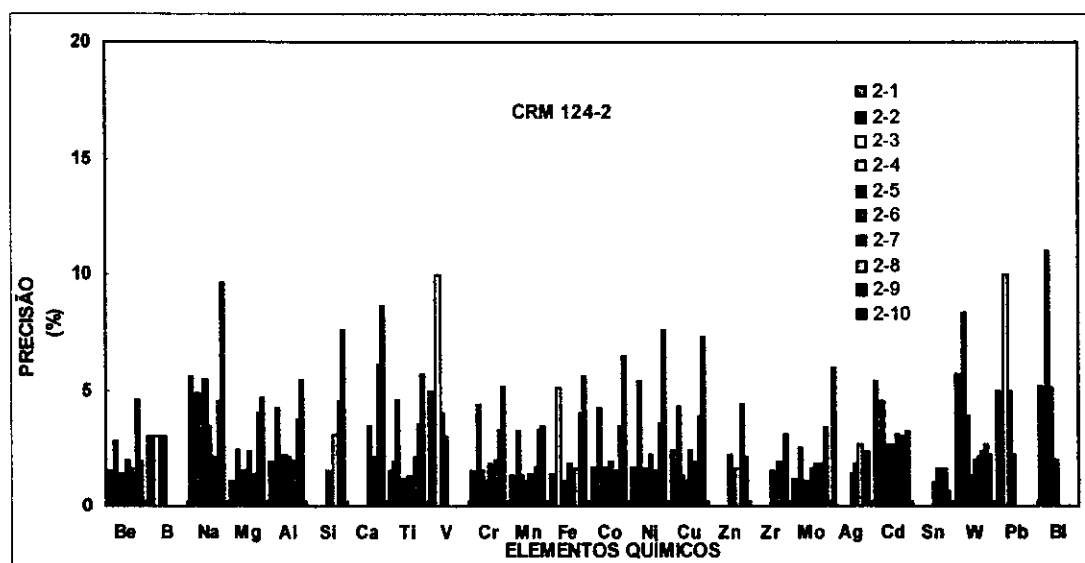


Figura 17 Precisão de Medição Obtida para o CRM 124-2

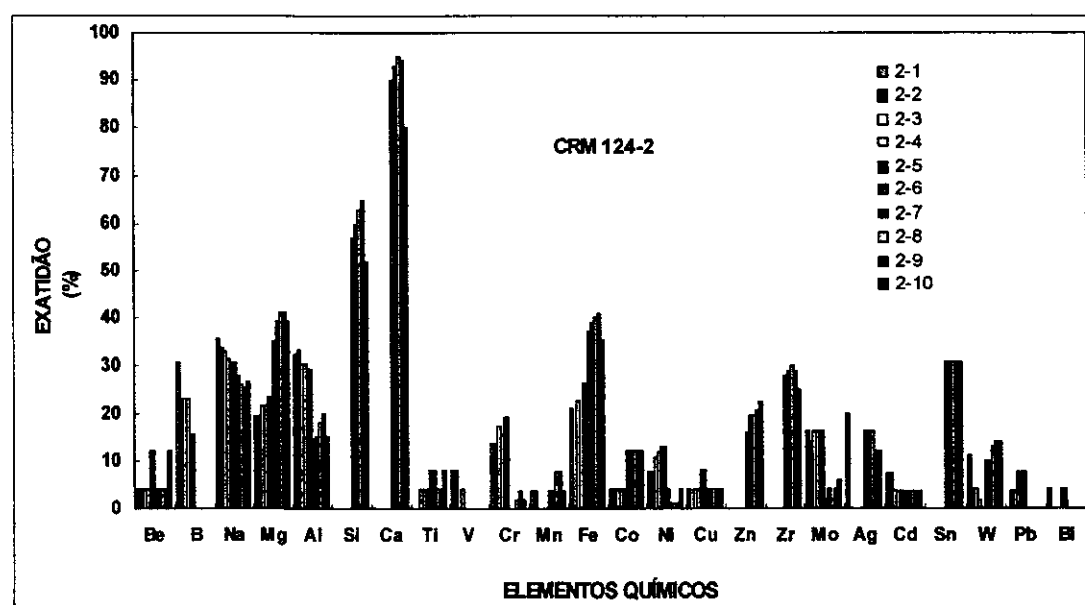


Figura 18 Exatidão de Medição Obtida para o CRM 124-2

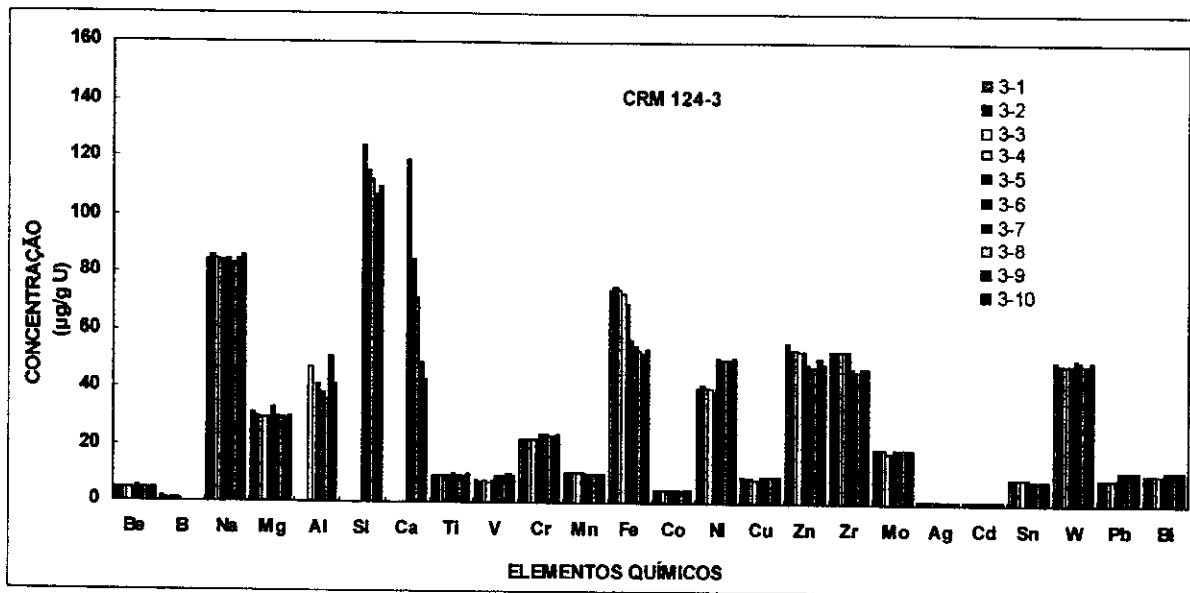


Figura 19 Valores de Concentração Medidos para o CRM 124-3

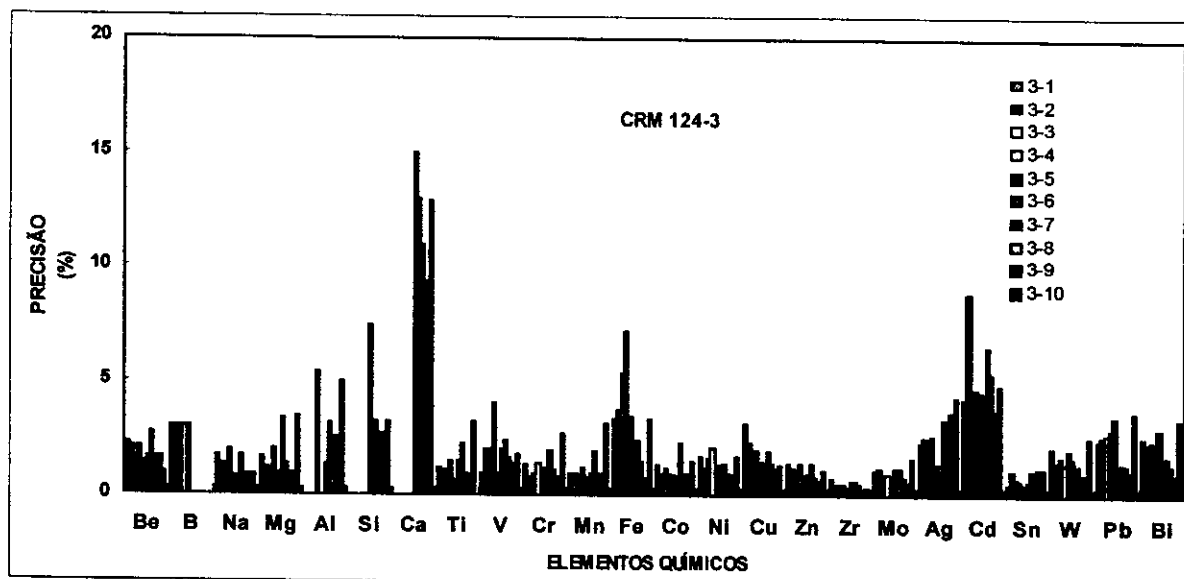


Figura 20 Precisão de Medição Obtida para o CRM 124-3

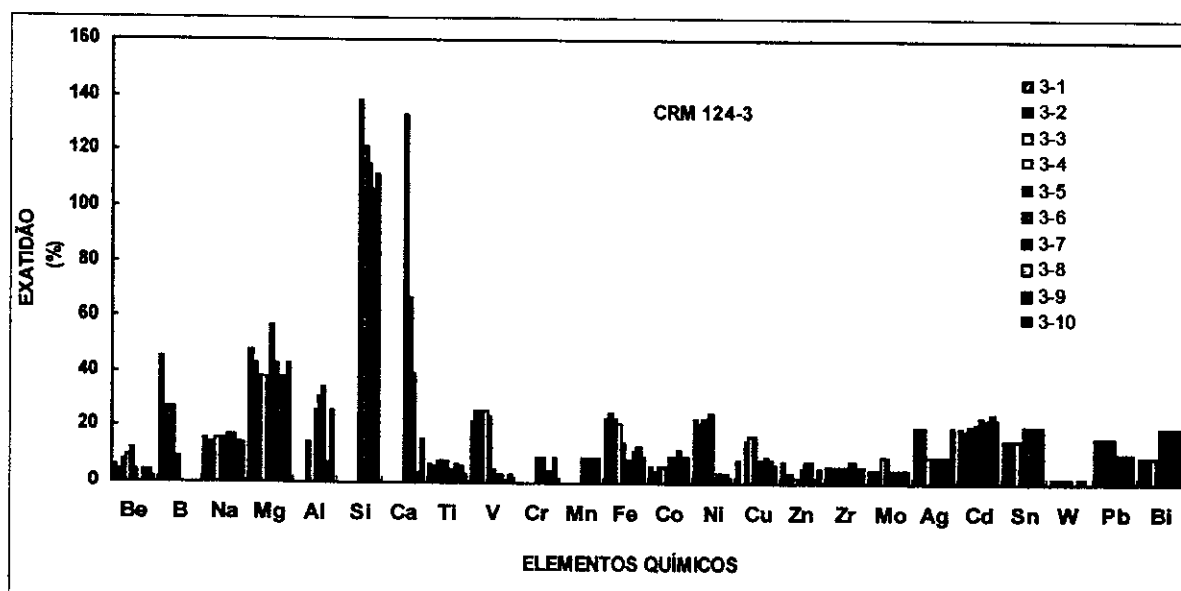


Figura 21 Exatidão de Medição Obtida para o CRM 124-3

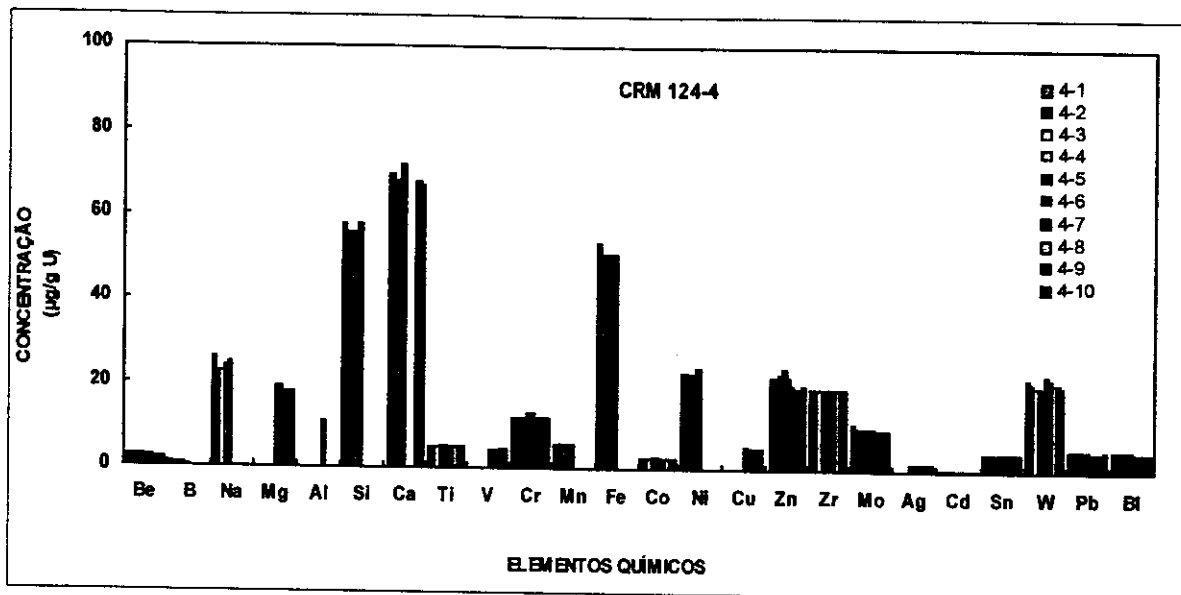


Figura 22 Valores de Concentração Medidos para o CRM 124-4

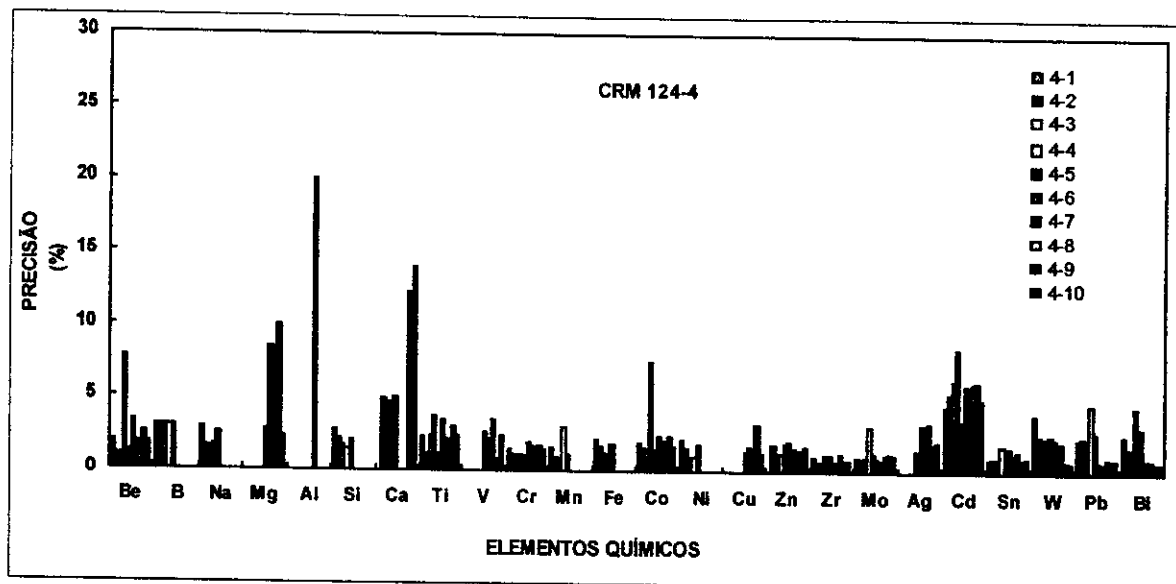


Figura 23 Precisão de Medição Obtida para o CRM 124-4

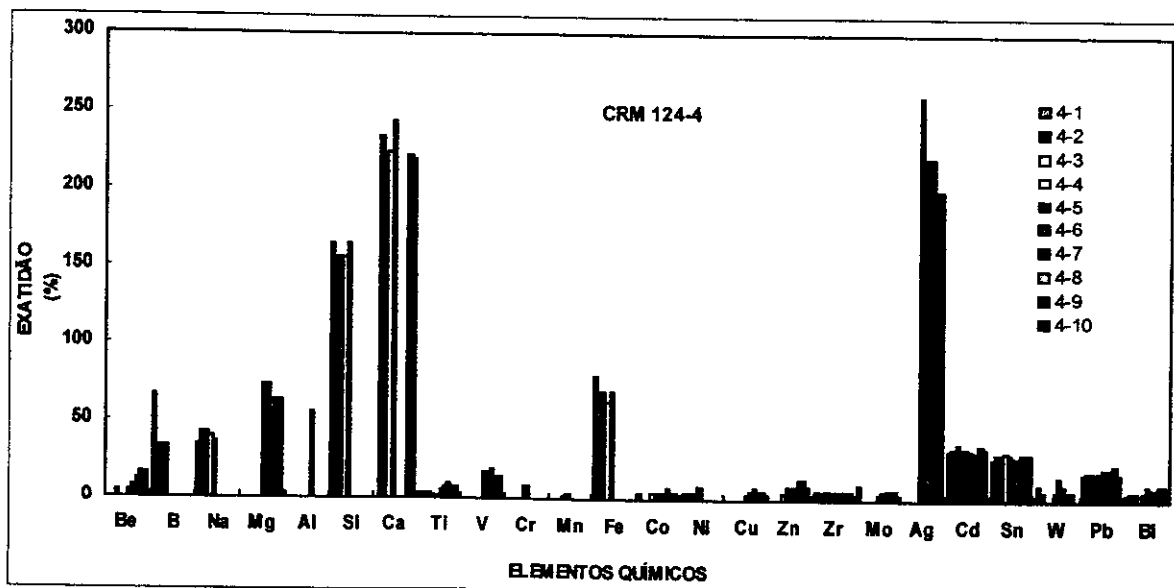


Figura 24 Exatidão de Medição Obtida para o CRM 124-4

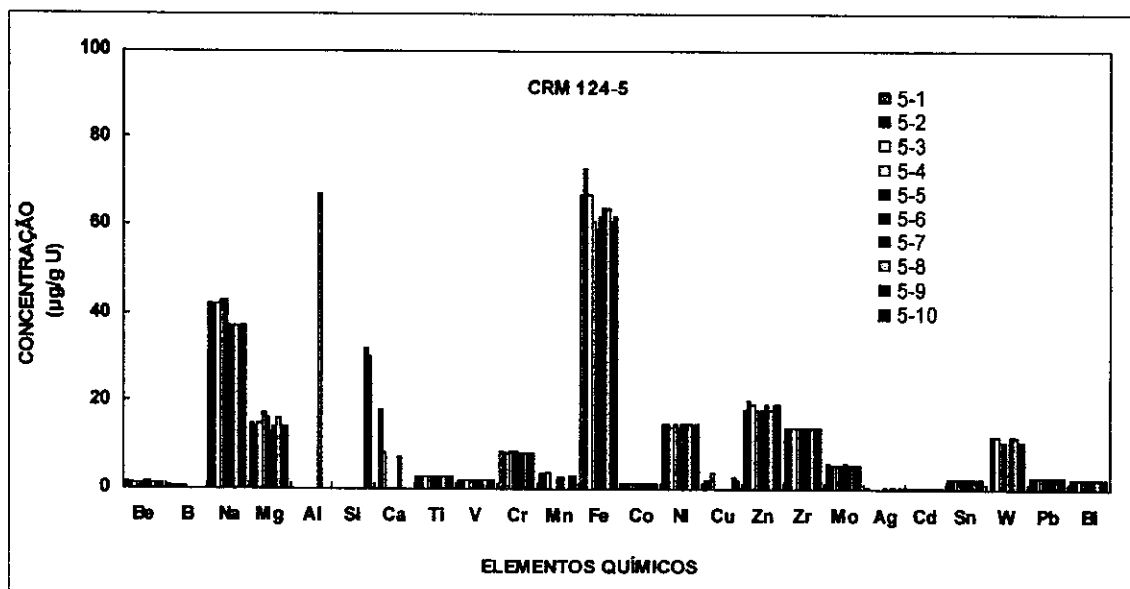


Figura 25 Valores de Concentração Medidos para o CRM 124-5

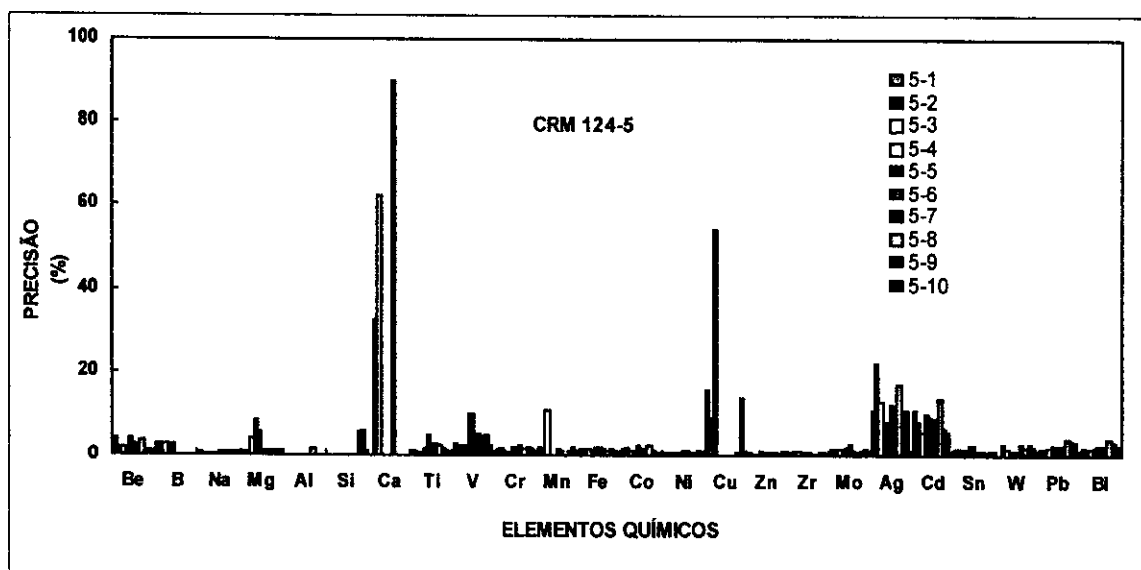


Figura 26 Precisão de Medição Obtida para o CRM 124-5

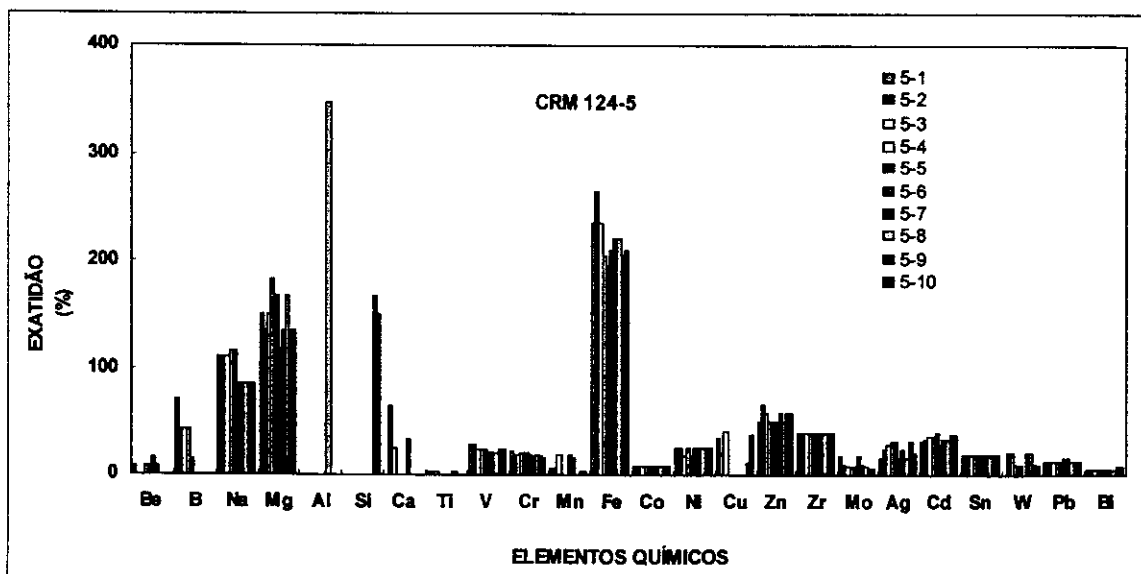


Figura 27 Exatidão de Medição Obtida para o CRM 124-5

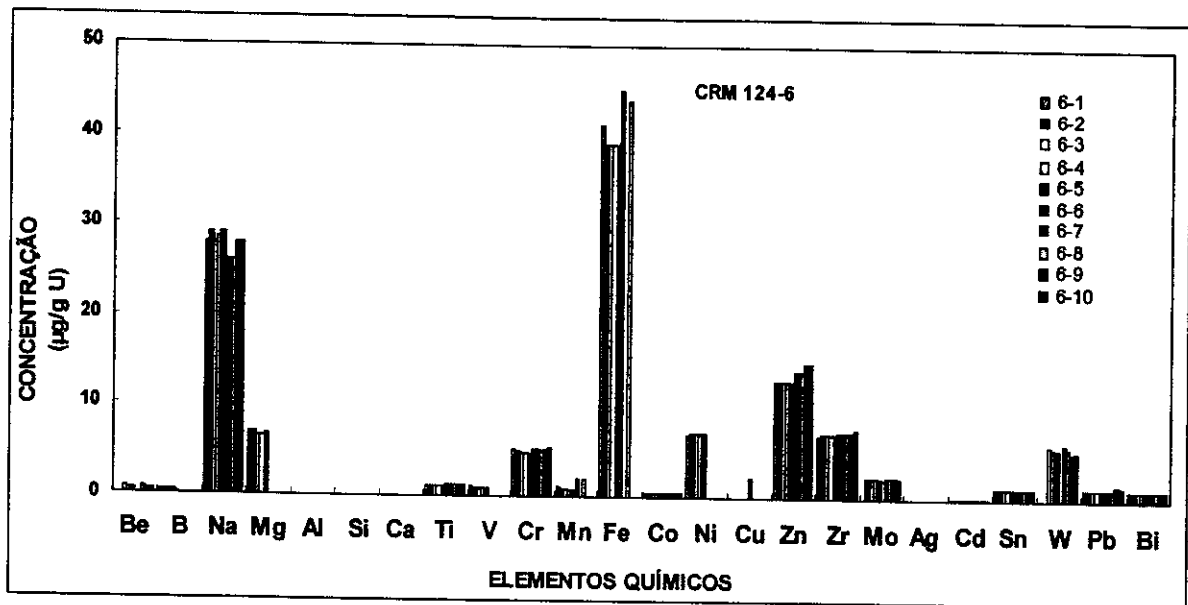


Figura 28 Valores de Concentração Medidos para o CRM 124-6

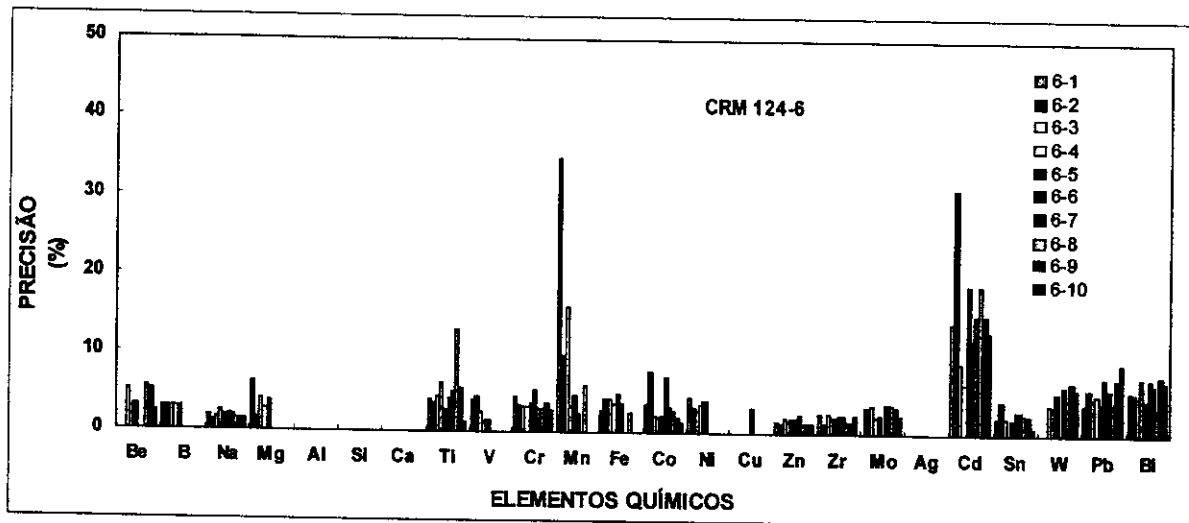


Figura 29 Precisão de Medição Obtida para o CRM 124-6

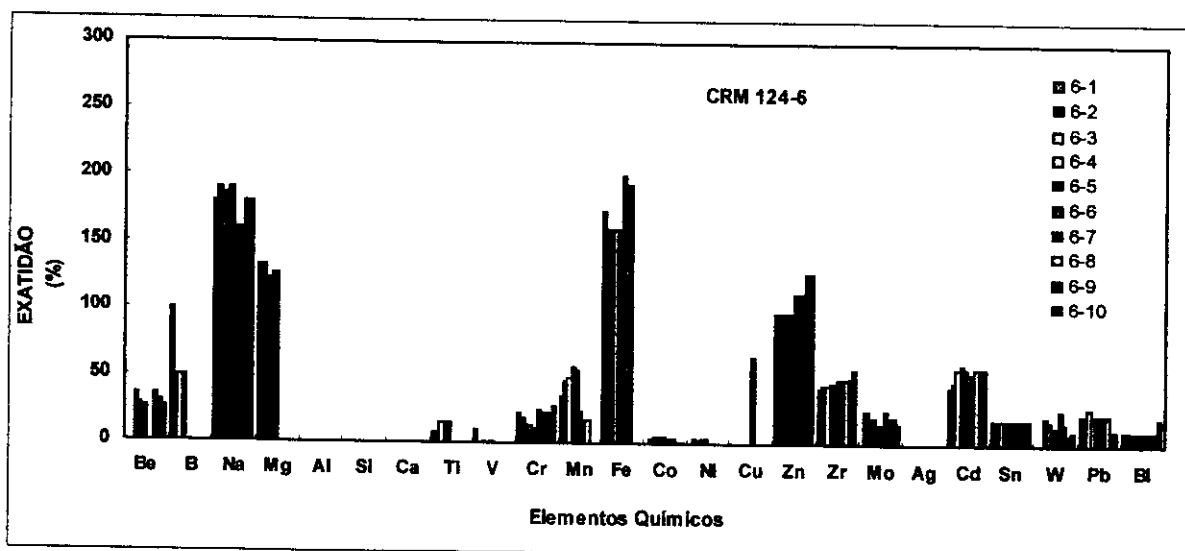


Figura 30 Exatidão de Medição Obtida para o CRM 124-6

Tabela 17 Média dos Valores de Concentração Experimentais, Desvio Padrão, Reprodutibilidade e Exatidão para o CRM 124-1

Elemento	n	Certificado µg/g de U	Média µg/g de U	Desvio Padrão µg/g de U	Reprodutibilidade (%)	Exatidão (%)
Be	10	25,0	23,7	0,5	2,1	5,2
B	6	5,1	5,7	0,5	8,8	11,8
Na	10	400,0	194,4	14,6	7,5	51,4
Mg	10	101,0	107,4	4,2	3,9	6,3
Al	4	205,0	208,8	16,0	7,7	1,9
Si	8	202,0	340,8	23,9	7,0	68,7
Ca	5	200,0	196,0	6,0	3,1	2,0
Ti	10	50,0	49,2	0,8	1,6	1,6
V	5	50,0	30,0	2,4	8,0	40,0
Cr	10	102,0	92,5	2,7	2,9	9,3
Mn	10	51,0	46,0	3,2	7,0	9,8
Fe	8	210,0	182,6	4,4	2,4	13,0
Co	10	25,0	23,7	0,5	2,1	5,2
Ni	10	202,0	196,8	3,2	1,6	2,6
Cu	8	50,0	51,3	1,5	2,9	2,6
Zn	10	202,0	179,4	8,5	4,7	11,2
Zr	10	200,0	209,4	3,6	1,7	4,7
Mo	10	100,0	99,1	4,4	4,4	0,9
Ag	10	5,0	4,8	0,4	8,3	4,0
Cd	10	5,2	5,0	0,1	2,0	3,8
Sn	10	51,0	42,8	0,6	1,4	16,1
W	10	200,0	188,2	2,3	1,2	5,9
Pb	10	51,0	49,3	0,5	1,0	3,3
Bi	10	50,0	50,4	0,7	1,4	0,8

Legenda:

n = Número de leituras efetuadas

Certificado = Valor de concentração no Material de Referência Certificado

Média = Média experimental dos valores de concentração

Desvio Padrão = Desvio padrão absoluto dos valores de concentração

Reprodutibilidade = Razão percentual entre o desvio padrão e a média

Exatidão = Diferença percentual entre a média e o valor certificado da concentração

- Valor espúrio

Tabela 18 Média dos Valores de Concentração Experimentais, Desvio Padrão, Reprodutibilidade e Exatidão para o CRM 124-2

Elemento	n	Certificado	Média	Desvio Padrão	Reprodutibilidade	Exatidão
		$\mu\text{g/g de U}$	$\mu\text{g/g de U}$	$\mu\text{g/g de U}$	(%)	(%)
Be	10	12,5	13,20	0,40	3,0	5,6
B	5	2,6	3,20	0,10	3,1	23,1
Na	10	200,0	139,50	6,90	4,9	30,3
Mg	10	51,0	66,40	4,90	7,4	30,2
Al	10	105,0	97,30	26,50	27,2	7,3
Si	5	102,0	162,40	5,10	3,1	59,2
Ca	5	100,0	190,40	6,10	3,2	90,4
Ti	10	25,0	24,50	1,30	5,3	2,0
V	5	25,0	24,00	1,00	4,2	4,0
Cr	10	52,0	56,30	4,30	7,6	8,3
Mn	10	26,0	26,50	1,10	4,2	1,9
Fe	8	110,0	146,10	9,00	6,2	32,8
Co	10	12,5	13,30	0,80	6,0	6,4
Ni	10	102,0	106,50	6,60	6,2	4,4
Cu	10	25,0	25,10	1,20	4,8	0,4
Zn	5	102,0	122,00	2,50	2,0	19,6
Zr	5	100,0	128,20	1,90	1,5	28,2
Mo	10	50,0	53,00	5,10	9,6	6,0
Ag	6	2,5	2,90	0,10	3,4	16,0
Cd	10	2,7	2,80	0,00	0,0	3,7
Sn	5	26,0	34,00	0,00	0,0	30,8
W	10	100,0	108,20	5,20	4,8	8,2
Pb	5	26,0	24,80	0,80	3,2	4,6
Bi	5	25,0	25,00	0,70	2,8	0,0

Legenda:

n = Número de leituras efetuadas

Certificado = Valor de concentração no Material de Referência Certificado

Média = Média experimental dos valores de concentração

Desvio Padrão = Desvio padrão absoluto dos valores de concentração

Reprodutibilidade = Razão percentual entre o desvio padrão e a média

Exatidão = Diferença percentual entre a média e o valor certificado da concentração

- Valor espúrio

Tabela 19 Média dos Valores de Concentração Experimentais, Desvio Padrão, Reprodutibilidade e Exatidão para o CRM 124-3

Elemento	n	Certificado µg/g de U	Média µg/g de U	Desvio Padrão µg/g de U	Reprodutibilidade (%)	Exatidão (%)
Be	10	5,0	4,8	0,2	4,2	4,0
B	5	1,1	1,4	0,1	7,1	27,3
Na	10	100,0	84,5	1,1	1,3	15,5
Mg	10	21,0	29,9	1,3	4,3	42,4
Al	6	55,0	42,3	5,6	13,2	23,1
Si	5	52,0	113,6	6,5	5,7	118,5
Ca	5	51,0	73,4	30,6	41,7	43,9
Ti	10	10,3	9,7	0,2	2,1	5,8
V	10	10,0	8,6	1,1	12,8	14,0
Cr	10	22,0	22,8	0,9	3,9	3,6
Mn	10	11,0	10,5	0,5	4,8	4,5
Fe	10	60,0	63,6	10,1	15,9	6,0
Co	10	5,0	4,6	0,1	2,2	8,0
Ni	10	52,0	45,2	5,5	12,2	13,1
Cu	8	10,4	9,2	0,5	5,4	11,5
Zn	10	52,0	51,5	2,9	5,6	1,0
Zr	10	50,0	49,8	3,4	6,8	0,4
Mo	10	20,0	18,8	0,4	2,1	6,0
Ag	10	1,0	1,1	0,1	9,1	10,0
Cd	10	1,2	0,9	0,0	0,0	25,0
Sn	10	10,6	8,7	0,3	3,4	17,9
W	10	50,0	49,5	0,7	1,4	1,0
Pb	10	10,8	10,5	1,6	15,2	2,8
Bi	10	10,0	11,5	0,5	4,3	15,0

Legenda:

n = Número de leituras efetuadas

Certificado = Valor de concentração no Material de Referência Certificado

Média = Média experimental dos valores de concentração

Desvio Padrão = Desvio padrão absoluto dos valores de concentração

Reprodutibilidade = Razão percentual entre o desvio padrão e a média

Exatidão = Diferença percentual entre a média e o valor certificado da concentração

- Valor espúrio

Tabela 20 Média dos Valores de Concentração Experimentais, Desvio Padrão, Reprodutibilidade e Exatidão para o CRM 124-4

Elemento	n	Certificado µg/g de U	Média µg/g de U	Desvio Padrão µg/g de U	Reprodutibilidade (%)	Exatidão (%)
Be	10	2,5	2,4	0,2	8,3	4,0
B	5	0,6	0,8	0,1	12,5	33,3
Na	5	40,0	24,2	1,3	5,4	39,5
Mg	5	11,0	18,2	0,8	4,4	65,5
Al	1	25,0	11,0	-	-	56,0
Si	5	22,0	56,8	1,1	1,9	158,2
Ca	6	21,0	68,6	2,0	2,9	226,7
Ti	10	5,3	5,0	0,1	2,0	5,7
V	5	5,0	4,2	0,1	2,4	16,0
Cr	10	12,0	12,2	0,4	3,3	1,7
Mn	5	5,7	5,8	0,1	1,7	1,8
Fe	5	30,0	51,2	1,8	3,5	70,7
Co	10	2,6	2,6	0,1	3,8	0,0
Ni	5	22,0	23,2	0,4	1,7	5,5
Cu	5	5,4	5,1	0,1	2,0	5,6
Zn	9	22,0	21,2	1,8	8,5	3,6
Zr	10	20,0	19,0	0,0	0,0	5,0
Mo	10	10,0	9,8	0,5	5,1	2,0
Ag	5	0,5	1,6	0,1	6,3	220,0
Cd	10	0,7	0,5	0,0	0,0	28,6
Sn	10	5,6	3,9	0,1	2,6	30,4
W	10	20,0	20,9	1,2	5,7	4,5
Pb	10	5,8	4,7	0,1	2,1	19,0
Bi	10	5,0	4,6	0,1	2,2	8,0

Legenda:

n = Número de leituras efetuadas

Certificado = Valor de concentração no Material de Referência Certificado

Média = Média experimental dos valores de concentração

Desvio Padrão = Desvio padrão absoluto dos valores de concentração

Reprodutibilidade = Razão percentual entre o desvio padrão e a média

Exatidão = Diferença percentual entre a média e o valor certificado da concentração

- Valor espúrio

Tabela 21 Média dos Valores de Concentração Experimentais, Desvio Padrão, Reprodutibilidade e Exatidão para o CRM 124-5

Elemento	n	Certificado µg/g de U	Média µg/g de U	Desvio Padrão µg/g de U	Reprodutibilidade (%)	Exatidão (%)
Be	10	1,30	1,32	0,09	6,8	1,5
B	5	0,35	0,50	0,07	14,0	42,9
Na	5	20,00	39,70	2,87	7,2	98,5
Mg	5	6,00	14,80	1,23	8,3	146,7
Al	1	15,00	67,00	-	-	346,7
Si	2	12,00	31,00	1,41	4,5	158,3
Ca	3	11,00	11,27	5,93	52,6	2,5
Ti	10	2,80	2,78	0,06	2,2	0,7
V	10	2,50	1,91	0,07	3,7	23,6
Cr	10	7,00	8,30	0,12	1,4	18,6
Mn	7	3,20	3,19	0,42	13,2	0,3
Fe	10	20,00	64,00	4,08	6,4	220,0
Co	10	1,40	1,30	0,00	0,0	7,1
Ni	10	12,00	14,80	0,42	2,8	23,3
Cu	5	2,90	2,40	1,02	42,5	17,2
Zn	10	12,00	18,60	0,70	3,8	55,0
Zr	10	10,00	14,00	0,00	0,0	40,0
Mo	10	5,00	5,50	0,22	4,0	10,0
Ag	10	0,25	0,19	0,02	10,5	24,0
Cd	10	0,45	0,29	0,02	6,9	35,6
Sn	10	3,10	2,50	0,00	0,0	19,4
W	8	10,00	11,50	0,53	4,6	15,0
Pb	10	3,30	2,88	0,04	1,4	12,7
Bi	10	2,50	2,38	0,04	1,7	4,8

Legenda:

n = Número de leituras efetuadas

Certificado = Valor de concentração no Material de Referência Certificado

Média = Média experimental dos valores de concentração

Desvio Padrão = Desvio padrão absoluto dos valores de concentração

Reprodutibilidade = Razão percentual entre o desvio padrão e a média

Exatidão = Diferença percentual entre a média e o valor certificado da concentração

- Valor espúrio

Tabela 22 Média dos Valores de Concentração Experimentais, Desvio Padrão, Reprodutibilidade e Exatidão para o CRM 124-6

Elemento	n	Certificado µg/g de U	Média µg/g de U	Desvio Padrão µg/g de U	Reprodutibilidade (%)	Exatidão (%)
	6	0,5	0,7	0,00	0,0	40,0
	5	0,2	0,3	0,10	33,3	50,0
	10	10,0	27,7	1,20	4,3	177,0
	5	3,0	6,8	0,20	2,9	126,7
	0	10,0	-	-	-	-
	0	7,3	-	-	-	-
	0	5,8	-	-	-	-
	10	1,3	1,2	0,10	8,3	7,7
	5	1,0	1,0	0,00	0,0	0,0
	10	4,3	5,2	0,20	3,8	20,9
	7	1,7	1,2	0,60	50,0	29,4
	7	15,0	40,9	2,60	6,4	172,7
	10	0,6	0,6	0,00	0,0	0,0
	5	7,0	7,2	0,10	1,4	2,9
	1	1,4	2,3	-	-	64,3
	10	6,6	13,7	0,80	5,8	107,6
	10	5,0	7,4	0,20	2,7	48,0
	8	2,0	2,4	0,10	4,2	20,0
	0	0,1	-	-	-	-
	10	0,3	0,1	0,00	0,0	66,7
	10	1,6	1,3	0,00	0,0	18,8
	7	5,0	5,8	0,30	5,2	16,0
	10	1,8	1,4	0,10	7,1	22,2
	10	1,0	1,1	0,00	0,0	10,0

Legenda:

n = Número de leituras efetuadas

Certificado = Valor de concentração no Material de Referência Certificado

Média = Média experimental dos valores de concentração

Desvio Padrão = Desvio padrão absoluto dos valores de concentração

Reprodutibilidade = Razão percentual entre o desvio padrão e a média

Exatidão = Diferença percentual entre a média e o valor certificado da concentração

- Valor espúrio

Tabela 23 Reprodutibilidade Obtida para cada Elemento Químico nos Diversos Materiais de Referência Certificados Analisados e Valor Médio da Reprodutibilidade

Elemento	124-1	124-2	124-3	124-4	124-5	124-6	MÉDIA
-	%	%	%	%	%	%	%
Be	2,1	3,0	4,2	8,3	6,8	0,0	4
B	8,8	3,1	7,1	12,5	14,0	33,3	13
Na	7,5	4,9	1,3	5,4	-	-	5
Mg	3,9	7,4	4,3	4,4	-	-	5
Al	7,7	27,2	13,2	-	-	-	16
Si	7,0	3,1	-	-	-	-	5
Ca	3,1	3,2	41,7	-	-	-	16
Ti	1,6	5,3	2,1	2,0	2,2	8,3	4
V	8,0	4,2	12,8	2,4	3,7	0,0	5
Cr	2,9	7,6	3,9	3,3	1,4	3,8	4
Mn	7,0	4,2	4,8	1,7	13,2	50,0	13
Fe	2,4	6,2	15,9	3,5	-	-	7
Co	2,1	6,0	2,2	3,8	0,0	0,0	2
Ni	1,6	6,2	12,2	1,7	2,8	1,4	4
Cu	2,9	4,8	5,4	2,0	42,5	-	12
Zn	4,7	2,0	5,6	8,5	3,8	5,8	5
Zr	1,7	1,5	6,8	0,0	0,0	2,7	2
Mo	4,4	9,6	2,1	5,1	4,0	4,2	5
Ag	8,3	3,4	9,1	-	10,5	-	8
Cd	2,0	0,0	0,0	0,0	6,9	0,0	1
Sn	1,4	0,0	3,4	2,6	0,0	0,0	1
W	1,2	4,8	1,4	5,7	4,6	5,2	4
Pb	1,0	3,2	15,2	2,1	1,4	7,1	5
Bi	1,4	2,8	4,3	2,2	1,7	0,0	2

Legenda:

Reprodutibilidade: Razão percentual entre o desvio padrão e a média experimental para cada Material analisado

Reprodutibilidade Média (R.M.): Média experimental dos valores de reprodutibilidade obtidos nos diversos materiais analisados

- Valor espúrio. Foram descartados os valores acima de 100 %.

Tabela 24 Exatidão Obtida para cada Elemento Químico nos Diversos Materiais de Referência Certificados Analisados e valor médio da Exatidão

Elemento	124-1	124-2	124-3	124-4	124-5	124-6	MEDIA
-	%	%	%	%	%	%	%
Be	5,2	5,6	4,0	4,0	1,5	40,0	10
B	11,8	23,1	27,3	33,3	42,9	50,0	31
Na	51,4	30,3	15,5	39,5	-	-	34
Mg	6,3	30,2	42,4	65,5	-	-	36
Al	1,9	7,3	23,1	-	-	-	22
Si	68,7	59,2	-	-	-	-	64
Ca	2,0	90,4	43,9	-	-	-	45
Ti	1,6	2,0	5,8	5,7	0,7	7,7	4
V	40,0	4,0	14,0	16,0	23,6	0,0	16
Cr	9,3	8,3	3,6	1,7	18,6	20,9	10
Mn	9,8	1,9	4,5	1,8	0,3	29,4	8
Fe	13,0	32,8	6,0	70,7	-	-	31
Co	5,2	6,4	8,0	0,0	7,1	0,0	4
Ni	2,6	4,4	13,1	5,5	23,3	2,9	9
Cu	2,6	0,4	11,5	5,6	17,2	64,3	17
Zn	11,2	19,6	1,0	3,6	55,0	-	18
Zr	4,7	28,2	0,4	5,0	40,0	48,0	21
Mo	0,9	6,0	6,0	2,0	10,0	20,0	7
Ag	4,0	16,0	10,0	-	24,0	-	14
Cd	3,8	3,7	25,0	28,6	35,6	66,7	27
Sn	16,1	30,8	17,9	30,4	19,4	18,8	22
W	5,9	8,2	1,0	4,5	15,0	16,0	8
Pb	3,3	4,6	2,8	19,0	12,7	22,2	11
Bi	0,8	0,0	15,0	8,0	4,8	10,0	6

Legenda:

Exatidão: Diferença percentual entre a média dos valores de concentração medidos e o valor da concentração no Material de Referência Certificado

Exatidão Média (E.M.): Média experimental dos valores de exatidão obtidos nos diversos materiais analisados

- Valor espúrio. Foram descartados os valores acima de 100 %.

De maneira geral, os resultados experimentais apresentados sob diferentes ângulos revelaram que o procedimento analítico permitiu a obtenção de resultados reprodutíveis ao longo da extensa série de análises efetuadas, como indica de maneira sintética a **Tabela 23**. Esta informação é muito importante já que demonstra o controle de todas as variáveis envolvidas no procedimento analítico.

Em relação à exatidão, observou-se a existência de uma variação maior entre os diversos elementos analisados, como se pode observar na **Tabela 24**. Existem elementos que apresentam resultados exatos em todas as concentrações analisadas e outros que somente apresentam resultados aceitáveis em concentrações mais elevadas.

Constatou-se que à medida que a concentração dos elementos químicos no material analisado diminui, decai a qualidade dos resultados experimentais, com um aumento na sua dispersão e aumento da diferença percentual entre a média dos valores de concentração medidos e o valor certificado nos Materiais de Referência. Isto ocorre porque é justamente nessa faixa de baixas concentrações que se encontram os limites de quantificação dos elementos de interesse.

Uma análise mais cuidadosa revelou que os elementos químicos estudados dividem-se em 2 grupos básicos quanto a qualidade dos resultados experimentais. O primeiro grupo reúne elementos que apresentaram excelentes resultados de reprodutibilidade e exatidão e baixos limites de quantificação, como pode ser visto nas **Tabelas 23 e 24**. Fazem parte desse grupo 18 elementos: Be, B, Ti, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Zr, Mo, Ag, Cd, Sn, W, Pb e Bi.

O segundo grupo é composto por elementos que apresentaram resultados apenas moderados de reprodutibilidade e exatidão e um limite de quantificação bem elevado, o que impede a sua determinação em soluções onde estejam presentes em baixas concentrações. Adicionalmente, verificou-se a existência de diversos resultados negativos ou espúrios, o que diminuiu sensivelmente o número total de análises efetuadas por elemento químico. Este grupo é composto por 6 elementos: Na, Mg, Al, Si, Ca e Fe.

As principais causas que explicam a deterioração na qualidade dos resultados experimentais são o efeito de supressão do sinal e as interferências espectroscópicas.

O efeito da supressão da intensidade do sinal de resposta pela ação da matriz de urânio atua mais fortemente sobre elementos com baixos pesos moleculares³⁷, como é o caso de Na, Mg e Al, possuidores dos mais baixos valores do grupo 24 elementos estudados.

As interferências espectroscópicas podem ser devidas à presença de isóbaros (^{48}Ti e ^{48}Ca), íons poliatômicos (ArAr , ArOH , ArH_2), óxidos refratários (MO^+) ou íons duplos (M^{2+}). Estas espécies acabam por possuir a mesma massa ou massas de tal modo próximas à massa do isótopo que está sendo monitorado que o espectrômetro não é capaz de diferenciá-las⁴¹. A Tabela 25 indica algumas espécies interferentes que prejudicam a análise de Si, Ca e Fe por se encontrarem na região que apresenta maior número de interferências do espectro de massas (1 a 84 m/z)⁴².

Tabela 25 Espécies Interferentes Importantes

Isótopo	Abundância (%)	Espécie Interferente ⁴²
²⁸ Si	92,21	¹⁴ N ¹⁴ N, ¹² C ¹⁶ O
²⁹ Si	4,7	¹⁴ N ¹⁵ N, ¹⁴ N ¹⁴ NH, ¹³ C ¹⁶ O, ¹² C ¹⁷ O, ¹² C ¹⁶ OH
³⁰ Si	3,09	¹⁵ N ¹⁵ N, ¹⁴ N ¹⁵ NH, ¹⁴ N ¹⁶ O, ¹² C ¹⁸ O, ¹³ C ¹⁷ O
⁴² Ca	0,64	⁴⁰ ArH ₂
⁴³ Ca	0,14	-
⁴⁴ Ca	2,06	¹² C ¹⁶ O ¹⁶ O
⁴⁶ Ca ⁴⁶ Ti	0,003 7,99	¹⁴ N ¹⁶ O ¹⁶ O
⁵⁴ Fe ⁵⁴ Cr	91,66 2,38	³⁸ Ar ¹⁵ NH, ⁴⁰ Ar ¹⁴ N, ³⁶ Ar ¹⁸ O, ³⁸ Ar ¹⁶ O, ³⁶ Ar ¹⁷ OH
⁵⁶ Fe	91,66	⁴⁰ Ar ¹⁵ NH, ³⁸ Ar ¹⁸ O, ³⁸ Ar ¹⁷ OH
⁵⁷ Fe	2,19	⁴⁰ Ar ¹⁷ O, ⁴⁰ Ar ¹⁶ OH, ³⁸ Ar ¹⁸ OH
⁵⁸ Fe ⁵⁸ Ni	2,19 67,77	⁴⁰ Ar ¹⁸ O, ⁴⁰ Ar ¹⁷ OH

Estas espécies interferentes são intrínsecas a esta técnica analítica estando presentes no espectro mais elementar gerado pelo instrumento, o da água desionizada. É por isso que, buscando evitar a acentuação deste tipo de problema, optou-se em utilizar o ácido nítrico para dissolução das amostras de urânio. Ele é reconhecido como sendo o ácido que gera o espectro de massas mais isento de interferências espectroscópicas^{16, 33, 42}.

Embora o ácido clorídrico seja conhecido por proporcionar efeitos de interferência discretos na espectrometria de absorção atômica (AAS), ele é evitado na técnica de análise por ICPMS pelo fato de gerar grandes interferências (ArCl^+ , ClO^+ , ClN^+ , ClOH^+) nas faixas de 49 a 54 e 67 a 78 m/z. do espectro de massas. A sua eventual utilização impediria a determinação de elementos monoisotópicos como o Vanádio (^{51}V) e o Arsênio (^{75}As) e dificultaria a determinação de Ti, Cr e Zn e de elementos que poderiam a vir a ser de interesse como Ga, Ge e Se⁴².

O uso de ácido sulfúrico constitui-se na pior alternativa por produzir grandes interferências (SO^+ , ArS^+ , SH^+) que dificultariam a determinação de elementos como Ti, V, Cr, Zn, Ga e Ge⁴².

De forma geral, podemos dizer que as interferências devidas ao ácido utilizado na dissolução da amostra aumentam na medida em que é maior o grau de ionização do elemento básico (N, Cl ou S), ou menor a sua energia de ionização¹⁶, de acordo com a Tabela 26.

Tabela 26 Energia e Grau de Ionização de Alguns Elementos

Elemento	Grau de Ionização (%)	Energia de Ionização (eV)
N	0,1	14,534
Cl	0,9	12,697
S	14	10,360

A determinação do silício é prejudicada ainda mais pelo fato da câmara de nebulização e a tocha do plasma serem de quartzo, material que contém o silício como um de seus constituintes fundamentais.

A constatação de que Mg, Si, Ca e Fe somente puderam ser determinados com valores de exatidão razoáveis quando a concentração certificada era maior do que respectivamente 11, 102, 51 e 30 $\mu\text{g/g}$ (limites inferiores de determinação) não impede a utilização do procedimento analítico aqui descrito na prática. Deve-se levar em conta o fato de que os valores de concentração máximos permitidos pela normalização internacional para os elementos citados⁶, 100, 300, 100 e 250 $\mu\text{g/g}$, são bem superiores aos limites inferiores determinados experimentalmente.

É interessante observar que diversas soluções tem sido propostas para contornar os efeitos das interferências espectroscópicas, como a utilização de plasma frio, dessolvatação do aerosol, vaporização eletro térmica, uso de gases mistos no plasma, células de reação químicas e até espectrômetros com setor magnético⁴³. Esta multiplicidade de tentativas evidencia o fato de que a existência das interferências espectroscópicas limita o elevado poder analítico do instrumento nas mais diversas áreas de trabalho.

Um resumo geral das possibilidades oferecidas pelo procedimento analítico apresentado neste trabalho pode ser visualizado na **Tabela 27**, onde são apresentados os limites inferiores e superiores de quantificação para cada elemento, ao lado dos valores típicos de reprodutibilidade e exatidão.

O limite inferior foi determinado experimentalmente e o limite superior foi estabelecido levando-se em conta a grande linearidade do instrumento.

Tabela 27 Características Gerais do Procedimento Analítico

Elemento	Limite Inferior	Limite Superior	Reprodutibilidade	Exatidão
-	$\mu\text{g/g U}$	$\mu\text{g/g U}$	%	%
Be	0,50	500	4	10
B	0,50	500	13	31
Na	40,00	500	5	34
Mg	11,00	500	5	36
Al	25,00	500	16	22
Si	102,00	500	5	64
Ca	51,00	500	16	45
Ti	0,50	500	4	4
V	0,50	500	5	16
Cr	2,00	500	4	10
Mn	0,50	500	13	8
Fe	30,00	500	7	31
Co	0,50	500	2	4
Ni	0,50	500	4	9
Cu	0,50	500	12	17
Zn	0,50	500	5	18
Zr	5,00	500	2	21
Mo	0,50	500	5	7
Ag	0,50	500	8	14
Cd	0,50	500	1	27
Sn	0,50	500	1	22
W	0,50	500	4	8
Pb	0,50	500	5	11
Bi	0,50	500	2	2

Legenda:

Limite Inferior: Menor concentração que pode ser determinada pelo procedimento analítico vinculada ao nível de reprodutibilidade e exatidão descritos.

Limite Superior: Maior concentração que pode ser determinada pelo procedimento analítico vinculado ao nível de reprodutibilidade e exatidão descritos.

Com o intuito de oferecer um exemplo da utilização prática deste procedimento analítico, apresenta-se na **Tabela 28** os resultados da análise de uma amostra real de dióxido de urânio (UO₂). Além dos 24 elementos químicos estudados, determinou-se também a concentração de mais 18 elementos do grupo das terras raras, para o qual não existe Material de Referência Certificado em matriz de urânio. Como o limite de quantificação calculado na solução branco é muito baixo (ng/mL), cada elemento apresenta pelo menos um isótopo livre de interferências isobáricas, espera-se que a exatidão seja tão boa como a precisão (em média 5,0 %) para todos os elementos analisados. Diversos trabalhos científicos realizados com terras raras confirmam esta hipótese^{44,45,46}. Na **Tabela 28** são também apresentados os valores de concentração máximos estipulados pela norma ASTM C 753-94⁶ para alguns elementos químicos presentes em uma amostra de UO₂ em pó.

Tabela 28 Valores de Concentração Máxima Requerida pela Norma ASTM C 753 e Valores Experimentalmente Obtidos em Amostra de UO₂

Elemento	ASTM C 753-94 µg/g de U	Concentração µg/g de U	Elemento	ASTM C 753-94 µg/g de U	Concentração µg/g de U
Be	-	0,39 ± 0,10	W	250	2,80 ± 0,10
B	-	2,10 ± 0,30	Pb	250	0,60 ± 0,03
Na	-	41 ± 1	Bi	-	0,56 ± 0,01
Mg	100	17 ± 1	Sc	-	6,30 ± 0,30
Al	250	57 ± 10	Y	-	0,03 ± 0,01
Si	300	149 ± 8	La	-	0,14 ± 0,01
Ca	100	84 ± 20	Ce	-	0,05 ± 0,01
Ti	250	4,10 ± 0,10	Pr	-	0,04 ± 0,01
V	250	1,30 ± 0,10	Nd	-	0,06 ± 0,01
Cr	200	2,20 ± 0,10	Sm	-	0,05 ± 0,01
Mn	250	2,40 ± 0,30	Eu	-	0,03 ± 0,01
Fe	250	27 ± 2	Gd	-	0,04 ± 0,01
Co	100	1,20 ± 0,10	Tb	-	0,03 ± 0,01
Ni	200	8,50 ± 0,30	Dy	-	0,03 ± 0,01
Cu	250	4,80 ± 0,60	Ho	-	0,03 ± 0,01
Zn	250	13 ± 1	Er	-	0,02 ± 0,01
Zr	-	0,83 ± 0,10	Tm	-	0,01 ± 0,01
Mo	250	0,45 ± 0,10	Yb	-	0,02 ± 0,01
Ag	-	2,30 ± 0,20	Lu	-	0,02 ± 0,01
Cd	-	1,30 ± 0,10	Hf	-	0,04 ± 0,01
Sn	250	1,80 ± 0,10	Th	-	0,05 ± 0,01

5.4. Resultados da Análise Isotópica

5.4.1. Determinação da Precisão Interna e Externa

Com o objetivo de estimar a precisão interna e externa produzidas pelo procedimento de análise isotópica desenvolvido, escolheu-se um material de referência não certificado cuja razão isotópica $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ é de aproximadamente 0,2440 e que foi analisado em 18 datas diferentes.

A **Tabela 29** apresenta os resultados experimentais obtidos para a razão isotópica $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$. Para cada análise efetuaram-se 10 medições consecutivas de razão isotópica obtendo-se os seguintes dados estatísticos: média aritmética, desvio padrão experimental (SD) e desvio padrão relativo percentual interno (RISD%).

Tabela 29 Resultados Experimentais de Razão Isotópica $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ em um Material Não Certificado

Rodada	Amostra 1	Amostra 2	Amostra 3	Amostra 4	Amostra 5	Amostra 6	Amostra 7	Amostra 8	Amostra 9	Amostra 10	Amostra 11	Amostra 12	Amostra 13	Amostra 14	Amostra 15	Amostra 16	Amostra 17	Amostra 18
1	0,24376	0,24732	0,24663	0,24066	0,24437	0,24196	0,24399	0,24588	0,24683	0,24305	0,24407	0,24283	0,24759	0,24966	0,24724	0,24050	0,24128	0,23902
2	0,24364	0,24718	0,24632	0,24276	0,24392	0,24327	0,24464	0,24742	0,24711	0,24109	0,24106	0,24191	0,24758	0,24741	0,24778	0,24007	0,24137	0,23907
3	0,24399	0,24683	0,24685	0,24069	0,24292	0,24383	0,24548	0,24705	0,24761	0,24142	0,24060	0,24160	0,24711	0,24797	0,24741	0,24037	0,24178	0,23825
4	0,24359	0,24695	0,24706	0,24139	0,24372	0,24397	0,24452	0,24621	0,24699	0,24186	0,24224	0,24164	0,24699	0,24822	0,24717	0,23980	0,24162	0,23897
5	0,24412	0,24658	0,24655	0,24133	0,24414	0,24191	0,24476	0,24857	0,24637	0,24265	0,24367	0,24208	0,24672	0,24901	0,24801	0,24037	0,24137	0,23858
6	0,24389	0,24777	0,24679	0,24119	0,24380	0,24265	0,24498	0,24671	0,24684	0,24365	0,24400	0,24234	0,24755	0,24857	0,24804	0,23954	0,24142	0,23889
7	0,24366	0,24687	0,24630	0,23990	0,24351	0,24324	0,24535	0,24840	0,24724	0,24341	0,24419	0,24236	0,24757	0,24952	0,24717	0,24004	0,24135	0,23895
8	0,24453	0,24762	0,24658	0,24077	0,24251	0,24381	0,24543	0,24680	0,24744	0,24348	0,24410	0,24250	0,24765	0,24896	0,24780	0,23969	0,24160	0,23910
9	0,24310	0,24716	0,24615	0,24106	0,24371	0,24196	0,24527	0,24646	0,24794	0,24335	0,24409	0,24302	0,24809	0,24890	0,24748	0,24073	0,24149	0,23865
10	0,24395	0,24613	0,24671	0,24060	0,24332	0,24433	0,24574	0,24706	0,24707	0,24373	0,24389	0,24301	0,24720	0,24917	0,24764	0,23955	0,23978	0,23875
Média	0,24382	0,24704	0,24659	0,24104	0,24359	0,24309	0,24502	0,24706	0,24714	0,24277	0,24319	0,24233	0,24741	0,24874	0,24757	0,24007	0,24131	0,23882
SD	0,00038	0,00048	0,00028	0,00075	0,00056	0,00092	0,00054	0,00087	0,00044	0,00097	0,00137	0,00052	0,00040	0,00070	0,00033	0,00042	0,00056	0,00027
RSD %	0,15	0,20	0,11	0,31	0,23	0,38	0,22	0,35	0,18	0,40	0,56	0,22	0,16	0,28	0,13	0,17	0,23	0,11

LEGENDA:

Média = Média aritmética das razões isotópicas

SD = Desvio padrão experimental

RSD = Desvio padrão relativo percentual

Os resultados apresentados na Tabela 29 possibilitam a construção da Figura 31, onde se visualiza a flutuação das medidas experimentais em torno de sua média global ($0,24426 \pm 0,00293$) ao nível de confiança de 2s.

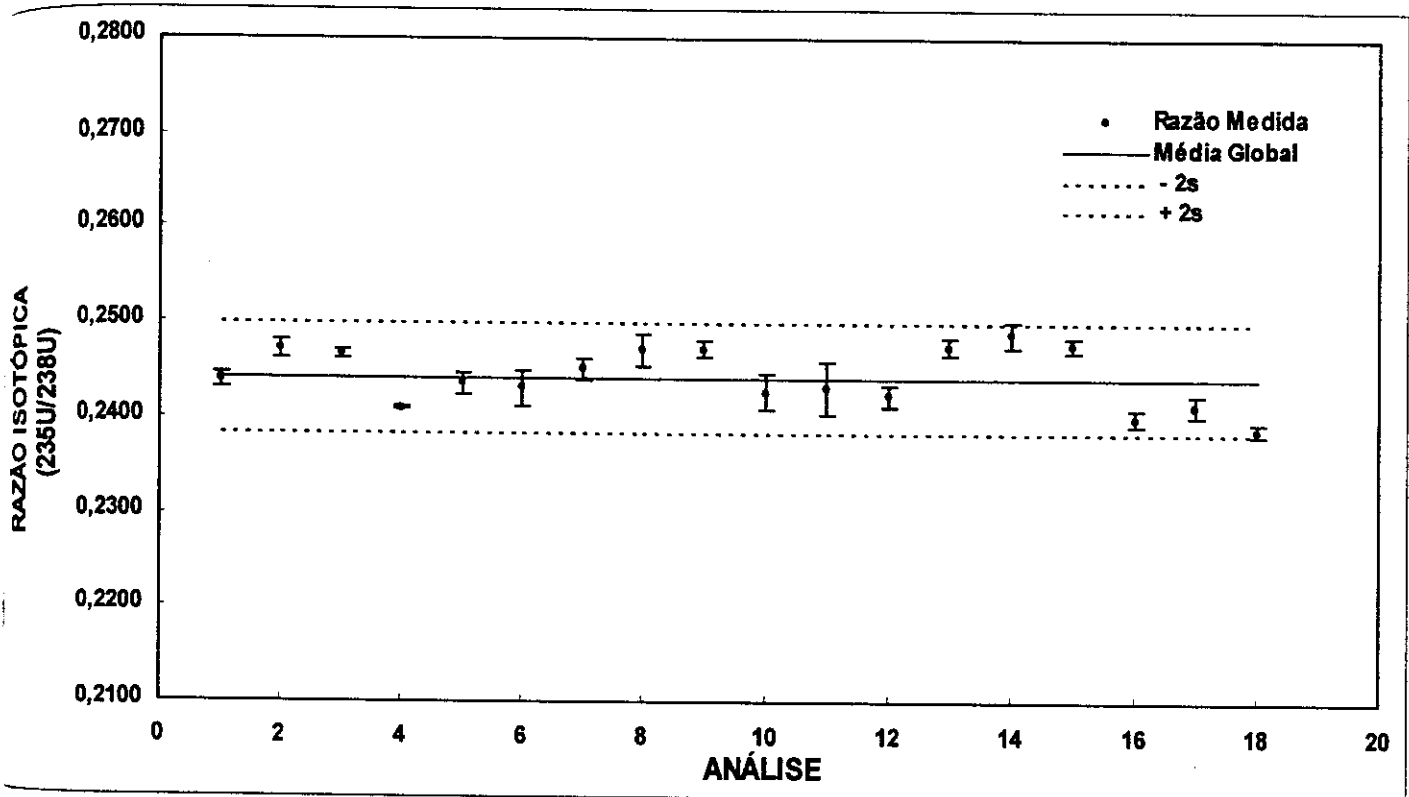


Figura 31. Valores Experimentais de Razão Isotópica $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ para o Material Não Certificado

Os resultados de precisão interna e externa calculados segundo a metodologia de cálculo descrita no item 4.6.3 são apresentados na Tabela 30. Os valores citados na literatura são também apresentados para efeito de comparação da qualidade dos resultados obtidos neste trabalho^{47,48}.

A principal razão da magnitude dos valores encontrados é a pulsação existente na fonte de plasma, o que acarreta uma flutuação na transmissão dos íons^{49,50}.

Tabela 30 Resultados de Precisão Interna e Precisão Externa Obtidos Experimentalmente e Publicados na Literatura Técnica

Tipo de Análise	Precisão Interna (%)		Precisão Externa (%)	
	Experimental	Literatura ^{47, 48}	Experimental	Literatura ^{47, 48}
²³⁴ U/ ²³⁸ U	6,0 – 21,0	10,0	3,85	2,33
²³⁵ U/ ²³⁸ U	0,11 – 0,56	0,10 – 1,0	0,27	0,02 – 1,5
²³⁶ U/ ²³⁸ U	10,0 – 25,0	10,0	1,73	1,94

O motivo pelo qual os valores de Precisão Interna e Externa das razões dos isótopos 234 e 236 são bem maiores do que os obtidos para o isótopo 235 é o pequeno número de contagens obtidas para esses isótopos.

5.4.2 Determinação Fator de Discriminação de Massa

Para determinar o valor do Fator de Discriminação característico deste instrumento, utilizou-se o Material Isotópico de Referência Certificado (ICRM) NBL U 500, cujo valor de razão isotópica é igual a $^{235}\text{U}/^{238}\text{U} = 0,99970 \pm 0,00142$.

O material foi analisado em 10 datas diferentes, gerando os resultados experimentais apresentados na Tabela 31. Para cada análise efetuaram-se 10 medições consecutivas de razão isotópica obtendo-se os seguintes dados estatísticos: média aritmética, desvio padrão experimental (SD) e desvio padrão relativo percentual interno (RISD%).

Tomando-se o valor do razão isotópica certificada e o valor médio das 10 análises efetuadas ($1,00063 \pm 0,01055$), é possível obter o valor do Fator de Discriminação e o valor do erro por unidade de massa atômica (α), através do uso da equação (9):

$$F_{\text{Discr}} = \frac{R_{\text{cert}}}{R_{\text{med}}} = 1 + \alpha \cdot n \quad (9)$$

$$n = 238 - 235 = 3$$

$$F_{\text{Discr}} = 0,99970 / 1,00063 = 1 + \alpha \cdot n$$

$$F_{\text{Discr}} = 0,99907$$

$$0,99907 = 1 + 3 \alpha$$

$$\alpha = 0,03 \%$$

O pequeno valor obtido para o erro por unidade de massa atômica (α) indica que a discriminação de massa não é a principal causa do erro obtido ao efetuar a análise isotópica.

Na literatura, os valores publicados para o erro por unidade de massa (α) variam na faixa de 0,30 a 4,17 %, de acordo com o modelo e fabricante do instrumento científico utilizado^{15, 41, 47, 51}.

A Figura 32, que ilustra a distribuição dos resultados experimentais da razão isotópica $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$, apresentados na Tabela 31, ao redor do valor certificado da razão. Os valores da incerteza da razão isotópica certificada são indicados pelas linhas pontilhadas

Tabela 31 Resultados Experimentais de Razão Isotópica $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ em um Material Certificado. ICRM U 500

Rodada	Análise 1	Análise 2	Análise 3	Análise 4	Análise 5	Análise 6	Análise 7	Análise 8	Análise 9	Análise 10
1	1,0218	1,0110	1,0019	1,0182	1,0067	0,9938	0,9978	0,9921	0,9855	0,9834
2	1,0153	1,0154	1,0168	1,0215	0,9996	1,0010	1,0057	1,0042	0,9845	0,9828
3	1,0085	1,0102	1,0110	1,0210	0,9967	1,0012	1,0001	0,9897	0,9956	0,9968
4	1,0168	1,0120	1,0158	1,0089	1,0048	1,0039	0,9900	0,9878	0,9819	0,9863
5	1,0129	1,0185	1,0123	1,0083	1,0018	0,9975	0,9892	0,9896	0,9804	0,9893
6	1,0124	1,0118	1,0057	1,0212	1,0062	0,9990	0,9894	0,9924	0,9937	0,9864
7	1,0099	1,0202	1,0011	1,0129	0,9971	0,9998	0,9821	0,9834	0,9825	0,9843
8	1,0110	1,0122	1,0085	1,0047	0,9987	1,0023	0,9977	0,9897	0,9814	0,9905
9	1,0060	1,0059	1,0034	0,9979	1,0094	1,0065	0,9841	0,9822	0,9991	0,9811
10	1,0189	0,9997	1,0045	1,0138	0,9988	1,0109	0,9881	0,9880	0,9920	0,9977
Média	1,0133	1,0117	1,0081	1,0128	1,0019	1,0016	0,9924	0,9899	0,9876	0,9879
SD	0,0048	0,0059	0,0057	0,0079	0,0046	0,0049	0,0075	0,0060	0,0068	0,0057
RSD (%)	0,48	0,58	0,56	0,78	0,46	0,48	0,76	0,61	0,69	0,58

LEGENDA:

Média = Média aritmética das razões isotópicas

SD = Desvio padrão experimental

RSD = Desvio padrão relativo percentual

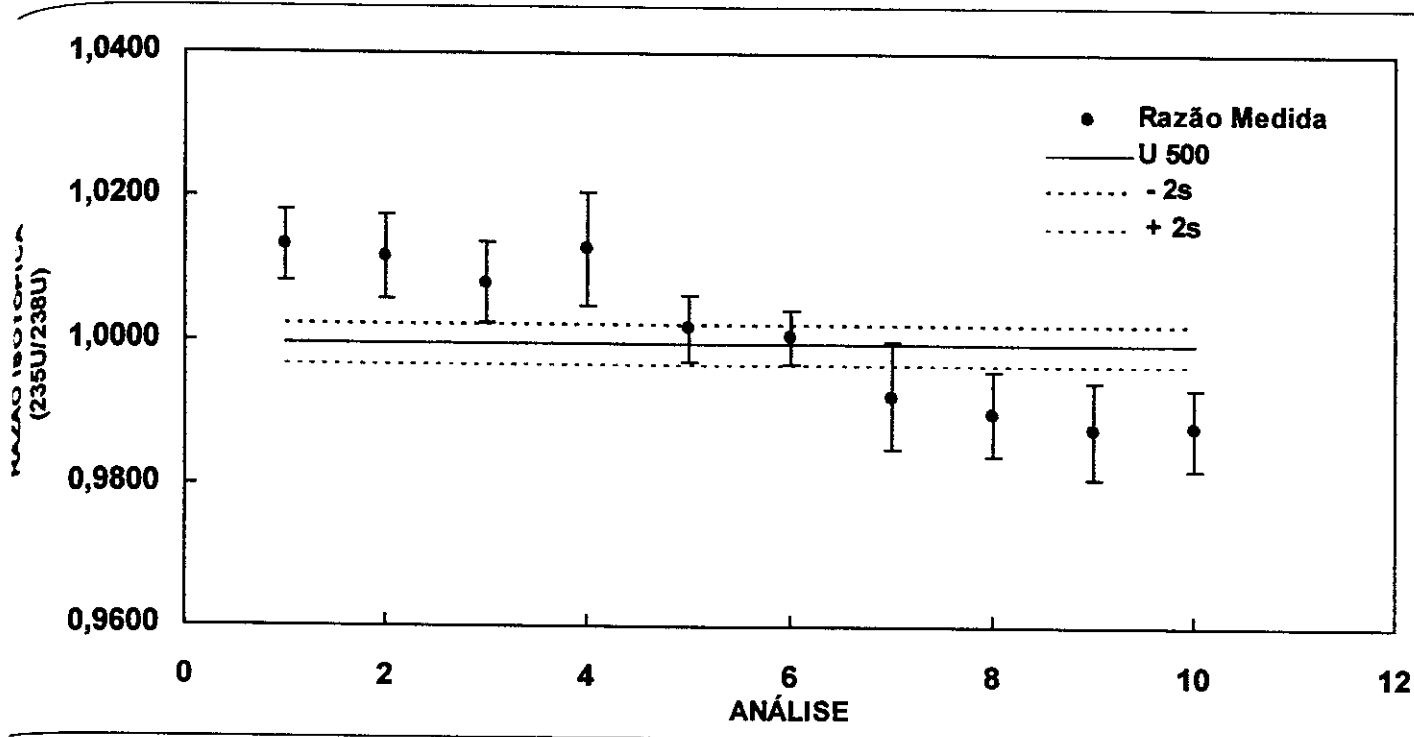


Figura 32. Resultados Experimentais de Razão Isotópica Obtidos com o Material Isotópico de Referência Certificado ICRM – U500 ($^{235}\text{U}/^{238}\text{U} = 0,99970 \pm 0,00142$)

5.4.3 Determinação do Erro Sistemático

Para determinar o erro sistemático produzido por este instrumento para o procedimento de análise isotópica desenvolvido, utilizou-se, por razões de disponibilidade, o Material Isotópico de Referência Certificado ICRM U-200.

O material foi analisado em 10 datas diferentes, de modo a permitir uma avaliação da flutuação do erro sistemático deste procedimento analítico. Os resultados experimentais para a razão $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ são apresentados na íntegra na Tabela 33. Os valores finais para o erro sistemático, calculados de acordo com as indicações do item 3.6.3.3, estão resumidos na Tabela 32. Eles representam valores característicos desta classe de instrumento, estando em plena concordância com diversas referências bibliográficas^{47, 49, 51, 52, 53}.

Tabela 32 Comparação Entre os Valores de Erro Sistemático Produzidos para cada Razão Isotópica no Material Isotópico de Referência Certificado (ICRM U-200)

RAZÃO ISOTÓPICA	VALOR CERTIFICADO	VALOR EXPERIMENTAL	MÉDIA DO ERRO SISTEMÁTICO (%)
$^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$	0,00156	0,00188	+15,8
$^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$	0,25126	0,25208	+0,33
$^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$	0,00266	0,00293	+4,3

Tabela 33 Resultados Experimentais de Razão Isotópica $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ em um Material Certificado. ICRM U 200

Rodada	Análise 1	Análise 2	Análise 3	Análise 4	Análise 5	Análise 6	Análise 7	Análise 8	Análise 9	Análise 10
1	0,25198	0,25143	0,24999	0,25380	0,25500	0,25736	0,25578	0,25037	0,25023	0,24652
2	0,25370	0,25257	0,25133	0,25201	0,25248	0,25552	0,25496	0,24709	0,24940	0,25005
3	0,25287	0,25189	0,25334	0,25272	0,25246	0,25492	0,25483	0,25100	0,24847	0,24968
4	0,25278	0,25224	0,25165	0,25180	0,25304	0,25603	0,25442	0,25183	0,24945	0,24868
5	0,25307	0,25252	0,25355	0,25246	0,25305	0,25508	0,25553	0,25293	0,25048	0,24776
6	0,25322	0,25263	0,25167	0,25161	0,25330	0,25400	0,25551	0,25203	0,25085	0,24859
7	0,25283	0,25268	0,25093	0,25344	0,25518	0,25495	0,25530	0,25223	0,24930	0,24871
8	0,25384	0,25209	0,25286	0,25098	0,25458	0,25508	0,25620	0,24915	0,24890	0,24796
9	0,25271	0,25347	0,25180	0,25225	0,25459	0,25543	0,25457	0,24856	0,25071	0,24785
10	0,25327	0,25194	0,25183	0,25248	0,25496	0,25667	0,25575	0,24998	0,25153	0,24808
Média	0,25303	0,25235	0,25190	0,25236	0,25386	0,25550	0,25529	0,25052	0,24993	0,24839
SD	0,00053	0,00056	0,00109	0,00084	0,00110	0,00096	0,00058	0,00185	0,00097	0,00101
RSD (%)	0,21	0,22	0,43	0,33	0,43	0,38	0,22	0,74	0,39	0,40

LEGENDA:

Média = Média aritmética das razões isotópicas

SD = Desvio padrão experimental

RSD = Desvio padrão relativo percentual

A **Figura 33**, que ilustra a distribuição dos resultados experimentais da razão isotópica $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$, apresentados na **Tabela 33**, ao redor do valor certificado da razão. Os valores da incerteza da razão isotópica certificada são indicados pelas linhas pontilhadas.

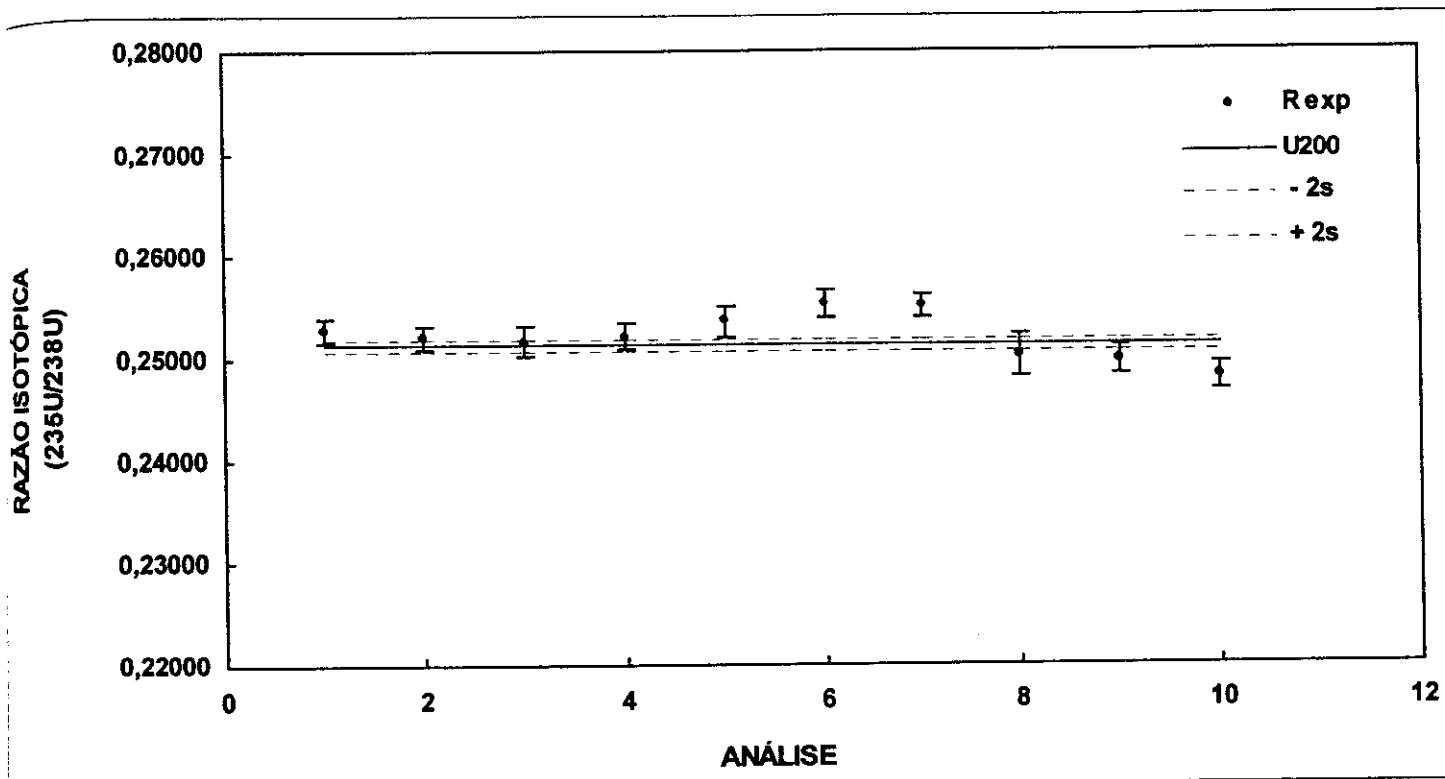


Figura 33. Resultados Experimentais de Razão Isotópica Obtidos com o Material Isotópico de Referência Certificado ICRM - U200 ($^{235}\text{U}/^{238}\text{U} = 0,25126 \pm 0,00026$)

Na **Figura 34** é apresentada o gráfico do erro sistemático percentual, entendido como a diferença entre os valores experimentais apresentados na **Tabela 33** e o valor certificado da razão isotópica no Material Isotópico de Referência Certificado ICRM - U200. Para a razão isotópica $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$, o valor médio do erro percentual é igual a 0,33 %.

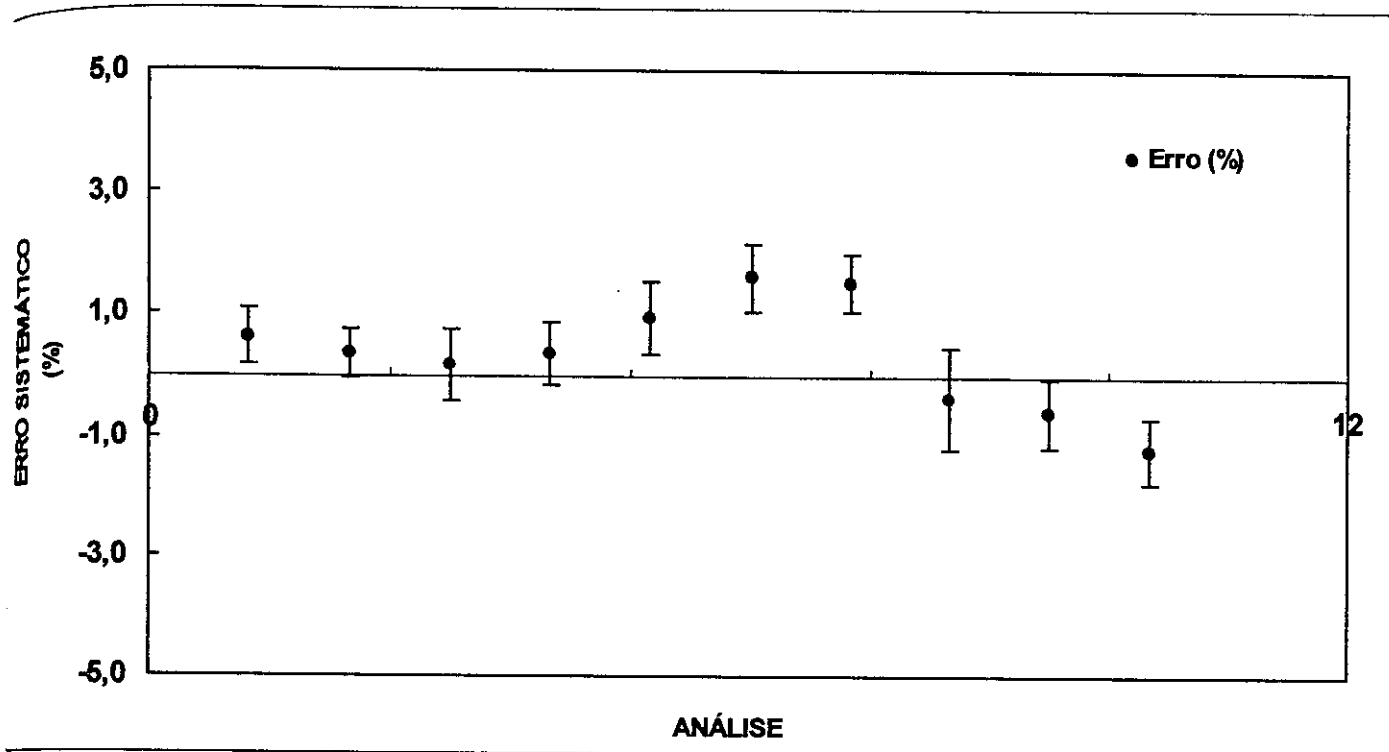


Figura 34. Erro Percentual entre Valores Experimentais e Certificados de Razão Isotópica $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ para o Material Isotópico de Referência Certificado ICRM U200 Analisado em 10 Datas Diferentes.

As Figuras 35 e 36 apresentam os valores obtidos para os isótopos que apresentam menor intensidade, 234 e 236. Novamente verifica-se que as incertezas dos resultados experimentais são bem maiores do que as obtidas para o isótopo 235.

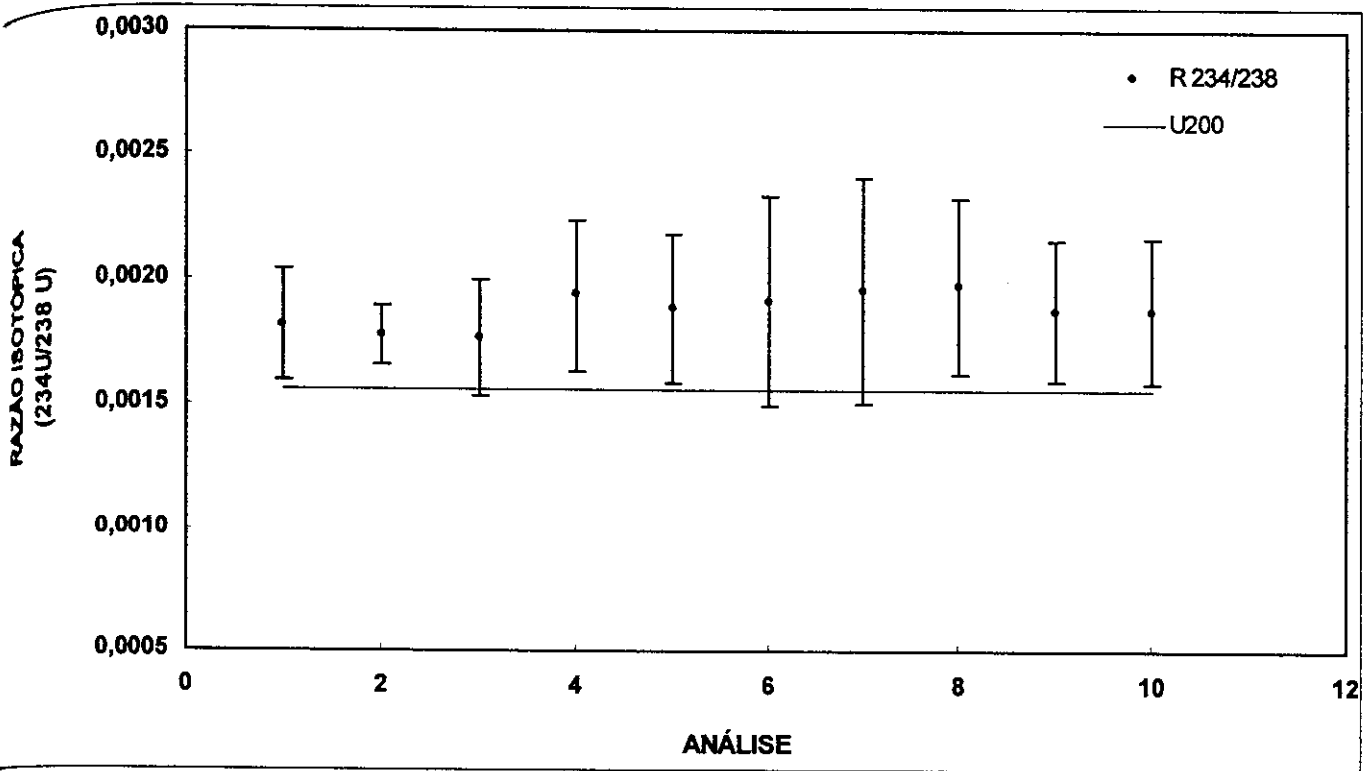


Figura 35. Resultados Experimentais de Razão Isotópica Obtidos com o Material Isotópico de Referência Certificado ICRM - U200 ($^{234}\text{U}/^{238}\text{U} = 0,001564 \pm 0,000004$)

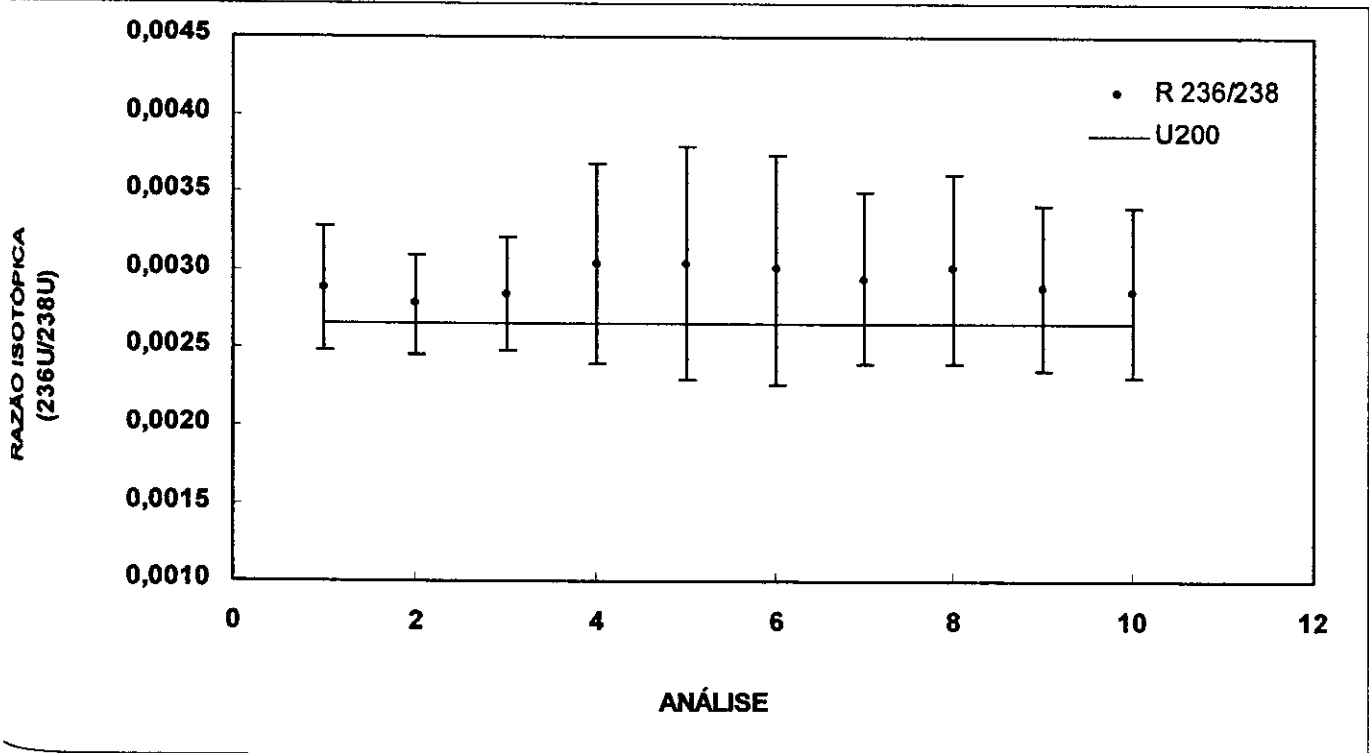


Figura 36. Resultados Experimentais de Razão Isotópica Obtidos com o Material Isotópico de Referência Certificado ICRM - U200 ($^{236}\text{U}/^{238}\text{U} = 0,00266 \pm 0,000008$)

Na **Figura 37** é apresentado o Erro Sistemático Percentual para os isótopos 234 e 236. Para o isótopo 234, a média do Erro Sistemático é igual a 15,8%; para o isótopo 236, a média é igual a 4,3 %.

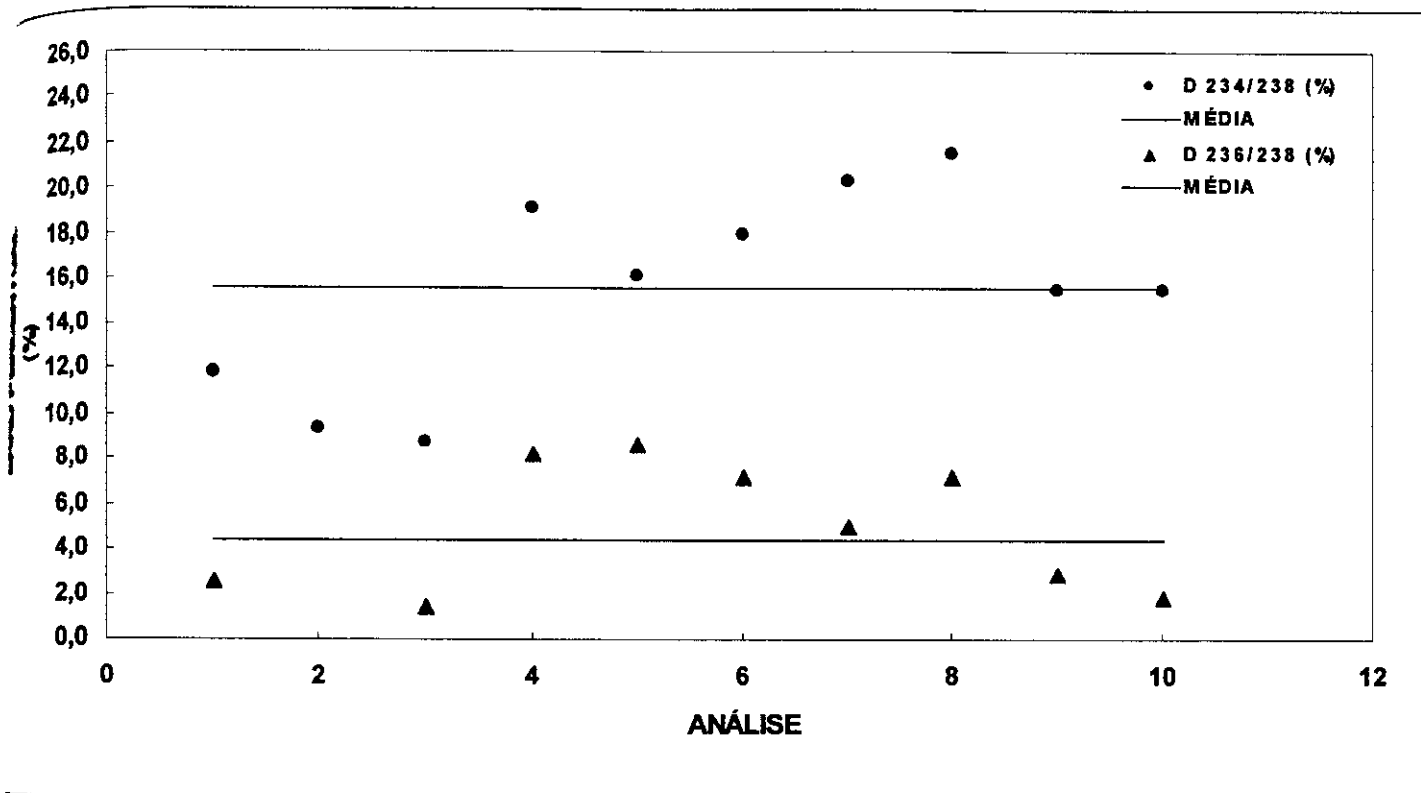


Figura 37. Erros Sistemáticos Obtidos para as Razão Isotópica $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ e $^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$ utilizando o Material Isotópico de Referência Certificado ICRM U-200.

5.4.4 Determinação do Erro Global

O erro global, determinado através do uso do Material Isotópico de Referência Certificado ICRM - U200, foi calculado segundo a equação 14 do item 4.6.3.5. O resultado é apresentado na **Tabela 34**.

TABELA 34 Erro Global Percentual Produzido para cada Razão Isotópica no Material Isotópico de Referência Certificado ICRM - U200

RAZÃO ISOTÓPICA	ERRO ALEATÓRIO	ERRO SISTEMÁTICO	ERRO GLOBAL
$^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$	3,85	15,8	16,3
$^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$	0,27	0,33	0,43
$^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$	1,73	4,30	4,63

Os valores apresentados na **Tabela 34** indicam a magnitude dos erros que se espera encontrar na análise de amostras de urânio utilizando o instrumento e o procedimento analítico aqui descritos. Eles estão em plena conformidade com diversos trabalhos publicados na literatura^{47,54}.

5.4.5 Verificação da Linearidade do Espectrômetro de Massas

A **Tabela 35** apresenta os valores da razão isotópica certificada e da obtida experimentalmente para cada Material Isotópico de Referência Certificado. O quociente entre estes 2 valores representa o Fator de Correção (K). A média aritmética dos diversos valores obtidos, calculados de acordo com a equação 16 do item 4.6.3.6, é definida como o Fator de Correção Global (\bar{K}), sendo igual a 1,021. A incerteza da média é igual a 0,015, ou 1,5 %

TABELA 35 Valores do Fator de Correção Obtidos para cada Material Isotópico de Referência Certificado utilizando a Razão Isotópica $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$

ICRM	RAZÃO CERTIFICADA	RAZÃO EXPERIMENTAL	FATOR DE CORREÇÃO
U 005	0,00509	0,00523	0,97323
U 010	0,01014	0,00976	1,03893
U 030	0,03137	0,02966	1,05765
U 200	0,25126	0,25264	0,99454
U 500	0,99970	1,00070	0,99900
U 970	186,77	175,47	1,06441

Com os dados da Tabela 35 é possível elaborar a Figura 38, onde é possível visualizar a linearidade do espectrômetro de massas para a razão isotópica $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$, na faixa de 0,5 a 97 % de enriquecimento nominal.

Observando esta figura, pode-se afirmar que ao longo das 5 faixas de razões isotópicas investigadas ($0,005 < R < 186$) o espectrômetro apresenta um comportamento linear independente do valor da razão isotópica.

A determinação do Fator de Correção Global ($\bar{K} = 1,021 \pm 0,015$) permite corrigir os resultados de análises isotópicas efetuados em amostras reais²² através do uso da equação 17 item 4.6.3.7.

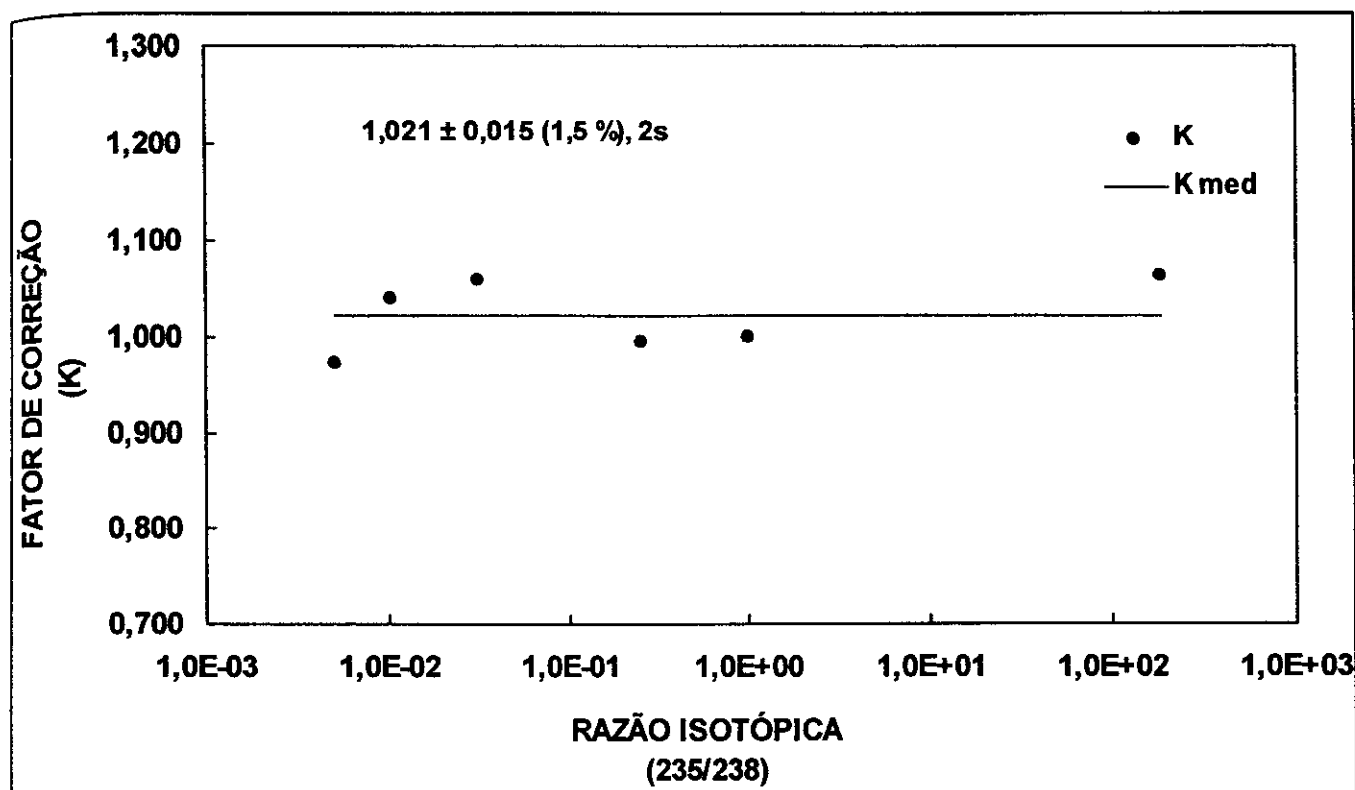


Figura 38. Linearidade para o Espectrômetro para a Razão Isotópica $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ na Faixa de 0,5 à 97,0 % de Enriquecimento Nominal

Por outro lado, a incerteza obtida para o Fator de Correção ($\pm 0,015$) sintetiza todas as variações ambientais, instrumentais e operacionais ocorridas desde que se iniciou o período de determinação experimental de razões isotópicas. Com isso, variações decorrentes do uso de materiais diferentes, possuidores de composições isotópicas distintas, puderam ser somadas àquelas variações provenientes da preparação da amostra, da introdução da amostra líquida no espectrômetro, dessolvatação, vaporização, atomização e ionização da amostra, geração, extração, transmissão e detecção dos íons. Ele representa, portanto, a máxima faixa de erro (1,5 %) que se atinge utilizando esta técnica em sua plena operacionalidade.

A linearidade para os isótopos $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ e $^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$, como pode ser visto nas Figuras 39 e 40, apresenta perfis bastante degradados em relação àquele obtido para o isótopo 235. Isto é fruto dos elevados valores de Precisão Interna e Externa obtidos.

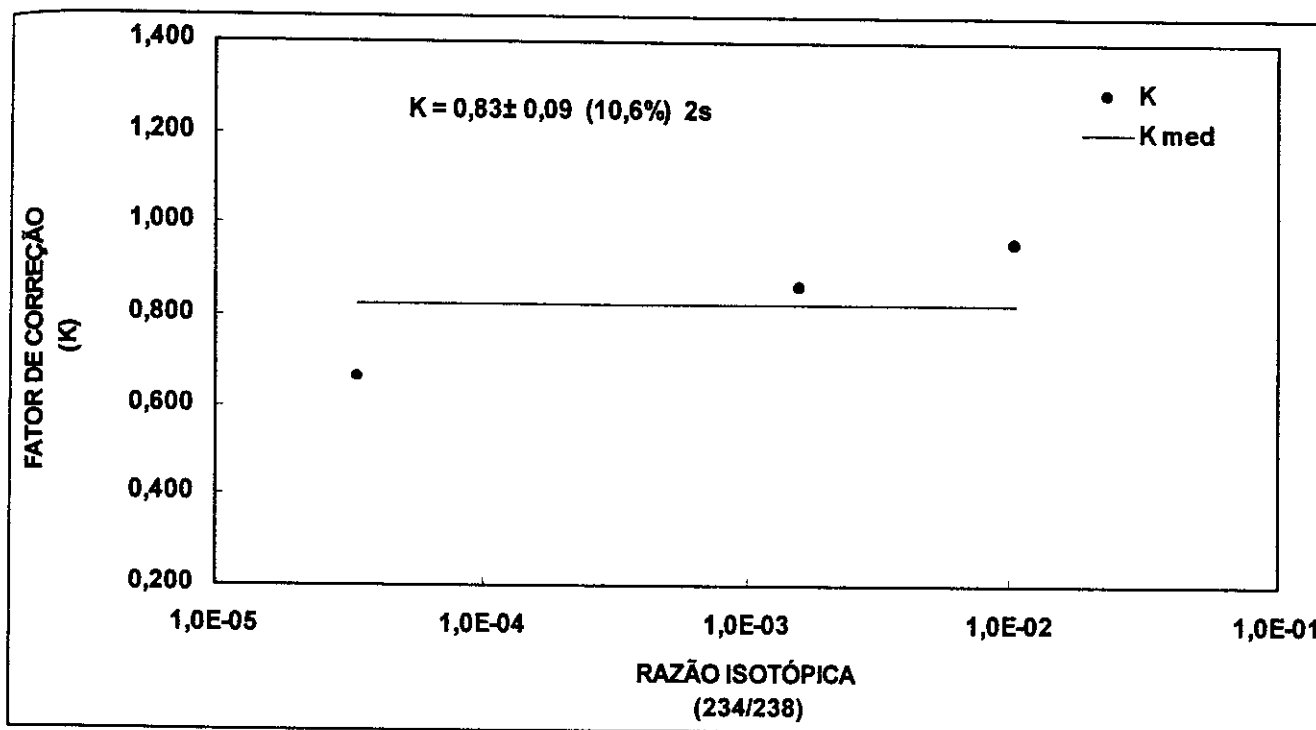


Figura 39. Linearidade para o Espectrômetro para a Razão Isotópica $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ na Faixa de 0,5 à 97,0 % de Enriquecimento Nominal

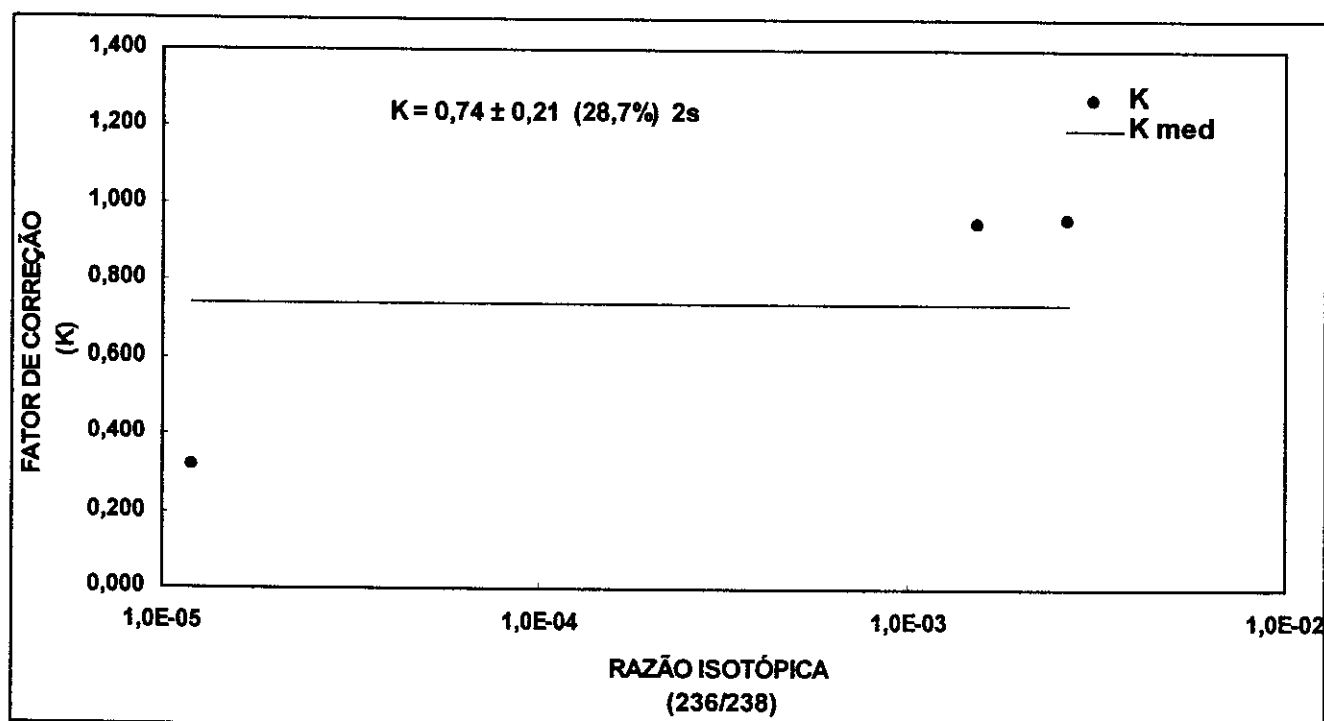


Figura 40. Linearidade para o Espectrômetro para a Razão Isotópica $^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$ na Faixa de 0 à 97,0 % de Enriquecimento Nominal

5.4.6 Determinação do Gráfico de Controle

Por último, na Figura 41, pode-se visualizar o comportamento do instrumento no primeiro semestre de 1.999 através da flutuação do Fator de Correção obtido por meio de análises de Materiais Isotópicos de Referência Certificados das mais variadas composições isotópicas. A flutuação dos valores do Fator de Correção ocorre rigorosamente dentro do intervalo de confiança 2s.

A obtenção de pontos fora de nível de controle implicam no cancelamento de uma eventual análise para verificação da razão da anormalidade.

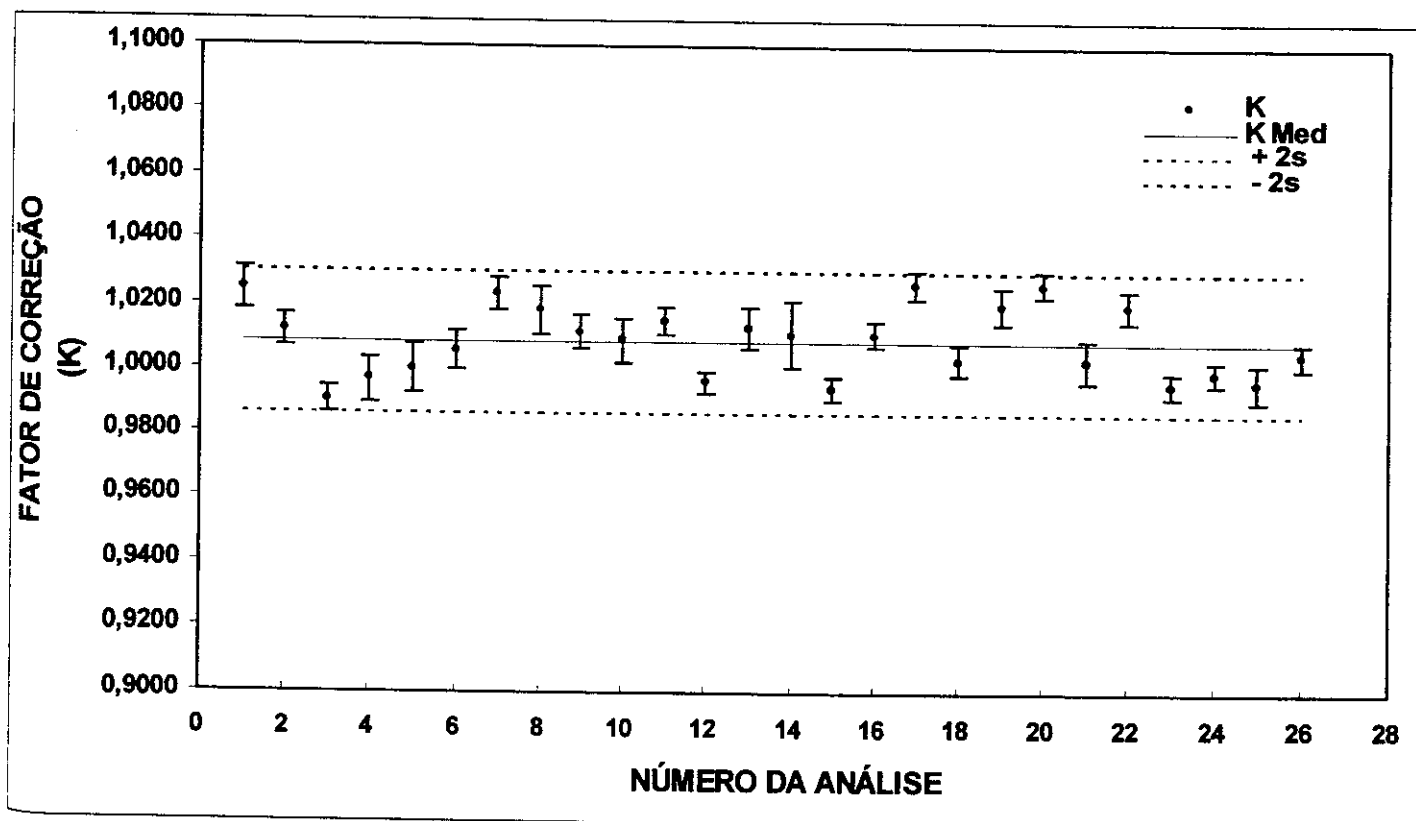


Figura 41 - Gráfico de Controle Semestral do Espectrômetro de Massas

6. CONCLUSÕES

Os parâmetros operacionais do espectrômetro de massas com fonte de plasma induzido foram minuciosamente estudados e corretamente estabelecidos fornecendo o suporte básico ao cumprimento do objetivo deste trabalho, a elaboração de procedimentos para a análise multielementar de impurezas e a análise isotópica em compostos de urânio utilizados no ciclo do combustível nuclear.

O conhecimento detalhado da influência de cada parâmetro operacional no resultado final assegura a possibilidade de no futuro alterar alguns destes parâmetros com segurança de modo a habilitar o instrumento a executar outros serviços analíticos bem específicos como, por exemplo, a determinação da concentração e a razão isotópica de urânio em amostras ambientais, conhecidas por apresentarem níveis de concentração de urânio extremamente baixos.

A análise das Figuras de Mérito permitiu conhecer a potencialidade do instrumento evidenciada entre outros dados por uma sensibilidade de medição, linearidade e limites de detecção muito bons. Por outro lado, esta etapa do trabalho revelou que as maiores deficiências do instrumento são a grande sujeição a interferências espectroscópicas e não espectroscópicas, que prejudicam a análise multielementar e a moderada estabilidade de medição, que impede a obtenção de razões isotópicas altamente precisas e exatas.

No âmbito da análise multielementar, constatou-se que o procedimento analítico desenvolvido pode ser utilizado para a determinação de 42 elementos químicos presentes como impurezas em compostos de urânio. Podem ser determinados com bons níveis de reprodutibilidade e exatidão e baixos limites de quantificação 36 elementos químicos: (Be, B, Ti, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Zr, Mo, Ag, Cd, Sn, W, Pb, Bi, Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Hf e Th). Em níveis apenas moderados de

reprodutibilidade e exatidão e com limites de quantificação bem mais elevados, o que impede a sua determinação quando estiverem presentes na solução em baixas concentrações, podem ser determinados mais 6 elementos: Na, Mg, Al, Si, Ca e Fe.

Os resultados analíticos proporcionados pelo procedimento desenvolvido são comparáveis a outros tipos de procedimentos aplicáveis a compostos de Urânio^{55,56}. Embora a linha mestra desses trabalhos seja diferente, percebe-se que a limitação está sempre presente nos mesmos elementos químicos: Na, Mg, Al, Si, Ca e Fe. Isto é mais uma comprovação do fato de que as interferências são mesmo intrínsecas à técnica analítica utilizada.

A implementação da metodologia para estimar o erro global de medição em análises isotópicas é um grande fruto deste trabalho, pois se trata de uma ferramenta interessante para caracterizar objetivamente a performance de qualquer espectrômetro de massas dedicado à análise isotópica.

Os resultados experimentais revelaram que o instrumento permite a execução de análises de compostos de urânio de forma simples, apresentando uma boa linearidade ao longo de 5 faixas de medição de razão isotópica ($0,005 < R < 186$), o que permite com segurança obter resultados com erros globais da ordem de 0,5 % para a razão $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$, 5,0 % para a razão $^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$ e 16,0 para a razão $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$, dados comparáveis aos publicados na literatura^{47, 54}.

Assim, com base nos resultados obtidos, verificou-se que o procedimento para análise isotópica atende os requisitos para a tarefa de caracterização isotópica do combustível nuclear enriquecido até 20%. Acima deste limite os erros globais exigidos pela normalização técnica passam a ser 10 vezes menores⁷, o que impede a utilização do instrumento em sua configuração básica descrita neste trabalho.

Outras atividades na esfera de uma planta de processamento de material nuclear também podem ser executadas pela espectrometria de massas com fonte de plasma induzido (ICPMS) com analisador do tipo quadrupolo, a saber: controle de processos, confirmação da composição isotópica de materiais nucleares estocados ou a serem processados em unidades de destilação ou enriquecimento, análises de caracterização isotópica de rejeitos do ciclo do combustível nuclear⁹ e análises de amostras ambientais colhidas no interior^{57, 58, 59} ou ao redor de instalações nucleares⁴⁸.

A realização deste trabalho permitiu verificar que as grandes vantagens da técnica utilizada são, de fato, a simplicidade operacional, a grande sensibilidade de detecção e linearidade, a não necessidade de remoção da matriz de urânio na amostra a ser analisada, o espectro de massas simples especialmente a partir de 84 m/z e a rapidez na execução da análise, com capacidade de processar de 20 a 50 amostras por dia. Porém, é inegável reconhecer que esta grande capacidade de processamento se estabelece em detrimento de níveis mais elevados de precisão e exatidão nos resultados produzidos

Muitos estudos têm sido efetuados para resolver os problemas intrínsecos deste instrumento científico porque é evidente para o analista a potencialidade e as limitações da técnica estudada. O desejo de trabalhar com uma técnica livre de interferências, que possibilite a obtenção dos resultados analíticos mais confiáveis ainda não foi totalmente satisfeito. Mesmo assim, este trabalho acrescenta mais uma alternativa para a realização das tarefas de caracterização de compostos de urânio no ciclo do combustível nuclear.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 Goldemberg, J , **Energia Nuclear Sim ou Não**, José Olympio Editora, Rio de Janeiro, páginas 5-21, 1.987.
- 2 **World Atom**, International Atomic Energy Agency, Vienna , Austria, 1.999.
- 3 Benedict, M. and Pigford, T. H., **Nuclear Chemical Engineering**, McGraw-Hill, New York, USA, 1.957.
- 4 Ballery, J. L., Cazalet, J. and Hagemann, R., **The Nuclear Fuel Cycle, an Overview**, Commissariat à L' Energie Atomique (CEA), Saclay, France, February, 1.995.
- 5 **Core Issues**, The Uranium Institute, London, England, 1.999.
- 6 Standard Specification for Nuclear Grade, Sinterable Uranium Dioxide Power. **American Society for Testing Materials. ASTM C 753-94**, 1.998 Annual Book of ASTM Standards, Vol 12.01, Philadelphia, USA.
- 7 Standard Test Methods for Chemical, Mass Spectrometric and Spectrochemical, Analysis of Uranium Dioxide, Powders and Pellets **American Society for Testing and Materials . ASTM C 696-94**, 1.998 Annual Book of ASTM Standards, Vol 12.01, Philadelphia, USA.
- 8 Standard Specification Chemical for Uranium Dioxide Pellets **American Society for Testing and Materials . ASTM C 776-94**, 1.998 Annual Book of ASTM Standards, Vol 12.01, Philadelphia, USA.
- 9 Buddin, N. P. and Belt, V. F., **Practical Comparison of Plasma Mass Spectrometry to other Analytical Techniques for the Determination of Uranium Concentration and Isotopes Ratios in Industrial Waste Materials**, Application of Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry American Society for Testing Materials (ASTM), WEST Conshohockem, páginas 73-81, 1.995.
- 10 Kuhn, E., Deron, S., Aigner,, H. and Zoigner, A., **The NBL Potenciometric Titration of Uranium – Experience of the Safeguards Analytical Laboratory**, IAEA/RL/62 Safeguards Analytical Laboratory (SAL) International Atomic Energy Agency, Vienna, Austria, 1.979.
- 11 Floyd, M., Morrow, R.W. and Farrar, R.B., **Inductively Coupled Atomic Emission Spectroscopy: The Determination of Trace impurities in Uranium Hexafluoride**, Spectrochimica Acta volume 38B, 1 / 2 páginas 303-308, 1.983.
- 12 Blair, P.D., **The Application of Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry in the Nuclear Industry**, Trends in Analytical Chemistry, volume 5, número 8, páginas 220-223, 1.986.

- 13 Douglas, D.J. and Houk, R.S., **Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (ICPMS)**, Program of Analytical Spectroscopy, volume 8, páginas 1-18, 1.985.
- 14 Houk, R.S., **Mass Spectrometry of Inductively Coupled Plasmas**, Analytical Chemistry, volume 58, 97A, 1.986.
- 15 Palmieri, M.D., Fritz, J.S., Thompson, J.J., Houk, R.S., **Separation of Trace Rare Earth and Other Metals from Uranium by Liquid Extraction with Quantitation by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry**, Analytica Chimica Acta páginas 187-196, 1.986.
- 16 Jarvis, K.E., Gray, A.L., Houk, R. S., **Handbook of Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry**, Blackie and Son Ltd., London , 1.992.
- 17 Walder, J. A, Koller, D., Reed, N. M., Hutton, R. C. and Freedman, P.A., **Isotope Ratio Measurement by Inductively Coupled Plasma Multiple Collector Mass Spectrometry Incorporating a High Efficiency Nebulization System**, The Journal of Analytical Atomic Spectrometry, volume 8, páginas 1037-1041, October 1.993.
- 18 **The International System of Units**, Bureau International des Poids et Mesures, (BIPM), Seventh edition, France, 1.998.
- 19 **International Vocabulary of Basic and General Terms in Metrology**, International Standardization Organization (ISO), Second edition, Switzerland, 1.993
- 20 **Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement**, International Standardization Organization (ISO), First edition, Switzerland, 1.993.
- 21 Rodden, C.J, editor, **Analysis of Essential Nuclear Reactor Materials**, Chapter 13, Mass Spectrometry, written by Cameron, A.E. and Stevens, C.M., New Brunswick Laboratory(NBL), US Atomic Energy Commission, 1.964.
- 22 Garner, E.L., Machlan, L.A. and Shields, W.R., **Standard Reference Materials: Uranium Isotopic Standard Reference Materials**, National Bureau of Standards - NBS Special Publication 260-27, US Department of Commerce, Washington, USA, April 1.971.
- 23 De Bièvre, P., **Accurate Isotope Ratio Mass Spectrometry: Some Problems and Possibilities** in Advances in Mass Spectrometry, volume 7A, Proceedings of the 7th International Mass Spectrometry Conference , Florence, Italy, Heyden and Son Limited, September, 1.976.
- 24 **IAEA Safeguards, Statistical Concepts and Techniques** 4th revised edition, Vienna, 1.989.
- 25 Gilson, G.R., Douglas, D.J., Fulford, J.E., Halligan, K.W. and Tanner, S.D., **Nonspectroscopic Inter-element Interferences in Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry**, Analytical Chemistry, volume 60, páginas 1472-1.474, 1.988.

- 26 Grégoire, D.C., **Determination of Boron Isotope Ratios in Geological Materials by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry**, *Analytical Chemistry*, volume 59, páginas 2479-84, 1.987.
- 27 Grégoire, D. C., Acheson, B. M. and Taylor, R., **Measurement of Lithium Isotope Ratios by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry: Application to Geological Materials**, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, volume 11, páginas 765-772, September, 1.996.
- 28 Walder, A.J., Entwistle, A., Taylor, P.D and DeBièvre, P., **Validation of the Analytical Linearity and Mass Discrimination Correction Model Exhibited by a Multiple Collector Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometer by Means of a Set of Synthetic Uranium Isotope Mixtures**, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, volume 10, páginas 395-398, May, 1.995.
- 29 Evans, E. H. and Ebdom, L., **Comparison of Normal and Low-Flow Torches for Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry Using Optimized Operating Conditions**, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, volume 6, páginas 421-430, September 1.991.
- 30 Whittaker, P. G., Barrett, J.F.R. and Williams, J.G., **Precise Determination of Iron Isotope Ratios in Whole Blood Using Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry**, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, volume 7, páginas 109-113, March, 1.992.
- 31 Ting, B. T. G. and Janghorbani, M., **Optimization of Instrumental Parameters for the Precise Measurement of Isotopic Ratios with Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry**, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, volume 3, páginas 325-336, February 1.988.
- 32 Igarashi, H., Kawamura, H., and Shiraishi, K., **Determination of Thorium and Uranium in Biological Samples by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry Using Internal Standardisation**, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, volume 4, páginas 571-576, September 1.989.
- 33 Date, A.R., Gray, A.L., **Application of Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry**, London, Blackie and Sons Ltd, 1.989.
- 34 Gray, A.L., Williams, J.G. and Ince, A.T., **Noise Sources in Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry: an Investigation of their Importance to the Precision of Isotope Ratio Measurements**, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, volume 9, páginas 1179-1181, September 1.994.
- 35 Currie, L.A., **Nomenclature in Evaluation of Analytical Methods, Including Detection and Quantification Capabilities**, *Pure and Applied Chemistry*, volume 67, páginas 1699-1723, 1.995.
- 36 Vaughan, M.A. and Horlick, G., **Oxide, Hydroxide and Doubly Charged Analyte Species in Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry**, *Applied Spectroscopy*, volume 40, número 4, páginas 434-445, 1.986.

- 37 Gregoire, D.C., **The Effect of Easily Ionizable Concomitant Elements on Non-Spectroscopic Interferences in Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry**, Spectrochimica Acta, PartB, volume 42B, número 7, páginas 895-907, 1.987.
- 38 Beauchemin, J.W., McLaren, J.W. and Berman, S.S. **Study of the Concomitant Elements in Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry**, Spectrochimica Acta, PartB, volume 42B, número 3, páginas 467-490, 1.987.
- 39 Date, A.R., Cheung, Y.Y., Stuart, M. E., **The Influence of Poliatomic Ion Interferences in Analysis by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry(ICP-MS)**, Spectrochimica Acta, PartB, números 1/2, páginas 3-20, 1.987.
- 40 Olivares, J.A.and Houk, R.S., **Supression of Analyte Signal by Various Concomitant Salts in Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry**, Analytical Chemistry, volume 58, páginas 20-25, 1.986.
- 41 Evans, E.H. and Giglio, J., **Interferences in Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry**, The Journal of Analytical Atomic Spectrometry, volume 8, páginas 1-18, February 1.993.
- 42 Tan, S.H. and Horlick, G., **Background Spectral Features in Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry** , Applied Spectroscopy, volume 40, páginas 445-460, 1.986.
- 43 Wollenweber, D, Strabburg, S and Wuncsch, G., **Determination of Li, Na, Mg, Ca and Fe with ICP-MS Using Cold Plasma Conditions**, Fresenius Journal of Analytical Chemistry, volume 364, páginas 433-437, 1.999.
- 44 Lichte, F. E., Meier, A.L. and Crock, J. G., **Determination of Rare Earth Elements in Geological Materials by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry**, Analytical Chemistry, volume 59, páginas 1150-1157, 1.987.
- 45 Hirata, T., Shimizu, H., Akagi, T., Sawatari, H. and Masuda, A., **Precise Determination of Rare Earth Elements in Geological Standards Rocks by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry**, Analytical Sciences, volume 4, páginas 637-643, December 1.998.
- 46 Balaram, V., Ramesh, K.V. and Anjaiah, K.V. **Comparative Study of the Sample Decomposition Procedures in the Determination of Trace Earth Elements in Anorthosities and Related Rocks by ICP-MS**, Fresenius Journal of Analytical Chemistry, volume 353, páginas 176-182, 1.995.
- 47 Russ III, G.P., Bazan, J.M., **Isotopic Ratio Measurements with an Inductively Coupled Plasma Source Mass Spectrometer**, Spectrochimica Acta, volume. 42B, n^o 1/2, páginas 49-61, 1.987.

- 48 Russ III, G.P. and Bazan, J.M., **Determination of the Concentration and Isotopic Composition of Uranium in Environmental Air Filters**, Applications of Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry to Radionuclide Determinations, ASTM STP 129, R.W. Morrow and J.S. Crain, Editors., American Society for Testing and Materials, West Conshohochen, páginas 131-140, 1.995.
- 49 Begley, I. S. and Sharp, B. L., **Occurance and Reduction of Noise in Inductively Coupled Plasma Spectrometry for Enhanced Precision in Isotope Ratio Measurement**, Journal of Analytical Atomic Spectrometry, volume 9, páginas 171-176, March 1.994.
- 50 Furata, N., **Optimization of the Mass Scanning Rate for the Determination of Lead Isotope Ratios Using an Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometer**, Journal of Analytical Atomic Spectrometry, volume 6, páginas 199-203, April 1.991.
- 51 Longerich, H.P., Fryer, B.J. and Strong, D.F., **Determination of Lead Isotope Ratios by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry**, Spectrochimica Acta volume 42B, páginas 39-48, 1.987.
- 52 Walder, J. A. and Freeman, P., **Isotopic Ratio Measurement Using a Double Focusing Magnetic Sector Mass Analyser With an Inductively Coupled Plasma as an Ion Source**, Journal of Analytical Atomic Spectrometry, volume 7, páginas 571-575, April 1.992.
- 53 Ting, B.T.G. and Janghorbani, M., **Applications of ICP-MS to Accurate Isotopic Analysis for Human Metabolic Studies**, Spectrochimica Acta, volume 42B, páginas 21-27, 1.987.
- 54 Turner, P. J., **Measurement of Isotope Ratios Using ICP-MS**, Proceedings of the 3rd International Conference on Plasma Source Mass Spectrometry, Durham, UK, 1.992.
- 55 Vijayalakshmi, R., Krishna, R., Mahalingan, T.R. and Mathews, C.K., **Determination of Trace Metals in Uranium Oxide by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry**, Journal of Analytical Atomic Spectrometry, volume 7, páginas 565-569, April 1.992.
- 56 Leprovost, P., Schott, R. and Vian, A., **Impurity Assay in Reprocessing Uranyl Nitrate**, Proceedings of the 3rd International Conference on Plasma Source Mass Spectrometry, páginas 213-221, Holland, G. and Eaton, A. N. editors, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, UK, 1.992.
- 57 Becker, J.S. and Dietze, H.J., **Precise isotope Ratio Measurements for Uranium and Plutonium by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry**, Fresenius Journal of Analytical Chemistry, volume 364, páginas 364-488, 1.999.

- 58 Platzner, I.T., Becker, J.S. and Dietze, H.J, **Stability Study of Isotope Ratio Measurements for Uranium by Thorium by ICP-MS**, Atomic Spectroscopy, volume 20(1), January – February, 1.999.
- 59 Boomer, D.W. and Powell, M.J., **Determination of Uranium in Environmental Samples Using Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry**, Analytical Chemistry, volume 59, páginas 2810-2813, 1.987.
- 60 Allenby, P., **A User's View of Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry in Routine Analysis**, Analytical Proceedings, volume 24, páginas 12-13, January, 1.987.

APÊNDICE



U. S. Department of Energy
New Brunswick Laboratory

New Brunswick Laboratory Certified Reference Materials Provisional Certificate of Analysis

CRM No. 124(1—7)

**Uranium (Normal) Oxide - U_3O_8
In Powder Form
(24 Element Impurity Standard)**

This Certified Reference Material (CRM) is an impurity standard primarily for use in determining the non-volatile impurity content of uranium fuel materials. Each unit of CRM No. 124(1—7) consists of six (6) bottles containing normal uranium oxide- U_3O_8 as matrix material, approximately 25 grams per bottle, to which twenty-four selected elements have been added in varying concentrations. A seventh bottle, completing the unit, consists of matrix material only.

The U_3O_8 matrix material was sieved and blended before the impurity elements were added in solution form. As each of the seven levels was prepared, it was subjected to a wet-dry mixing procedure, similar to that used for CRM No. 98(1—7), then dried, ignited, milled, reblended and bottled. A complete discussion of the preparation is found in NBL-310.¹ NOTE: NBL does not guarantee CRM No. 124(1—7) will be absolutely dry when received; therefore *it is recommended that the material be dried at 110°C for one (1) hour before use.*

CRM No. 124(1—7) is available at this time on PROVISIONAL CERTIFICATION ONLY. The analytical information herein supplied has been conditionally established via a special interlaboratory measurement program designed by NBL. Four (4) separate laboratories, NLO, Inc., Westinghouse-NFD, UCC-Oak Ridge, and NBL, analyzed the impurity elements in each of the seven levels by emission spectrography using in-house standards and CRM No. 98(1—7) calibration materials. The data supplied to NBL were evaluated for purposes of verifying the calculated prepared value of each element at each level. These prepared values are listed on the certificate, along with the number of measurements, means, medians, and ranges obtained by combining the interlaboratory verification data. Until NBL completes its formal characterization of CRM No. 124(1—7) and issues a final certificate, these prepared values listed could be used as the reference (assigned) values.

PROVISIONAL ANALYTICAL INFORMATION

CRM No. 124-1 TRACE IMPURITIES, μg ELEMENT/g URANIUM

<u>Element</u>	<u>n</u>	<u>Range</u>	<u>Mean</u>	<u>Median</u>	<u>Prepared Value</u>
Aluminum	4	197—229	210	207	205
Beryllium	4	43—50	47	47	25
Bismuth	8	47—69	55	50	50
Boron	12	5.0—7.0	5.7	5.6	5.1
Cadmium	8	4.8—7.0	6.0	6.0	5.2
Calcium	8	107—275	188	183	200
Chromium	12	77—125	108	107	102
Cobalt	15	10—45	23	22	25
Copper	12	35—53	46	47	50
Iron	8	183—219	197	195	210
Lead	16	32—59	46	47	51
Magnesium	8	77—125	105	105	101
Manganese	16	38—64	49	50	51
Molybdenum	8	70—113	86	81	100
Nickel	8	181—241	218	222	202
Silicon	4	198—203	201	201	202
Sodium	4	344—418	374	367	400
Tin	15	30—52	46	45	51
Titanium	12	30—65	42	38	50
Tungsten	4	145—204	168	161	200
Vanadium	16	46—75	58	56	50
Zinc	4	146—232	198	207	202
Zirconium	8	178—237	203	200	200
Silver		Not determined, because silver carrier was used			5.0

PROVISIONAL ANALYTICAL INFORMATION

CRM No. 124-2 TRACE IMPURITIES, μg ELEMENT/g URANIUM

<u>Element</u>	<u>n</u>	<u>Range</u>	<u>Mean</u>	<u>Median</u>	<u>Prepared Value</u>
Aluminum	12	81—120	99	102	105
Beryllium	12	10—17	12.3	11.5	12.5
Bismuth	8	24—38	29	27	25
Boron	15	2.0—4.0	2.8	3.0	2.6
Cadmium	12	2.0—3.9	2.7	2.6	2.7
Calcium	7	79—125	107	109	100
Chromium	12	50—64	58	60	52
Cobalt	16	6—20	12.6	11.5	12.5
Copper	12	21—30	25	25	25
Iron	8	97—124	111	108	110
Lead	16	15—28	23	24	26
Magnesium	16	37—86	60	64	51
Manganese	16	20—35	28	30	26
Molybdenum	8	30—50	45	50	50
Nickel	12	92—158	112	108	102
Silicon	8	90—101	97	97	102
Sodium	4	189—252	232	244	200
Tin	16	15—26	21	23	26
Titanium	11	12—23	19	20	25
Tungsten	4	86—95	91	91	100
Vanadium	15	23—30	25	25	25
Zinc	12	75—115	98	100	102
Zirconium	8	67—100	87	92	100
Silver		Not determined, because silver carrier was used			2.5

PROVISIONAL ANALYTICAL INFORMATION
CRM No. 124-3 TRACE IMPURITIES, μg ELEMENT/g URANIUM

<u>Element</u>	<u>n</u>	<u>Range</u>	<u>Mean</u>	<u>Median</u>	<u>Prepared Value</u>
Aluminum	16	44-70	55	53	55
Beryllium	12	4.0-7.0	4.9	4.8	5.0
Bismuth	14	7.0-1.0	8.7	9.0	10
Boron	14	1.0-1.2	1.1	1.1	1.1
Cadmium	9	1.0-1.2	1.1	1.2	1.2
Calcium	8	38-64	55	60	51
Chromium	16	21-35	28	29	22
Cobalt	16	2.3-8.5	4.9	4.8	5.0
Copper	16	8-16	12	11	10.4
Iron	4	54-63	58	58	60
Lead	14	9.3-12	10.5	10.0	10.8
Magnesium	14	21-30	27	29	21
Manganese	16	8-15	12	12	11
Molybdenum	8	10-17	14	15	20
Nickel	12	50-75	57	53	52
Silicon	16	35-77	56	52	52
Sodium	4	120-143	130	128	100
Tin	8	8.3-11	9.6	9.5	10.6
Titanium	12	6-17	9.6	9.5	10.3
Tungsten	4	31-54	42	41	50
Vanadium	16	8-12	9.1	9.0	10.0
Zinc	12	40-72	59	64	52
Zirconium	4	50	50	50	50
Silver	Not determined, because silver carrier was used				1.0

PROVISIONAL ANALYTICAL INFORMATION
CRM No. 124-4 TRACE IMPURITIES, μg ELEMENT/g URANIUM

<u>Element</u>	<u>n</u>	<u>Range</u>	<u>Mean</u>	<u>Median</u>	<u>Prepared Value</u>
Aluminum	14	18-26	23	23	25
Beryllium	14	2.0-3.0	2.3	2.0	2.5
Bismuth	16	3.0-6.7	4.7	4.7	5.0
Boron	12	0.5-0.8	0.7	0.7	0.6
Cadmium	12	0.1-0.9	0.6	0.6	0.7
Calcium	12	14-34	24	26	21
Chromium	16	12-20	16	16	12
Cobalt	11	1.5-4.9	2.7	2.5	2.6
Copper	13	4.8-7.0	5.4	5.0	5.4
Iron	15	27-50	40	42	30
Lead	12	4.5-6.6	5.5	5.5	5.8
Magnesium	15	7.1-20	13	13	11
Manganese	15	5.0-8.0	6.8	7.0	5.7
Molybdenum	4	9.5-11	10.4	10.5	10.0
Nickel	16	15-29	22	23	22
Silicon	16	19-30	24	23	22
Sodium	4	36-66	51	51	40
Tin	8	4.0-5.2	4.6	4.5	5.6
Titanium	8	4.8-7.9	5.6	5.0	5.3
Tungsten	4	16-34	28	31	20
Vanadium	16	3.0-6.0	4.5	4.9	5.0
Zinc	8	20-29	24	23	22
Zirconium	3	11-35	23	22	20
Silver	Not determined, because silver carrier was used				0.5

CRM No. 124-5 TRACE IMPURITIES, μg ELEMENT/g URANIUM

<u>Element</u>	<u>n</u>	<u>Range</u>	<u>Mean</u>	<u>Median</u>	<u>Prepared Value</u>
Aluminum	16	8—15	13	13	15
Beryllium	15	0.85—1.5	1.1	1.0	1.3
Bismuth	10	1.8—2.0	2.0	2.0	2.5
Boron	12	0.3—0.6	0.46	0.45	0.35
Cadmium	8	0.25—0.5	0.38	0.39	0.45
Calcium	8	10—16	13	15	11
Chromium	12	8.0—14	10	10	7
Cobalt	8	1.0—2.6	1.5	1.3	1.4
Copper	16	1.3—3.3	2.5	2.7	2.9
Iron	4	20—29	25	26	20
Lead	8	2.3—3.4	2.8	2.7	3.3
Magnesium	14	4.5—8.0	5.9	6.0	6.0
Manganese	16	2.0—5.0	4.0	4.1	3.2
Molybdenum	8	1.6—7.1	4.4	4.3	5.0
Nickel	15	8—15	12	12	12
Silicon	12	10—15	13	14	12
Sodium	8	11—21	17	18	20
Tin	8	2.0—3.1	2.4	2.4	3.1
Titanium	8	2.0—4.0	2.7	2.4	2.8
Tungsten	4	≤ 25	≤ 25	≤ 25	10
Vanadium	8	2.0—2.8	2.4	2.3	2.5
Zinc	8	9—15	12	11	12
Zirconium	4	<20	<20	<20	10
Silver		Not determined, because silver carrier was used			0.25

PROVISIONAL ANALYTICAL INFORMATION

CRM No. 124-6 TRACE IMPURITIES, μg ELEMENT/g URANIUM

<u>Element</u>	<u>n</u>	<u>Range</u>	<u>Mean</u>	<u>Median</u>	<u>Prepared Value</u>
Aluminum	7	8.0—8.8	8.3	8.0	10.0
Beryllium	11	0.3—0.6	0.4	0.4	0.5
Bismuth	8	0.6—1.0	0.9	1.0	1.0
Boron	4	0.20—0.23	0.21	0.21	0.2
Cadmium	12	≤ 0.3	≤ 0.3	≤ 0.3	0.3
Calcium	4	8.0—10.0	9.0	9.0	5.8
Chromium	12	3.7—12	7.8	8.4	4.3
Cobalt	4	0.6—1.5	1.0	0.9	0.6
Copper	8	1.0—1.4	1.2	1.1	1.4
Iron	4	12—24	19	19	15
Lead	8	1.0—2.6	1.4	1.2	1.8
Magnesium	13	2.0—3.0	2.5	2.8	3.0
Manganese	16	1.0—4.0	2.6	2.6	1.7
Molybdenum	8	0.9—3.2	2.0	1.9	2.0
Nickel	16	3.0—9.1	6.8	7.5	7.0
Silicon	8	5.0—10.0	7.5	7.3	7.3
Sodium	4	7—8	7.5	7.5	10
Tin	4	1.4—1.5	1.5	1.5	1.6
Titanium	6	1.0—1.8	1.2	1.0	1.3
Tungsten	4	<25	<25	<25	5
Vanadium	6	1.0—1.4	1.1	1.0	1.0
Zinc	8	5.5—8.3	7.1	7.4	6.6
Zirconium	4	<20	<20	<20	5
Silver		Not determined, because silver carrier was used			0.1

PROVISIONAL ANALYTICAL INFORMATION
CRM No. 124-7 TRACE IMPURITIES, μg ELEMENT/g URANIUM

<u>Element</u>	<u>n</u>	<u>Range</u>	<u>Mean</u>	<u>Median</u>	<u>Prepared Value</u>
Aluminum	8	1.0—5.0	3.0	3.0	5.0
Beryllium	4	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
Bismuth	4	<0.3	<0.3	<0.3	<0.2
Boron	8	<0.3	<0.3	<0.3	0.1
Cadmium	4	<0.3	<0.3	<0.3	0.2
Calcium	4	1.5—2.5	1.9	1.8	0.8
Chromium	12	1.7—8.0	4.7	5.1	2.3
Cobalt	4	≤ 0.8	≤ 0.8	≤ 0.8	0.1
Copper	4	0.4	0.4	0.4	0.4
Iron	4	15—17	15.5	15	10
Lead	8	≤ 1.2	≤ 1.2	≤ 1.2	0.8
Magnesium	4	≤ 1.1	≤ 1.1	≤ 1.1	1.0
Manganese	4	≤ 1.2	≤ 1.2	≤ 1.2	0.7
Molybdenum	8	<0.6	<0.6	<0.6	<0.1
Nickel	8	1.5—3.0	2.1	2.0	2.0
Silicon	8	3.0—5.8	4.6	4.5	2.3
Sodium	12	<1	<1	<1	<0.5
Tin	4	≤ 0.6	≤ 0.6	≤ 0.6	0.6
Titanium	8	<1	<1	<1	0.3
Tungsten	4	<25	<25	<25	<0.1
Vanadium	16	<1	<1	<1	<0.2
Zinc	4	2.2—2.4	2.3	2.3	1.6
Zirconium	4	<20	<20	<20	<5
Silver	Not determined, because silver carrier was used				<0.1

Preparation of CRM No. 124(1—7) was carried out by P. M. Santoliquido, M. K. Marsailles, and K. S. Scheidelman, NBL. Emission spectrographic measurements were performed by the following: A. J. Busch and V. M. Drabek, NBL; C. E. Pepper and associates, NLO, Inc., Cincinnati, OH; W. H. Hopwood, Jr. and associates, Union Carbide Y-12 Plant, Oak Ridge, TN; H. U. Whitaker, Jr. and associates, Westinghouse-Nuclear Fuel Division, Columbia, SC. Statistical assessment of the data for verification was performed by J. T. Bracey, NBL. Project technical direction was provided by P. M. Santoliquido, NBL; overall direction and coordination of the preparation, provisional certification and issuance of this CRM were provided by N. M. Trahey, NBL.

P. M. Santoliquido, "Preparation and Provisional Certification of NBL Spectrographic Impurity Standards CRM Nos. 123(1—7) and 124(1—7)," USDOE Report NBL-310, September 1983.

September 1, 1983
 Argonne, Illinois

Carleton D. Bingham
 Director



M22023



ipen



**GOVERNO
FEDERAL**

instituto de pesquisas energéticas e nucleares

Travessa "R", nº 400 - Cidade Universitária - Butantã
São Paulo - CEP. 05508-900

Tel.: (011) 816-9000 - Fax. (011) 212-3546

<http://www.ipen.br>

O Ipen é uma autarquia vinculada à Secretaria de Ciência, Tecnologia e Desenvolvimento Econômico do Estado de São Paulo, gerida técnica, administrativa e financeiramente pela Comissão Nacional de Energia Nuclear e associada à Universidade de São Paulo para fins de ensino de Pós-Graduação.