



PRODUÇÃO TÉCNICO CIENTÍFICA  
DO IPEN  
DEVOLVER NO BALCÃO DE  
EMPRESTIMO

TC  
Porte (1)  
reparado  
OK

**PARTICIPAÇÃO EM PROGRAMAS INTERLABORATORIAIS DA DIVISÃO DE  
CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA, IPEN, CNEN-SP**

Ivone Mulako Sato, [imsato@net.ipen.br](mailto:imsato@net.ipen.br)  
Maria Inês C. Cantagallo, [cantagal@net.ipen.br](mailto:cantagal@net.ipen.br)  
Elizabeth S. K. Dantas, [esdantas@net.ipen.br](mailto:esdantas@net.ipen.br)  
Jorge Eduardo de S. Sarkis, [jesarkis@net.ipen.br](mailto:jesarkis@net.ipen.br)  
Noêmia Maria P. de Moraes, [nmoraes@net.ipen.br](mailto:nmoraes@net.ipen.br)  
Maria Youssef Charbel, [mcharbel@net.ipen.br](mailto:mcharbel@net.ipen.br)  
Vera Lúcia R. Salvador, [vsalvado@net.ipen.br](mailto:vsalvado@net.ipen.br)  
Maurício H. Kakazu, [mhkakaz@net.ipen.br](mailto:mhkakaz@net.ipen.br)  
Helena M. Shihomatsu, [hmatsu@net.ipen.br](mailto:hmatsu@net.ipen.br)  
Cristina Sisti, [crisisti@net.ipen.br](mailto:crisisti@net.ipen.br)  
João C. Ulrich, [jculrich@net.ipen.br](mailto:jculrich@net.ipen.br)  
Cleide M. da Silva, [cmsilva@net.ipen.br](mailto:cmsilva@net.ipen.br)  
Wilson S. Scapin, [wsscabin@net.ipen.br](mailto:wsscabin@net.ipen.br)  
Alder S. Pereira, [asaperei@net.ipen.br](mailto:asaperei@net.ipen.br)  
Marcos José de L. Lemes, [mjlemes@net.ipen.br](mailto:mjlemes@net.ipen.br)  
Marco Antonio Scapin, [mascapin@net.ipen.br](mailto:mascapin@net.ipen.br)  
Isabel M. da S. Souza, [imsouza@net.ipen.br](mailto:imsouza@net.ipen.br)

Comissão Nacional de Energia Nuclear – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares –  
IPEN / CNEN-SP

Travessa “R” nº 400

05508-900, São Paulo, SP Brasil

*Resumo. São discutidos os resultados da participação dos laboratórios analíticos da Divisão de Caracterização Química em programas interlaboratoriais nacionais e internacionais. A participação, nestes programas, visa a melhoria contínua da qualidade das medições objetivando a confiabilidade nos resultados das análises químicas realizadas para diversas áreas de P&D.*

*São diversos os programas interlaboratoriais dos quais a Divisão participou nestes últimos anos, entre os quais podemos citar os nacionais como os do IPT (Instituto de Pesquisas Tecnológicas, SP), Instituto Adolfo Lutz, e INMETRO/PUC-RJ (Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial / Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro) e internacionais como os da IAEA (Internacional Atomic Energy Agency, Austria), CETAMA/EQRAIN (Commission d'Etablissement des Méthodes d'Analyse / Evaluation de la Qualité du Résultat d'Analyse dans l'Industrie Nucléaire, França), NBL (News Brunswick Laboratory, Los Alamos, USA), WTI (Water Technology International Corporation, Canada), INTI (Instituto Nacional de Tecnologia Industrial, Argentina) e ABACC (Agência Brasileiro - Argentina de Controle de Contabilidade).*

*Foram determinados elementos como Ca, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Cd, Hg, Pb e U e espécies aniônicas como  $Cl^-$ ,  $F^-$ ,  $NO_3^-$ ,  $SO_4^{2-}$  em amostras como leite, aços, minérios, sedimentos e soluções aquosas mono e multi-elementares.*

*Foram utilizadas técnicas/métodos analíticos como absorção atômica com chama e forno de grafite (FLAME/GRAPHITE FURNACE - AAS), fluorescência de raios X (WD-XRFS),*

7751

749

*cromatografia líquida de alta resolução (HPLC), espectrometria de emissão atômica com fonte de plasma (ICP/OES), espectrometria de massa com fonte de plasma (ICP/MS), voltametria e titrimetria.*

*Pode-se concluir a importância da participação em programas interlaboratoriais de longa duração para o acompanhamento da evolução dos laboratórios participantes em relação à dispersão dos resultados, que no início do programa eram representados por uma elipse bastante larga e após alguns anos por uma linha.*

**Palavras-chave:** Programas interlaboratoriais, Macroconstituintes, Elementos traço,

## 1. INTRODUÇÃO

Visando uma constante melhoria na qualidade das medições analíticas nas diversas áreas de atuação, a Divisão de Caracterização Química do IPEN tem participado de inúmeros programas de intercomparação de resultados. Os primeiros programas foram com materiais combustíveis da área nuclear (Cantagallo & Rodrigues, 1985 e Almeida *et al*, 1996), seguidos daqueles envolvendo materiais para engenharia e metalurgia; os óxidos de urânio e os aços e ligas especiais, respectivamente. Posteriormente, com o envolvimento da Divisão em outras áreas, houve a necessidade de participar em programas de intercomparação utilizando materiais diversos: água (Miekeley, 1997), leite em pó e materiais geológicos.

## 2. DISCUSSÃO

### 2.1 Sobre os óxidos de urânio

Tem-se na Tabela 1 a relação dos programas dos quais a Divisão participou. A avaliação dos resultados de cada laboratório, em todos os programas citados, foi efetuada segundo uma análise de variância em torno do valor de referência.

Os programas promovidos pela IAEA indicaram que a metodologia analítica aplicada na determinação do conteúdo de urânio total tornou o laboratório apto a atuar em salvaguardas de urânio.

A ABACC, comparando seus dois programas (1994 e 1997), avaliou que houve uma melhoria nos resultados. Houve uma diminuição nos erros de medida, melhorando tanto a precisão como a exatidão das medições. Não foram observadas diferenças entre as amostras, demonstrando a homogeneidade do material

Tabela 1: Relação dos programas de intercomparação relativos ao óxido de urânio (pó ou solução)

Período	Agência	Analitos	Técnica Analítica
1982 a 1986 (1)	IAEA	Urânio total	Tit. Redox Potenciométrica
1994	ABACC	Urânio total e Razão O/U	Tit. Redox Potenciométrica Voltametria
1997	ABACC	Urânio total	Tit. Volumétrica
1998	CETAMA/ EQRAIN-8	Urânio total	Tit. Volumétrica
1998	NBL	Urânio total	Tit. Volumétrica
2000 (2)	CETAMA/ EQRAIN-9	Urânio total	Tit. Redox Potenciométrica Tit. Volumétrica, ICP-OES

(1) Nesse período foram executados 03 programas

(2) Programa em andamento

## 2.2 Sobre os materiais de engenharia e metalurgia – aços e ligas

Os programas promovidos pelo IPT indicaram que sistematicamente houve uma melhoria nos resultados analíticos tanto utilizando a técnica de fluorescência de raios X, aplicada à amostra na forma de disco, como as que necessitam de solubilização. Na Tabela 2 apresentam-se os programas de intercomparação dos quais a Divisão participou nos últimos anos. Como ilustração, apresentam-se na Figura 1 as elipses de dispersão de resultados para dois tipos de determinação analítica e em dois períodos distintos. As figuras A e B representam os resultados de determinação de molibdênio por XRF e emissão óptica, em programas de 1993 e 1995, respectivamente. As figuras C e D representam os de silício por via clássica, absorção atômica e ICP-OES, em programas de 1993 e 1994, respectivamente. A melhoria do desempenho dos laboratórios pode ser visualizada ao longo do tempo, pela comparação da forma geral das elipses de dispersão.

Tabela 2. Relação dos programas de intercomparação relativos aos aços e ligas especiais

Período	Agência	Analitos	Técnica Analítica
1989 a 1995 (3)	IPT	Si, Mn, P, Cr, Ni, Mo, Cu, Al, Ti, V, Nb	XRF, ICP-OES, AAS
1993, 1994 (4)	IPT	Si, Mn, P, Cr, Ni, Mo, Cu, Ti, V, Mg, Al	AAS, VC
1993 (5)	IPT	Si, P, Mo	AAS, VC
1996 (6)	IPT	Si, P, Mo, Al, V	AAS VC

(3) Nesse período foram executados 08 programas de intercomparação para aços na forma de disco e cavacos

(4) 02 programas com amostras de ferro fundido na forma de cavacos

(5) Amostra de ligas de Fe-Si

(6) Amostras de ligas de Fe-Mo e Fe-V

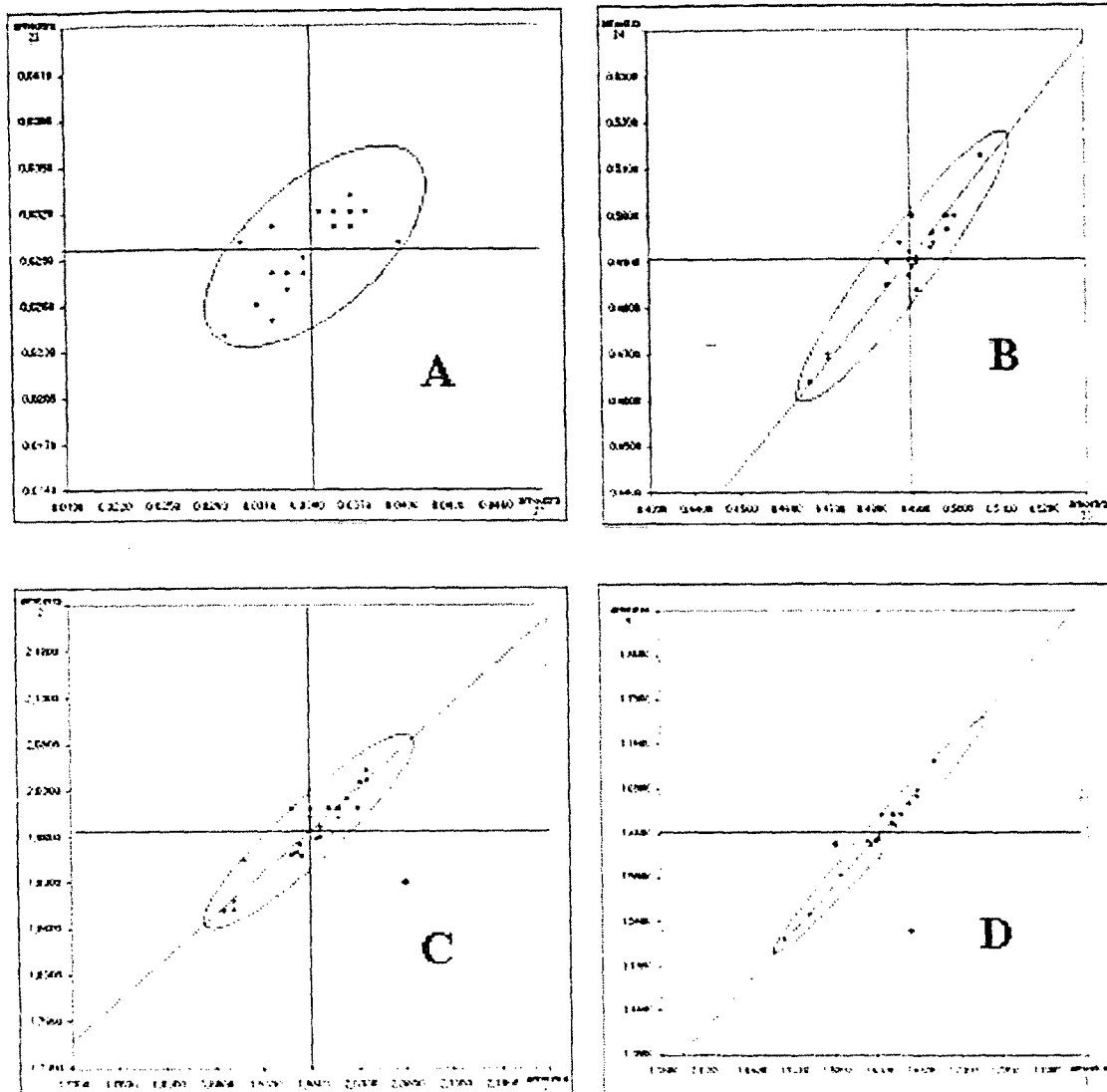


Figura 1. Elipses de confiança (95%) para as determinações de (A) Molibdênio - disco, 1993; (B) Molibdênio - disco, 1995; (C) Silício - cavacos, 1993 e (D) Silício - cavacos, 1994.

### 2.3 Sobre análise multielementar de amostras sintéticas (água)

Na Tabela 3 tem-se relacionados os programas de intercomparação executados para amostras de água. Teores de metais e ânions foram determinados por técnicas tais como ICP-OES, AAS, HPLC, IC, XRF e Voltametria.

A análise dos resultados da determinação de ânions em água efetuada pelo WTI indicou que cerca de 70 % deles estão dentro do limite de confiança de 95 % da média.

As análises dos resultados da determinação de metais efetuadas pelo CETAMA indicaram que houve uma melhoria qualitativa em relação aos programas anteriores, ou seja observaram-se menos valores aberrantes, menores desvios da exatidão e incertezas reduzidas.

Tabela 3. Relação dos programas de intercomparação relativos às amostras simuladas de água – análise multielementar

Período	Agência	Analitos		Técnica Analítica
		Metais	Ânions	
1994 - 1996	CETAMA/ EQRAIN-2	Al, B, Ba, Be, Ca, Co, Cr, Cu, Fe, Li, Mg, Mo, Na, Pb, Zn	-x-	ICP-OES, AAS, HPLC
1996	WTI	-x-	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , Cl <sup>-</sup> , F <sup>-</sup>	IC
1997	INMETRO/PUC-RJ	Al, Ba, Ca, Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Sr, Zn	-x-	Volt., HPLC, AAS, XRF
1998	INTI	Ca, Mg, Fe, Zn	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , Cl <sup>-</sup> , SO <sub>4</sub> <sup>=</sup>	IC, ICP-OES, AAS, HPLC, Volt., XRF
1998	INTI	As, Cr, Hg, Pb	-x-	AAS, HPLC, Volt.
1998	CETAMA EQRAIN-4	Al, As, B, Be, Ca, Cd, Co, Cr, Fe, Mg, Mn, Nd, Pb, U, Zn	-x-	XRF, ICP-OES, AAS, Volt.
1999	Inst. Adolfo Lutz	Al, Cd, Cu, Cr, Mn, Fe, Zn, Pb	-x-	Volt. AAS
1999	CETAMA EQRAIN-5	Al, As, B, Ca, Cd, Co, Cr, Fe, Mg, Mn, Na, Nd, Pb, U, Zn	-x-	ICP-OES, AAS, Volt.

### 2.4 Sobre a análise multielementar de amostras reais – leite em pó e minério

Na Tabela 4 estão relacionados os dois programas de intercomparação para amostras reais, sendo que o segundo ainda está em andamento.

No primeiro programa foi efetuada a determinação dos analitos descritos em quatro amostras sendo iguais duas a duas, sem que inicialmente os laboratórios participantes (cerca de 20) disto soubessem. A avaliação de desempenho dos laboratórios foi efetuada pela comparação dos resultados com os calculados pela estimativa da média real do elemento na amostra e seu intervalo de confiança ao nível de 95%. Essas cartas de controle mostraram uma grande dispersão de resultados indicando que aqueles laboratórios com maiores desvios deveriam pesquisar as possíveis fontes de erro nas determinações.

Tabela 4. Relação dos programa de intercomparação relativo às amostras reais- análise multielementar

Período	Agência	Analitos	Técnica Analítica
1994	Inst. Adolfo Lutz	Zn, Cd, Pb, Cu	XRF, AAS, Volt.
2000 (7)	IAEA	Al, Ca, Fe, K, Mg, Na, P, Si, Ti	XRF, ICP-MS

(7) Programa em andamento

Apesar de se observar uma dispersão grande nos resultados para matrizes complexas, a participação em programas interlaboratoriais mostra uma melhoria sistemática dos resultados para as técnicas analíticas participantes. Além disso, a participação desenvolve uma consciência da qualidade e a necessidade de melhoria contínua nos resultados analíticos.

**REFERÊNCIAS**

- Almeida G. L. de; Esteban, A.; Cristallini, O.; Almeida, S. G. de; Servant, R.; Araujo, R. M. de; Araujo, B. F.; Rocha, Z., 1996, *ABACC'S laboratory intercomparison program*. VI CGEN, Congresso Geral de Energia Nuclear, Rio de Janeiro, 27/10 a 01/11/1996.
- Cantagallo, M. I. C e Rodrigues, C., 1985, *Aplicação do método de titulação redox para a determinação de urânio*. Publicação IPEN 70, 1985.
- Miekeley, N., 1997, *Intercomparação Laboratorial. Determinação de metais em água*. Proceeding of the First Interamerican Workshop on Metrology in Chemistry, Rio de Janeiro 03-04/11/1997. pp. 201-206.

# METROLOGIA-2000

<http://www.sbmetrologia.org.br/metrologia2000>

## International Conference on Advanced Metrology in Chemistry and Laboratory Quality

*Proceedings of the II Brazilian Congress of Metrology*  
Anais do II Congresso Brasileiro de Metrologia

**METROCHEM-2000**

II Inter-American Congress on Metrology in Chemistry

**ENLAB-2000**

II National Meeting of Accredited Laboratories



Sponsor



**METROLOGIA-2000**

**Distinguished President**

Ozires Silva

**Proceedings Editors**

Maurício Nogueira Frota

Luiz Carlos Scavarda do Carmo

**Chair of Associated Events**

METROCHEM: Vera Ponçano

ENLAB: Galdino Guttmman Bicho

Official Event of the  
Brazilian Society of Metrology



SÃO PAULO, SP - BRAZIL - DECEMBER 4-7, 2000