



**AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE
DE SÃO PAULO**

**APLICAÇÃO DA ANÁLISE POR ATIVAÇÃO COM
NÊUTRONS AO ESTUDO DA COMPOSIÇÃO QUÍMICA
DE MATERIAIS METÁLICOS**

EDSON GONÇALVES MOREIRA

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

**Orientadora:
Dra. Marina Beatriz Agostini Vasconcellos**

**São Paulo
2002**

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

**APLICAÇÃO DA ANÁLISE POR ATIVAÇÃO COM
NÊUTRONS AO ESTUDO DA COMPOSIÇÃO QUÍMICA DE
MATERIAIS METÁLICOS**

EDSON GONÇALVES MOREIRA



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

**Orientadora:
Dra. Marina Beatriz Agostini Vasconcellos**

SÃO PAULO
2002

*Este trabalho é dedicado ao Prof. Dr. Jivaldo do Rosário Matos,
que fez minha iniciação no mundo da pesquisa*

AGRADECIMENTOS

Ao Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares pela oportunidade de realizar este programa de mestrado;

À Dra. Marina Beatriz Agostini Vasconcellos pela orientação, apoio e confiança durante a execução deste trabalho;

Ao Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo, pelo fornecimento e preparo de amostras e em particular à Célia Omine Iamashita, pelo auxílio e amizade.

Aos meus pais, que sempre prezaram e apoiaram meus estudos, muitas vezes com sacrifícios pessoais;

À Suzane, pelo seu amor, compreensão e carinho;

À todos os amigos de ontem e de hoje do Laboratório de Análise por Ativação: Ana, Casimiro, Déborah, Edson, Fábio, Irene, Mitiko, Regina, Ricardo, Rose, Tata, Vera, Alessandra, Amilton, André, Andreza, Carla, Carmen, Cláudia, Cláudio, Eufêmia, Fábio, Lena, Makoto, Marcelo, Marília, Roberto, Rubens, Sheila, Simone, e Suzana pelo companheirismo e apoio, tornando o trabalho e o dia-a-dia mais agradáveis.

Em especial, gostaria de agradecer à Dra. Maria José Aguirre Armelin pelas sugestões no estudo de interferências, à Dra. Mitiko Saiki pelo auxílio, sugestões e discussão durante todo o desenvolvimento deste trabalho e à Yasko Kodama, pelas sugestões e leitura paciente dos originais desta dissertação.

*Beginning my studies the first step pleas'd me so much,
The mere fact consciousness, these forms, the power of motion,
The least insect or animal, the senses, eyesight, love,
The first step I say awed me and pleas'd me so much,
I have hardly gone and hardly wish'd to go any farther,
But stop and loiter all the time to sing in ecstatic songs.*

Walt Whitman, 1865

APLICAÇÃO DA ANÁLISE POR ATIVAÇÃO COM NÊUTRONS AO ESTUDO DA COMPOSIÇÃO QUÍMICA DE MATERIAIS METÁLICOS

Edson Gonçalves Moreira

RESUMO

As propriedades físicas dos materiais metálicos tais como propriedades mecânicas, resistência a corrosão e outras são determinadas pela sua composição química, interferindo nas diversas etapas do processo produtivo e no valor econômico dos materiais. Neste trabalho utilizou-se a técnica de análise por ativação com nêutrons instrumental no estudo da composição química de materiais de referência de ferro, aço, silício e ferro-silício. Foram determinados os teores dos elementos As, Co, Cr, Cu, Mn, Mo, Ni, V e W nas amostras de ferro e aço e As, Br, Co, Cr, K, Eu, Fe, La, Mn, Mo, Na, Nd, U, Th, Sb, Sc, Sm, Tb, V, W, e Yb nas amostras de silício e ferro-silício. A exatidão do método foi avaliada pela comparação dos resultados obtidos com os valores certificados dos materiais de referência, obtendo-se valores da ordem de 10 % para a maioria dos elementos. A avaliação da precisão foi realizada por medições em replicata e também foram obtidos resultados dentro da precisão de 10 %. A avaliação da precisão e da exatidão demonstrou que a técnica é apropriada ao estudo de materiais metálicos. Foram quantificadas interferências de Cr e Mn em V; Fe e Co em Mn; Co em Fe e Cr em Ti, sendo significativa apenas esta última na análise dos materiais estudados neste trabalho.

NEUTRON ACTIVATION ANALYSIS APPLIED TO THE CHEMICAL COMPOSITION OF METALLIC MATERIALS

Edson Gonçalves Moreira

ABSTRACT

The physical properties of metallic materials, such as mechanical properties, corrosion resistance and others are determined by their chemical composition, which influences the various steps of the production process and the economic value attained by the materials. Instrumental neutron activation analysis was used in this work to evaluate the chemical composition of iron, steel, silicon and ferrosilicon reference materials. The concentration of the elements As, Co, Cr, Mn, Mo, Ni, V and W were analyzed in the iron and steel samples whereas As, Br, Co, Cr, K, Eu, Fe, La, Mn, Mo, Na, Nd, U, Th, Sb, Sc, Sm, Tb, V, W and Yb were determined in silicon and ferrosilicon samples. Accuracy was assessed comparing obtained results to reference materials certified values. Results of about 10 % were achieved for most of the elements. Precision was assessed by replicate measurements, and the results of about 10 % were also achieved. Accuracy and precision results showed that the technique is suitable for the metallic materials composition analysis. Interferences of Cr and Mn in V; Fe and Co in Mn; Co in Fe and Cr in Ti were quantified and only the last one was critical to the analysis of the materials employed in this work.

SUMÁRIO

	Página
1 INTRODUÇÃO	8
1.1 Composição química de materiais metálicos	8
1.2 Utilização de materiais de referência certificados	10
1.3 Objetivo do trabalho	12
2 PRINCÍPIOS DA ANÁLISE POR ATIVAÇÃO COM NÊUTRONS	13
2.1 Revisão bibliográfica	21
2.2 Interferências em análise por ativação com nêutrons	24
2.3 Avaliação dos resultados analíticos	27
2.3.1 Considerações estatísticas	28
2.3.2 Considerações sobre a avaliação da incerteza	32
3 PARTE EXPERIMENTAL	34
3.1 Preparo de amostras e padrões para irradiação	36
3.2 Irradiação e medição das radiações induzidas	39
3.3 Avaliação de interferências	43
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	46
4.1 Interferências na análise por ativação com nêutrons instrumental	46
4.2 Limites de detecção e quantificação	54
4.3 Determinação da concentração dos elementos nos materiais metálicos	58
4.3.1 Materiais de referência e amostras de ferro e aço	58
4.3.2 Materiais de referência de silício e ferro-silício	70
5 CONCLUSÕES	72
APÊNDICES	73
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	117

1 INTRODUÇÃO

1.1 Composição química de materiais metálicos

Para a utilização tecnológica de materiais metálicos, é fundamental o conhecimento de sua composição química, uma vez que alterações nos teores dos diferentes elementos causam mudanças nas fases ou constituintes em equilíbrio, conferindo propriedades específicas aos materiais. De maneira geral, as propriedades mecânicas (dureza, ductilidade, resistência à fadiga); resistência à corrosão, temperabilidade e outras, são bastante sensíveis a alterações na composição química do material (CHIAVERINI, 1982).

No caso específico do aço, liga relativamente complexa, na qual os elementos principais são o ferro e o carbono, os elementos podem estar dissolvidos nas fases ferrita (de estrutura cúbica de corpo centrado) e austenita (de estrutura cúbica de face centrada); formando carbonetos; em inclusões metálicas (geralmente na forma de óxidos ou sulfetos); como compostos intermetálicos ou no estado elementar.

Assim, é importante o controle tanto de impurezas decorrentes das matérias-primas e do processo de fabricação quanto de elementos adicionados com o propósito de conferir propriedades especiais aos materiais metálicos (SILVA e MEI, 1988). Para fins de ilustração, na TAB. 1.1 são resumidos os principais efeitos dos elementos constituintes de liga em aços (CHIAVERINI, 1982; SILVA e MEI, 1988).

No caso do silício metálico, o seu uso define o grau de pureza necessária. Uma vez que a produção é realizada sem formação de escória, os teores de contaminantes são determinados pela qualidade da areia ou silicatos utilizados como matéria-prima. O silício utilizado em aplicações metalúrgicas é o de menor pureza. Tanto o silício metálico quanto o ferro-silício (ligas de ferro e silício com 14 a 95% de silício) são utilizados como constituintes de liga para aços, alumínio, cobre, magnésio, cromo e outros metais. O silício denominado grau químico, de maior pureza, é empregado na produção de silicones, lubrificantes, elastômeros e em outras aplicações da indústria química. Para a utilização do silício como semicondutor, quantidades muito pequenas de alguns elementos podem alterar

TABELA 1.1 - Efeito dos principais constituintes de liga em aços

Elemento	Funções principais
Al	desoxidante eficiente; restringe o crescimento de grãos; usado em aços para nitretação
B	aumenta a temperabilidade e resistência mecânica abaixo de 0,05 %, acima deste valor provoca perda de ductilidade
Co	contribui para a dureza à quente, pelo endurecimento da ferrita
Cr	aumenta a resistência à corrosão ; aumenta a endurecibilidade; melhora a resistência a altas temperaturas e ao desgaste
Cu	até 1,5 % aumenta a resistência à corrosão atmosférica e a temperabilidade
Mn	contrabalança a fragilidade devida ao enxofre; aumenta a endurecibilidade economicamente
Mo	eleva a temperatura de crescimento do grão de austenita; produz maior profundidade de endurecimento; contrabalança a fragilidade de revenido; eleva a dureza, a resistência e a fluência a quente; melhora a resistência à corrosão dos aços inoxidáveis; forma partículas resistentes à corrosão
Ni	aumenta a resistência de aços recozidos; aumenta a tenacidade de aços ferríticos-perlíticos; torna austeníticas ligas ferro-cromo com alto teor de cromo
P	aumenta a resistência de aços de baixo teor de carbono; aumenta a resistência à corrosão e a usinabilidade
Pb	por não formar liga, não influi nas propriedades, a não ser pelo aumento da usinabilidade
Se	efeitos semelhantes ao do enxofre, facilitando a usinagem em aços
Si	desoxidante; usado para chapas elétricas e magnéticas; aumenta a resistência à corrosão e a endurecibilidade; aumenta a resistência de aços de baixo teor em liga
Ti	reduz a dureza martensítica e a endurecibilidade em aços ao cromo de médio teor de cromo; impede a formação de austenita em aços de alto teor de cromo
V	eleva a temperatura de crescimento de grão de austenita; aumenta a endurecibilidade; resiste ao revenido e causa endurecimento secundário
W	forma partículas duras e resistentes ao desgaste; promove a dureza e resistência a altas temperaturas
Zr	forma compostos com oxigênio e enxofre, tornando-os inertes em aços

significativamente a condutividade elétrica destes materiais, sendo portanto, de controle fundamental, ainda que complexo. Na TAB 1.2 são apresentadas especificações para diversos graus de silício. No caso do silício para semicondutores, elementos como Zn, Cd, B, Al, Ga, In, P, As, Sb, Bi, S, Cu, Au, Fe, O e C devem ser controlados em níveis de ng g^{-1} (KROSCWITZ e HOME-GRANT, 1997).

Diversas técnicas analíticas são utilizadas na determinação da composição química de materiais metálicos, tais como a espectrometria de absorção atômica (AAS); a

TABELA 1.2 - Especificação para vários graus de silício (KROSCHWITZ e HOME-GRANT, 1997)

Elemento	Grau		
	Químico, %	Para alumínio, %	Metalúrgico, %
Si	99	98,5	98,5
Fe	0,04	0,4	1,0
Ca	0,1	0,07	0,4
Al	0,2	-	-
Ti	0,05	-	-
P	0,01	-	-

fluorescência de raios X (XRF); a espectrometria de emissão acoplada a plasma induzido (ICP-OES), a espectroscopia de emissão ótica, a espectrometria de massas acoplada a plasma induzido (ICP-MS) entre outras (DULSKI, 1995). No entanto, pode-se encontrar na literatura um número relativamente pequeno de trabalhos sobre a utilização de técnicas nucleares nesta área de pesquisa, o que justifica o interesse na otimização da técnica de análise por ativação com nêutrons no Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN), devido às características específicas da técnica, dentre as quais está a possibilidade de utilizá-la como método absoluto e portanto como método de referência na validação de outras técnicas analíticas (GREENBERG e col., 2000).

1.2 Utilização de materiais de referência certificados

A confiabilidade nos resultados analíticos se faz cada vez mais importante em todas as áreas da Química Analítica, uma vez que estes podem afetar decisões econômicas, políticas e de proteção ao meio ambiente (ZSCHUNKE, 2000).

Difícilmente a seletividade, a precisão e a sensibilidade de um método podem ser atingidas com confiança, rapidez e custo reduzido simultâneos. Deve-se chegar a um equilíbrio entre as necessidades que se colocam para o resultado e o termo qualidade se refere ao grau de adequação ao uso pretendido. Elementos importantes na garantia e no controle da qualidade são a calibração, determinação da relação entre a resposta do instrumento e o conteúdo analítico, e a validação, avaliação do desempenho do método, em particular da precisão, da exatidão e dos limites de detecção.

Os materiais de referência (MR) são substâncias que têm um ou mais valores de propriedade que são suficientemente homogêneos e bem estabelecidos para serem usados na

TABELA 1.2 - Especificação para vários graus de silício (KROSCHWITZ e HOME-GRANT, 1997)

Elemento	Grau		
	Químico, %	Para alumínio, %	Metalúrgico, %
Si	99	98,5	98,5
Fe	0,04	0,4	1,0
Ca	0,1	0,07	0,4
Al	0,2	-	-
Ti	0,05	-	-
P	0,01	-	-

fluorescência de raios X (XRF); a espectrometria de emissão acoplada a plasma induzido (ICP-OES), a espectroscopia de emissão ótica, a espectrometria de massas acoplada a plasma induzido (ICP-MS) entre outras (DULSKI, 1995). No entanto, pode-se encontrar na literatura um número relativamente pequeno de trabalhos sobre a utilização de técnicas nucleares nesta área de pesquisa, o que justifica o interesse na otimização da técnica de análise por ativação com nêutrons no Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN), devido às características específicas da técnica, dentre as quais está a possibilidade de utilizá-la como método absoluto e portanto como método de referência na validação de outras técnicas analíticas (GREENBERG e col., 2000).

1.2 Utilização de materiais de referência certificados

A confiabilidade nos resultados analíticos se faz cada vez mais importante em todas as áreas da Química Analítica, uma vez que estes podem afetar decisões econômicas, políticas e de proteção ao meio ambiente (ZSCHUNKE, 2000).

Difícilmente a seletividade, a precisão e a sensibilidade de um método podem ser atingidas com confiança, rapidez e custo reduzido simultâneos. Deve-se chegar a um equilíbrio entre as necessidades que se colocam para o resultado e o termo qualidade se refere ao grau de adequação ao uso pretendido. Elementos importantes na garantia e no controle da qualidade são a calibração, determinação da relação entre a resposta do instrumento e o conteúdo analítico, e a validação, avaliação do desempenho do método, em particular da precisão, da exatidão e dos limites de detecção.

Os materiais de referência (MR) são substâncias que têm um ou mais valores de propriedade que são suficientemente homogêneos e bem estabelecidos para serem usados na

calibração de um aparelho, de um método de medição ou na atribuição de valores ao material (ABNT, 2000). Quando os valores de propriedade são certificados por um processo bem estabelecido com rastreabilidade à obtenção exata da unidade na qual os valores de propriedade são expressos, o MR passa a ser denominado material de referência certificado (MRC). O valor de propriedade deve ser acompanhado por uma incerteza para um nível de confiança estabelecido. No caso de MRC de composição química, o valor de propriedade certificado é a concentração dos diversos elementos no material.

Assim, devido a suas propriedades metrológicas, em particular a incerteza associada aos valores de propriedade, os MRC são as principais bases na garantia da qualidade de processos de medição.

No caso de processos produtivos da indústria metalúrgica, a confirmação de resultados analíticos (controle da precisão e exatidão) é importante na análise de matérias-primas, no controle de intermediários e no controle de produtos finais, uma vez que a tolerância para certos elementos, fixada em normas técnicas, de acordo com a especificidade do material ou produto que se quer fabricar, deve ser mantida. Há também a necessidade de demonstração da qualidade das determinações analíticas tanto para organismos de acreditação, quanto para fornecedores e clientes.

De acordo com Zschunke (2000), os MRC de composição química de materiais metálicos representam uma parcela significativa dos MR disponíveis no mercado e podem ser divididos nas seguintes categorias:

- elementos de interesse em ferro e aço, com destaque para ferro puro, aços sem liga, aços liga e de alta liga, minérios, concentrados e ligas especiais;
- elementos em metais não ferrosos e suas ligas tais como alumínio, magnésio, silício, cobre, zinco e chumbo.

De acordo com a aplicação pretendida, os MRC de materiais metálicos podem estar na forma de pó, aparas, grãos ou discos.

* Os valores certificados para os elementos em um MRC são normalmente determinados em estudos interlaboratoriais, como valores de consenso obtidos dos resultados dos diferentes laboratórios especializados, usando diversos métodos independentes. Em geral isto ocorre pela falta de um método absoluto, que viria a garantir a medição do mensurando de forma inequívoca. Quando não é possível obter um valor de propriedade com o grau de

confiança totalmente satisfatório, o organismo certificador pode incluir no certificado do MRC valores não certificados, apenas como valores informativos para determinada propriedade do material.

1.3 Objetivo do trabalho

O objetivo deste trabalho foi avaliar a potencialidade da técnica de análise por ativação com nêutrons instrumental (INAA) no estudo da composição química de materiais metálicos, em particular aço, ferro, silício e ferro-silício, no Laboratório de Análise por Ativação (LAN) do Centro do Reator de Pesquisas (CRPq) do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN). Para isto, foram avaliadas possíveis interferências no método de INAA aplicado a materiais metálicos. Foram analisados materiais de referência certificados para as diversas matrizes metálicas, com o propósito de se avaliar a precisão e a exatidão na determinação dos teores dos elementos. Também foram analisadas amostras de aço e ferro obtidas junto à indústria e um material de referência de silício em fase de preparação.

2 PRINCÍPIOS DA ANÁLISE POR ATIVAÇÃO COM NÊUTRONS

A análise por ativação com nêutrons (NAA) baseia-se na interação de um dado material com nêutrons, seguida da medição da radioatividade induzida. Em geral, a irradiação é realizada com nêutrons térmicos gerados em reator nuclear e a radioatividade de cada radionuclídeo gerado é medida por espectrometria de raios gama. Trata-se de técnica analítica sensível e com boa precisão e exatidão, útil para análises multielementares quali e quantitativas dos elementos principais, elementos menores e elementos traço, em amostras dos mais variados campos de aplicação (GREENBERG e col., 1984).

Para efetuar a análise, necessita-se de fontes de nêutrons, equipamentos para detecção de raios gama e conhecimento detalhado das reações que ocorrem quando os nêutrons interagem com os núcleos alvo.

Apesar de existirem vários tipos de fontes de nêutrons (reatores nucleares, aceleradores de partículas, emissores de nêutrons radioisotópicos), os fluxos de nêutrons elevados dos reatores nucleares, obtidos a partir da fissão do urânio, oferecem maior sensibilidade para a maioria dos elementos.

* Os nêutrons de reatores se distribuem em uma faixa ampla de energia e podem ser divididos em nêutrons térmicos (energia da ordem de 0,04 eV, com energia mais provável 0,025 eV), nêutrons epitérmicos (0,1 eV a 1,0 eV) e nêutrons rápidos (energia maior que 0,5 MeV). Os nêutrons térmicos estão em equilíbrio térmico com os átomos do moderador do reator e apresentam velocidade mais provável de 2 200 m/s. Na maioria das posições de irradiação dos reatores, 90-95 % dos nêutrons que interagem com as amostras são térmicos e esta representa a fonte de partículas ativadoras mais difundida em NAA (EHMANN e VANCE, 1981).⁴

Os nêutrons epitérmicos, parcialmente moderados, representam 2 % dos nêutrons nas posições típicas de irradiação em um reator. Podem ser utilizados na NAA com o uso de filtros de cádmio ou boro, que permitem a passagem apenas dos nêutrons de energia superior a 0,5 eV, sendo denominado análise por ativação com nêutrons epitérmica (ENAA). A principal utilidade da ENAA é suprimir as atividades interferentes de radionuclídeos formados com

grande rendimento para elementos com alta seção de choque para nêutrons térmicos (Na, Al, K, Sc, Cr, e Mn), melhorando a precisão e o limite de detecção.

A componente rápida do espectro de nêutrons, consiste de nêutrons de fissão primários e perfaz 5 % dos nêutrons nas posições típicas de irradiação. Os nêutrons rápidos contribuem muito pouco para as reações típicas da NAA, (n, γ) , mas induzem reações nucleares nas quais prevalecem a emissão de uma ou mais partículas nucleares, tais como (n, p) , (n, n') e $(n, 2p)$, que podem causar interferências na análise, como será discutido mais abaixo. Uma forma importante de análise por ativação com nêutrons rápidos (FNAA) é a que utiliza nêutrons de 14 MeV produzidos em aceleradores pequenos denominados geradores de nêutrons (14MeV NAA). As seções de choque para nêutrons rápidos são bem menores do que aquelas para nêutrons térmicos. Além disso, os fluxos obtidos com o uso de geradores de nêutrons são bem menores, de modo que a sensibilidade da FNAA não é tão boa, mas pode ser interessante para elementos leves tais como O, N, F, Mg, Al e Si.

Na FIG. 2.1 é ilustrada a seqüência de eventos que ocorrem no tipo mais comum de reação nuclear utilizada em NAA, a captura de nêutrons, ou reação (n, γ) . Quando um nêutron interage com o núcleo alvo por um colisão inelástica, forma-se um núcleo composto em um estado excitado. A probabilidade de ocorrer a interação é medida pela seção de choque (σ), que possui dimensão de área e usualmente é medida na unidade barn, que corresponde a 10^{-24} cm^2 . O núcleo composto decai quase instantaneamente para uma configuração mais estável, com a emissão de um ou mais raios gama "prontos"¹ característicos, assim chamados pois são emitidos tipicamente em menos de 10^{-14} s. Em muitos casos, a nova configuração gera um núcleo radioativo, que também decai pela emissão de partículas α , partículas β e/ou um ou mais raios gama "de decaimento"¹ característicos. A radiação emitida apresenta energia e meia vida características para cada núcleo radioativo podendo as meia vidas variar de frações de segundo a muitos anos.

Desta forma, a NAA pode pertencer a duas categorias: análise por ativação com nêutrons de raios gama "prontos" (PGNAA), na qual a medição se dá durante a irradiação; e análise por ativação com nêutrons de raios gama "de decaimento". Este último tipo é o mais comum e, em geral, o termo NAA é empregado para este tipo de análise e será utilizado com este sentido neste texto. A PGNAA é menos sensível que a NAA e tem aplicação para

¹ Em inglês: "prompt gamma rays" e "delayed gamma rays"

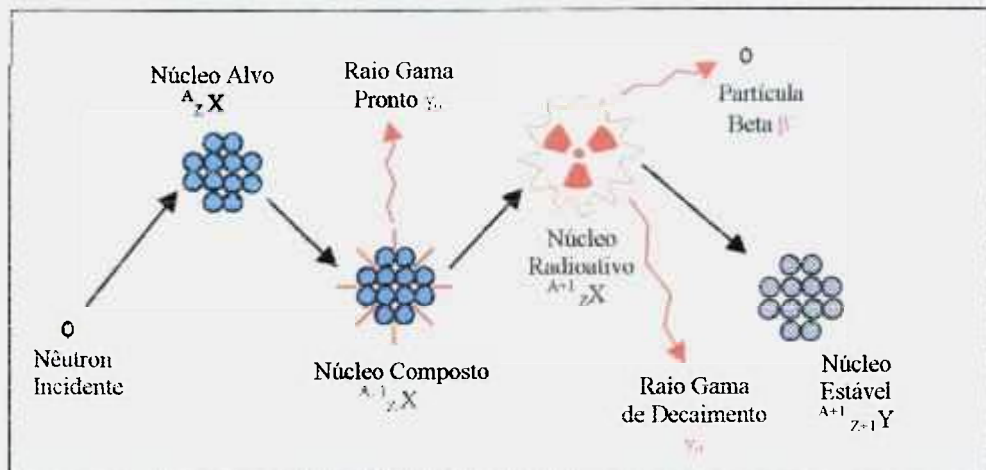


FIGURA 2.1 - Sequência de eventos para a reação de captura de nêutrons (IAEA, 1990)

elementos de elevada seção de choque para captura de nêutrons (B, Cd, Sm e Gd); elementos que decaem muito rapidamente para serem medidos por NAA; elementos que produzem apenas isótopos estáveis ou para elementos com intensidades de decaimento de raios gama fracas.

A instrumentação utilizada na medição dos raios gama emitidos pelas amostras radioativas consiste de um detector semiconductor, eletrônica associada e um analisador multicanal. A maioria dos laboratórios de NAA utiliza detectores de germânio hiperpuro. Este detector opera à temperatura do nitrogênio líquido (77 K), ao se montar o cristal de germânio sobre um criostato a vácuo, conectado termicamente por um tubo de cobre, o "dedo frio". O tipo mais comum de detector de germânio hiperpuro é o detector coaxial, que é usado para medir raios gama de energias aproximadamente de 60 keV a 3 000 keV. Os detectores são caracterizados pela sua eficiência, que mede o número de radiações realmente detectadas de todas as radiações emitidas pela fonte e pela resolução em energia, que é a habilidade do detector em discriminar entre duas radiações de energia diferentes. Outro parâmetro importante nos detectores é o tempo morto do detector, tempo necessário para que este processe a informação de uma radiação incidente e possa responder à entrada da próxima radiação. O tempo morto depende da natureza do detector e da eletrônica associada a ele.

A sensibilidade disponível por NAA depende dos parâmetros de irradiação (por exemplo, fluxo de nêutrons, tempos de irradiação e decaimento); condições de medição

(tempo de medição e eficiência do detector); parâmetros nucleares dos elementos em estudo (abundância isotópica, seção de choque para nêutrons, meia vidas e abundância de raios gama).

Geralmente é possível medir grande número de elementos simultaneamente, na maioria das amostras, sem nenhum processo químico. A aplicação de procedimentos puramente instrumentais é denominada de análise por ativação com nêutrons instrumental (INAA).

A atividade induzida em um elemento após determinado tempo de irradiação, que pode ser medida por detector adequado é dada pela seguinte equação (DE SOETE e col., 1972):

$$A = \frac{z \phi \sigma N_A m f}{M} \left[1 - e^{-0,693 t_i / t_{1/2}} \right] \quad (2.1)$$

onde:

A - atividade em taxa de contagem;

z - eficiência do detector;

ϕ - fluxo de nêutrons, em $n \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$;

σ - seção de choque para captura de nêutrons, em cm^2 ;

N_A - número de Avogadro;

m - massa do elemento, em gramas;

f - abundância isotópica do nuclídeo alvo;

M - massa atômica do elemento;

t_i - tempo de irradiação em segundos;

$t_{1/2}$ - meia vida do radionuclídeo formado, em segundos.

O método de NAA denominado absoluto utiliza a expressão acima. Mas, uma vez que não é prático conhecer com exatidão todos os parâmetros envolvidos na equação, tais como o fluxo de nêutrons e a eficiência do detector, é conveniente utilizar o método comparativo da NAA.

Quando tanto a amostra quanto um padrão do elemento a ser determinado são irradiados sob o mesmo fluxo de nêutrons e medidos com a mesma eficiência de detector, pode-se comparar as atividades induzidas na amostra e no padrão, de forma a determinar a concentração do elemento na amostra, uma vez que a quantidade de radioatividade emitida por um material é função de seu número de átomos alvo. Aplicando-se a EQUAÇÃO 2.1 para amostra e padrão, tem-se (KELLER, 1988):

$$A_a = \frac{z \phi \sigma N_A m_a f [1 - e^{-0,693 t_i / t_{1/2}}]}{M} \quad (2.2)$$

$$A_p = \frac{z \phi \sigma N_A m_p f [1 - e^{-0,693 t_i / t_{1/2}}]}{M} \quad (2.3)$$

onde os índices a e p se referem aos dados para a amostra e o padrão respectivamente.

A razão entre as EQUAÇÕES 2.2 e 2.3 resulta em:

$$\frac{A_a}{A_p} = \frac{m_a}{m_p} \quad (2.4)$$

Em termos de concentrações:

$$C_a = \frac{A_a C_p m_p e^{\lambda t_i}}{A_p m_a} \quad (2.5)$$

onde:

C_a - concentração do elemento na amostra;

A_a - taxa de contagem da amostra;

C_p - concentração do elemento no padrão;

A_p - taxa de contagem do padrão;

m_a - a massa da amostra;

m_p - massa do elemento no padrão;

λ - constante de decaimento do radionuclídeo;

t_a - tempo de decaimento da amostra;

t_p - tempo de decaimento do padrão;

A EQUAÇÃO 2.5 é utilizada para o cálculo da concentração do elemento na amostra pelo método comparativo de AAN. O termo exponencial leva em consideração o decaimento da amostra e do padrão, uma vez que estes não são medidos simultaneamente.

A vantagem de se utilizar o método comparativo é que não é necessário conhecer com precisão os diversos parâmetros envolvidos no processo.

Usualmente, a amostra desconhecida é pesada e irradiada simultaneamente com um material de concentração conhecida do elemento a ser determinado, o padrão, e após determinado período de tempo, a intensidade e energia dos picos de raios gama são medidos. A comparação entre as atividades específicas induzidas nos padrões e nas amostras desconhecidas é a base para o cálculo da concentração do elemento na amostra.

A INAA é considerada técnica não destrutiva, no sentido de que não há tratamento químico da amostra. A integridade física da amostra pode, no entanto, ser alterada por danos causados pela radiação ou pela presença de radiatividade de radionuclídeos de meia vida longa.

Se eventualmente forem necessárias separações químicas após a irradiação para remover interferências ou concentrar radionuclídeos de interesse, a técnica é denominada análise por ativação com nêutrons radioquímica (RNAA).

Uma vez que a manipulação da amostra é feita após a irradiação, quaisquer elementos presentes nos reagentes, frascos de dissolução ou equipamentos de separação não podem afetar a quantidade de radionuclídeos medida. De fato, muitas vezes adiciona-se um carregador à amostra, certa quantidade do elemento de interesse não irradiado, para evitar o

trabalho com soluções muito diluídas. Em geral, as separações radioquímicas são realizadas com auxílio de resinas de troca iônica, extração com solventes, destilação, precipitação ou eletrodeposição.

A principal vantagem da NAA é a possibilidade de se efetuar a versão instrumental, mesmo para análises multielementares, com manipulação mínima das amostras, e assim, efeitos de brancos, contaminação, perdas ou rendimento, preocupações constantes para outras técnicas analíticas, são negligenciáveis. No caso específico da análise de materiais metálicos, o fato de não ser necessário dissolver a amostra representa uma grande vantagem. Além disso, é possível utilizar pequenas massas de amostra, em geral 50 a 200 mg. A sensibilidade é alta para muitos elementos, sendo que a INAA com nêutrons térmicos apresenta sensibilidade da ordem de ng g^{-1} para 2/3 dos elementos, o que pode ser estendido com o uso de separações radioquímicas. Ainda assim, a técnica permite a determinação de quantidades elevadas dos elementos, característica que também é vantajosa para amostras metálicas. Por ser método baseado nas propriedades nucleares da amostra, os resultados independem da forma química do elemento. Este último aspecto pode ser considerado uma desvantagem, dependendo da aplicação esperada. Uma característica importante da técnica é a existência de parâmetros experimentais ajustáveis, tais como o fluxo e a energia e da partícula ativadora, a massa de amostra e o tempo de decaimento; grande vantagem para matrizes complexas.

A principal desvantagem da NAA é a necessidade de uma fonte intensa de nêutrons, o que limita a aplicação da técnica basicamente a instituições que possuam acesso aos serviços de irradiação em reatores. Outra desvantagem é que são necessários períodos longos para se completar a análise. Isto ocorre pelo fato dos radionuclídeos apresentarem meia vidas diferentes, sendo conveniente esperar que os radionuclídeos de meia vida curta decaiam antes da análise dos de meia vida longa, evitando-se interferências e obtendo-se espectros de raios gama menos complexos. A necessidade de segurança radiológica, no que diz respeito à saúde ocupacional e o atendimento a requisitos legais para funcionamento das instalações, também devem ser considerados. Finalmente, a técnica usual de NAA não é apropriada para o estudo de elementos fundamentais em muitas áreas de pesquisa tais como Pb, Cd, O, N, H, S, Si e P, devido às suas características nucleares.

Em anos recentes, observou-se declínio na utilização da técnica de NAA, principalmente nas áreas de geoquímica, exploração mineral e em ciências dos materiais (IAEA, 2001). Métodos alternativos vêm sendo usados para análise elementar em estudos nos quais a NAA era o método de escolha. Diversos aspectos desta questão podem ser considerados. Os equipamentos de AAS, ICP-MS e XRF se popularizaram, podendo ser instalados diretamente nos laboratórios de ciência aplicada, sem a necessidade de contratação de serviços externos. Além disso, as empresas que dão suporte para estas técnicas fornecem serviços e retorno melhores do que a indústria de espectroscopia nuclear, com programas fáceis de serem utilizados. As técnicas de digestão por microondas se aperfeiçoaram, facilitando as etapas anteriores à análise propriamente dita. Os limites de detecção de outras técnicas são baseados em condições ótimas, livres de interferências, o que pode levar a uma percepção negativa da NAA se comparada a outras técnicas. Além disso, muitas vezes informações sobre a composição isotópica são necessárias, e estas usualmente são obtidas por ICP-MS.

Ainda assim, a NAA possui características únicas que a situam como técnica de referência para outros métodos analíticos (IAEA, 2001). Possui alta especificidade, baseada nas características individuais dos radionuclídeos induzidos; sensibilidade de aplicação para elementos menores e traço em grande número de matrizes tão boa quanto nas técnicas de AAS, ICP-MS e XRF; ausência virtual de branco analítico; grande liberdade de efeitos de matriz e interferências; potencial inerente de exatidão, uma vez que a base teórica da técnica é bem conhecida; natureza isotópica, que oferece a possibilidade de rotas independentes na determinação, ou seja, o mesmo elemento pode ser determinado por protocolos diferentes, utilizando-se radioisótopos diferentes.

Ainda que em princípio outras técnicas possam ser preferidas, a NAA pode ser muito útil em amostras para as quais a análise apresenta dificuldades na calibração devido a efeitos de matriz, o que se aplica principalmente nos casos em que a composição da matriz varia consideravelmente e de forma imprevisível, ou para os quais não há MR com matriz similar; amostras para as quais o nível dos elementos traço é tão baixo que contaminações e perdas podem ocorrer facilmente durante a digestão ou dissolução; amostras nas quais a concentração do elemento pode ocorrer em várias ordens de magnitude.

O tempo de análise pode ser otimizado, dando-se ênfase aos elementos de meia vida curta. Há a vantagem de não ser necessário desenvolvimento de procedimentos específicos para a matriz em questão. Em laboratórios que utilizam outras técnicas, o tempo de análise pode ser até mais longo devido à necessidade de validação do método, especialmente para amostras sólidas, nas quais os procedimentos devem ser planejados para cada tipo de matriz. No caso da INAA, o custo da validação é menor pois esta é praticamente a mesma para todos os elementos nos mais diversos tipos de matriz.

A aplicação da técnica em estudos biomédicos, nutricionais, em garantia da qualidade e na preparação de materiais de referência está bem estabelecida, com grande número de aplicações ambientais e na área da saúde, arqueologia, ciência forense e para produtos industriais tais como ligas, catalisadores, cerâmicas e refratários, produtos eletrônicos, materiais de alta pureza, semicondutores e polímeros.

Deve-se destacar a importância da NAA na garantia e no controle da qualidade. A utilização da técnica como método de referência e validação de outras técnicas é uma de suas aplicações mais relevantes, sendo considerada método primário em alguns casos (GREENBERG e col, 2000). Na certificação de materiais de referência é muito importante pois é método totalmente independente, podendo ser utilizada tanto na certificação da concentração dos elementos quanto na quantificação do grau de homogeneidade de candidatos a material de referência, isto é, a determinação da massa mínima necessária do MR para que os resultados de medição sejam reprodutivos, levando-se em consideração as características de precisão da técnica empregada na análise do grau de homogeneidade.

2.1. Revisão bibliográfica

Em sua excelente revisão, DULSKI (1995) deixou claro a importância crescente da tecnologia analítica para garantir a qualidade e a competitividade dos produtos da indústria de aço. Enfatizou diversas áreas de interesse, além da análise de traços, tais como a determinação de não metais; o uso de sistemas “on-line”; sistemas de qualidade; robótica e a crescente aceitação de técnicas baseadas no plasma induzido (ICP) e a espectrometria de massas acoplada à “glow discharge” (GD-MS), para determinações de rotina. DULSKI (1995) também comentou sobre a importância dos estudos estruturais, como inclusões e fases;

técnicas de superfície; métodos de análise de metais fundidos; além de tópicos básicos como amostragem e preparação de amostras.

No que se refere à determinação da composição química dos materiais, o autor fez considerações detalhadas sobre o estado da arte de métodos de absorção atômica, emissão óptica, fluorescência de raios X, extração térmica e espectrometria de massas, entre outras. As técnicas nucleares foram, por sua natureza, agrupadas junto a outras técnicas que não fazem parte do repertório corrente da maioria dos laboratórios de análise de rotina de metais.

Na pesquisa bibliográfica realizada nos periódicos especializados em análise por ativação, foi possível localizar um número relativamente pequeno de trabalhos sobre a determinação elementar em matrizes metálicas, empregando a técnica de análise por ativação com nêutrons.

Em alguns trabalhos foram utilizadas fontes de nêutrons isotópicas, ao invés de reatores, na geração de nêutrons. AKSOY e col. (1994) fizeram uso de fonte de $^{241}\text{Am-Be}$ para obter nêutrons térmicos para a análise de aços e ferros, enquanto diversos trabalhos fizeram uso de fontes de ^{252}Cf (TUREL, 1999; NARKHEDE e TUREL, 1995; RAJURKAR e col., 1988a; RAJURKAR e col., 1988b; PATIL e col., 1986). Há algumas aplicações com geradores de nêutrons rápidos (14 MeV) na ativação, com determinação de diversos elementos tais como Al, F, K, P, Ni, Nb, Mn, Mo, Si e W. Nestes casos, ainda que a sensibilidade seja menor que a obtida com nêutrons de reatores, foi possível fazer análises precisas utilizando-se as reações com nêutrons rápidos (GANGADHARAN e col., 1975; SARDESAI e col., 1988). Para este tipo de análise, KAFALA e col. (1995) fizeram estudo detalhado das fontes de erro em análise por ativação de aços.

Foi possível a determinação de elementos que não são usualmente analisados por NAA, tais como nitrogênio e oxigênio, utilizando-se outras partículas ativadoras, tais como partículas alfa ou prótons obtidos de ciclotrons, na técnica denominada análise por ativação com partículas carregadas (CPAA), como descritos por DEBEFVE e col. (1976) e DEBEFVE e col. (1979) em ouro, cobre e suas ligas; VANDERCASTEELE e col. (1979) em ligas de alumínio e titânio e YAGI e MASUMOTO (1985) em ligas de alumínio.

Foi localizado um trabalho que utiliza a técnica de PGNA, na determinação dos constituintes principais de aços, tais como Fe, Cr, Mn, Ni e Ti (CHAU e HIEP, 1992). Os

autores concluíram que a PGNAA é uma alternativa atraente na determinação dos macroconstituintes da amostra.

Poucos trabalhos puramente instrumentais foram encontrados na literatura, isto é, que fazem uso da INAA, fato que será discutido mais detalhadamente no item seguinte desta introdução. RAOOF e col. (1980) determinaram vinte e cinco elementos em minério de ferro, enquanto JERVIS e col. (1993) enfatizaram o fato de que, uma vez que as técnicas nucleares são usualmente multielementares, fornecendo resultados para cerca de quarenta elementos, apenas alguns elementos são úteis no estudo em questão, sendo os resultados para muitos elementos apresentados de forma fortuita, sem interpretação específica. Assim, estes autores fizeram um estudo de possíveis relações entre as concentrações dos elementos presentes nas amostras.

POSPESCU e col. (1996) analisaram diversos materiais metalúrgicos por INAA, em busca de relações e transferências de elementos de matérias-primas para produtos finais. CINCU e col. (1993) compararam de forma bastante interessante as vantagens e desvantagens do uso dos métodos comparativo e absoluto da INAA para amostras metálicas, e propuseram um método sem padrões a partir de considerações matemáticas (método k_0).

Alguns autores se concentraram na análise de elementos dificilmente caracterizados por técnicas usuais. PAUL (1998) fez um estudo radioquímico de fósforo em materiais de referência certificados de aço, enquanto PARRY e col. (1997) analisaram cloro e iodo, elementos voláteis, difíceis de analisar por técnicas que necessitam dissolução da amostra, em amostras de aço e Magnox, em um trabalho sobre gerenciamento de rejeitos radioativos. XIAOLIN e col. (1991) foram capazes de determinar ouro e irídio em amostras de aço, mas apenas após pré-concentração em colunas de troca iônica, devido às baixas concentrações destes elementos. KIM e col. (1998) determinaram sódio e potássio em ligas de tungstênio e titânio, com separação radioquímica e PARK e col. (1992) determinaram terras raras por RNAA. MENDES e TUREL (1987) determinaram paládio em ligas e minérios, utilizando a técnica de extração subestequiométrica, com a qual não é necessário conhecer com exatidão o rendimento químico da separação radioquímica.

Em trabalhos mais recentes, observa-se o interesse em aplicar a INAA ao estudo de metais de alta pureza, que possuem usos tecnológicos específicos, mas que, devido aos baixos teores dos elementos traço, apresentam determinações muito complexas. ZAIDI e col.

(1999a) utilizaram a técnica de separação radioquímica para determinar trinta e dois elementos em alumínio de alta pureza. Já em outro trabalho, ZAIDI e col. (1999b) determinaram diversos elementos em níquel de alta pureza. YOON e col. (1996) também fizeram análise de níquel de alta pureza, por RNAA, com extração em diversos solventes. TOMURA e TOMURO (1999) se concentraram na determinação de manganês em ferro de alta pureza. Para tanto, fizeram uso de uma coluna térmica (grafite) no reator nuclear para evitar interferências de reações induzidas por nêutrons rápidos. Em seu interessante trabalho, LEE e col. (1998) determinaram diversos elementos e fizeram estudos de homogeneidade em cobre de alta pureza por INAA, AAS e ICP-MS. SHIUE e col. (1999) fizeram uso de RNAA com precipitação com cloreto, para eliminar a interferência do elemento prata na determinação de elementos traço em prata de alta pureza. Outra área importante na qual a INAA tem sido utilizada, é o estudo de dopantes e contaminantes em materiais da indústria microeletrônica, tais como silício de alta pureza e ligas de silício com germânio e níquel (MCGUIRE e col., 1995).

2.2 Interferências em análise por ativação com nêutrons

O papel das interferências em INAA é pequeno se comparado com outras técnicas analíticas. Ainda assim, EL-ABADY e col. (1999) apresentaram as interferências como uma das limitações da NAA usando nêutrons de reatores. No estudo de amostras com matriz metálica, a razão entre as concentrações dos constituintes de interesse pode apresentar diversas ordens de grandeza de diferença e portanto é importante avaliar se não ocorrem interferências de um elemento na determinação de outro. Além dos erros analíticos e instrumentais convencionais, tais como erros de pesagem, padrões não homogêneos ou de concentração errada, instabilidade eletrônica que pode causar variações de ganho ou diferenças no “timing” do espectrômetro, alguns tipos de interferência podem ser apontados em NAA (EHMANN e VANCE, 1991; MIYAMOTO e col., 1999; TRAVESI, 1975; AMIEL, 1981):

- Interferência espectral (sobreposição de picos de raios gama no espectro)

É possível que dois radionuclídeos emitam raios gama de mesma energia ou energia muito próximas, por exemplo, o ^{27}Mg (meia vida 9,45 min; 843,8 keV) pode interferir na análise do ^{56}Mn (meia vida 2,58 h, 846,8 keV). O desenvolvimento de detectores de boa resolução trouxe solução instrumental para este problema. Também pode-se fazer uso da

diferença de meia vida entre os radionuclídeos. Pode-se citar o pico de 320 keV, que é utilizado na determinação de ^{51}Ti (meia vida 5,76 min) por irradiação curta e de ^{51}Cr (meia vida 27,7 dias) por irradiação longa. Na irradiação curta a ativação do titânio é favorecida, enquanto que na irradiação longa, a amostra é medida somente após o decaimento completo do ^{51}Ti . Pode-se também utilizar picos complementares na determinação de um dos elementos e então, verificar a contribuição deste elemento para o pico que será usado na determinação de outro elemento. Como exemplo, pode-se citar a determinação de mercúrio pelo pico de 279,2 keV do ^{203}Hg . O pico de 279,5 keV do ^{75}Se interfere com o resultado. Assim, determina-se o selênio pelo pico de 264,4 keV e posteriormente, a partir da relação conhecida entre a intensidade relativa dos dois picos do ^{75}Se , a contribuição do ^{75}Se para o pico de 279,2 keV é descontada para a determinação do mercúrio (REQUEJO, 1983).

- interferências causadas por reações nucleares

São possíveis diversos tipos de reações de interferência em INAA (primárias, secundárias, de segunda ordem e de fissão):

• Reações de interferência primárias

O radionuclídeo indicador é produzido por outra reação que a do analito. Em geral as reações (n, γ) são as predominantes com irradiação com nêutrons térmicos, nas quais o núcleo composto formado não atinge energia suficiente para emitir partículas e a emissão de raios gama é um processo de de-excitação. No entanto, parte dos nêutrons no fluxo de um reator apresentam energias mais altas e assim, reações do tipo (n, p) e (n, α) , com emissão de partículas, podem ocorrer, causando a interferência. Por exemplo o radionuclídeo ^{51}Cr pode ser produzido pelas seguintes reações: $^{50}\text{Cr}(n, \gamma)^{51}\text{Cr}$ e $^{54}\text{Fe}(n, \alpha)^{51}\text{Cr}$.

Em alguns casos é possível fazer correções ou alterar as condições de irradiação para favorecer um tipo ou outro de reação. TOMURA e TOMURO (1999) utilizaram coluna térmica na determinação de Mn em amostras de ferro de alta pureza, evitando a reação induzida por nêutrons rápidos $^{56}\text{Fe}(n, p)^{56}\text{Mn}$. De modo inverso, ALFASSI e LAVI (1984) usaram irradiações epitérmicas para determinar Fe em amostras de ferro, pela reação $^{56}\text{Fe}(n, p)^{56}\text{Mn}$, evitando a formação de ^{56}Mn pela reação $^{55}\text{Mn}(n, \gamma)^{56}\text{Mn}$. KRAMER e col. (1965) usaram irradiações epitérmicas para determinar vanádio e cromo em amostras com alto

teor de cromo, alumínio e silício em amostra com alto teor de silício e sódio e alumínio em amostras ricas em magnésio. SARDESAI e col. (1988) avaliaram as reações de interferência para vários elementos sob fluxo de nêutrons rápidos. Neste tipo de fluxo, as interferências são mais severas do que sob nêutrons térmicos pois é possível um maior número de reações.

- **Reações de interferência secundárias**

São menos comuns. Neste tipo de interferência, partículas produzidas na matriz geram reações que produzem o mesmo nuclídeo indicador produzido pela reação analítica. Por exemplo, na análise com nêutrons rápidos, nitrogênio é determinado pela reação $^{14}\text{N} (n, 2n) ^{13}\text{N}$. Se houver muito hidrogênio na amostra, os nêutrons rápidos induzem fluxo de prótons por reações de espalhamento e ocorre a reação $^{13}\text{C} (n, p) ^{13}\text{N}$. Em geral não é um problema sério porque o fluxo de partículas secundárias é muito baixo.

- **Reações de interferência de segunda ordem**

Situação rara na qual uma reação nuclear ou algum elemento da matriz produz quantidade mensurável do nuclídeo traço estável que está sendo determinado pela reação nuclear analítica. Por exemplo: $^{31}\text{P} (n, \gamma) ^{32}\text{P}$ e $^{30}\text{Si} (n, \gamma) ^{31}\text{Si}$. O ^{31}Si sofre decaimento beta gerando ^{31}P . Ainda que de acordo com EHMANN e VANCE (1991) somente em casos pouco usuais pode ser um problema significativo, diversos trabalhos avaliaram quantitativamente as interferências de segunda ordem. DE CORTE e col. (1997) avaliaram para os pares de elementos bário-lantânio; cério-lantânio; hólmio-disprósio; tungstênio-rutênio e irídio-ósmio, quando um dos elementos é o constituinte principal da matriz. MAENHAUT e OP DE BEEK (1970) analisaram o sistema ferro-cobalto. DE NEVE e col. (1966) analisaram a determinação de arsênio em matriz de germânio. KUBOTA (1977) fez estudos em matrizes de terras raras e concluiu que o tempo de irradiação pode influenciar no grau de interferência. XIAOLIN e col. (1995) chegaram à mesma conclusão para elementos do grupo da platina (platina, rutênio, paládio, ósmio e ouro).

- **Reações de interferência de fissão**

Ocorrem quando produtos de fissão do urânio são os mesmos radionuclídeos usados para a determinação do elemento de interesse. Este tipo de interferência pode ocorrer

na determinação de bário, cério, lantânio, molibdênio, neodímio, rutênio e zircônio. Desta forma, é necessário fazer correção para a interferência de fissão principalmente quando urânio estiver presente em quantidades elevadas na amostra. LINS e SAIKI (1997) avaliaram a interferência para zircônio em materiais geológicos por intermédio de irradiações térmicas e epitérmicas. DANKO e DYBCZYNSKI (1997) analisaram a interferência na determinação de molibdênio em materiais biológicos, enquanto que MARTINHO (1999) sugeriu método para determinar a abundância isotópica do ^{235}U a partir da interferência de fissão na determinação de molibdênio.

Um trabalho interessante foi realizado por DE BOECK e col. (1967), que alerta para a possível interferência de ^{210}Bi , membro da série de decaimento do ^{238}U , na determinação de bismuto. Este radionuclídeo pode estar presente no chumbo utilizado como blindagem para os detectores.

Outro trabalho bastante interessante envolvendo interferência foi apresentado por LIN e col. (1998), que foram capazes de utilizar o pico de 511,0 keV, que não é específico, pois muitos radionuclídeos geram este pico, na determinação de cobre, em detrimento do pico de 1345,7 keV, que apresenta intensidade de emissão gama mais baixa.

No item Parte Experimental estão descritas as interferências estudadas neste trabalho.

2.3 Avaliação dos resultados analíticos

As técnicas de Química Analítica podem ser subdivididas nas etapas de amostragem, processo de medição e apresentação dos resultados. Cada uma destas etapas possui características que devem ser avaliadas para que os resultados analíticos sejam significativos do sistema em estudo, podendo ser comparados com outros resultados (CURRIE, 1999a).

Diversas características dos processos de medição devem ser levadas em consideração, tais como técnica ou método analítico utilizado; quantidade de amostra para o qual pode ser utilizado; tolerância a interferências e efeitos de saturação; instrumentação necessária; tempo de análise; custo; número de analitos simultaneamente mensuráveis; tipo, eficiência e resolução do detector. Além destas, a precisão e a exatidão são características de desempenho fundamentais na avaliação da qualidade de um processo de medição.

Quando a estrutura do processo de medição está definida de forma que tanto a precisão quanto a exatidão possam ser previstas, o processo é considerado sob controle estatístico, sendo possível avaliar a incerteza dos resultados analíticos (CURRIE, 1999a).

2.3.1 Considerações estatísticas

Diversas suposições estatísticas são utilizadas tanto na apresentação dos resultados quanto na avaliação da precisão e da exatidão do processo de medição (CURRIE, 1994).

Em geral, toma-se como resultado de uma medição a média aritmética, \bar{x} , de determinado número, n , de medições x_i , como estimativa da população, μ , usualmente desconhecida. A média experimental \bar{x} tende à média da população, μ , quando o número de determinações tende ao infinito. (WADSWORTH, 1998).

A dispersão dos diversos resultados x_i ao redor de μ pode ser medida pela variância da população, σ^2 , ou pelo desvio padrão da população, σ , parâmetros associados à distribuição normal ou gaussiana dos valores x_i . Toma-se a variância experimental da amostragem com n replicatas, s^2 , e o desvio padrão experimental da amostragem, s , como estimativas de σ^2 e σ , respectivamente.

No caso de se obter diversos conjuntos de resultados com distribuição normal, de média \bar{x}_i e desvio padrão $\sigma(\bar{x}_i)$, a distribuição das médias também é normal e a variância experimental da média $s(\bar{x}_i)^2$ dada por $s(\bar{x}_i)^2 = s^2/n$ é a melhor estimativa de σ^2 .

O desvio padrão da média pode ser utilizado como estimativa da precisão dos resultados, ou seja como medida quantitativa da precisão do processo de medição. Já a exatidão pode ser estimada pela existência de bias, ou seja pela diferença entre a média \bar{x} e o valor esperado (valor verdadeiro ou de consenso) (CURRIE, 1999a).

A dispersão dos resultados possui os componentes aleatório e sistemático:

- Erro sistemático

É medido pelo bias entre o valor obtido e o valor verdadeiro e está relacionado às suposições básicas da técnica analítica, variando de maneira previsível. Para a NAA pode-se citar como exemplos de erros sistemáticos a absorção de nêutrons ou raios gama pela amostra e padrões durante a irradiação e contagem, reações de interferência; valores de branco (analito

presente nos recipientes de irradiação) e erros de amostragem (contaminação da amostra previamente à irradiação).

- Erro aleatório

O erro aleatório é imprevisível podendo ter magnitude e sinal variáveis. Em NAA, é regido pela estatística de contagem, ou seja, pelo processo de medição do decaimento radioativo. O decaimento segue leis bem definidas e compreendidas de probabilidade, a distribuição de Poisson. Esta distribuição tem como propriedade que a média e a variância são iguais, o que torna possível, estimar o desvio padrão de uma única determinação. No entanto, todas as outras contribuições para a dispersão dos resultados não podem ser negligenciadas ao se estimar a incerteza do processo, tais como erros aleatórios relacionados à pesagem, ao volume, à ativação e ao cálculo da área do pico. (HEYDORN, 1984).

Na apresentação dos resultados obtidos a partir de medições em replicata, além do número de observações, da média e do desvio padrão, devem constar os limites de confiança e o nível de significância (ou nível de confiança), parâmetros estatísticos que são obtidos a partir da teoria dos erros, conforme descrito abaixo, e o valor verdadeiro (caso conhecido) e o bias associado a ele.

- Teoria estatística das hipóteses

Deve-se postular a hipótese nula (H_0). Neste caso a hipótese nula é que o processo de medição apresenta bias que não é maior que o limite escolhido para a técnica e que a variância não é maior que o valor predeterminado. A hipótese alternativa (H_A) é a hipótese oposta à hipótese nula. (ABNT, 2002; CURRIE, 1999a).

Existem dois erros que podem ser cometidos ao se aceitar ou rejeitar a hipótese nula:

- Erro tipo I - erro cometido ao se rejeitar a H_0 quando na realidade ela é verdadeira. O risco tipo I é a probabilidade de se cometer o erro tipo I, e é estabelecido pelo nível de significância, com valor tabelado, designado por α , que indica os limites para se aceitar ou rejeitar H_0 . O parâmetro $(1 - \alpha)$ é denominado de nível de confiança.

- Erro tipo II - erro cometido ao não se rejeitar a H_0 quando na realidade a H_A é verdadeira. O risco tipo II é a probabilidade de se cometer erro tipo II, e é estabelecido por β .

Os valores de α e β são escolhidos com base em considerações econômicas ditadas pela importância das consequências de decisão.

Para um número pequeno de medições, torna-se uma estimativa imprecisa de σ e utiliza-se o parâmetro t de Student, que leva em consideração o número de replicatas para se obter intervalos de confiança válidos. Os limites de confiança da média são simétricos em relação a ela ($\pm LC$) e são dados por (TRIOLA, 1999; ATALLA, 1978):

$$LC = t_{p,v} \frac{s}{\sqrt{n}} \quad (2.6)$$

onde:

$t_{p,v}$ - o valor crítico da função de distribuição t de Student que corresponde ao nível de confiança $(1 - \alpha)$ e v graus de liberdade;

s - desvio padrão;

n - número de medições.

Além destes critérios pode-se definir o desvio padrão relativo porcentual, $s_r(\%)$ e o erro relativo porcentual, $E_r(\%)$ por:

$$s_r(\%) = \frac{s}{\bar{x}} 100 \quad (2.7)$$

$$E_r(\%) = \frac{(\bar{x} - \mu)}{\mu} 100 \quad (2.8)$$

Para fins práticos, toma-se μ como o valor certificado do MRC utilizado na avaliação da exatidão do método analítico.

Outra característica de desempenho dos processos de medição é o limite de detecção. O limite de detecção representa a habilidade de determinado procedimento em determinar com determinada probabilidade a menor quantidade possível do analito e é útil

para se decidir se dado método é aplicável ou não a um problema analítico particular (IAEA, 2001). A decisão de detecção depende dos resultados, sendo obtida pela comparação do resultado experimental com o valor crítico, (L_C), que é o menor valor significativo estimado da grandeza de interesse (CURRIE, 1999b). Além de L_C , também se define o limite de detecção (L_D), que é o valor mínimo detectável e o valor mínimo quantificável, dado pelo limite de quantificação (L_Q). Deve-se ter em mente que os valores são estimativas e são derivados da teoria de hipóteses com probabilidade de falso positivo α e falso negativo β , com valores padrão de 0,05 cada.

Utiliza-se tradicionalmente os conceitos desenvolvidos por CURRIE (1968) aplicados a NAA, ainda que o próprio Currie tenha destacado a grande dificuldade no emprego da definição de limites de detecção e quantificação (CURRIE, 1999b). Em NAA as condições de irradiação, de decaimento e de medição bem como a situação de interferência, incluindo a radiação de fundo e o contínuo Compton de energias de raios gama podem influenciar no valor do limite de detecção (IAEA, 1998). Na prática o limite de detecção é calculado a partir da estatística de contagem da matriz da amostra, cuja contribuição para o contínuo Compton sob o pico de raio gama independe do analito, sendo usualmente denominado de área da base do pico.

Quando a estimativa do analito é obtida de forma a obedecer a distribuição normal, com desvio padrão do branco σ_0 constante, pode-se expressar L_C , L_D , e L_Q pelas expressões abaixo (CURRIE, 1999b):

$$L_C = 2,132 \sigma_0 \quad (2.9)$$

$$L_D = 3,29 \sigma_0 \quad (2.10)$$

$$L_Q = 10 \sigma_0 \quad (2.11)$$

objeto de trabalhos futuros. A maioria das fontes de incerteza apresentadas na TAB 2.1 são do tipo B e negligenciáveis, sendo a estatística de contagem a mais importante delas (KUCERA e col., 1999). Considerou-se a estatística de contagem na avaliação dos resultados neste trabalho.

TABELA 2.1 - Fontes de incerteza em NAA (KUCERA e col., 1999)

<u>Categoria de incerteza</u>	<u>Incerteza</u>	<u>Tipo</u>	
preparo da amostra e do padrão, u_1	determinação da massa da amostra, u_{1a}	A/B	
	determinação da massa do padrão, u_{1b}	A/B	
	variação da massa da amostra devido à absorção de umidade durante a pesagem, u_{1c}	B	
	concentração dos padrões, pureza e estequiometria de substâncias utilizadas no preparo dos padrões, u_{1d}	A/B	
	variação da abundância isotópica, u_{1e}	B	
	variação do branco e correção necessária (devido à presença do analito em frascos ou cápsulas de irradiação), u_{1f}	A	
	irradiação, u_2	diferenças na geometria de irradiação, u_{2a}	B
diferenças na auto-absorção ou no espalhamento de nêutrons, u_{2b}		B	
tempo de irradiação, u_{2c}		B	
interferências de reações nucleares, u_{2d}		B	
variações no espectro de nêutrons no tempo e no espaço, u_{2e}		B	
perdas por volatilização durante a irradiação, u_{2f}		B	
Medição por espectrometria de raios gama, u_3		estatística de contagem, u_{3a}	A
	diferenças na geometria de contagem, u_{3b}	B	
	perdas por empilhamento de pulsos (coincidência aleatória), u_{3c}	B	
	coincidência reais (soma em cascata), u_{3d}	B	
	efeitos do tempo morto, u_{3e}	B	
	efeitos do tempo de decaimento, u_{3f}	B	
	duração da contagem, u_{3g}	B	
	auto-absorção de raios gama, u_{3h}	B	
	interferências de raios gama, u_{3i}	B	
	método de integração do pico, u_{3j}	B	
	correção do branco (devido a contagens no laboratório ou radiação de fundo), u_{3k}	B	
	Separação Radioquímica, u_4	determinação da massa do carregador estável e/ou do radiotraçador, u_{4a}	A/B
		determinação do rendimento, u_{4b}	B
troca isotópica entre o radioindicador e o radiotraçador e/ou carregador estável, u_{4c}		B	

3 PARTE EXPERIMENTAL

Na TAB 3.1 é apresentada a relação dos MRC analisados neste trabalho, incluindo MR de silício em fase de preparação do Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo (IPT). Além destes materiais, foram analisadas amostras de aço inoxidável (A1 e A2), aço carbono (A3) e ferro fundido (A4) obtidas com a indústria, que não foram identificadas devido a problemas comerciais. Nas FIG 3.1 e 3.2 são apresentados alguns dos materiais analisados.

TABELA 3.1 - Relação dos materiais de referência utilizados neste trabalho

MR	Código	Nome
1	IPT 22	aço inoxidável 440A
2	IPT 24	aço inoxidável 316
3	NIST SRM 442 ^a	"stainless steel"
4	NIST SRM 447	"stainless steel"
5	BCS CRM 464 ^b	"austenitic stainless steel"
6	BCS CRM 466/1	"austenitic stainless steel"
7	IPT 26	aço inoxidável 420
8	IPT 75A	ferro fundido cinzento Cu-Ni-Cr- Mo
9	IPT 69	ferro fundido
10	IPT 73	ferro puro
11	IPT 502	aço liga 8620
12	NIST SRM 132b	"tool steel (AISI M2)"
13	NIST SRM 134A	"molybdenum-tungsten-chromium-vanadium steel"
14	NIST SRM 179	"high silicon steel"
15	NIST SRM 363	"chromium-vanadium steel (modified)"
16	IPT 56	ferro-silício (75% Si)
17	IPT 70	ferro-silício (45% Si)
18	NIST SRM 58a	"ferrosilicon (73% Si - regular grade)"
19	NIST SRM 59a	"ferrosilicon"
20	NIST SRM 57	"refined silicon"
21 ^c	IPT 132	silício metálico

^a "National Institute of Standards and Technology - Standard Reference Material";

^b "British Chemical Standards - Certified Reference Material";

^c material de referência em fase de preparação.



FIGURA 3.1 - Alguns materiais de referência de ferro e aço utilizados neste trabalho



FIGURA 3.2 - Alguns materiais de referência de silício e ferro-silício utilizados neste trabalho

3.1 Preparo de amostras e padrões para irradiação

Para a determinação dos elementos pelo método comparativo de INAA, alíquotas de cada amostra foram irradiadas juntamente com padrões dos elementos.

Massas de aproximadamente 50 mg das amostras, na forma de limalha ou pó, foram pesadas em balança analítica, em invólucros de polietileno lavados com HNO_3 diluído e água destilada. A maior parte das amostras foi analisada em quadruplicata.

Os padrões foram preparados pipetando-se alíquotas de soluções de concentração conhecida (soluções padrão certificadas ou preparadas a partir de metais e óxidos de elevado grau de pureza) em tiras de papel de filtro Whatman nº 40, por intermédio de pipetadores automáticos, com volume nominal previamente verificado (FIG 3.3). Após secas, as tiras foram dobradas e colocadas em invólucros de polietileno, de modo a se obter a mesma geometria dos invólucros das amostras. Nas TAB 3.2 são apresentados os detalhes sobre as soluções padrão empregadas no preparo dos padrões para a irradiação das amostras de ferro e aço. O padrão de Mn foi preparado com dissolução de 132 mg de Mn metálico de alta pureza em ácido acético PA e H_2O_2 à frio, seguido de diluição com água destilada até se completar o volume de 25 mL. O padrão de Ni foi preparado pela dissolução de 316 mg de NiO em HNO_3 PA concentrado à quente, com evaporação até quase secura para eliminar excesso de ácido, seguido de diluição com água destilada até se completar o volume de 25 mL. Na FIG 3.4 são mostrados alíquotas de materiais de referência de aço, de silício e um padrão pipetado já acondicionado em invólucro plástico.

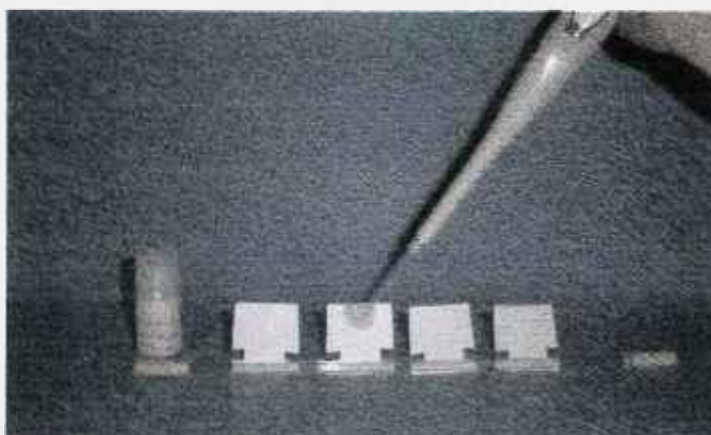


FIGURA 3.3 - Preparo de padrão pipetado



FIGURA 3.4 - Aliquotas de 0,050 g de aço e de silício e padrão de Cr para irradiação

Devido ao grande número de elementos analisados nos MR de silício e ao tempo de irradiação diferente do utilizado para amostras de ferro e aço, prepararam-se padrões multielementares quando as características dos elementos assim o permitiram, tais como compatibilidade química das soluções, massa do elemento utilizada e características nucleares dos radionuclídeos medidos. As soluções originais foram diluídas em balão volumétrico de 10 mL antes de serem pipetadas no papel de filtro. A solução de sódio foi preparada pela pesagem de 324 mg de NaCl previamente calcinado em mufla a 800°C por 2h e posterior diluição com água destilada em balão volumétrico de 25 mL. Na TAB 3.3 são fornecidas as informações sobre as soluções padrão utilizadas no preparo dos padrões para a análise de silício e ferro-silício. Na análise de Mn, V e W foram empregados os mesmos padrões apresentados na TAB 3.2.

TABELA 3.2 - Soluções utilizadas no preparo dos padrões para a INAA de ferro e aço

Elemento	Procedência	Concentração na solução, $\mu\text{g mL}^{-1}$	Volume pipetado, μL	Massa no padrão pipetado, μg
As	Spex Certi Prep	1 005 ^a	24,64	24,76
Co	Spex Certi Prep	1 000 ^a	99,37	99,37
Cr	Spex Certi Prep	1 000 ^a	99,37	99,37
Cu	Spex Certi Prep	1 005 ^a	49,52	49,77
Mn	99,99 %	5 293 ^b	49,52	262,10
Mo	Spex Certi Prep	1 000 ^a	99,37	99,37
Ni	Johnson Matthey	9 937 ^c	99,37	987,44
V	Spex Certi Prep	999 ^a	49,52	49,47
W	Spex Certi Prep	996 ^a	49,52	49,32

^a declarado pelo fornecedor;^b preparado a partir manganês metálico;^c preparado a partir de NiO.

TABELA 3.3 - Soluções utilizadas no preparo dos padrões para a INAA de silício e ferro-silício

Padrão	Elemento	Procedência	Solução original ^a , $\mu\text{g mL}^{-1}$	Solução diluída, $\mu\text{g mL}^{-1}$	Volume pipetado, μL	Massa no padrão pipetado, μg
MA	As	Spex	1 005	50,10	49,56	2,48
	Cr	Spex	1 000	49,85	49,56	2,47
	Mo	Spex	1 000	19,88	49,56	0,99
	Sb	Spex	1 000	9,94	49,56	0,49
MB	Co	Spex	1 000	1,98	49,56	0,098
	Sc	Spex	1 001	0,99	49,56	0,049
MC	Eu	Aldrich	980	4,87	49,56	0,24
	La	Aldrich	1 015	20,18	49,56	1,00
	Nd	Aldrich	1 005	50,10	49,56	2,48
	Sm	Aldrich	1 015	10,51	49,56	0,52
	Tb	Aldrich	1 005	5,00	49,56	0,25
	Yb	Aldrich	1 000	9,94	49,56	0,49
Br	Br	Spex	1 290	128,61	49,56	6,37
Fe	Fe	Spex	10 050	5 025	49,56	249,0
K	K	Spex	10 000	99,40	49,56	4,93
Na	Na	Merck	5 109 ^b	2 585	49,56	128,11
Th	Th	Spex	1 005	19,98	49,56	0,99
U	U	Spex	1 003	100,0	49,56	4,96

^a declarado pelo fornecedor;^b preparado a partir de NaCl.

3.2 Irradiação e medição das radiações induzidas

Foram realizadas duas séries de irradiações, de acordo com a meia vida dos radionuclídeos analisados. Na TAB 3.4 são apresentados os radionuclídeos utilizados neste trabalho, bem como as respectivas energias de raios gama e meia vidas.

TABELA 3.4 - Radionuclídeos utilizados neste trabalho na determinação dos elementos por INAA (IAEA, 1984)

Irradiação	Elemento	Radionuclídeo	Energia, keV	Meia vida
Curta - 30s	Mn	⁵⁶ Mn	846,76	2,58 h
	Mn	⁵⁶ Mn	1810,72	2,58 h
	V	⁵² V	1434,08	3,75 min
Longa 30 min ou 8 h 1ª medição	K	⁴² K	1524,58	12,36 h
	Cu	⁶⁴ Cu	1345,77	12,7 h
	Na	²⁴ Na	1368,60	14,96 h
	W	¹⁸⁷ W	72,00	23,9 h
	W	¹⁸⁷ W	479,57	23,9 h
	As	⁷⁶ As	559,10	26,32 h
	Br	⁸² Br	554,35	35,3 h
	Br	⁸² Br	776,52	35,3 h
	La	¹⁴⁰ La	328,76	40,27 h
	La	¹⁴⁰ La	487,02	40,27 h
	La	¹⁴⁰ La	815,77	40,27 h
	La	¹⁴⁰ La	1596,21	40,27 h
	Sm	¹⁵³ Sm	69,67	46,27 h
	Sm	¹⁵³ Sm	103,18	46,27 h
	Mo	⁹⁹ Mo	140,51	65,94 h
	U	²³⁹ Np	106,12	2,36 d
	U	²³⁹ Np	228,18	2,36 d
	U	²³⁹ Np	277,60	2,36 d
	Sb	¹²² Sb	564,24	2,70 d
Yb	¹⁷⁵ Yb	396,33	4,19 d	
Nd	¹⁴⁷ Nd	91,10	10,98 d	
Nd	¹⁴⁷ Nd	531,01	10,98 d	
Longa 30 min ou 8 h 2ª medição	Th	²³³ Pa	300,18	27,0 d
	Th	²³³ Pa	312,01	27,0 d
	Cr	⁵¹ Cr	320,08	27,7 d
	Yb	¹⁶⁹ Yb	63,12	32,02 d
	Yb	¹⁶⁹ Yb	177,21	32,02 d
	Yb	¹⁶⁹ Yb	197,96	32,02 d
	Fe	⁵⁹ Fe	1099,25	44,5 d
	Fe	⁵⁹ Fe	1291,60	44,5 d
	Sb	¹²⁴ Sb	602,73	60,2 d
	Sb	¹²⁴ Sb	1690,98	60,2 d
	Ni	⁵⁸ Co	810,77	70,8 d
	Tb	¹⁶⁰ Tb	879,38	72,3 d
	Tb	¹⁶⁰ Tb	1177,96	72,3 d
	Sc	⁴⁶ Sc	889,28	83,81 d
	Co	⁶⁰ Co	1173,24	5,27 a
Co	⁶⁰ Co	1332,50	5,27 a	
Eu	¹⁵² Eu	344,29	13,33 a	
Eu	¹⁵² Eu	778,92	13,33 a	
Eu	¹⁵² Eu	1408,00	13,33 a	

Para a análise de V e Mn, foram realizadas irradiações curtas (30 s), de alíquotas de 50 mg, simultaneamente com padrão destes elementos, sob fluxo de 10^{11} n cm^{-2} s^{-1} , enviadas à posição de irradiação pela Estação Pneumática n° 4 do Reator Nuclear IEA-R1 do IPEN (FIG 3.5). O radionuclídeo ^{52}V foi medido por período de 5 min, logo após a irradiação, enquanto o radionuclídeo ^{56}Mn foi medido após 30 min da irradiação, por período de 20 min.

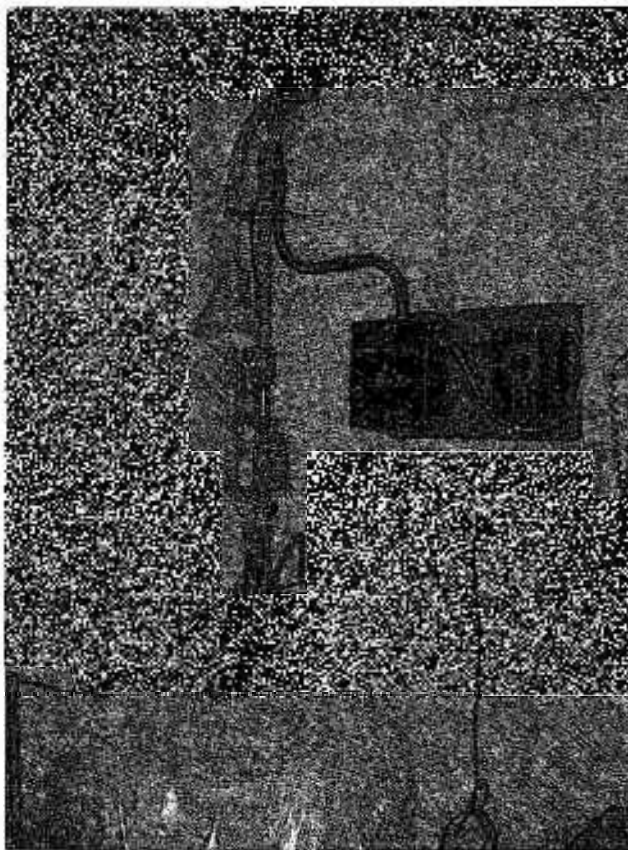


FIGURA 3.5 - Aspecto da Estação pneumática n° 4 do Reator Nuclear IEA-R1 do IPEN

A determinação dos elementos de meia vida longa foi realizada após irradiação de 50 mg de amostras e respectivos padrões, por 30 min no caso de matriz de ferro e aço e por 8 h para matriz de silício, em posições de irradiação do reator, sob fluxo de 10^{12} n cm^{-2} s^{-1} . Neste caso, amostras foram medidas por 1 h enquanto padrões por 20 min. Os radionuclídeos de meia vida intermediária foram medidos 2 dias após a irradiação, enquanto os de meia vida longa foram medidos aproximadamente 1 mês após a irradiação. Foram utilizadas as mesmas alíquotas usadas na irradiação curta nesta segunda irradiação, após o seu decaimento.

Amostras e padrões foram medidos por períodos de tempo diferentes uma vez que a concentração dos elementos nos padrões foi sempre mais alta, o que garantiu boa estatística de contagem, mesmo com períodos de contagem menores.

Os dispositivos utilizados para a irradiação são apresentados na FIG 3.6. O dispositivo para irradiação curta ("coelho") é confeccionado em polietileno e possui alça para reduzir o impacto ao ser enviado pela tubulação da Estação 4. Para a irradiação longa, a amostra pesada em polietileno foi acondicionada em papel alumínio e colocada em dispositivo também confeccionado em alumínio, sendo este selado antes da irradiação. Também é



FIGURA 3.6 - Dispositivos para irradiação



FIGURA 3.7 - Recipiente para acondicionamento de amostras

apresentado na FIG 3.6 o invólucro de cádmio utilizado tanto em irradiações curtas como longas nos casos de irradiação epitérmica. Neste caso, amostras e padrões são acondicionados no invólucro de cádmio e este, no invólucro de polietileno ou alumínio. Após a irradiação, amostras e padrões foram selados em recipientes de aço utilizando-se fita crepe, e acondicionados em recipientes de chumbo ("castelos") tanto para transporte quanto para armazenamento, como apresentado na FIG 3.7. Amostras e padrões já irradiados e medidos foram descartados nos recipientes para rejeito radioativo dos laboratórios do LAN.

A medição das radiações induzidas foi realizada em espectrômetros de raios gama com detector de germânio hiperpuro, de acordo com a disponibilidade dos equipamentos:

- Detector CANBERRA GX 2020 acoplado a sistema multicanal e eletrônica associada, também da marca CANBERRA, com eficiência relativa de 23,6 % e resolução em energia para o pico de 1332 keV do ^{60}Co de 1,70 keV (FIG 3.8);
- Detector EURISYS EGNC 25-190-R e eletrônica associada da mesma marca, com eficiência relativa de 25 % e resolução em energia para o pico de 1332 keV do ^{60}Co de 1,80 keV.



FIGURA 3.8 - Aspecto de laboratório do LAN com o espectrômetro CANBERRA GX 2020

Os espectros foram processados por intermédio do programa VISPECT2 para o detector CANBERRA e INTERWINNER 4.0 para o detector EURISYS. A concentração dos

elementos foi calculada com o auxílio do programa ESPECTRO. Para os elementos de meia vida curta, foi utilizado o programa PAKI, que leva em conta o decaimento dos radionuclídeos para os cálculos.

3.3 Avaliação de interferências

Das diversas interferências possíveis em INAA, as seguintes foram selecionadas para investigação neste trabalho, por apresentarem relevância na determinação de elementos em matrizes metálicas (EHMANN e VANCE, 1991; TRAVESI, 1975; AMIEL, 1981):

- *interferência espectral*: ^{51}Cr na determinação de titânio pelo radionuclídeo ^{51}Ti , utilizando-se o pico de 320 keV, que é comum aos dois radionuclídeos;

- *reações de interferência primária*:

- Cr e Mn na determinação de V:

Reação principal: $^{51}\text{V} (n, \gamma) ^{52}\text{V}$

Reações interferentes: $^{52}\text{Cr} (n, p) ^{52}\text{V}$

$^{55}\text{Mn} (n, \alpha) ^{52}\text{V}$

- Fe e Co na determinação de Mn:

Reação principal: $^{55}\text{Mn} (n, \gamma) ^{56}\text{Mn}$

Reações interferentes: $^{56}\text{Fe} (n, p) ^{56}\text{Mn}$

$^{59}\text{Co} (n, \alpha) ^{56}\text{Mn}$

- Fe na determinação de Cr:

Reação principal: $^{50}\text{Cr} (n, \gamma) ^{51}\text{Cr}$

Reação interferente: $^{54}\text{Fe} (n, \alpha) ^{51}\text{Cr}$

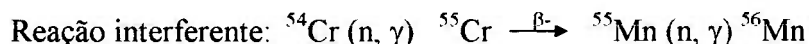
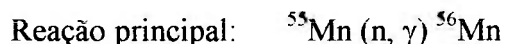
- Co na determinação de Fe:

Reação principal: $^{58}\text{Fe} (n, \gamma) ^{59}\text{Fe}$

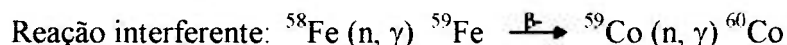
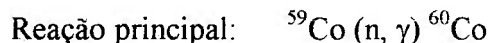
Reação interferente: $^{59}\text{Co} (n, p) ^{59}\text{Fe}$

- reações de interferência de segunda ordem:

- Cr na determinação de Mn:



- Fe na determinação de Co:



Para avaliar as interferências em INAA, foram irradiadas massas crescentes de padrões preparados a partir de soluções aquosas dos elementos de interesse ou massas de metal puro ou óxido do metal quando conveniente. A TAB 3.5 detalha as massas dos elementos utilizadas. As taxas de contagem obtidas foram corrigidas para o tempo inicial de decaimento e os resultados utilizados para se determinar a atividade específica induzida para cada elemento, com o propósito de se avaliar o grau de interferência para cada elemento estudado nas condições de irradiação deste trabalho. Exceto para a irradiação de cobalto, o procedimento de irradiação e contagem foi idêntico ao empregado na análise das amostras, tanto no que se refere à irradiação, quanto ao tempo de decaimento e medição da radiação gama induzida. No caso da irradiação de cobalto, foi necessário esperar as amostras decaírem por 2 h, aproximadamente o período correspondente a 10 meias vidas do intermediário $^{60\text{m}}\text{Co}$, de energia 58,49 keV, antes de ser realizada a medição dos picos de Mn. Além disso, nos casos da irradiação de manganês e de cobalto, foi necessário realizar irradiações epitérmicas para se medir a radiação induzida dos outros elementos a partir de massas destes elementos.

TABELA 3.5 - Soluções utilizadas no preparo dos padrões para a INAA de silício e ferro-silício

Elemento	Material irradiado	Procedência	Massa aproximada do elemento, g	Elementos medidos
Ti	solução 10 000 mg mL ⁻¹	Spex	100-300 ^a	Ti
Cr	Cr ₂ O ₃	Johnson Matthey	0,1 a 0,4	Cr, V, Mn
V	solução 1 003 mg mL ⁻¹	Spex	20 a 50 ^a	V
Mn	solução 9,998 mg mL ⁻¹	Spex	150 a 350 ^a	Mn
Mn	MnO ₂	Johnson Matthey	0,1 a 0,6	Mn, V
Fe	Fe em pó 99,99 +%	Aldrich	0,1 a 0,5	Fe, Mn
Fe	Fe em pó 99,99 +%	Aldrich	0,01 a 0,05	Fe, Co, Cr
Co	Co em pó 99,995 %	Aldrich	0,1 a 0,5	Co, Mn
Co	Co em pó 99,995 %	Aldrich	0,01 a 0,05	Co, Fe

^amassa em µg.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Interferências na análise por ativação com nêutrons instrumental

A partir da irradiação de massas diferentes dos diversos elementos em estudo, construíram-se os gráficos utilizados na determinação da sensibilidade específica dos elementos, nas condições de irradiação utilizadas neste trabalho (descritas no item 3.2), apresentados nas FIG 4.1 a 4.8. São apresentadas as taxas de contagem corrigidas obtidas para cada massa irradiada. A correção foi realizada por intermédio da EQUAÇÃO 4.1, para levar em consideração o decaimento dos radionuclídeos após a irradiação, considerando-se a taxa de contagem igual à atividade do radionuclídeo:

$$A = A_0 e^{-0,693 \frac{(t_2 - t_1) \cdot \lambda}{t_{1/2}}} \quad (4.1)$$

onde:-

A - atividade do radionuclídeo;

A_0 - atividade do radionuclídeo corrigida para o tempo 0 (início da medição da primeira alíquota da série);

t_2 - tempo final da medição;

t_1 - tempo inicial da medição.

Para a interferência de Fe em Cr (FIG 4.5), Cr em Mn (FIG 4.7) e Fe em Co (FIG 4.8) ainda que tenha sido possível detectar a presença da reação interferente, não foi possível quantificar as interferências pois os sinais são muito baixos, e assim, estas podem ser desprezadas nas condições de irradiação deste trabalho. Nos demais casos, observou-se boa linearidade nos gráficos de sensibilidade, com coeficiente de correlação da ordem de 0,99.

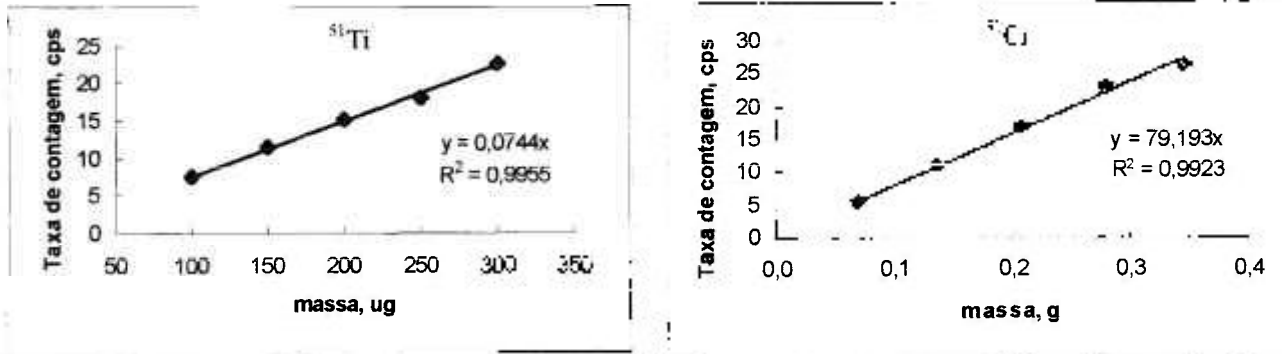


FIGURA 4.1 - Taxas de contagem para ^{51}Ti e ^{51}Cr , obtidas por INAA

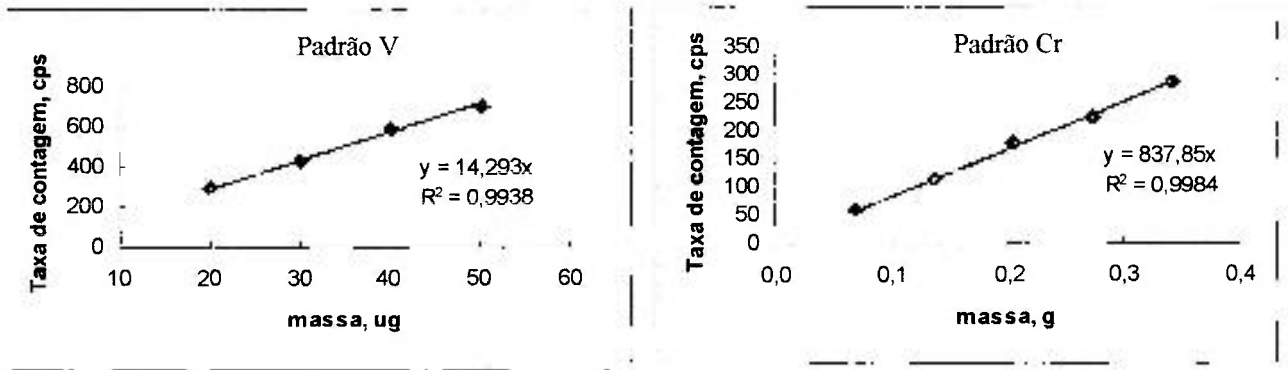


FIGURA 4.2 - Taxas de contagem para ^{52}V obtidas por INAA

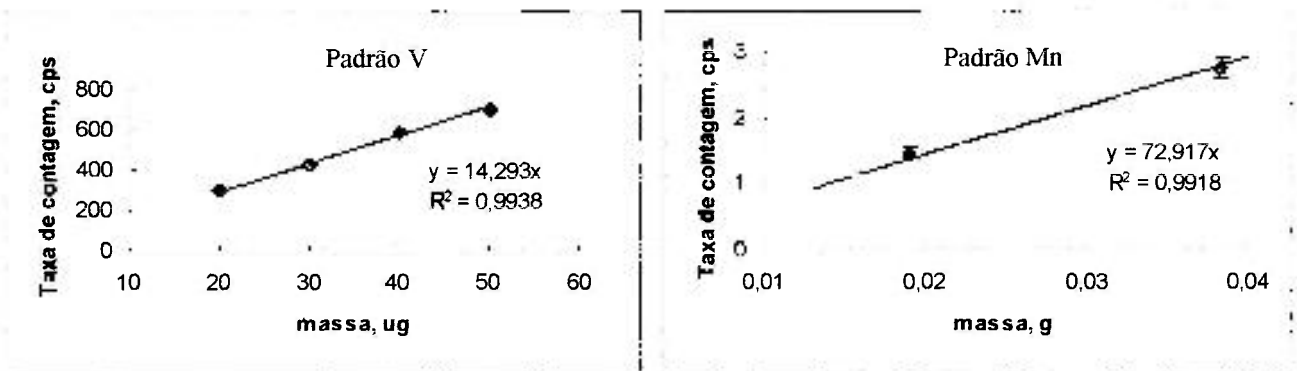


FIGURA 4.3 - Taxas de contagem para ^{52}V obtidas por INAA

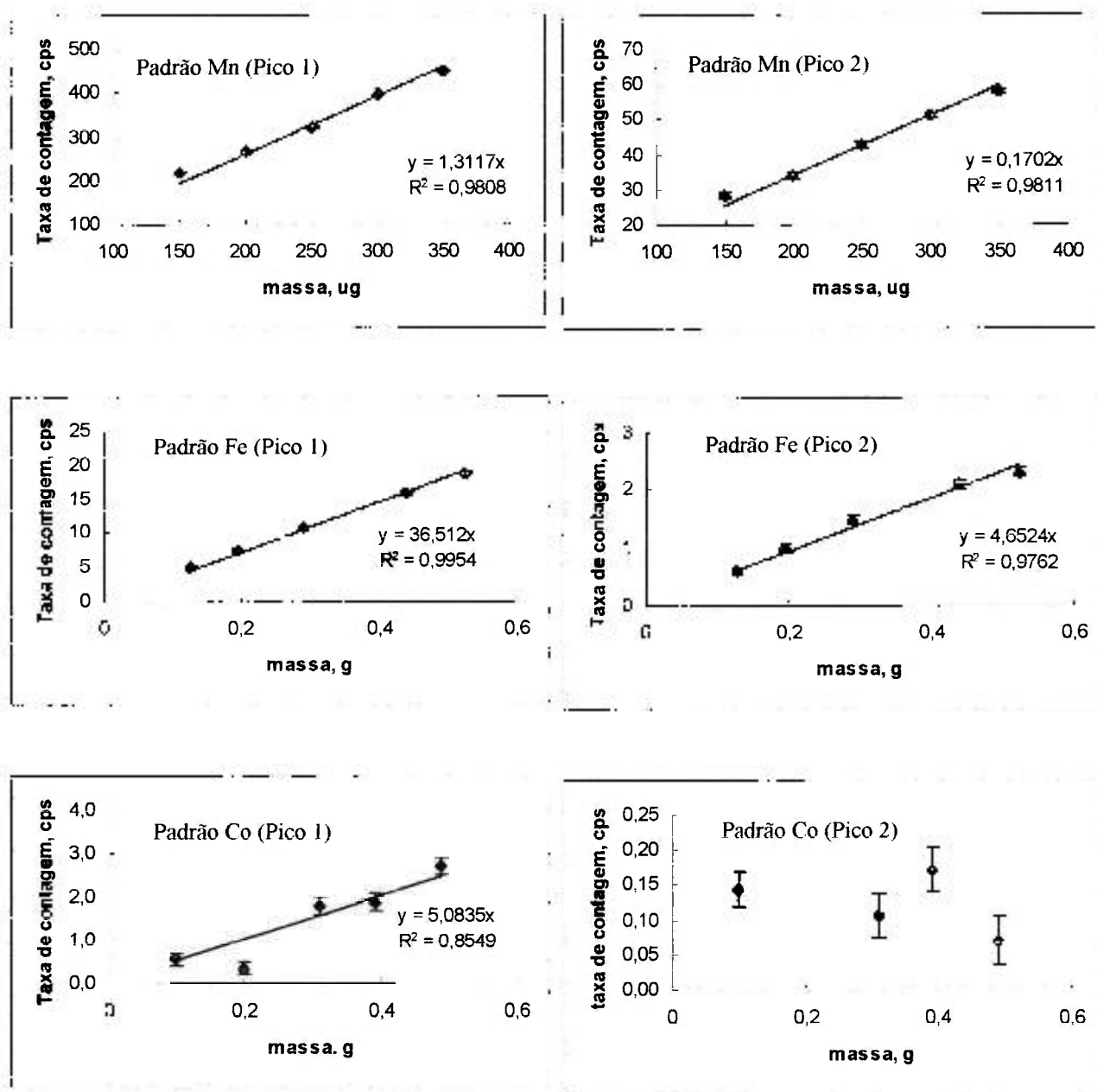


FIGURA 4.4 - Taxas de contagem para ^{56}Mn obtidas por INAA

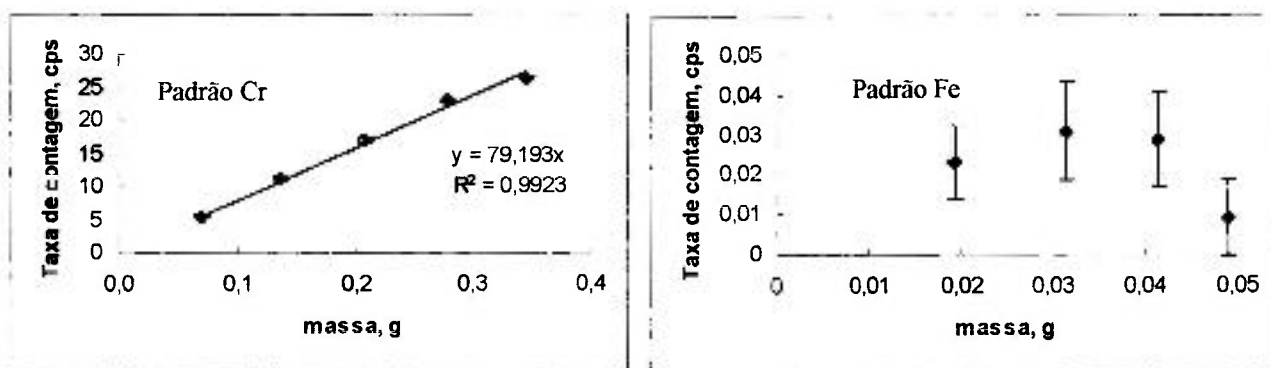


FIGURA 4.5 - Taxas de contagem para ^{51}Cr obtidas por INAA

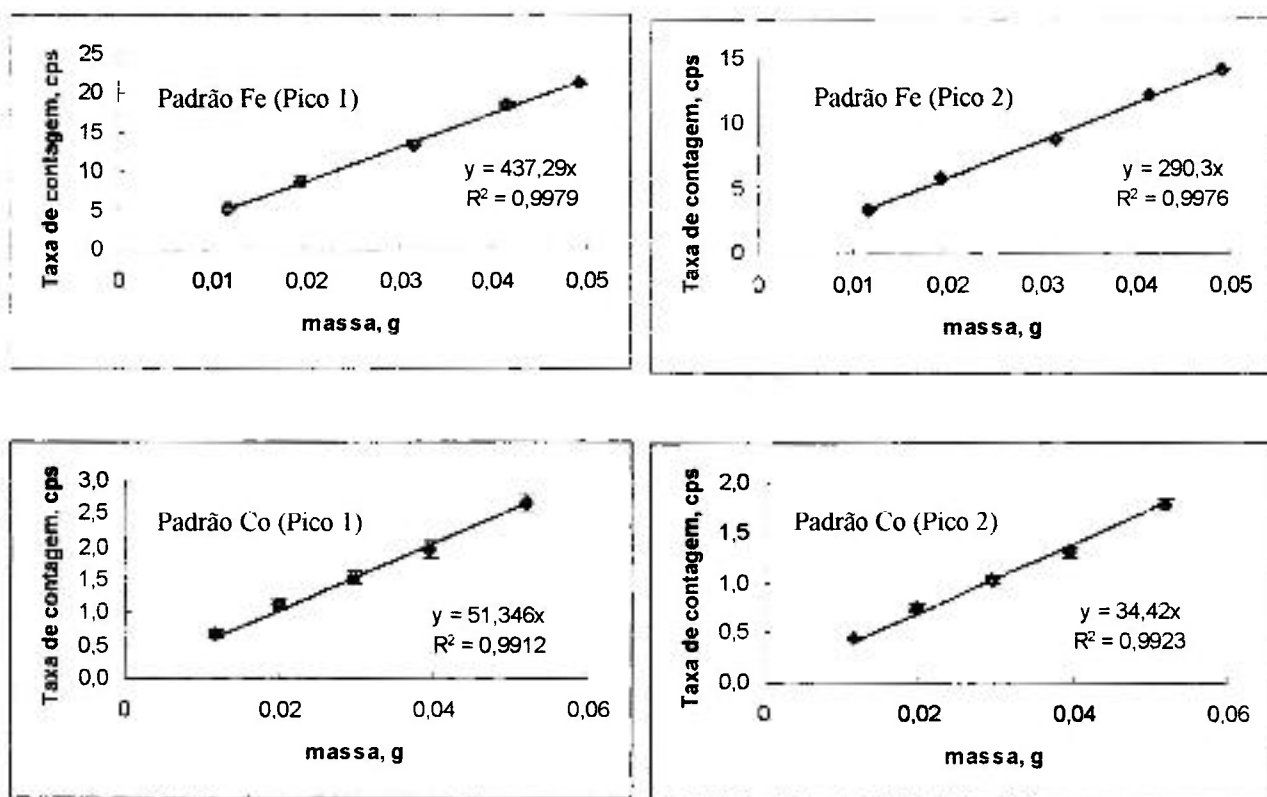


FIGURA 4.6 - Taxas de contagem para ^{59}Fe obtidas por INAA

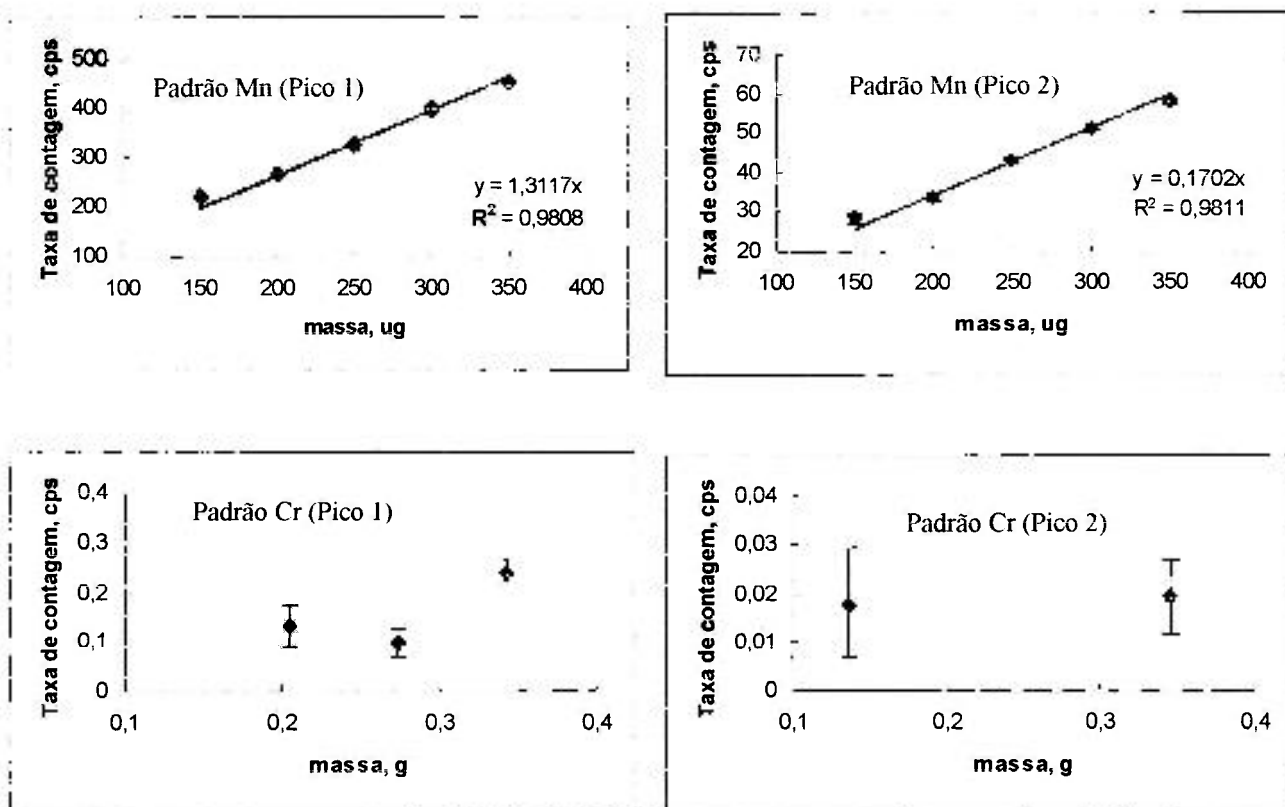


FIGURA 4.7 - Taxas de contagem para ^{56}Mn obtidas por INAA

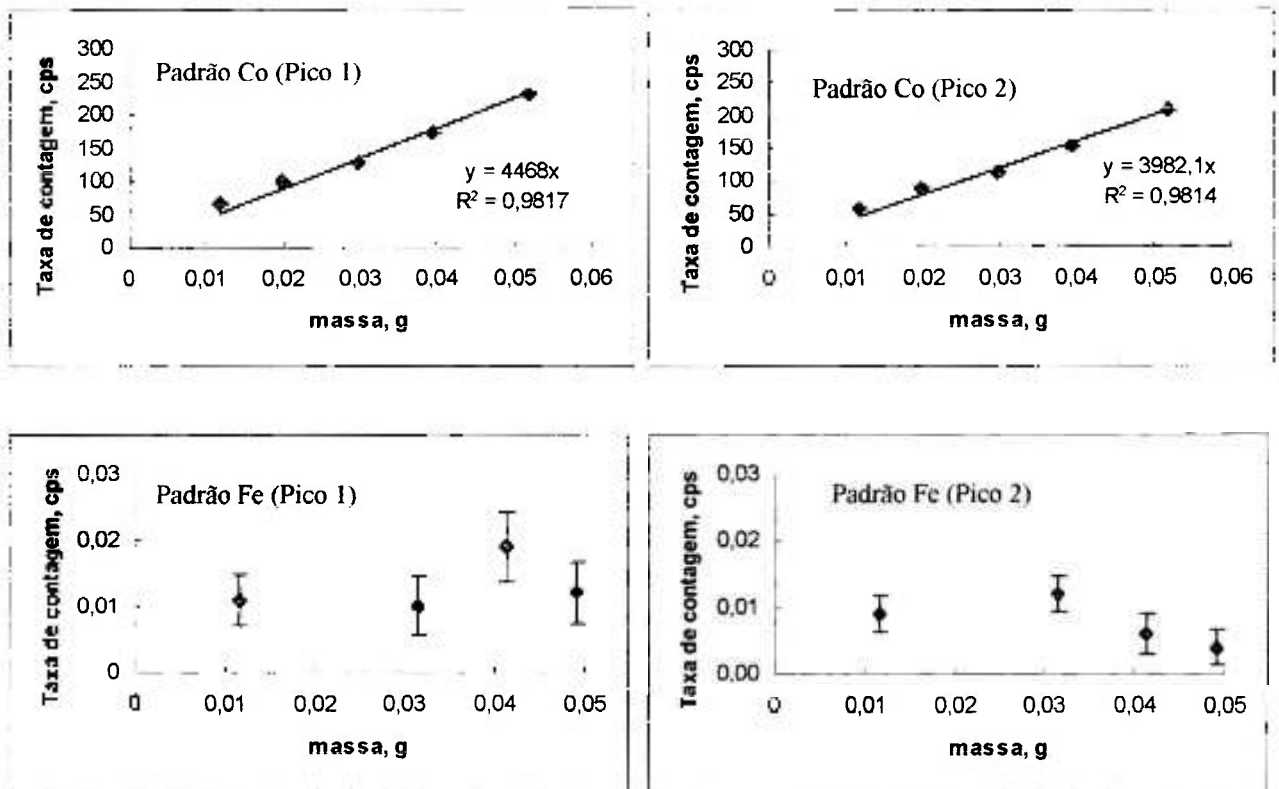


FIGURA 4.8 - Taxas de contagem para ^{60}Co obtidas por INAA

A partir dos resultados obtidos das FIG 4.1 a 4.8 calculou-se a massa aparente de analito originada pela interferência de outros elementos da matriz. Os cálculos estão descritos no APÊNDICE A e resumidos na TAB 4.1. Estes resultados podem ser empregados no LAN, independentemente da matriz da amostra analisada, desde que sejam respeitadas as mesmas condições de irradiação utilizadas neste trabalho.

TABELA 4.1 - Massa aparente de analito formada por interferência em INAA, nas condições de irradiação e medição deste trabalho

Tipo de interferência	Interferente	Analito	Massa aparente, $\frac{g_{\text{analito}}}{g_{\text{interferente}}}$
espectral	Cr	Ti	0,00103
primária	Cr	V	$6,0 \times 10^{-5}$
primária	Mn	V	$4,6 \times 10^{-6}$
primária	Fe	Mn	$2,9 \times 10^{-5}$
primária	Co	Mn	$4,7 \times 10^{-6}$
primária	Fe	Cr	ND ^a
primária	Co	Fe	0,12361
de 2 ^a ordem	Cr	Mn	ND
de 2 ^a ordem	Fe	Co	ND

^a não detectado.

Tanto os resultados observados nas FIG 4.1 a 4.8 quanto os resultados para massa aparente apresentados na TAB 4.1 são coerentes com as características nucleares de secção de choque e abundância isotópica dos radionuclídeos estudados, como descrito na TAB 4.2. Na análise de Ti, o ⁵⁰Cr apresenta seção de choque muito maior que o ⁵⁰Ti, e assim, mesmo em irradiações curtas pode interferir na determinação deste elemento. A baixa seção de choque para as reações (n, p) e (n, α) explicam a pequena contribuição das interferências de reação primária observadas. A exceção é observada para a interferência de Co em Fe, cujas reações apresentam seção de choque da mesma ordem de grandeza, além disso, a abundância isotópica do nuclídeo do Co é muito maior que a do nuclídeo de Fe. Não foi possível quantificar as interferências devido a reações de segunda ordem pois, além das secções de choque não favoráveis às reações interferentes, também é necessário o decaimento beta concomitante para que ocorra a interferência.

TABELA 4.2 - Características nucleares para as interferências em INAA estudadas neste trabalho (TRAVESI, 1975; IAEA, 1984)

Analito	Nuclídeo estável	Abundância isotópica, %	Reação nuclear	Radionuclídeo	Secção de choque, barn
Ti	⁵⁰ Ti	5,4	n, γ	⁵¹ Ti	0,171
	⁵⁰ Cr	4,35	n, γ	⁵¹ Cr	15,2
V	⁵¹ V	99,76	n, γ	⁵² V	4,79
	⁵⁵ Mn	100	n, α	⁵² V	$0,11 \times 10^{-3}$
	⁵² Cr	83,79	n, p	⁵² V	$1,09 \times 10^{-3}$
Mn	⁵⁵ Mn	100	n, γ	⁵⁶ Mn	13,26
	⁵⁶ Fe	91,72	n, p	⁵⁶ Mn	$1,07 \times 10^{-3}$
	⁵⁹ Co	100	n, α	⁵⁶ Mn	$0,16 \times 10^{-3}$
Cr	⁵⁰ Cr	4,35	n, γ	⁵¹ Cr	15,2
	⁵⁴ Fe	5,82	n, α	⁵¹ Cr	$0,6 \times 10^{-3}$
Fe	⁵⁸ Fe	0,33	n, γ	⁵⁹ Fe	1,31
	⁵⁹ Co	100	n, p	⁵⁹ Fe	1,42
Mn	⁵⁵ Mn	100	n, γ	⁵⁶ Mn	13,26
	⁵⁴ Cr	2,36	n, γ	⁵⁵ Cr ^a	?
Co	⁵⁹ Co	100	n, γ	⁶⁰ Co	37,13
	⁵⁸ Fe	0,33	n, γ	⁵⁹ Fe ^b	1,31

^a por decaimento beta: ⁵⁶Mn;

^b por decaimento beta: ⁶⁰Co.

No APÊNDICE A também estão descritos os erros na determinação dos analitos devido à massa aparente causada pelos interferentes, para os diversos MR, nas condições de análise deste trabalho. Estes resultados foram resumidos na TAB 4.3, que apresenta os resultados para os MRC com maior razão interferente/analito, que assim podem ser tomados como exemplos típicos de situação extrema de interferências na determinação dos analitos por INAA em metais.

Pode-se observar que, exceto no caso da interferência espectral de Cr em Ti, os erros são inferiores à precisão e exatidão do método, descritos no item 4.3 deste trabalho, e assim, podem ser desprezados na análise de amostras com matriz de ferro, aço, silício e ferro-silício. No caso da determinação de Ti, ainda que este elemento não tenha sido analisado neste trabalho, devido à dificuldade na medição do radionuclídeo ⁵¹Ti na presença do ⁵⁶Mn, para razões Cr/Ti elevadas, é necessário considerar a correção para a massa aparente de Ti induzida

TABELA 4.3 - Erro na determinação de elementos devido à interferência em INAA, para amostras de 0,050 g de alguns dos MRC utilizados neste trabalho

Interferente	Analito	MRC	$R_{i/a}^a$	Erro ^b , %
Cr	Ti	3	8050	830
Cr	Ti	8	22	2,3
Cr	V	4	791	4,8
Mn	V	3	90	0,04
Fe	Mn	10	2270	6,6
Co	Mn	10	0,9	0,0004
Co	Fe	3	0,0018	0,023

^a razão em massa entre interferente e analito no MRC;

^b erro para mais no valor da massa obtida por INAA, devido à interferência.

por interferência de Cr, no caso de se analisar Ti na presença de Cr por INAA. Para as interferências de Cr em V e Fe em Mn, dependendo da aplicação, também é conveniente considerar correções quando a razão interferente/analito for elevada. Por exemplo, a interferência de Fe na determinação de Mn causa erro de 6,6 % para o MRC 10, mas apenas de 0,19 % para o MRC 19, com razão Fe/Mn igual a 67 (ver APÊNDICE A).

Para o caso da interferência de Co em Fe, ainda que a massa aparente de Fe formada por Co seja elevada, a razão em massa entre estes dois elementos é muito baixa e, como resultado, o erro pode ser desprezado na análise de ferro e aço, nas condições de irradiação e medição deste trabalho.

4.2 Limites de detecção e quantificação

São apresentados na TAB 4.4 os limites de detecção, L_D , e de quantificação, L_Q , obtidos por INAA para as matrizes de ferro, aço, silício e ferro-silício, ao se empregar 0,050 g de amostra. Os limites foram calculados seguindo o método de CURRIE (1968), conforme descrito no item 2.3.1 desta dissertação. Os elementos Fe e Ni apresentaram limites elevados, se comparados com os demais elementos. Isto se dá pois a determinação de Fe e Ni é menos favorável pela técnica de INAA. Para os demais elementos, os resultados são melhor visualizados para o L_D nas FIG 4.9 e 4.10.

Observa-se da FIG 4.9 que os limites para as matrizes de silício e ferro-silício são bastante inferiores aos apresentados para as matrizes de ferro e aço. Além disso, o L_D para aço

é maior do que o de ferro, reflexo da dificuldade em se analisar aço por INAA, se comparado com matrizes de silício ou mesmo ferro.

Na maioria dos casos, a matriz de silício apresenta L_D inferior se comparada com a matriz de ferro-silício (FIG 4.10).

TABELA 4.4 - Limites de detecção (L_D) e de quantificação (L_Q) para 0,050 g de amostra para as matrizes de ferro, aço, silício e ferro-silício (CURRIE, 1968)

Elemento	$L_D, \mu\text{g g}^{-1}$				$L_Q, \mu\text{g g}^{-1}$			
	Ferro	Aço	Silício	Fe-Si	Ferro	Aço	Silício	Fe-Si
As	0,7	1,0	0,02	0,04	2,0	3,0	0,06	0,1
Br	-	-	0,03	0,06	-	-	0,1	0,2
Co	0,5	2,3	0,07	0,2	1,5	7,1	0,2	0,5
Cr	18	36	1,5	3,0	56	110	4,5	9,2
Cu	4,2	5,6	-	-	13	17	-	-
K	-	-	2,5	4,5	-	-	7,6	14
Eu	-	-	0,03	0,02	-	-	0,08	0,06
Fe	-	-	55,3	212	-	-	168	644
La	-	-	0,02	0,02	-	-	0,07	0,05
Mn	4,2	5,0	0,2	0,6	13	15	0,07	1,8
Mo	24	30	0,6	0,8	74	92	1,9	2,6
Na	-	-	0,09	0,2	-	-	0,3	0,5
Ni	640	1010	-	-	1944	3071	-	-
Nd	-	-	6,0	3,6	-	-	18	11
Sb	-	-	0,06	0,07	-	-	0,2	0,2
Sc	-	-	0,006	0,04	-	-	0,02	0,1
Sm	-	-	0,003	0,004	-	-	0,01	0,02
Tb	-	-	0,1	-	-	-	0,3	-
Th	-	-	0,09	0,07	-	-	0,3	0,2
U	-	-	0,1	0,07	-	-	0,4	0,2
V	9,4	24	1,3	1,4	29	74	4,0	4,3
W	0,8	1,8	0,07	0,06	2,5	5,5	0,2	0,2
Yb	-	-	1,8	1,4	-	-	5,3	4,4

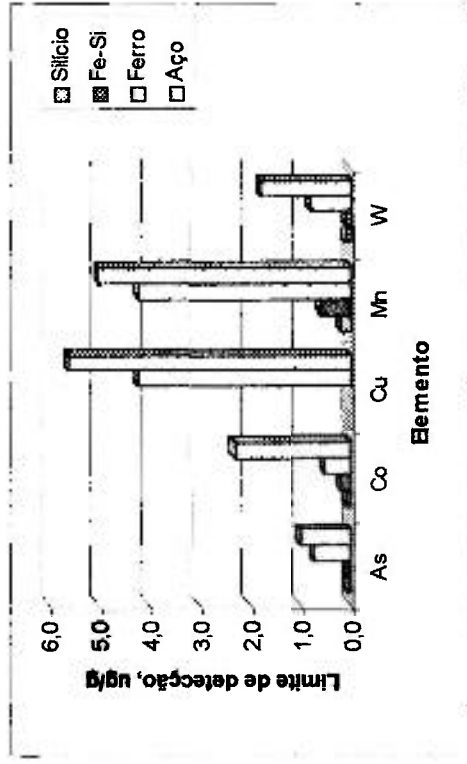


FIGURA 4.9 - Limites de detecção, $\mu\text{g g}^{-1}$, para as matrizes de silício, ferro-silício, ferro e aço, obtidos para INAA

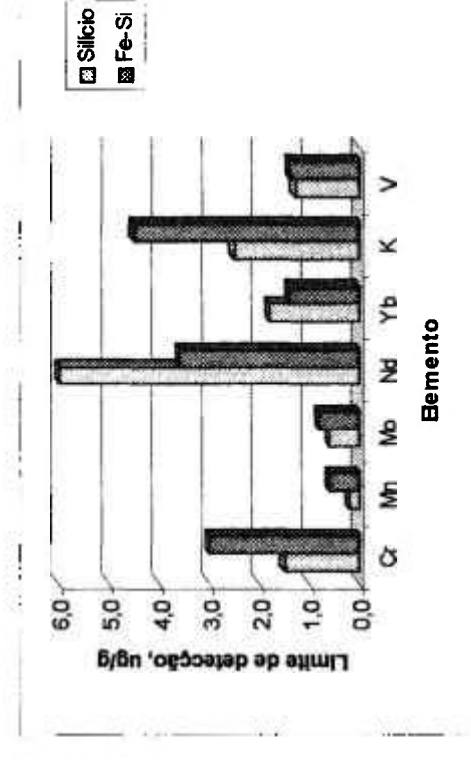
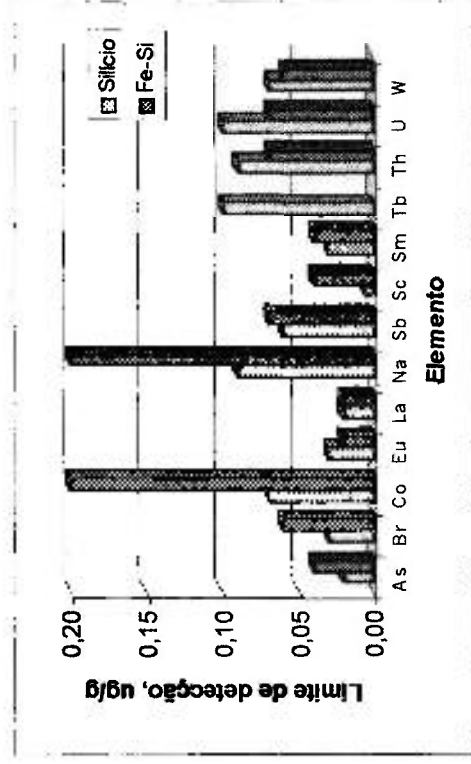
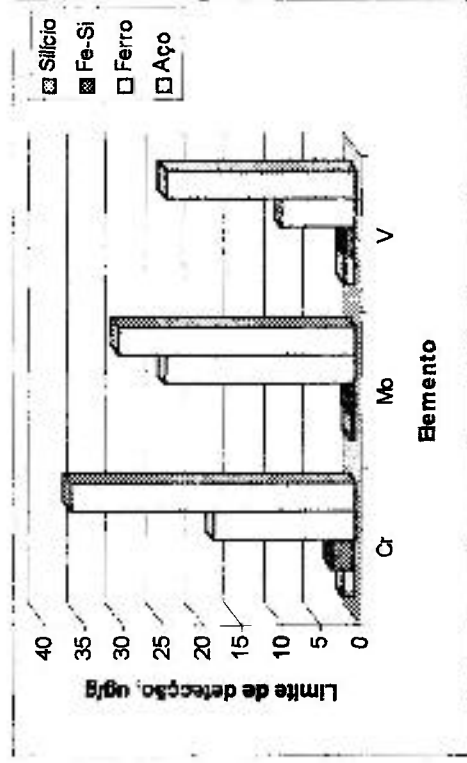


FIGURA 4.10 - Limites de detecção, $\mu\text{g g}^{-1}$, para as matrizes de silício e ferro-silício, obtidos para INAA

Foi observado que para alguns materiais de referência, o L_Q é maior que a concentração determinada nas amostras:

- MR de ferro e aço:
 - Mo para MRC1;MRC5; MRC9 e MRC10;
 - V para MRC9 e MR11;
 - W para o MRC1 e MRC7.
- MR de silício e ferro-silício:
 - Nd e Yb para MRC16;
 - Yb para MRC20
 - K, Sb, Sc, Th e Yb para MRC21.

Isto significa que estes resultados estão em uma faixa de concentração na qual a confiança na quantificação é pequena e assim, os resultados devem ser empregados com o devido cuidado.

Comparou-se os limites de detecção obtidos neste trabalho com limites obtidos para amostras de carvão e rocha por INAA em condições de irradiação similares (IAEA, 2001; IAEA, 1984). Uma vez que a maior parte da matriz de carvão é composta por carbono, esta é uma matriz apropriada para comparação com a matriz de silício pois o carbono não é ativado e não interfere com a determinação dos demais elementos. A matriz de rocha, por apresentar grande quantidade de elementos em concentrações variadas é uma amostra bem mais complexa e assim, apropriada para comparação com a matriz de aço. Foi observado que, para a maioria dos elementos, nas matrizes de silício e ferro-silício, os limites de detecção foram da mesma ordem de grandeza ou inferiores aos obtidos para carvão, enquanto que para a matriz de aço os limites foram maiores que aqueles obtidos para rocha e para a matriz de ferro os valores ficaram mais próximos aos da matriz de rocha, demonstrando a maior dificuldade na análise de aço e ferro por INAA, devido à alta atividade induzida nas amostras. Também cabe ressaltar que a comparação com outras técnicas analíticas é tarefa complexa pois a determinação do limite de detecção por INAA é efetuado com os resultados da matriz enquanto que para outras técnicas se utiliza soluções de branco.

4.3 Determinação da concentração dos elementos nos materiais metálicos

Os valores de concentração para os MR, conforme os certificados fornecidos pelos produtores dos materiais de referência, são apresentados nas TAB 4.11 e 4.16. Para valores não apresentados, não há valor certificado disponível. Nas TAB 4.12 e 4.17 são apresentados os resultados obtidos para estes materiais pelo método de INAA, enquanto que na TAB 4.13 são apresentados os resultados obtidos para amostras de ferro e aço obtidas junto à indústria. Todos os resultados são apresentados com nível de confiança de 95 %. Os resultados obtidos para desvio padrão relativo e erro relativo são apresentados nas TAB 4.14 e 4.15, para matrizes de ferro e aço e 4.18 e 4.19 para matrizes de silício e ferro-silício. Os APÊNDICES B, C e D apresentam os resultados individuais para a concentração dos elementos obtidos por INAA para os materiais de referência e amostras de ferro e aço e para os materiais de referência de silício e ferro-silício, bem como os valores calculados para alguns parâmetros como os limites de confiança e o escore z.

4.3.1. Materiais de referência e amostras de ferro e aço

Pela inspeção das TAB 4.11 a 4.19, observa-se que foram obtidos resultados mesmo para elementos sem certificação ou com valores apenas informativos.

Foram observados desvios padrão relativos e erros relativos inferiores a 10 % para a maioria dos resultados (80 %). O desvio padrão está relacionado à dispersão dos resultados, e assim, à precisão do método, enquanto que o erro relativo se relaciona com a exatidão. Os resultados obtidos são coerentes com a precisão e exatidão esperadas para INAA (IAEA, 1984), na faixa de concentração em questão, que são da ordem de 10 % tanto para a precisão quanto para a exatidão evidenciando que a técnica de INAA pode ser utilizada com sucesso na análise de elementos em matriz de ferro e aço. Foram observados alguns resultados menos favoráveis para os elementos Mo, Ni e W. Isto pode ser explicado pelo fato da determinação destes elementos não ser muito favorável por INAA, o que é agravado pela baixa concentração destes elementos nos materiais de referência cujos resultados não foram satisfatórios, estando a concentração de Mo e W abaixo do limite de quantificação.

TABELA 4.11 - Valores certificados em porcentagem em massa para os materiais de referência de ferro e aço utilizados neste trabalho(BCS, 1980; BCS, 1984; IPT, 1978; IPT, 1979a; IPT, 1979b; IPT, 1988a; IPT, 1990; IPT, 2000; NBS, 1957; NBS, 1973a; NBS, 1976; NBS, 1984a; NBS, 1984b; NIST, 1996)

MRC	Elemento. %										
	As	Co	Cr	Cu	Mn	Mo	Ni	V	W		
1	-	-	16,21 ± 0,03	0,050 ± 0,0007	0,804 ± 0,0007	-	0,143 ± 0,0007	-	-		
2	-	0,045 ± 0,003	17,81 ± 0,05	0,039 ± 0,002	1,50 ± 0,02	2,54 ± 0,03	9,93 ± 0,05	-	-		
3	-	0,13	16,1	0,11	2,88	0,12	9,9	0,032	(0,08) ^b		
4	-	-	23,72	0,19	0,23	0,059	13,26	(0,03)	(0,06)		
5	0,0028 ± 0,0004	0,054 ± 0,001	25,73 ± 0,07	-	0,77 ± 0,01	-	20,70 ± 0,05	-	-		
6	0,017 ± 0,002	-	17,65 ± 0,04	-	0,698 ± 0,008	2,19 ± 0,01	8,61 ± 0,04	-	-		
7	-	-	13,69 ± 0,04	0,029 ± 0,001	0,713 ± 0,006	0,070 ± 0,04	0,413 ± 0,004	-	-		
8	-	-	0,487 ± 0,006	0,433 ± 0,004	0,722 ± 0,005	0,439 ± 0,005	0,425 ± 0,004	0,030 ± 0,002	-		
9	-	-	0,353 ± 0,004	0,47 ± 0,01	0,715 ± 0,004	0,004 ± 0,001	0,272 ± 0,004	-	-		
10	-	0,004 ± 0,001	0,030 ± 0,003	0,076 ± 0,003	0,044 ± 0,003	0,0049 ± 0,0004	0,033 ± 0,002	-	-		
11 ^a	-	0,0083 ± 0,0006	0,485 ± 0,03	0,121 ± 0,001	0,823 ± 0,002	0,155 ± 0,005	0,408 ± 0,004	-	-		
12	-	0,029 ± 0,002	4,38 ± 0,008	0,088 ± 0,001	0,341 ± 0,003	4,90 ± 0,03	0,230 ± 0,003	1,83 ± 0,02	6,28 ± 0,01		
13	-	-	3,67 ± 0,02	0,101 ± 0,004	0,218 ± 0,004	8,35 ± 0,04	0,088 ± 0,003	1,25 ± 0,09	2,00 ± 0,03		
14	-	-	0,022 ± 0,001	0,056 ± 0,001	0,094 ± 0,001	0,014 ± 0,001	0,050 ± 0,001	< 0,01	-		
15	0,010 ± 0,001	0,048 ± 0,001	1,31 ± 0,01	0,10 ± 0,01	1,50 ± 0,01	0,028 ± 0,001	0,30 ± 0,01	0,31 ± 0,01	0,046 ± 0,001		

^a material de referência em processo de certificação.

^b entre parêntesis, valores informativos.

TABELA 4.12 - Concentração dos elementos nos materiais de referência de ferro e aço obtidos por INAA, com nível de confiança de 95 % (valor médio e intervalo de confiança para n repetições)

MRC	Elemento, $\mu\text{g g}^{-1}$								
	As	Co	Cr ^a	Cu	Mn ^a	Mo	Ni ^a	V	W
1	37 ± 5	267 ± 11	15,5 ± 0,9	485 ± 42	0,81 ± 0,03	75 ± 30	0,13 ± 0,03	259 ± 26	2,6 ± 0,9
2	83 ± 5	417 ± 14	18 ± 1	346 ± 283	1,34 ± 0,04	2,6 ± 0,2 ^a	10 ± 1	310 ± 70	6,4 ± 0,4
3	76 ± 10	1256 ± 36	15 ± 1	1022 ± 235	2,6 ± 0,1	1176 ± 148	9,5 ± 0,8	336 ± 92	721 ± 50
4	26 ± 3	989 ± 38	23 ± 2	1983 ± 55	0,22 ± 0,01	487 ± 64	14 ± 5	ND	557 ± 33
5	28 ± 2	532 ± 9	25 ± 2	250 ± 117	0,78 ± 0,01	80 ± 13	20 ± 1	749 ± 14	10,3 ± 0,7
6	166 ± 11	176 ± 9	16,1 ± 0,5	203 ± 39	0,67 ± 0,01	1,98 ± 0,07 ^a	9 ± 1	242 ± 12	20,3 ± 0,3
7	45 ± 2	251 ± 4	13,4 ± 0,6	214 ± 56	0,67 ± 0,03	686 ± 40	0,41 ± 0,03	436 ± 24	2,3 ± 0,4
8	35 ± 2	46 ± 2	0,47 ± 0,03	0,46 ± 0,06 ^a	0,75 ± 0,04	0,42 ± 0,05 ^a	0,48 ± 0,05	289 ± 39	12,2 ± 0,8
9	38 ± 2	47 ± 1	0,34 ± 0,01	0,48 ± 0,02 ^a	0,69 ± 0,03	36 ± 8	0,29 ± 0,07	13 ± 4	3 ± 1
10	29 ± 2	29 ± 2	0,034 ± 0,003	783 ± 94	0,053 ± 0,003	47 ± 4	ND	ND	3,1 ± 0,2
11 ^c	37 ± 3	85 ± 4	0,48 ± 0,03	1347 ± 78	0,78 ± 0,02	1497 ± 168	0,48 ± 0,10	11 ± 5	22,4 ± 0,9
12	55 ± 13	274 ± 5	4,5 ± 0,3	ND ^b	0,33 ± 0,01	4,2 ± 0,2 ^a	0,20 ± 0,25	1,7 ± 0,1 ^a	4,6 ± 0,6 ^a
13	78 ± 11	457 ± 21	3,6 ± 0,2	ND	0,21 ± 0,01	7,0 ± 0,3 ^a	0,08 ± 0,03	1,24 ± 0,05 ^a	1,6 ± 0,3 ^a
14	62 ± 7	59 ± 2	0,026 ± 0,005	ND	0,097 ± 0,003	137 ± 27	0,05 ± 0,03	ND	ND
15	107 ± 19	434 ± 30	1,4 ± 0,2	1029 ± 275	1,4 ± 0,1	288 ± 49	0,4 ± 0,1	2723 ± 491	479 ± 46

^a Concentração em porcentagem em massa.

^b ND - não determinado.

^c material de referência em processo de certificação.

TABELA 4.13 - Concentração dos elementos nas amostras de ferro e aço obtidos por INAA, com nível de confiança de 95 % (valor médio e intervalo de confiança para n repetições)

Amostra	Elemento, $\mu\text{g g}^{-1}$							
	As	Co	Cr ^a	Cu	Mn ^a	Mo	Ni ^a	W
A1	31 ± 3	577 ± 17	11,8 ± 0,6	1097 ± 74	0,68 ± 0,02	0,51 ± 0,05 ^a	4,0 ± 0,3	125 ± 11
A2	38 ± 4	882 ± 30	18,1 ± 0,9	1451 ± 333	0,87 ± 0,01	2,1 ± 0,1 ^a	9,6 ± 0,5	188 ± 9
A3	24 ± 1	44 ± 1	0,14 ± 0,02	276 ± 45	1,16 ± 0,06	521 ± 31	0,12 ± 0,03	2,8 ± 0,3
A4	31 ± 1	49 ± 3	0,19 ± 0,01	2361 ± 36	0,76 ± 0,03	520 ± 29	0,22 ± 0,05	23 ± 1

^a Concentração em porcentagem em massa.

TABELA 4.14 - Desvio padrão relativo, s_r (%) e erro relativo E_r (%) para os resultados obtidos por INAA para os materiais de referência e de ferro e aço, para n determinações

MRC	Elemento								
	As	Co	Cr	Cu	Mn	Mo	Ni	V	W
1	$n = 4$	8	4	4	8	4	4	4	6
	$s_r = 8,7$	4,8	3,8	5,4	4,9	25	15	6,2	24
	$E_r = -$	-	-4,7	-3,0	+0,2	-	-6,1	-	-
2	4	8	4	2	8	4	4	3	6
	3,7	4,1	4,3	9,2	1,9	3,8	6,1	9,0	0,4
	-	-7,4	-1,0	-11	-10	+2,5	+2,5	-	-
3	4	8	4	3	8	4	4	4	8
	8,7	3,4	5,7	9,2	4,0	7,9	5,2	11	8,2
	-	-3,4	-4,5	-7,1	-10	-2,0	-4,5	+5,0	-9,9
4	4	6	3	3	8	4	2	-	8
	3,5	3,6	4,0	1,1	4,8	8,3	4,2	-	7,1
	-	-	-4,0	+4,4	-2,9	-18	+2,6	-	-7,1
5	4	8	4	3	8	4	4	4	8
	4,2	2,0	5,0	19	1,9	11	2,7	1,2	0,8
	+0,8	-1,5	-2,6	-	+1,0	-	-2,3	-	-
6	4	8	4	4	8	4	4	4	8
	4,0	4,9	2,1	12	1,5	2,2	7,5	3,0	3,6
	-2,4	-	-8,8	-	-4,3	-9,8	+0,2	-	+0,6
7	4	8	4	4	8	4	4	4	7
	2,8	2,1	2,9	16	5,5	3,7	4,2	3,5	18
	-	-	-2,5	26	-6,0	-2,0	-1,3	-	-
8	4	8	4	4	8	4	4	4	8
	4,2	6,5	3,8	8,7	6,1	7,5	6,3	8,4	7,6
	-	-	-3,7	+5,7	+3,3	-5,4	+12	-3,5	-
9	3	6	3	3	6	4	3	2	6
	1,9	2,9	1,8	1,3	3,5	9,3	9,1	9,1	20
	-	-	-2,6	+1,1	-4,1	-8,8	+6,6	-	+0,5
10	4	8	4	4	8	4	-	-	8
	3,9	7,4	5,5	7,5	6,9	2,3	-	-	3,1
	-	-27	+14	+3,0	+22	-4,6	-	-	-
11	4	8	4	4	8	4	4	3	8
	5,2	5,9	3,7	3,7	3,4	7,1	14	18	4,9
	-	+2,8	-1,9	+11	-5,5	-3,4	+17	-	-
12	4	8	8	-	8	4	3	4	8
	15	2,3	2,1	-	2,2	3,6	26	5,0	15
	-	-6,2	-5,6	-	-2,5	-15	+1,4	-6,2	-27
13	4	8	4	-	8	4	4	4	4
	9,1	5,4	4,1	-	2,9	2,6	6,1	2,6	13
	-	-	-2,3	-	-2,3	-17	-6,2	-0,9	-22
14	4	8	4	-	8	4	4	-	-
	6,7	4,4	11	-	3,5	12	32	-	-
	-	-	+16	-	+3,0	-2,1	0	-	-
15	4	8	4	4	8	4	4	4	8
	11	8,4	11	17	9,8	11	24	11	12
	+6,9	-9,7	+7,4	+2,9	-4,7	+2,9	+10	-12	+4,1

TABELA 4.15 - Desvio padrão relativo, s_r (%), para os resultados obtidos por INAA, para as amostras de ferro e aço, para n determinações

Amostra	Elemento				Elemento			
	As	Co	Cr	Cu	Mn	Mo	Ni	W
A1	n = 4	8	4	4	8	4	4	6
	$s_r = 8,7$	4,8	3,8	5,4	4,9	2	15	24
A2	4	8	4	2	8	4	4	6
	3,7	4,1	4,3	9,2	1,9	3,8	6,1	0,4
A3	4	8	4	3	8	4	4	8
	8,7	3,4	5,7	9,2	4,0	7,9	5,2	8,2
A4	4	6	3	3	8	4	2	8
	3,5	3,6	4,0	1,1	4,8	8,3	4,2	7,1

TABELA 4.16 - Valores certificados em porcentagem em massa para os materiais de referência de silício e ferro-silício utilizados neste trabalho (IPT, 1988b; IPT, 1997; NBS, 1969; NBS, 1973b; NBS, 1978)

Elemento, %	Material de Referência					
	16	17	18	19	20	21 ^a
Cr	0,011 ± 0,002	0,046 ± 0,004	0,020 ± 0,001	0,080 ± 0,003	0,025 ± 0,001	0,0083 ± 0,0012
Fe	24,1 ± 0,3	54,1 ± 0,2	25,23 ± 0,03	50,05 ± 0,04	0,65 ± 0,02	0,283 ± 0,025
Mn	0,029 ± 0,002	0,283 ± 0,005	0,16 ± 0,01	0,75 ± 0,01	0,036 ± 0,004	0,0078 ± 0,0006
V	-	-	-	-	-	0,00042 ± 0,00002

^a resultados de programa interlaboratorial para compatibilização de resultados.

TABELA 4.17 - Concentração dos elementos nos materiais de referência de silício e ferro-silício obtidos por INAA, com nível de confiança de 95 % (valor médio e intervalo de confiança para n repetições)

Elemento, µg g ⁻¹	Material de Referência					
	16	17	18	19	20	21 ^c
As	1,2 ± 1,3	18 ± 2	4,7 ± 3,7	37 ± 4	1,0 ± 0,2	0,13 ± 0,04
Br	0,15 ± 0,4	ND ^b	0,48 ± 0,44	0,5 ± 0,1	0,5 ± 0,1	0,17 ± 0,03
Co	4,6 ± 0,3	23,9 ± 0,9	25 ± 2	40 ± 3	3,2 ± 0,6	0,58 ± 0,06
Cr	112 ± 25	415 ± 34	182 ± 19	785 ± 59	241 ± 24	66 ± 4
K	ND	ND	ND	27 ± 2	78 ± 12	5,4 ± 6,5
Eu	0,15 ± 0,04	0,12 ± 0,04	0,5 ± 0,1	ND	0,8 ± 0,1	ND
Fe ^a	24 ± 1	48 ± 2	27 ± 1	48 ± 2	0,63 ± 0,03	0,26 ± 0,02
La	5,3 ± 0,1	28 ± 2	14,4 ± 0,2	3,3 ± 0,1	26,5 ± 0,7	1,15 ± 0,07
Mn	276 ± 28	2572 ± 239	1558 ± 92	7646 ± 400	332 ± 39	73 ± 4
Mo	6 ± 3	28 ± 2	27,6 ± 0,6	192 ± 56	56 ± 13	2,2 ± 0,7
Na	14 ± 2	16 ± 29	14 ± 3	21 ± 7	38 ± 11	16 ± 5
Nd	5 ± 3	18 ± 3	ND	ND	27 ± 3	ND
Sb	0,3 ± 0,1	6,7 ± 0,6	2,1 ± 0,3	66 ± 43	0,75 ± 0,03	0,11 ± 0,03
Sc	0,9 ± 0,4	0,6 ± 0,1	3,2 ± 0,3	0,9 ± 0,1	1,27 ± 0,03	0,16 ± 0,01
Sm	0,9 ± 0,1	3,3 ± 0,9	2,7 ± 0,5	0,63 ± 0,05	4,2 ± 0,6	0,16 ± 0,03
Tb	ND	ND	ND	ND	0,4 ± 0,1	2,5 ± 0,6
Th	0,8 ± 0,4	1,0 ± 1,3	ND	1,2 ± 0,1	6,9 ± 0,8	0,24 ± 0,04
U	0,9 ± 0,1	1,2 ± 0,1	1,1 ± 0,4	0,5 ± 0,1	2,1 ± 0,2	0,17 ± 0,02
V	19,2 ± 1,9	22 ± 11	33 ± 5	25 ± 4	23 ± 3	4 ± 1
W	0,35 ± 0,05	5,7 ± 0,5	5,1 ± 0,2	28 ± 4	ND	4,4 ± 0,3
Yb	0,2 ± 0,1	ND	2,2 ± 0,2	ND	1,2 ± 0,1	ND

^a Concentração em porcentagem em massa;

^b ND - não determinado;

^c material de referência em processo de preparação.

TABELA 4.18 - Desvio padrão relativo, s_r (%), para os resultados obtidos por INAA para os materiais de referência de silício e ferro-silício

Elemento	Material de Referência					
	16	17	18	19	20	21
As	n = 2	3	2	4	4	4
	13	5,2	8,7	7,4	12	21
Br	2	-	2	5	5	3
	28	-	10	15	15	6,7
Co	5	5	5	8	6	8
	5,8	3,2	6,7	8,1	19	12
Cr	6	6	6	8	8	8
	22	7,9	9,8	9,0	12	6,4
K	-	-	-	2	3	2
	-	-	-	0,8	6,4	14
Eu	5	4	8	-	7	-
	20	23	13	-	15	-
Fe	8	6	12	16	16	16
	5,9	5,4	7,5	8,1	9,3	11
La	5	4	7	10	10	9
	2,0	3,4	1,6	5,0	3,8	9,5
Mn	8	8	8	8	8	8
	13	11	7,2	6,3	14	7,4
Mo	2	3	3	3	2	4
	5,5	3,8	0,9	12	2,7	19
Na	2	2	3	4	3	3
	1,6	21	7,7	21	11	12
Nd	3	3	-	-	6	-
	23	6,0	-	-	10	-
Sb	2	4	9	12	8	5
	2,7	6,7	18	18	4,2	25
Sc	2	3	9	4	4	4
	4,9	6,3	18	7,5	1,3	3,7
Sm	4	3	5	4	4	4
	4,5	5,4	16	4,8	9,1	11
Tb	-	-	-	-	3	2
	-	-	-	-	6,1	2,6
Th	3	2	-	3	7	4
	22	15	-	4,8	13	11
U	7	9	8	7	12	5
	9,7	13	21	15	17	12
V	4	3	4	4	4	4
	10	20	9,8	11	9,6	16
W	5	5	3	6	-	8
	12	6,6	1,5	12	-	8,5
Yb	3	-	8	-	15	-
	20	-	9,5	-	9,9	-

TABELA 4.19 - Erro relativo, E_r (%), para os resultados obtidos por INAA para os materiais de referência de silício e ferro-silício

Elemento	Material de Referência					
	16	17	18	19	20	21
Cr	+1,8	-9,8	-9,1	-1,8	-3,5	-21
Fe	+1,5	-12	+5,5	-4,9	-3,1	-8,3
Mn	-4,8	-9,1	-2,6	+1,9	-7,9	-6,8
V	-	-	-	-	-	-4,8

Para melhor visualização dos resultados, foram construídos gráficos de concentração normalizada em função dos valores certificados, apresentados na FIG 4.11. A exatidão é medida pelo desvio do valor unitário, enquanto que a precisão, pela dispersão do valor. Observou-se que a maioria dos pontos se encontra dentro do limite estabelecido de 10 % (entre 0,9 e 1,1) e que não ocorreu bias nos resultados.

Também foram construídos gráficos de escore z para os resultados obtidos por INAA, apresentados na FIG 4.11. O escore z também leva em consideração a incerteza no valor certificado do MR e permite avaliação do desempenho de métodos analíticos durante todo o processo, sendo bastante empregado no gerenciamento de sistemas da qualidade (BODE e DIJK, 1997). O escore z é obtido pela expressão a seguir:

$$z = \frac{C_a - C_r}{\sqrt{s_a^2 + s_r^2}} \quad (4.2)$$

Onde:

C_a - concentração obtida por INAA;

C_r - valor certificado ou de consenso para a concentração;

s_a - incerteza na análise (incerteza padrão tipo A);

s_r - incerteza no valor certificado.

A maioria dos resultados está dentro do intervalo de ± 3 esperado para INAA, de acordo com BODE e DIJK (1997).

Os resultados apresentados na TAB 4.13 para as amostra de ferro e aço apresentaram concordância com os valores de referência fornecidos pelo fabricante, obtidos pelo método de espectroscopia de emissão ótica e que não foram divulgados a pedido do fabricante. Além disso, os desvios padrão relativos obtidos para estas amostras são similares aos obtidos para os materiais de referência.

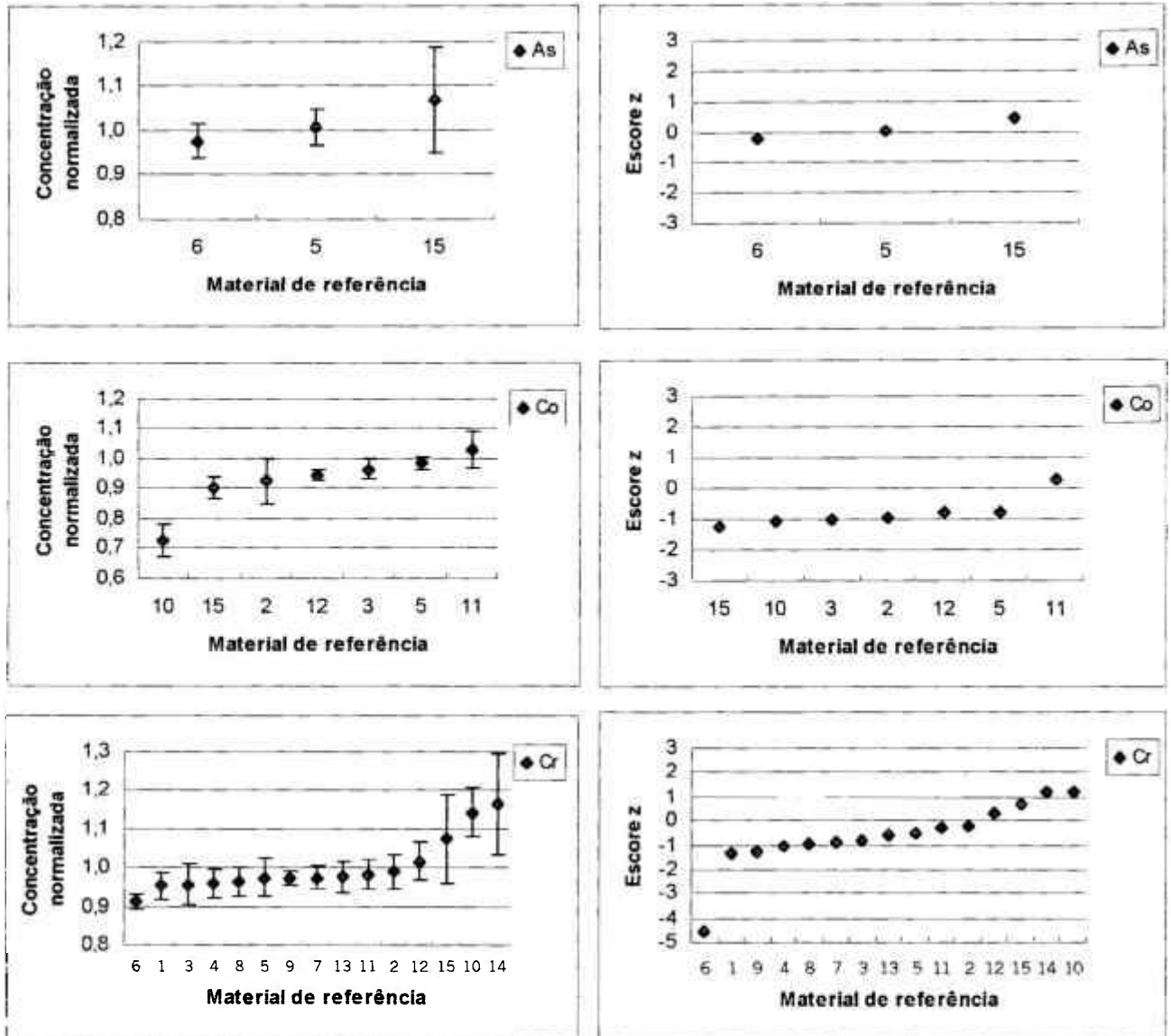


FIGURA 4.11 - Concentração normalizada em função dos valores certificados e escore z para MR de ferro e aço

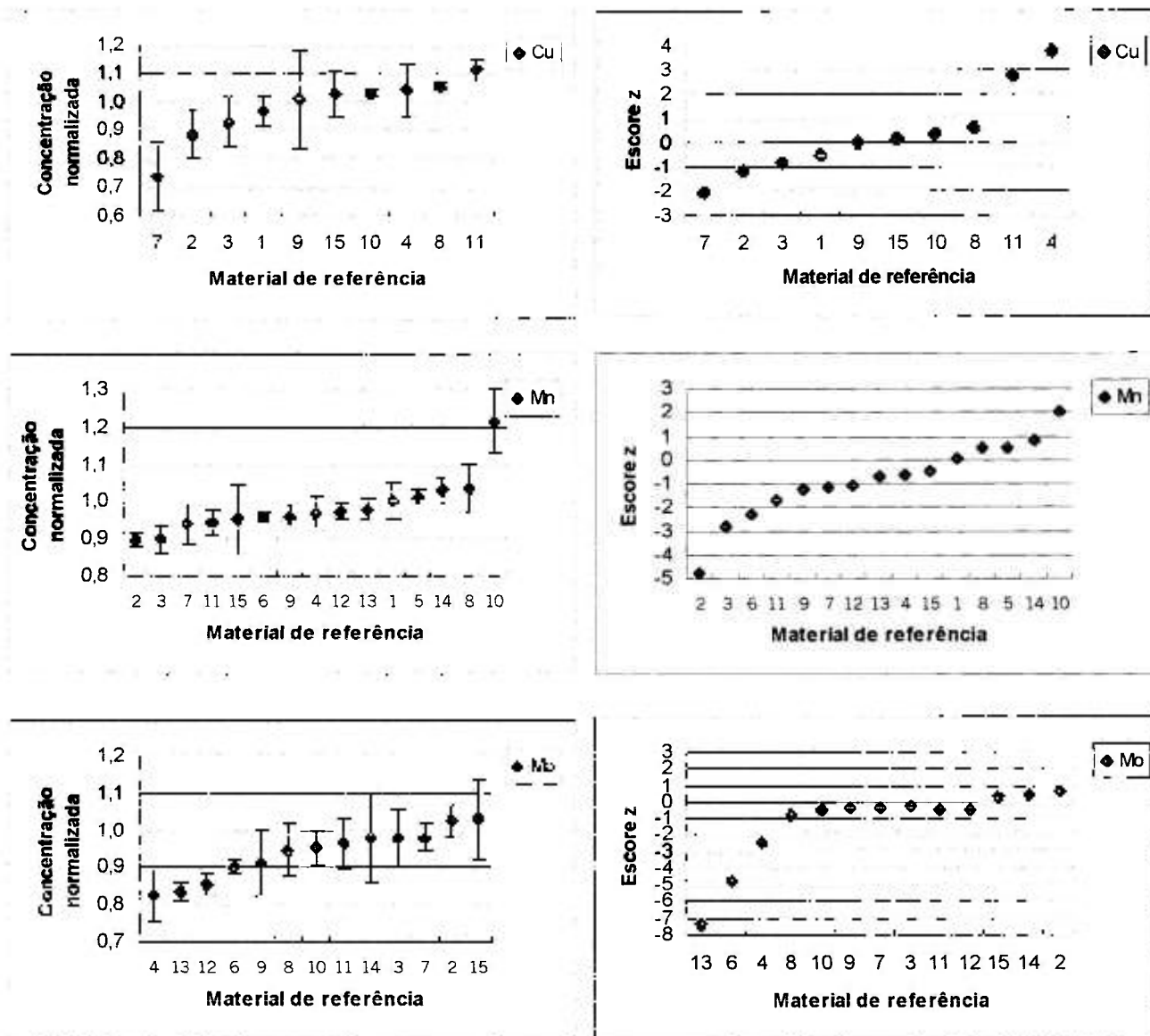


FIGURA 4.11 - Concentração normalizada em função dos valores certificados e escore z para MR de ferro e aço (continuação)

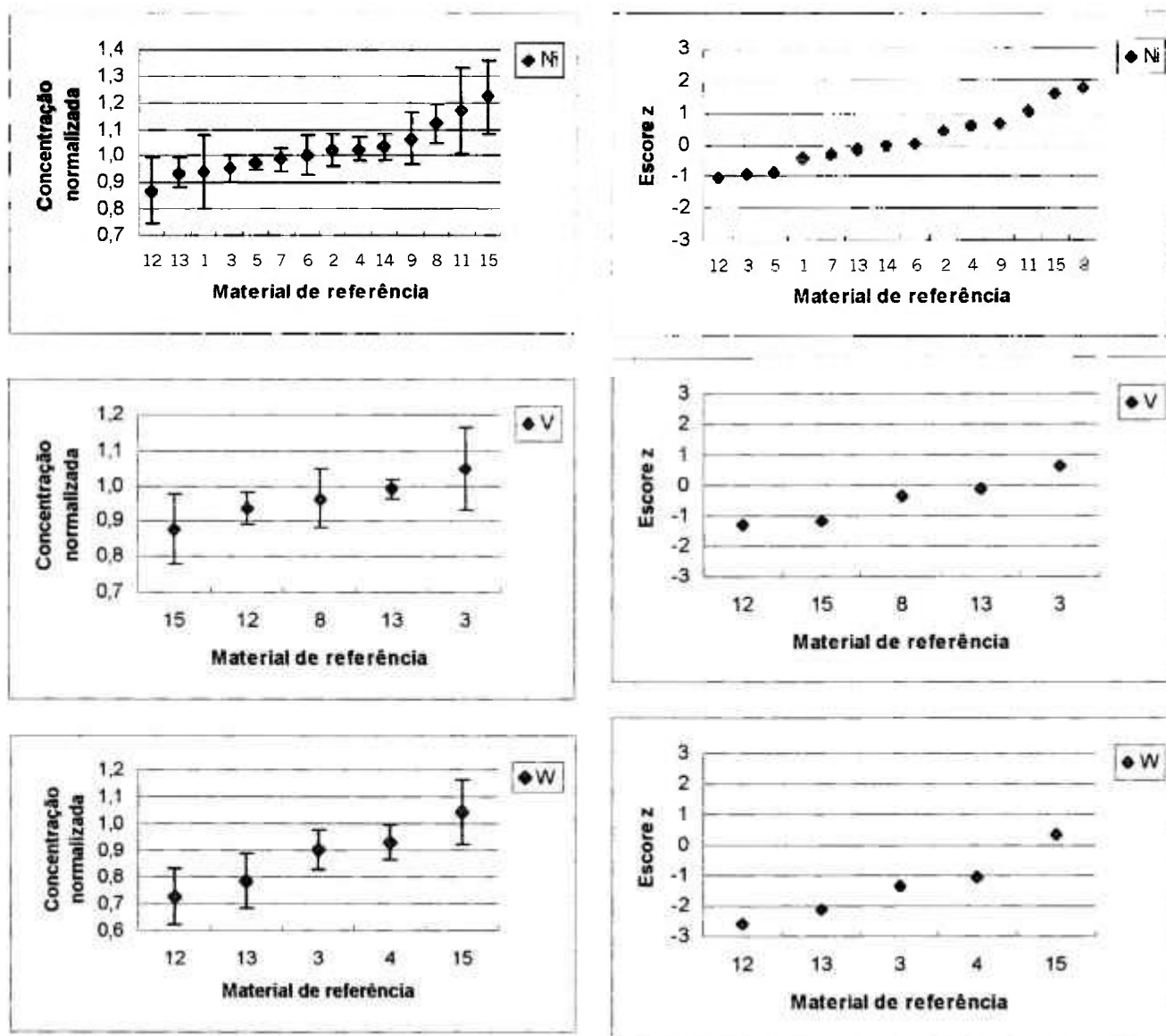


FIGURA 4.11 - Concentração normalizada em função dos valores certificados e escore z para MR de ferro e aço (continuação)

4.3.2. Materiais de referência de silício e ferro-silício

Ainda que não tenha sido possível analisar alguns elementos de interesse com valores certificados, tais como Al, C, Cu ou Ti, foram analisados muitos elementos de difícil determinação por métodos convencionais, como U, Th e terras raras. Isto ocorre porque para a matriz de silício, o ^{31}Si formado decai rapidamente e é possível analisar grande número de elementos, com período de irradiação relativamente maior, o que também melhora a sensibilidade da técnica. A maior parte dos resultados (81 %) apresentou desvio padrão relativo inferior a 15%. Alguns resultados ficaram na faixa de 20% o que pode ser explicado pela baixa concentração destes elementos nas amostras. Os valores de erro relativo ficaram abaixo de 12 % para todos os elementos com valor certificado, com exceção do resultado para Cr no MR em preparação, cujo valor obtido discorda do valor do resultado do programa interlaboratorial em 20 %. Este programa foi realizado pelo IPT com o intuito de compatibilizar os resultados obtidos por laboratórios de ensaio para silício, de várias instituições pública e produtores do Brasil e da Argentina, anteriormente ao processo de certificação do novo MR, utilizando diversas técnicas analíticas. É necessário melhor investigação deste resultado pois a precisão e exatidão obtidas para o elemento Cr foi boa para os outros MRC. É possível que os resultados do programa interlaboratorial não sejam satisfatórios para este elemento. De modo geral, os resultados obtidos para a precisão e exatidão são consistentes com o esperado para a INAA, na faixa de concentração estudada. A inspeção dos gráficos apresentados na FIG 4.12, também confirma a adequação do método ao estudo de amostras com matriz de silício.

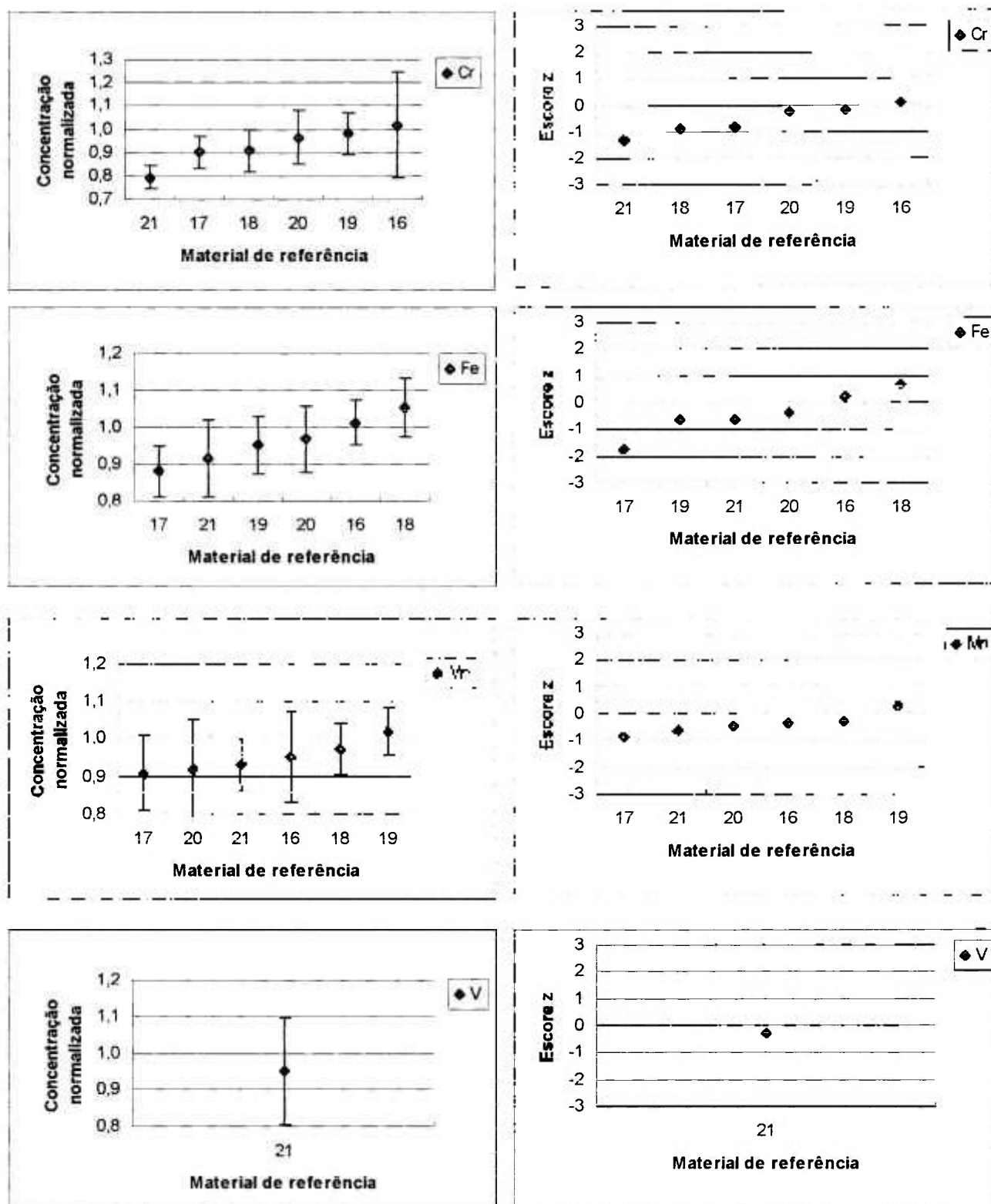


FIGURA 4.12 - Concentração normalizada em função dos valores certificados e escore z para MR de silício e ferro-silício

5. Conclusões

Os resultados obtidos mostraram que a análise por ativação com nêutrons instrumental pode ser utilizada com sucesso na determinação de diversos elementos em aço e ferro e 21 elementos em silício metálico, uma vez que esta matriz é bastante favorável à INAA. A precisão e exatidão ficaram em torno de 10 % para a maioria dos elementos. Assim, a INAA é técnica alternativa para a caracterização da composição química de materiais metálicos, com as vantagens de não haver necessidade de ataque químico das amostras e de seu caráter multielementar. Neste trabalho, foi realizada uma contribuição para a determinação de elementos não certificados nos materiais de referência analisados.

Por intermédio do estudo de interferências, foi possível quantificar as interferências de Cr em Ti e V; Mn em V e Fe e Co em Mn. Destas, apenas a interferência de Cr em Ti pode requerer correção na determinação do analito para as amostras analisadas. O estudo das interferências contribui para o processo de avaliação da incerteza do método de INAA no LAN, um dos requisitos para a obtenção de resultados confiáveis e significativos.

Pode-se dizer que a técnica de INAA é viável para a aplicação com sucesso na análise de materiais de interesse metalúrgico e na certificação de novos materiais de referência para composição química, não só no que se refere à certificação dos teores dos elementos, mas também durante as etapas de produção do material e na avaliação do seu grau de homogeneidade.

APÊNDICE A - Resultados dos testes de interferência em INAA obtidos neste trabalho

A.1 - Cálculo da massa aparente de analito

Para ilustrar o cálculo da massa aparente de analito devido à interferência em INAA, utiliza-se o caso da interferência de Co na determinação de Fe.

Foram realizadas duas séries de irradiação, tanto para o Fe quanto para o Co, obtendo-se gráficos como os da FIG 4.6, para ambos os picos do ^{59}Fe . Utilizou-se o coeficiente angular dos gráficos para se obter a sensibilidade específica (taxa de contagem por grama de elemento) para cada elemento, como apresentado na TAB A.1, para o sistema Co/Fe.

TAB A.1 - Sensibilidade específica para Fe, a partir da irradiação de ferro e cobalto

Série	Ferro cps Fe/g Fe		Cobalto cps Fe/g Co	
	1 099,25 keV	1 291,60 keV	1 099,25 keV	1 291,60 keV
1	382,04	254,15	51,346	34,42
2	437,29	290,3	49,738	33,173
média	409,665	272,225	50,542	34,075

Para o pico de 1099,25 keV tem-se 409,665 cps para cada 1 g de Fe. Como a taxa de contagem de Fe a partir de Co foi 50,542 cps por cada 1 g de Co, tem-se que a massa aparente de Fe a partir de Co é 0,12205 g Fe/g Co. De modo análogo, obtém-se 0,12517 g Fe/g Co para o pico de 1291,60 keV. Tomando-se a média para os dois picos, a massa aparente de Fe devido à interferência de Co é 0,12361 g Fe/g Co.

Os valores de massa aparente foram utilizados para se estimar o erro relativo para alíquotas de 0,050 g dos MRC cujos certificados apresentam valor certificado para o analito e o interferente. (TAB A1 a A8). Os resultados estão resumidos para os MRC de maior razão interferente/analito no texto principal.

TABELA A.1 - Erro na determinação de Ti devido à interferência por Cr em INAA, para amostras de 0,050 g dos MR utilizados neste trabalho

MR	Cr, %	Ti, %	$R_{Cr/Ti}$	Cr, g	Ti, μg	Ti do Cr, μg	Ti total, μg	Erro, %
3	16,1	0,002	8050	0,00805	1	8	9	829
4	23,72	0,02	1186	0,01186	10	12	22	122
8	0,487	0,022	22	0,00024	11	0,3	11,3	2,3
9	0,353	0,019	19	0,00018	9,5	0,2	9,7	1,9
11	0,485	0,001	485	0,00024	0,5	0,2	0,7	50
15	1,31	0,05	26	0,00066	25	1	26	2,7
16	0,011	0,02	0,6	0,00001	10	0,01	10,01	0,1
17	0,046	0,018	2,6	0,00002	9	0,02	9,02	0,3
18	0,02	0,051	0,4	0,00001	25,5	0,01	25,51	0,04
20	0,025	0,1	0,3	0,00001	50	0,01	50,01	0,03
21	0,083	0,007	12	0,00004	3,5	0,04	3,54	1,2

TABELA A.2 - Erro na determinação de V devido à interferência por Cr em INAA, para amostras de 0,050 g dos MR utilizados neste trabalho

MR	Cr, %	V, %	$R_{Cr/V}$	Cr, g	V, μg	V do Cr, μg	V total, μg	Erro, %
3	16,1	0,032	503,1	0,00805	16	0,5	16,5	3,0
4	23,72	0,03	790,7	0,01186	15	0,7	15,7	4,8
8	0,487	0,03	16,2	0,00024	15	0,01	15,01	0,1
12	4,38	1,83	2,4	0,00219	915	0,1	915,1	0,01
13	3,67	1,25	2,9	0,00184	625	0,1	625,1	0,02
14	0,022	0,01	2,2	0,00001	5	0,001	5,001	0,01
15	1,31	0,31	4,2	0,00066	155	0,04	155,04	0,03
21	0,083	4E-04	197,6	0,00004	0,21	0,002	0,212	1,2

TABELA A.3 - Erro na determinação de V devido à interferência por Mn em INAA, para amostras de 0,050 g dos MR utilizados neste trabalho

MR	Mn, %	V, %	R _{Mn/V}	Mn, g	V, µg	V do Mn, µg	V total, µg	Erro, %
3	2,88	0,032	90,0	0,00144	16	0,007	16,007	0,04
4	0,23	0,03	7,7	0,00012	15	0,001	15,001	0,004
8	0,722	0,03	24,1	0,00036	15	0,002	15,002	0,011
12	0,341	1,83	0,2	0,00017	915	0,001	915,001	0,0001
13	0,218	1,25	0,2	0,00011	625	0,001	625,001	0,0001
14	0,094	0,01	9,4	0,00005	5	0,0002	5,0002	0,004
15	1,5	0,31	4,8	0,00075	155	0,003	155,003	0,002
21	0,0078	4E-04	18,6	0,00000	0,21	0,00002	0,21002	0,009

TABELA A.4 - Erro na determinação de Mn devido à interferência por Fe em INAA, para amostras de 0,050 g dos MR utilizados neste trabalho

MR	Fe ^a , %	Mn, %	R _{Fe/Mn}	Fe, g	Mn, µg	Mn do Fe, µg	Mn total, µg	Erro, %
1	81,7	0,804	102	0,04084	402	1,2	403,2	0,29
2	67,5	1,5	45	0,03374	750	1,0	751,0	0,13
3	70,5	2,88	24	0,03526	1440	1,0	1441,0	0,07
4	62,0	0,23	270	0,03101	115	0,9	115,9	0,78
5	52,0	0,77	67	0,02598	385	0,8	385,8	0,20
6	70,2	0,698	101	0,03510	349	1,0	350,0	0,29
7	84,5	0,713	119	0,04225	357	1,2	357,7	0,34
8	89,1	0,722	123	0,04454	361	1,3	362,3	0,36
9	90,0	0,715	126	0,04499	358	1,3	358,8	0,36
10	99,9	0,044	2270	0,04993	22	1,4	23,4	6,6
11	99,8	0,823	121	0,04990	412	1,4	412,9	0,4
12	80,9	0,341	237	0,04043	171	1,2	171,7	0,7
13	83,2	0,218	382	0,04159	109	1,2	110,2	1,1
14	96,5	0,094	1027	0,04825	47	1,4	48,4	3,0
15	94,4	1,5	63	0,04720	750	1,4	751,4	0,2
16	24,1	0,029	831	0,01205	14,5	0,3	14,8	2,4
17	54,1	0,283	191	0,02705	142	0,8	142,3	0,55
18	25,2	0,16	158	0,01262	80,0	0,4	80,4	0,46
19	50,1	0,75	67	0,02503	375	0,7	375,7	0,19
20	0,7	0,036	18	0,00033	18	0,01	18,01	0,05
21	0,3	0,0078	36	0,00014	3,9	0,004	3,904	0,10

^a - concentração de Fe estimada por diferença;

TABELA A.5 - Erro na determinação de Mn devido à interferência por Co em INAA, para amostras de 0,050 g dos MR utilizados neste trabalho

MR	Co, %	Mn, %	R _{Co/Mn}	Co, µg	Mn, µg	Mn do Co, µg	Mn total, µg	Erro, %
2	0,045	1,5	0,03	23	750	0,0001	750,00011	0,000014
3	0,13	2,88	0,05	65	1440	0,0003	1440,0003	0,000021
5	0,054	0,77	0,07	27	385	0,0001	385,00013	0,000033
10	0,04	0,044	0,91	20	22	0,0001	22,000094	0,000427
11	0,0083	0,823	0,01	4	411,5	0,00002	411,50002	0,000005
12	0,029	0,341	0,09	15	170,5	0,0001	170,50007	0,000040
15	0,048	1,5	0,09	24	750	0,0001	750,00011	0,000015

TABELA A.6 - Erro na determinação de Fe devido à interferência por Co em INAA, para amostras de 0,050 g dos MR utilizados neste trabalho

MR	Co, %	Fe ^a , %	R _{Co/Fe}	Co, µg	Fe, g	Fe do Co, µg	Fe total, g	Erro, %
2	0,045	67,48	0,0007	23	0,033740	2,8	0,033743	0,008
3	0,13	70,51	0,0018	65	0,035255	8,0	0,035263	0,023
5	0,054	51,95	0,0010	27	0,025975	3,3	0,025978	0,013
10	0,04	99,86	0,0004	20	0,049930	2,5	0,049932	0,005
11	0,0083	99,79	0,00008	4	0,049895	0,5	0,049896	0,001
12	0,029	80,85	0,0004	15	0,040425	1,8	0,040427	0,004
15	0,048	94,4	0,0005	24	0,047200	3,0	0,047203	0,006

^a - concentração de Fe estimada por diferença;

APÊNDICE B - Resultados individuais para a concentração dos elementos obtidos por INAA para os materiais de referência de ferro e aço

Neste apêndice são apresentados os resultados individuais obtidos para as n determinações dos elementos nos materiais de referência de ferro e aço por INAA.

Os resultados para os elementos Co, Mn e W são apresentados como "Elemento1" e "Elemento2" para a primeira e a segunda energia de cada elemento, seguido do valor médio das determinações.

Os limites de confiança de 95%, LC, foram calculados levando-se em conta o parâmetro t de Student (TRIOLA, 1999), conforme descrito no item 2.3 desta dissertação. Também são apresentados os valores para concentração normalizada em função do valor certificado, $x_n \pm s_n$, e o valor para o escore z , calculado segundo BODE e DIJK (1997). Estes valores foram utilizados na construção dos gráficos apresentados no item Resultados e Discussão deste trabalho.

TABELA B1 - Concentração dos elementos obtidos por INAA para os materiais de referência de ferro e aço, $\mu\text{g g}^{-1}$ e resultados normalizados ($x_n \pm s_n$), escore z e limite de confiança de 95% (LC) - MRC1

Elemento	Valor certificado	Valor medido				n	x	s_e^b	S_r (%)	E_r (%)	t	LC	x_n	S_n	z			
		1	2	3	4													
As		32,4	0,3	37,3	0,3	37,9	0,3	40,0	0,3	4	37	3	8,7	3,182	5,1			
Co1		271,9	4,4	258,5	4,0	253,8	4,0	283,5	4,3	4	267	13	5,0	3,182	21,4			
Co2		283,9	4,6	260,2	4,0	251,8	4,0	274	4,3	4	267	14	5,3	3,182	22,7			
Co										8	267	13	4,8	2,365	10,7			
Cr%	16,21	0,03	15,0	0,2	15,3	0,2	15,2	0,2	16,3	0,2	4	15,5	0,6	3,182	0,9	0,953	0,036	-1,30
Cu	500	7	499	29	476	29	453	28	513	32	4	485	26	3,182	41,9	0,971	0,053	-0,54
Mn1	0,804	0,007	0,867	0,005	0,793	0,001	0,762	0,003	0,803	0	4	0,81	0,04	3,182	0,1	1,003	0,055	0,050
Mn2	0,804	0,007	0,862	0,012	0,787	0,04	0,769	0,008	0,803	0,01	4	0,81	0,04	3,182	0,1	1,002	0,050	0,03
Mn%	0,804	0,007									8	0,81	0,04	2,365	0,03	1,002	0,049	0,04
Mo			51,3	8,2	78,7	8,0	97,3	7,8	72,5	7,5	4	75	19	3,182	30,2			
Ni%	0,143	0,007	0,15	0,03	0,127	0,003	0,15	0,03	0,11	0,03	4	0,13	0,02	3,182	0,03	0,939	0,136	-0,42
V			247,7	5,6	244,8	5,3	279,9	6,5	261,6	4,3	4	258,5	16,0	3,182	25,5			
W1			2,3	0,3	2,6	0,3	3,0	0,4			3	2,6	0,4	4,303	0,9			
W2			1,7	0,2	2,1	0,2	1,6	0,2			3	1,8	0,3	4,303	0,7			
W										6	2,2	0,5	24,1	2,571	0,6			

^a incerteza calculada a partir do erro na taxa de contagem da amostra e do padrão;

^b desvio padrão experimental para média de n determinações.

TABELA B1 - Concentração dos elementos obtidos por INAA para os materiais de referência de ferro e aço, $\mu\text{g g}^{-1}$ e resultados normalizados ($x_n \pm s_n$), escore z e limite de confiança de 95% (LC) - continuação - MRC2

Elemento	Valor certificado	Valor medido				n	x	s_c^b	S_r (%)	E_r (%)	t	LC	N_n	S_n	z
		1	2	3	4										
As		82,2	0,5	86,5	0,5	85,5	0,5	79,7	0,5	4	83	3	3,182	5,0	-0,746
Co1	450	434,3	3,5	435,5	3,6	429	3,2	394,7	3,0	4	423	19	3,182	30,7	-0,949
Co2	450	413,1	3,5	433,2	3,7	428	3,2	392,1	3,0	4	417	18	3,182	29,3	-0,968
Co	450	413,1	3,5	433,2	3,7	428	3,2	392,1	3,0	8	417	17	2,365	14,3	-0,243
Cr%	17,81	17,6	0,2	18,4	0,2	17,9	0,1	16,6	0,1	4	17,6	0,8	3,182	1,2	-1,184
Cu	390	323	24	368	25					2	346	32	12,706	286	-5,222
Mn1	1,50	0,02	1,342	0,001	1,316	0,007	1,353	0,001	0,001	4	1,34	0,02	3,182	0,04	-4,069
Mn2	1,50	0,02	1,349	0,020	1,296	0,020	1,373	0,019	0,019	4	1,34	0,03	3,182	0,1	-4,760
Mn%	1,50	0,02								8	1,34	0,03	2,365	0,0	0,600
Mo	2,54	0,03	2,57	0,02	2,71	0,02	2,65	0,18	0,02	4	2,6	0,1	3,182	0,2	0,039
Ni%	9,93	0,05	9,7	0,2	10,3	0,2	11	0,2	9,7	4	10,2	0,6	3,182	1,0	0,062
V			311	56	338	55	282	18		3	310	28	4,303	70	
W1			5,9	0,4	7,0	0,4	6,7	0,5		3	7	2	4,303	4,5	
W2			6,4	0,3	6,3	0,3	6,3	0,3		3	6,3	0,5	4,303	1,2	
W										6	6,4	0,4	2,571	0,4	

^a incerteza calculada a partir do erro na taxa de contagem da amostra e do padrão;

^b desvio padrão experimental para média de n determinações.

TABELA B1 - Concentração dos elementos obtidos por INAA para os materiais de referência de ferro e aço, $\mu\text{g g}^{-1}$ e resultados normalizados ($x_n \pm s_n$), escore z e limite de confiança de 95% (LC) - continuação - MRC3

Elemento	Valor certificado	Valor medido				n	x	s_c^b	s_r (%)	E_r (%)	t	LC	x_n	s_n	z			
		1	2	3	4													
As		67,8	0,5	72,9	0,7	78,7	0,7	82,7	0,8	4	76	7	8,7	3,182	10	0,968	0,032	-1,006
Co1	1300	1227	7	1217	11,0	1291	12,0	1297	12	4	1258	42	3,3	3,182	67	0,964	0,039	-0,918
Co2	1300	1232	7	1196	11,0	1273	12,0	1313	12	4	1254	51	4,0	3,182	81	0,966	0,033	-1,023
Co	1300									8	1256	43	3,4	2,365	36	0,955	0,054	-0,825
Cr%	16,1	14,4	0,1	14,9	0,2	15,9	0,2	16,3	0,2	4	15,4	0,9	5,7	3,182	1,4	0,929	0,086	-0,822
Cu	1100									3	1022	95	9,2	4,303	235	0,897	0,030	-3,397
Mn1	2,88	2,51	0,01	2,71	0,01	2,55	0,01	2,56	0,01	4	2,58	0,09	3,4	3,182	0,1	0,902	0,045	-2,182
Mn2	2,88	2,51	0,04	2,79	0,04	2,54	0,04	2,55	0,04	4	2,6	0,1	5,0	3,182	0,2	0,899	0,036	-2,822
Mn%	2,88									8	2,59	0,1	4,0	2,365	0,1	0,980	0,078	-0,255
Mo	1200	1081	15	1117	17	1224	18	1282	19	4	1176	93	7,9	3,182	148	0,955	0,050	-0,912
Ni%	9,9	9,5	0,2	8,8	0,3	9,5	0,3	10,0	0,3	4	9,5	0,5	5,2	3,182	0,8	1,050	0,116	0,432
V	320									3	336	37	11,0	4,303	92	0,870	0,069	-1,871
W1	800	626	2	679	3	731	3	749	3	4	696	55	8,0	3,182	88	0,932	0,074	-0,921
W2	800	667	2	736	3	780	4	800	4	4	746	59	7,9	3,182	94	0,901	0,074	-0,921
W	800									8	721	59	8,2	2,365	50	0,901	0,074	-1,333

^a incerteza calculada a partir do erro na taxa de contagem da amostra e do padrão;

^b desvio padrão experimental para média de n determinações.

TABELA B1 - Concentração dos elementos obtidos por INAA para os materiais de referência de ferro e aço, $\mu\text{g g}^{-1}$ e resultados normalizados ($x_n \pm s_n$), escore z e limite de confiança de 95% (LC) - continuação - MRC4

Elemento	Valor certificado	Valor medido				n	x	s _c ^b	S _r (%)	E _r (%)	t	LC	x _n	S _n	z
		1	2	3	4										
As	26,3	0,3	25,9	0,3	27,0	0,3	24,8	0,2	4	26,0	0,9	3,5	3,182	1,5	
Co1			940,9	5,3	983,1	5,6	1031,0	1,0	3	985	45	4,6	4,303	112	
Co2			956,7	6,1	1001,4	5,7	1023,3	0,9	3	994	34	3,4	4,303	84	
Co									6	989	36	3,6	2,571	38	
Cr ^o %	23,72		21,8	0,2	22,9	0,2	23,6	0,08	3	22,8	0,9	4,0	4,303	2	0,960
Cu	1900	1984	85	1960	85	2004	87		3	1983	22	1,1	4,303	55	1,044
Mn1	0,23	0,218	0,001	0,219	0,001	0,216	0,001	0,239	4	0,22	0,01	4,8	3,182	0,02	0,970
Mn2	0,23	0,222	0,004	0,218	0,002	0,213	0,004	0,241	4	0,22	0,01	5,5	3,182	0,02	0,972
Mn ^o %	0,23								8	0,22	0,01	4,8	2,365	0,01	0,971
Mo	590	497	11	452	9,8	459	11	539,8	8,3	4	40	8,3	3,182	64	0,825
Ni ^o %	13,26								2	13,6	0,6	4,2	12,706	5	1,026
V	300								2						
W1	600	555	1	529	2	575	2	494,2	0,7	4	35	6,5	3,182	56	0,897
W2	600	591	2	563	2	620	2	532	2	4	38	6,5	3,182	60	0,961
W	600								8	557	39	7,1	2,365	33	0,929

^a incerteza calculada a partir do erro na taxa de contagem da amostra e do padrão;

^b desvio padrão experimental para média de n determinações.

TABELA B1 - Concentração dos elementos obtidos por INAA para os materiais de referência de ferro e aço, $\mu\text{g g}^{-1}$ e resultados normalizados ($x_n \pm s_n$), escore z e limite de confiança de 95% (LC) - continuação - MRC5

Elemento	Valor certificado	Valor medido				n	X	s_c^b	S_r (%)	E_r (%)	t	LC	x_n	s_n	z				
		1	2	3	4														
As	28	26,9	0,2	27,6	0,2	28,9	0,2	29,5	0,2	4	28	1,008	0,042	0,054					
Co1	540	538,6	0,5	531,4	0,5	513,5	3,3	530,8	3,4	4	529	0,979	0,020	-0,782					
Co2	540	550,1	0,5	537	0,4	523,5	3,4	530	3,4	4	535	0,991	0,021	-0,320					
Co	540									8	532	0,985	0,020	-0,754					
Cr ^o %	25,73	26,3	0,1	25,9	0,1	23,7	0,2	24,3	0,2	4	25	0,974	0,048	-0,544					
Cu		270	17	196	16	283	18			3	250	47	18,8	4,303					
Mn1	0,77	0,784	0,004	0,794	0,003	0,770	0,003	0,767	0,003	4	0,78	0,01	1,6	+1,1	3,182	0,02	1,011	0,016	0,544
Mn2	0,77	0,779	0,013	0,803	0,009	0,763	0,008	0,763	0,009	4	0,78	0,02	2,4	+0,9	3,182	0,03	1,009	0,025	0,327
Mn ^o %	0,77									8	0,78	0,01	1,9	+1,0	2,365	0,01	1,010	0,019	0,529
Mo		74,4	6,6	88,6	6,7	71,3	6,1	85,4	6,5	4	80	8	10,5	3,182	13				
Ni ^o %	20,7	20,8	0,01	20,4	0,01	19,5	0,3	20,2	0,3	4	20	1	2,7	-2,3	3,182	0,9	0,977	0,026	-0,870
V		747,4	10,2	746,2	8,0	741,7	60,9	762,5	7,5	4	749	9	1,2		3,182	14			
W1		9,0	0,3	10,3	0,3	10,1	0,3	11,0	0,3	4	10,1	0,8	8,2		3,182	1,3			
W2		9,4	0,2	10,1	0,8	11,2	0,2	11,0	0,2	4	10,4	0,8	8,0		3,182	1,3			
W										8	10,3	0,8	7,7		2,365	0,7			

^a incerteza calculada a partir do erro na taxa de contagem da amostra e do padrão;

^b desvio padrão experimental para média de n determinações.

TABELA B1 - Concentração dos elementos obtidos por INAA para os materiais de referência de ferro e aço, $\mu\text{g g}^{-1}$ e resultados normalizados ($x_n \pm s_n$), escore z e limite de confiança de 95% (LC) - continuação - MRC6

Elemento	Valor certificado	Valor medido				n	x	s_c^b	S_r (%)	E_r (%)	t	LC	x_n	s_n	z				
		1	2	3	4														
As	170	157,1	0,6	173,0	0,6	165,8	0,6	168,0	0,6	4	166	7	4,0	-2,4	3,182	11	0,976	0,039	-0,191
Co1		158,0	1,6	185,1	2,0	178,5	1,9	181,7	2,0	4	176	12	6,9		3,182	19			
Co2		160,9	1,6	184,5	56,0	176,9	54,0	178,9	55	4	175	10	5,8		3,182	16			
Co										8	176	10	5,9		2,365	9			
Cr%	17,65	0,04	15,7	0,1	16,5	0,1	16,0	0,1	16,2	0,1	16,1	0,3	2,1	-8,8	3,182	0,5	0,912	0,019	-4,572
Cu		175	15	230	18	191	17	214	19	4	203	24	12,0		3,182	39			
Mn1	0,698	0,008	0,661	0,003	0,666	0,003	0,663	0,003	0,685	0,003	0,67	0,01	1,6	-4,2	3,182	0,02	0,958	0,016	-2,147
Mn2	0,698	0,008	0,673	0,008	0,652	0,008	0,667	0,007	0,678	0,007	0,67	0,01	1,7	-4,4	3,182	0,02	0,956	0,016	-2,207
Mn%	0,698	0,008								8	0,67	0,01	1,5	-4,3	2,365	0,01	0,957	0,015	-2,285
Mo	2,19	0,01	1,93	0,008	2,03	0,0	1,95	0,008	1,99	0,008	1,98	0,04	2,2	-9,8	3,182	0,07	0,902	0,020	-4,729
Ni%	8,61	0,04	7,7	0,1	9,2	0,1	8,7	0,1	8,9	0,1	8,63	0,7	7,5	+0,2	3,182	1,0	1,002	0,075	0,023
V										4	242,2	7,2	3,0		3,182	12			
W1		20,5	0,3	20,0	0,3	20,3	0,3	20,4	0,4	4	20,3	0,2	1,1		3,182	0,3			
W2		21,5	0,3	22,0	0,3	21,5	0,3	20,9	0,3	4	21,5	0,4	2,1		3,182	0,7			
W										8	20,9	0,7	3,6		2,365	0,6			

^a incerteza calculada a partir do erro na taxa de contagem da amostra e do padrão;

^b desvio padrão experimental para média de n determinações.

TABELA B1 - Concentração dos elementos obtidos por INAA para os materiais de referência de ferro e aço, $\mu\text{g g}^{-1}$ e resultados normalizados ($x_n \pm s_n$), escore z e limite de confiança de 95% (LC) - continuação - MRC7

Elemento	Valor certificado	Valor medido				n	x	s_e^b	S_r (%)	E_r (%)	t	LC	x_n	S_n	z	
		1	2	3	4											
As		45,7	0,4	46,0	0,4	44,0	0,4	43,5	0,4	45	1	2,8	3,182	2		
Co1		244,8	3,6	255,9	3,6	246,3	2,7	254,9	2,8	250	6	2,3	3,182	9		
Co2		249,0	3,6	255,0	3,7	244,5	2,6	256,7	2,8	251	6	2,2	3,182	9		
Co										251	5	2,1	2,365	4		
Cr%	13,69	0,04	13,9	0,2	13,3	0,2	13,0	0,2	13,2	0,1	0,4	2,9	3,182	0,6	0,975	0,028
Cu	290	10	257	27	187	37	184	23	229	25	4	16,4	3,182	56	0,739	0,121
Mn1	0,713	0,006	0,646	0,001	0,655	0,003	0,728	0,003	0,649	0,005	4	5,9	3,182	0,1	0,939	0,055
Mn2	0,713	0,006	0,645	0,004	0,659	0,007	0,732	0,008	0,650	0,003	4	6,1	3,182	0,1	0,942	0,057
Mn%	0,713	0,006								0,67	0,04	5,5	2,365	0,03	0,940	0,052
Mo	700	40	711	11	704	13,0	661	11	668	11	4	3,7	3,182	40	0,980	0,036
Ni%	0,413	0,004	0,39	0,04	0,41	0,04	0,4	0,43	0,03	0,41	0,02	4,2	3,182	0,03	0,987	0,041
V			440	6	437	33	451	32	415	6	4	3,5	3,182	24		
W1			2,2	0,5	2,5	0,5	2,2	0,4	2,2	0,4	3	7,5	4,303	0,4		
W2			1,8	0,3	1,9	0,2	1,7	0,2	1,5	0,2	4	9,9	3,182	0,3		
W										2,0	0,3	17,5	2,447	0,3		

^a incerteza calculada a partir do erro na taxa de contagem da amostra e do padrão.

^b desvio padrão experimental para média de n determinações.

TABELA B1 - Concentração dos elementos obtidos por INAA para os materiais de referência de ferro e aço, $\mu\text{g g}^{-1}$ e resultados normalizados ($X_n \pm s_n$), escore z e limite de confiança de 95% (LC) - continuação - MRC8

Elemento	Valor certificado	Valor medido				n	x	s_c^b	S_r (%)	E_r (%)	t	LC	X_n	S_n	z
		1	2	3	4										
As	36,6	0,5	33,4	0,5	34,5	0,3	33,6	0,3	35	1	3,182	2	0,963	0,037	-0,96
Co1	45,5	1,4	44,3	1,3	50,8	2,4	44,9	2,3	46	3	3,182	5	1,057	0,092	0,61
Co2	45,0	1,3	42,8	1,2	50,2	2,2	43,5	2,0	45	3	3,182	5	1,028	0,067	0,41
Co									46	3	2,365	2	1,039	0,069	0,56
Cr%	0,487	0,006	0,471	0,06	0,473	0,09	0,444	0,08	0,47	0,02	3,182	0,03	1,033	0,063	0,52
Cu	0,433	0,004	0,484	0,008	0,44	0,01	0,41	0,01	0,46	0,04	3,182	0,06	0,946	0,071	-0,74
Mn1	0,722	0,005	0,748	0,003	0,700	0,002	0,712	0,003	0,74	0,05	3,182	0,08	1,124	0,070	1,74
Mn2	0,722	0,005	0,816	0,01	0,708	0,008	0,716	0,008	0,75	0,05	3,182	0,08	0,965	0,081	-0,33
Mn%	0,722	0,005							0,75	0,05	2,365	0,04	1,033	0,063	0,52
Mo	0,439	0,005	0,416	0,004	0,443	0,003	0,431	0,003	0,42	0,03	3,182	0,05	0,946	0,071	-0,74
Ni%	0,425	0,004	0,47	0,03	0,49	0,06	0,44	0,06	0,48	0,03	3,182	0,05	1,124	0,070	1,74
V	300	20	325,7	8,9	280,5	4,1	272,8	4,2	289	24	3,182	39	0,965	0,081	-0,33
W1			13,5	0,5	11,6	0,7	10,8	0,4	12	1	3,182	2			
W2			11,8	0,6	13,4	0,4	11,7	0,4	12	1	3,182	1,2			
W									12,2	0,9	2,365	0,8			

^a incerteza calculada a partir do erro na taxa de contagem da amostra e do padrão;

^b desvio padrão experimental para média de n determinações.

TABELA B1 - Concentração dos elementos obtidos por INAA para os materiais de referência de ferro e aço, $\mu\text{g g}^{-1}$ e resultados normalizados ($x_n \pm s_n$), escore z e limite de confiança de 95% (LC) - continuação - MRC9

Elemento	Valor certificado	Valor medido				n	x	s_c^b	s_r (%)	E_r (%)	t	LC	x_n	s_n	z
		1	2	3	4										
As	37,6	0,3	36,9	0,3	38,3	0,3	38	1	1,9	4,303	2	0,974	0,017	-1,290	
Co1	48,0	1,5	47,9	1,4	46,4	1,4	47	1	1,9	4,303	2	1,011	0,013	0,000	
Co2	48,1	1,3	44,6	1,3	46,4	1,3	46	2	3,8	4,303	4	0,959	0,037	-1,082	
Co							47	1,4	2,9	2,571	1,4	0,959	0,038	-1,056	
Cr%	0,353	0,004	0,350	0,005	0,343	0,005	0,338	0,005	1,8	4,303	0,01	0,974	0,017	-1,290	
Cu	0,47	100	0,470	0,009	0,474	0,008	0,482	0,009	1,3	4,303	0,02	1,011	0,013	0,000	
Mn1	0,715	0,004	0,713	0,002	0,685	0,003	0,660	0,003	3,9	4,303	0,07	0,959	0,037	-1,082	
Mn2	0,715	0,004	0,713	0,007	0,686	0,007	0,658	0,007	4,0	4,303	0,07	0,959	0,038	-1,056	
Mn%	0,715	0,004							3,5	2,571	0,03	0,959	0,034	-1,191	
Mo	40	10	35,3	3,1	33,8	5,0	40,3	5,3	9,3	4,303	8	0,912	0,085	-0,334	
Ni%	0,272	0,004	0,30	0,05	0,31	0,03	0,26	0,03	9,1	4,303	0,07	1,066	0,097	0,673	
V			14,1	4,0	12,4	6,4			9,1	4,303	4				
W1	2,7	0,3	2,2	0,2	1,7	0,2			22,7	4,303	1,2				
W2	2,5	0,2	3,1	0,2	2,2	0,2			17,6	4,303	1,1				
W							2,4	0,5	20,1	2,571	0,5				

^a incerteza calculada a partir do erro na taxa de contagem da amostra e do padrão;

^b desvio padrão experimental para média de n determinações.

TABELA B1 - Concentração dos elementos obtidos por INAA para os materiais de referência de ferro e aço, $\mu\text{g g}^{-1}$ e resultados normalizados ($x_n \pm s_n$), escore z e limite de confiança de 95% (LC) - continuação - MRC10

Elemento	Valor certificado	Valor medido				n	x	s_b	s_r (%)	E_r (%)	t	LC	x_n	s_n	z			
		1	2	3	4													
As		29,3	0,3	28,5	0,3	28,5	0,2	30,9	0,2	4	29,3	1,1	3,9	3,182	2	0,734	0,075	-1,020
Co1	40	25,0	1,5	31,5	1,7	31,2	1,2	29,7	1,3	4	29,4	3,0	10,2	3,182	5	0,720	0,032	-1,111
Co2	40	29,8	1,3	30,0	1,4	27,6	1,0	27,8	1,0	4	28,8	1,3	4,4	3,182	2	0,727	0,054	-1,066
Co	40									8	29,1	2,2	7,4	2,365	2	1,142	0,063	1,198
Cr%	0,03	0,033	0,001	0,037	0,001	0,034	0,001	0,033	0,001	4	0,034	0,002	5,5	3,182	94	1,030	0,078	0,347
Cu	760	805	34	722	37	750	32	855	35	4	783	59	7,5	3,182	0,007	1,202	0,101	1,658
Mn1	0,044	0,003	0,0570	0,0003	0,0494	0,0003	0,0487	0,0564	0,0003	4	0,0529	0,0044	8,4	3,182	0,005	1,228	0,075	2,258
Mn2	0,044	0,003	0,0562	0,0010	0,0525	0,0009	0,0502	0,0573	0,0010	4	0,0541	0,0033	6,1	3,182	0,003	1,215	0,083	1,997
Mn%	0,044	0,003								8	0,0535	0,0037	6,9	2,365	4	0,954	0,046	-0,490
Mo	49	4	44,1	2,0	45,6	2,2	48,7	1,7	48,5	1,8	46,7	2,3	4,8	3,182				
Ni%	0,033	0,002																
V																		
W1		2,7	0,2	3,1	0,2	2,9	0,1	3,2	0,2	4	3,0	0,2	7,5	3,182	0,4			
W2		2,8	0,2	3,6	0,2	3,2	0,2	3,3	0,2	4	3,2	0,3	10,2	3,182	0,5			
W										8	3,1	0,3	9,4	2,365	0,2			

^a incerteza calculada a partir do erro na taxa de contagem da amostra e do padrão;

^b desvio padrão experimental para média de n determinações.

TABELA B1 - Concentração dos elementos obtidos por INAA para os materiais de referência de ferro e aço, $\mu\text{g g}^{-1}$ e resultados normalizados ($x_n \pm s_n$), escore z e limite de confiança de 95% (LC) - continuação - MR11

Elemento	Valor certificado	Valor medido				n	x	s _c ^b	S _r (%)	E _r (%)	t	LC	X _n	S _n	z		
		1	2	3	4												
As		34,67	0,22	36,17	0,23	36,99	0,23	39,2	0,6	4	36,8	1,9	5,2	3,182	3		
Co1	83	86,87	0,10	87,40	0,10	94,34	0,31	77,90	1,90	4	86,6	6,7	7,8	3,182	11	1,044	0,402
Co2	83	80,36	0,09	87,39	0,09	85,89	0,09	82,70	1,80	4	84,1	3,2	3,8	3,182	5	1,013	0,160
Co	83									8	85,4	5,1	5,9	2,365	4	1,028	0,300
Cr%	0,485	0,03	0,454	0,008	0,494	0,008	0,471	0,006	0,476	4	0,476	0,017	3,7	3,182	0,03	0,981	0,036
Cu	1210	10	1301	26	1310	29	1377	29	1401	65	1347	49	3,7	3,182	78	1,113	0,041
Mn1	0,823	0,002	0,752	0,002	0,818	0,003	0,756	0,002	0,780	0,003	0,78	0,03	3,9	3,182	0,05	0,943	0,037
Mn2	0,823	0,002	0,752	0,007	0,813	0,009	0,765	0,008	0,786	0,008	0,78	0,03	3,4	3,182	0,04	0,947	0,032
Mn%	0,823	0,002								8	0,78	0,03	3,4	2,365	0,02	0,945	0,032
Mo	1550	50	1471	9	1561	10	1597	10	1360	20	1497	106	7,1	3,182	168	0,966	0,068
Ni%	0,408	0,004	0,48	0,04	0,56	0,05	0,47	0,04	0,40	0,03	0,48	0,07	14	3,182	0,1	1,170	0,161
V			11,0	6,6	13,5	6,3		9,5	6,4	3	11,3	2,0	18	4,303	5		
W1			21,0	0,2	21,7	0,2	22,8	0,3	23,2	0,5	22,2	1,0	4,5	3,182	2		
W2			22,5	0,3	23,0	0,3	24,2	0,3	21,1	0,7	22,7	1,3	5,7	3,182	2		
W										8	22,4	1,1	4,9	2,365	0,9		

^a incerteza calculada a partir do erro na taxa de contagem da amostra e do padrão;

^b desvio padrão experimental para média de n determinações.

TABELA B1 - Concentração dos elementos obtidos por INAA para os materiais de referência de ferro e aço, $\mu\text{g g}^{-1}$ e resultados normalizados ($x_n \pm s_n$), escore z e limite de confiança de 95% (LC) - continuação - MRC12

Elemento	Valor certificado	Valor medido				n	x	s_e^b	s_r (%)	E_r (%)	t	LC	x_n	s_n	z	
		1	2	3	4											
As		49,5	5,8	46,7	6,9	58,6	8,4	64,9	9,7	4	54,9	8,4	15,2	3,182	13	-0,8533
Co1	290	265,7	3,0	271,5	6,1	280,9	6,3	270,3	6,0	4	272,1	6,4	2,3	3,182	10	-0,708
Co2	290	273,1	3,1	277,8	6,3	281,1	6,4	269,6	6,2	4	275,4	5,1	1,8	3,182	8	-0,782
Co	290									8	273,8	5,6	2,1	2,365	5	-0,782
Cr%	4,38	0,08	4,14	0,04	4,56	0,09	4,62	0,09	0,09	4	4,46	0,2	4,8	3,182	0,3	0,3266
Cu	880	10								4	4,46	0,2	4,8	3,182	0,3	0,3266
Mn1	0,341	0,003	0,330	0,001	0,341	0,001	0,324	0,001	0,331	0,001	4	0,33	0,01	3,182	0,01	-1,240
Mn2	0,341	0,003	0,330	0,004	0,346	0,004	0,328	0,004	0,331	0,004	4	0,33	0,01	3,182	0,01	-0,825
Mn%	0,341	0,003								8	0,33	0,01	2,2	2,365	0,01	-1,072
Mo	4,90	0,03	3,96	0,04	4,23	0,1	4,25	0,1	4,29	0,1	4	4,2	0,2	3,182	0,2	-4,678
Ni%	0,230	0,003	0,22	0,02				0,18	0,05	2	0,20	0,03	14,1	12,706	0,25	-1,055
V	1,83	0,02	1,616	0,006	1,721	0,007	1,702	0,013	1,825	0,013	4	1,72	0,09	3,182	0,1	-1,294
W1	6,28	0,01	3,73	0,01	4,05	0,04	4,03	0,04	4,07	0,03	4	3,97	0,16	3,182	0,3	-14,33
W2	6,28	0,01	4,79	0,02	5,19	0,06	5,32	0,06	5,31	0,06	4	5,15	0,25	3,182	0,4	-4,528
W	6,28	0,01								8	4,56	0,66	14,5	2,365	0,6	-2,596

^a incerteza calculada a partir do erro na taxa de contagem da amostra e do padrão;

^b desvio padrão experimental para média de n determinações.

TABELA B1 - Concentração dos elementos obtidos por INAA para os materiais de referência de ferro e aço, $\mu\text{g g}^{-1}$ e resultados normalizados ($x_n \pm s_n$), escore z e limite de confiança de 95% (LC) - continuação - MRC13

Elemento	Valor certificado				Valor medido				n	x	s_x^b	S_r (%)	E_r (%)	t	LC	X_n	S_n	z
	1	2	3	4	1	2	3	4										
As	86,4	2,8	81,8	2,6	74,2	2,1	70,7	2,2	4	78	7	9,1	3,182	11	0,977	0,040	-0,568	
Co1	462,8	5,7	425,9	5,2	488,0	4,2	465,0	4,4	4	460	26	5,6	3,182	41	0,976	0,034	-0,615	
Co2	444,3	5,4	420,3	5,5	483	4,6	467,0	4,4	4	454	27	6,0	3,182	43	0,977	0,026	-0,713	
Co									8	457	25	5,4	2,365	21	0,977	0,028	-0,693	
Cr%	3,67	0,02	3,71	0,04	3,69	0,03	3,55	0,03	4	3,59	0,15	4,1	3,182	0,2	0,977	0,040	-0,568	
Cu	1010	40																
Mn1	0,218	0,004	0,219	0,001	0,219	0,001	0,208	0,001	4	0,21	0,01	3,5	3,182	0,01	0,976	0,034	-0,615	
Mn2	0,218	0,004	0,215	0,003	0,220	0,003	0,208	0,003	4	0,21	0,01	2,6	3,182	0,01	0,977	0,026	-0,713	
Mn%	0,218	0,004							8	0,21	0,01	2,9	2,365	0,01	0,977	0,028	-0,693	
Mo	8,35	0,04	7,03	0,06	6,85	0,1	6,8	0,1	4	7,0	0,2	2,6	3,182	0,3	0,835	0,022	-7,391	
Ni%	0,088	0,04	0,09	0,03	0,08	0,02	0,08	0,01	4	0,08	0,005	6,1	12,706	0,03	0,938	0,057	-0,136	
V	1,25	0,09	1,212	0,007	1,231	0,001	1,226	0,006	4	1,24	0,03	2,6	3,182	0,05	0,991	0,026	-0,118	
W1	2,00	0,03	1,467	0,008	1,331	0,007			2	1,40	0,10	6,9	12,706	0,9	0,700	0,048	-5,966	
W2	2,00	0,03	1,750	0,012	1,724	0,012			2	1,74	0,02	1,1	12,706	0,2	0,869	0,009	-7,475	
	2,00	0,03							4	1,6	0,2	13	3,182	0,3	0,784	0,102	-2,104	

^a incerteza calculada a partir do erro na taxa de contagem da amostra e do padrão;

^b desvio padrão experimental para média de n determinações.

TABELA B1 - Concentração dos elementos obtidos por INAA para os materiais de referência de ferro e aço, $\mu\text{g g}^{-1}$ e resultados normalizados ($x_n \pm s_n$), escore z e limite de confiança de 95% (LC) - continuação - MRC15

Elemento	Valor certificado	Valor medido				n	x	s_c^b	S_r (%)	E_r (%)	t	LC	x_n	S_n	z					
		1	2	3	4															
As	100	97,7	1,0	97,1	1,0	111,0	1,0	121,9	1,6	4	107	12	11,1	+6,9	3,182	19	1,069	0,119	0,444	
Co1	480	400,3	5,5	405,4	5,6	447,3	189,0	485,8	6,3	4	435	40	9,2	-9,4	3,182	64	0,906	0,083	-1,099	
Co2	480	401,1	5,6	403,9	5,6	442,4	212,0	482,9	6,3	4	433	38	8,9	-9,9	3,182	61	0,901	0,080	-1,199	
Co	480	10								8	434	36	8,4	-9,7	2,365	30	0,903	0,076	-1,222	
Cr%	1,31	0,01	1,290	0,020	1,280	0,020	1,470	0,020	1,590	0,020	4	1,41	0,15	10,6	+7,4	3,182	0,2	1,074	0,114	0,654
Cu	1000	100	936	69	843	73	1105	83	1230	88	4	1029	173	16,8	+2,9	3,182	275	1,029	0,173	0,14
Mn1	1,50	0,01	1,475	0,005	1,349	0,004	1,356	0,004	1,350	0,004	4	1,38	0,06	4,5	-7,8	3,182	0,10	0,922	0,041	-1,877
Mn2	1,50	0,01	1,480	0,015	1,744	0,018	1,331	0,013	1,346	0,013	4	1,48	0,19	13,0	-1,7	3,182	0,30	0,984	0,128	-0,12
Mn%	1,50	0,01								8	1,43	0,14	9,8	-4,7	2,365	0,12	0,953	0,094	-0,508	
Mo	280	10	276	13	252	14,0	323	14	302	15,0	4	288	31	10,7	2,9	3,182	49	1,029	0,110	0,255
Ni%	0,30	0,01	0,32	0,05	0,39	0,05	0,39	0,05		3	0,37	0,04	11,0	+22	4,303	0,10	1,222	0,135	1,60	
V	3100	100	3064	132	2329	408	2830	38	2669	118	4	2723	309	11,3	-12	3,182	491	0,878	0,100	-1,16
W1	460	10	416,9	2,1	401,1	2,0	492,1	2,4	510,6	2,5	4	455	54	11,9	-1,0	3,182	86	0,990	0,118	-0,088
W2	460	10	461,3	3,2	459,1	3,2	522,8	3,7	567,2	3,6	4	503	52	10,4	+9,3	3,182	83	1,093	0,114	0,80
W	460	10								8	479	55	11,6	+4,1	2,365	46	1,041	0,120	0,33	
	94,4		115,8	9,8	115,4	9,8	129,5	11	142,6	12	4	126	13	10,3	+33	3,182	20,6	1,333	0,137	2,42
	94,4		97,9	10	94,9	9,8	110,2	11	119,5	12	4	106	11	10,8	+12	3,182	18,1	1,119	0,120	0,98
	94,4									8	116	16	13,5	+23	2,365	13,1	1,226	0,165	1,36	

^a incerteza calculada a partir do erro na taxa de contagem da amostra e do padrão;

^b desvio padrão experimental para média de n determinações.

APÊNDICE C - Resultados individuais para a concentração dos elementos obtidos por INAA para as amostras de ferro e aço

Neste apêndice são apresentados os resultados individuais obtidos para as n determinações dos elementos nas amostras de ferro e aço por INAA.

Os resultados para as os elementos Co, Mn e W são apresentados como "Elemento1" e "Elemento2" para a primeira e a segunda energia de cada elemento, seguido do valor médio das determinações.

Os limites de confiança de 95%, LC, foram calculados levando-se em conta o parâmetro t de Student (TRIOLA, 1999) conforme descrito no item 2.3 desta dissertação.

TABELA C1 - Concentração dos elementos obtidos por INAA para as amostras de ferro e aço, $\mu\text{g g}^{-1}$ e limite de confiança de 95% (LC)- A1

Elemento	Valor medido $\bar{x} \pm s^a$								n	x	s_e^b	S_r (%)	t	LC
	1	2	3	4	5	6	7	8						
As	29,2	0,2	32,6	0,2	33,1	0,2	31,0	0,4	4	31	2	5,6	3,182	3
Co1	559,9	6,4	578,7	6,6	597,0	6,8	541,5	3,9	4	569	24	4,2	3,182	38
Co2	573,7	6,5	571,5	6,5	604	6,9	556,2	4,3	4	576	20	3,5	3,182	32
Co									8	577	21	3,6	2,365	17
Cr%	11,4	0,2	11,8	0,2	12,3	0,2	11,6	0,1	4	11,8	0,4	3,3	3,182	0,6
Cu	1093	30	1141	31	1119	32	1033	82	4	1097	47	4,3	3,182	74
Mn1	0,712	0,003	0,685	0,003	0,681	0,003	0,665	0,003	4	0,69	0,02	2,8	3,182	0,03
Mn2	0,707	0,008	0,680	0,007	0,671	0,007	0,655	0,007	4	0,68	0,02	3,2	3,182	0,03
Mn%									8	0,68	0,02	2,9	2,365	0,02
Mo%	0,466	0,002	0,524	0,0	0,541	0,002	0,496	0,03	4	0,51	0,03	6,5	3,182	0,05
Ni%	4,0	0,1	3,9	0,1	4,3	0,1	3,9	0,1	4	4,0	0,2	4,7	3,182	0,3
W1	116,5	0,4	121,9	0,4	132,7	0,4	128,3	0,9	4	125	7	5,7	3,182	11
W2	123,3	0,6	131,4	0,6	136,4	0,6	134,2	1,0	4	131	6	4,4	3,182	9
W									8	128	7	5,4	2,365	6

^a incerteza calculada a partir do erro na taxa de contagem da amostra e do padrão;

^b desvio padrão experimental para a média de n determinações.

TABELA C1 - Concentração dos elementos obtidos por INAA para as amostras de ferro e aço, $\mu\text{g g}^{-1}$ e limite de confiança de 95% (LC) - continuação - A2

Elemento	Valor medido				n	x	s_e^b	S_r (%)	t	LC
	1	2	3	4						
As	39,3	0,5	35,2	0,3	4	38	2	6,3	3,182	4
Co1	855,4	5,5	947,8	6,0	4	889	42	4,7	3,182	67
Co2	873,1	6,1	830,2	6,5	4	869	31	3,6	3,182	50
Co					8	882	36	4,1	2,365	30
Cr%	17,7	0,1	18,6	0,2	4	18,1	0,6	3,0	3,182	0,9
Cu	1154	102	1516	110	4	1451	210	14,4	3,182	333
Mn1	0,876	0,004	0,870	0,003	4	0,87	0,01	1,6	3,182	0,02
Mn2	0,897	0,010	0,874	0,010	4	0,88	0,02	2,2	3,182	0,03
Mn%					8	0,87	0,02	1,9	2,365	0,01
Mo%	2,07	0,01	2,18	0,01	4	2,08	0,09	4,4	3,182	0,14
Ni%	9,3	0,2	9,8	0,2	4	9,6	0,3	3,3	3,182	0,5
W1	174,1	1,2	185,9	1,3	4	179	7	4,0	3,182	11
W2	196	1,3	201,6	1,4	4	196	5	2,6	3,182	8
W					8	188	11	5,9	2,365	9

^a incerteza calculada a partir do erro na taxa de contagem da amostra e do padrão;

^b desvio padrão experimental para a média de n determinações.

TABELA C1 - Concentração dos elementos obtidos por INAA para as amostras de ferro e aço, $\mu\text{g g}^{-1}$ e limite de confiança de 95% (LC)- continuação - A3

Elemento	Valor medido				n	x	s _e ^b	S _r (%)	t	LC				
	1	2	3	4										
As	23,9	0,3	24,3	0,2	22,9	0,2	24,1	0,3	4	23,8	0,6	3	3,182	1
Co1	43,1	1,2	44,7	1,4	43,1	1,3	44,1	1,7	4	43,8	0,8	2	3,182	1
Co2	42,3	1,1	46,3	1,2	43,3	1,2	43,4	1,5	4	43,8	1,7	4	3,182	3
Co									8	43,7	1,2	3	2,365	1
Cr%	0,140	0,002	0,138	0,002	0,130	0,002	0,162	0,003	4	0,14	0,01	10	3,182	0,02
Cu	284	23	312	21	258	20	249	25	4	276	28	10	3,182	45
Mn1	1,285	0,005	1,106	0,005	1,170	0,005	1,105	0,005	4	1,17	0,08	7	3,182	0,13
Mn2	1,268	0,015	1,095	0,013	1,169	0,013	1,106	0,011	4	1,16	0,08	7	3,182	0,13
Mn%									8	1,16	0,08	7	2,365	0,06
Mo	531,5	6,1	540	5,1	517,2	4,9	494,9	7,6	4	521	20	4	3,182	31
Ni%	0,13	0,02	0,11	0,02	0,11	0,02			3	0,12	0,01	11	4,303	0,03
W1	2,8	0,2	3,0	0,2	2,7	0,2	2,7	0,2	4	2,8	0,1	5	3,182	0,2
W2	3,0	0,2	3,2	0,2	2,8	0,2	2,1	0,2	4	2,8	0,5	17	3,182	0,8
W									8	2,8	0,3	12	2,365	0,3

^a incerteza calculada a partir do erro na taxa de contagem da amostra e do padrão;

^b desvio padrão experimental para a média de n determinações.

TABELA C1 - Concentração dos elementos obtidos por INAA para as amostras de ferro e aço, $\mu\text{g g}^{-1}$ e limite de confiança de 95% (LC) - continuação - A4

Elemento	Valor medido				n	x	s _e ^b	s _r (%)	t	LC				
	1	2	3	4										
As	31,6	0,5	30,2	0,4	31,8	0,5	30,8	0,3	4	30,9	0,8	2,6	3,182	1
Co1	49,9	1,5	51,4	1,5	47,6	1,5	44,0	1,2	4	48	3	6,7	3,182	5
Co2	51,5	1,4	49,8	1,3	48,7	1,3	42,9	1,1	4	48	4	7,7	3,182	6
Co									8	49	3	6,6	2,365	3
Cr%	0,197	0,003	0,186	0,003	0,193	0,003	0,177	0,002	4	0,19	0,01	4,7	3,182	0,01
Cu	2367	132	2359	127	2332	132	2387	86	4	2361	23	1,0	3,182	36
Mn1	0,736	0,003	0,819	0,003	0,742	0,002	0,726	0,002	4	0,76	0,04	5,6	3,182	0,1
Mn2	0,738	0,008	0,804	0,009	0,754	0,005	0,721	0,008	4	0,75	0,04	4,7	3,182	0,1
Mn%									8	0,76	0,04	4,8	2,365	0,03
Mo%	541	8	515	8,0	527	8	498	6	4	520	18	3,5	3,182	29
Ni%	0,24	0,03	0,25	0,03	0,19	0,03	0,20	0,03	4	0,22	0,03	13	3,182	0,05
W1	22,8	0,6	21,3	0,5	20,9	0,5	22,0	0,4	4	21,8	0,8	3,8	3,182	1
W2	23,8	0,6	22,1	0,6	24,0	0,6	23,8	0,4	4	23,4	0,9	3,8	3,182	1
W									8	22,6	1,2	5,3	2,365	1

^a incerteza calculada a partir do erro na taxa de contagem da amostra e do padrão;

^b desvio padrão experimental para a média de n determinações.

APÊNDICE D - Resultados individuais para a concentração dos elementos obtidos por INAA para os materiais de referência de silício e ferro-silício

Neste apêndice são apresentados os resultados individuais obtidos para as n determinações dos elementos nos materiais de referência de silício e ferro-silício por INAA.

Os resultados para os elementos Br, Co, Eu, Fe, Mn, Nd, U, Th, Sb, Sm, Tb, W e Yb são apresentados como "Elemento1", "Elemento2", etc, para a primeira, a segunda e as energias seguintes de cada elemento, seguido do valor médio das determinações. Para Cr, Eu e Fe, são apresentados resultados tanto para a primeira quanto para a segunda determinação dos radionuclídeos, designados pro "Elemento-1" e "Elemento-2". Especificou-se os radionuclídeos nos casos em que mais de um deles foi utilizado na detecção do sinal analítico (Sb e Yb).

Os limites de confiança de 95%, LC, foram calculados levando-se em conta o parâmetro t de Student (TRIOLA, 1999), conforme descrito no item 2.3 desta dissertação. Também são apresentados os valores para concentração normalizada em função do valor certificado, $x_n \pm s_n$, e o valor para o escore z , calculado segundo BODE e DIJK (1997). Estes valores foram utilizados na construção dos gráficos apresentados no item Resultados e Discussão deste trabalho.

TABELA D1 - Concentração dos elementos obtidos por INAA para os materiais de referência de silício e ferro-silício, $\mu\text{g g}^{-1}$ e resultados normalizados ($x_n \pm s_n$), escore z e limite de confiança de 95% (LC) - MRC16

Elemento	Valor certificado	Valor medido				n	x	s _c ^b	s _r (%)	E _r (%)	t	LC	x _n	s _n	z
		1	2	3	4										
As		1,28	0,03		1,07	0,03	2	1,2	0,1	12,6	12,706	1,3			
Br1		0,18	0,03		0,12	0,02	2	0,15	0,04	28,3	12,706	0,4			
Br2															
Br															
Co1	4,2	0,5	4,5	0,3	4,8	0,3	3	4,5	0,3	6,7	4,303	0,7			
Co2			4,8	0,3	4,8	0,3	2	4,8	0,0	0,0	12,706	0,0			
Co							5	4,6	0,3	5,8	2,571	0,3			
Cr-1	110	78,8	119,5	8,0	133,2	8,4	3	111	28	25,6	4,303	70	1,005	0,257	0,014
Cr-2	110	20	91,5	3,4	104,6	2,7	3	114	28	24,3	4,303	69	1,032	0,251	0,104
Cr	110	20			144,5	3,0	6	112	25	22,4	2,447	25	1,018	0,228	0,063
K															
Eu1-1		0,11	0,01				1	0,11	0,01	9,1	12,706	0,1			
Eu2-1															
Eu3-1															
Eu-1							1	0,11	0,01	9,1	12,706	0,1			
Eu1-2			0,16	0,02			2	0,15	0,02	14,6	12,706	0,2			
Eu2-2															
Eu3-2			0,13	0,02			2	0,16	0,04	22,8	12,706	0,3			
Eu-2							4	0,15	0,02	16,3	3,182	0,04			
Eu							5	0,14	0,03	19,5	2,571	0,03			
Fel-1	24,1	0,2	26,7	12,6	24,8	1,0	2	26	1	5,2	12,706	12	1,068	0,056	1,215
Fe2-1	24,1	0,2	24,6	11,1	25,7	1,1	2	25	1	3,1	12,706	7	1,044	0,032	1,307
Fe-1	24,1	0,2					4	25	1	3,8	3,182	2	1,056	0,040	1,375
Fe1-2	24,1	0,2	22,3	0,5	24,8	0,5	2	24	2	7,5	12,706	16	0,977	0,073	-0,309
Fe2-2	24,1	0,2	23,8	0,7	22,9	0,6	2	23	1	2,7	12,706	6	0,969	0,026	-1,124
Fe-2	24,1	0,2					4	23	1	4,7	3,182	2	0,973	0,045	-0,586
Fe	24,1	0,2					8	24	1	5,9	2,365	1	1,015	0,059	0,242

^a incerteza calculada a partir do erro na taxa de contagem da amostra e do padrão;

^b desvio padrão experimental para a média de n determinações.

TABELA D1 - Concentração dos elementos obtidos por INAA para os materiais de referência de silício e ferro-silício, μg^{-1} e resultados normalizados ($x_n \pm s_n$), escore z e limite de confiança de 95% (LC) - continuação - MRC16

Elemento	Valor certificado	Valor medido				n	x	s _e ^b	S _r (%)	E _r (%)	t	LC	X _n	S _n	z				
		1	2	3	4														
La1		5,31	0,06		5,31	0,06	2	5,3	0,06	1,1	12,706	0,5							
La2																			
La3					5,32	0,09	1	5,3	0,1	1,7	12,706	1							
La4					5,44	0,04	2	5,3	0,2	4,0	12,706	2							
La							5	5,3	0,1	2,0	2,571	0,1							
Mn1	290	242,5	1,8	247,4	1,9	330,8	2,7	278,7	1,9	4	275	41	14,8	-5,2	3,182	65	0,948	0,140	-0,335
Mn2	290	250,0	5,4	254,5	5,6	324,6	7,6	281,2	5,4	4	278	34	12,3	-4,3	3,182	54	0,957	0,118	-0,313
Mn	290									8	276	35	12,6	-4,8	2,306	28	0,952	0,120	-0,344
Mo		6,2	0,6	6,7	0,4					2	6,5	0,4	5,5		12,706	3			
Na				13,3	0,2			13,6	0,2	2	13,5	0,2	1,6		12,706	1,9			
Nd1		4,07	1,4	3,95	1,67			5,8	0,9	3	5	1	22,5		4,303	3			
Nd2																			
Nd										3	5	1	22,5		4,303	3			
U1				0,92	0,03			0,89	0,02	2	0,91	0,02	2,3		12,706	0,2			
U2		1,00	0,11	1,12	0,08			0,93	0,05	3	1,02	0,10	9,5		4,303	0,2			
U3				0,84	0,07			0,90	0,05	2	0,87	0,04	4,9		12,706	0,4			
U										7	0,94	0,09	9,7		2,447	0,1			
Th1				0,7	0,4					1	0,7	0,4	57,1		12,706	5,1			
Th2		0,7	0,2	1,0	0,1					2	0,9	0,2	25,0		12,706	1,9			
Th										3	0,8	0,2	21,7		4,303	0,4			
Sb122				0,27	0,02			0,26	0,01	2	0,27	0,01	2,7		12,706	0,1			
Sb124A																			
Sb124B																			
Sb124																			
Sb										2	0,27	0,01	2,7		12,706	0,1			
Sc				0,89	0,02			0,83	0,02	2	0,86	0,04	4,9		12,706	0,4			

^a incerteza calculada a partir do erro na taxa de contagem da amostra e do padrão;

^b desvio padrão experimental para a média de n determinações.

TABELA D1 - Concentração dos elementos obtidos por INAA para os materiais de referência de silício e ferro-silício, $\mu\text{g g}^{-1}$ e resultados normalizados ($x_n \pm s_n$), escore z e limite de confiança de 95% (LC) - continuação -MRC16

Elemento	Valor certificado		Valor medido				n	x	s_e^b	s_r (%)	E_r (%)	t	LC	x_n	s_n	z
	1	2	1	2	3	4										
Sm1		0,81	0,02			0,87	0,01	2	0,84	0,04	5,1	12,706	0,4			
Sm2		0,84	0,01			0,90	0,01	2	0,87	0,04	4,9	12,706	0,4			
Sm								4	0,86	0,04	4,5	3,182	0,1			
Tb1																
Tb2																
Tb																
V	18,2	1,2	17,3	1,2	19,2	1,4	21,8	2,6	19,1	1,9	10,2	3,182	3,1			
W1	0,31	0,03	0,36	0,03			0,31	0,02	0,33	0,03	8,8	4,303	0,1			
W2			0,40	0,04			0,38	0,03	0,39	0,01	3,6	12,706	0,1			
W								5	0,35	0,04	11,6	2,571	0,05			
Yb169A			0,26	0,08				1	0,26	0,08	30,8	12,706	1,0			
Yb169B																
Yb169C							0,20	0,05	0,20	0,05	25,0	12,706	0,6			
Yb169								2	0,23	0,04	18,4	12,706	0,4			
Yb175							0,18	0,03	0,18	0,03	16,7	12,706	0,4			
Yb								3	0,21	0,04	19,5	4,303	0,1			

^a incerteza calculada a partir do erro na taxa de contagem da amostra e do padrão;

^b desvio padrão experimental para a média de n determinações.

TABELA D1 - Concentração dos elementos obtidos por INAA para os materiais de referência de silício e ferro-silício, $\mu\text{g g}^{-1}$ e resultados normalizados ($x_n \pm s_n$), escore z e limite de confiança de 95% (LC) - continuação - MRC17

Elemento	Valor certificado	Valor medido				n	x	s_e^b	s_r (%)	E_r (%)	t	LC	N_p	s_n	z
		1	2	3	4										
As		18,1	0,1	19,5	0,1	17,65	0,05			4,303	2				
Br1															
Br2															
Br															
Co1			23,6	1,3	23,3	1,1		0,9		12,706	2				
Co2		24,1	2,6	23,3	1,3	25,1	1,3	3,7		4,303	2				
Co								3,2		2,776	0,9				
Cr-1	460	356	35	430	28	442	34	11,4	-11,0	4,303	116	0,890	0,101	-0,825	
Cr-2	460	402	15	416,0	9,5	443	271	5,0	-8,6	4,303	52	0,914	0,045	-0,879	
Cr	460							7,9	-9,8	2,571	34	0,902	0,071	-0,873	
K															
Eu1-1		0,11	0,03					27,3		12,706	0,4				
Eu2-1															
Eu3-1															
Eu-1															
Eu1-2			0,15	0,03	0,09	0,03		27,3		12,706	0,4				
Eu2-2															
Eu3-2															
Eu-2															
Eu			0,14	0,03				22,5		3,182	0,04				
Fe1-1	54,1	0,2	44,8	4	50,4	2,4	42,0	2,0	-15,5	4,303	11	0,845	0,079	-1,954	
Fe2-1	54,1	0,2	52,6	4,7	50,1	2,5	41,6	1,7	-11,1	4,303	14	0,889	0,107	-1,040	
Fe-1	54,1	0,2						10,1	-13,3	2,571	5	0,867	0,087	-1,520	
Fe1-2	54,1	0,2	52,3	2,1	46,7	1,1	45,5	0,9	-11,0	4,303	9	0,890	0,067	-1,632	
Fe2-2	54,1	0,2	50,1	2,5	49,6	1,4	46,7	1,1	-9,8	4,303	5	0,902	0,034	-2,870	
Fe-2	54,1	0,2						5,4	-10,4	2,571	3	0,896	0,048	-2,157	
Fe	54,1	0,2						7,8	-11,8	2,201	2	0,882	0,069	-1,716	

^a incerteza calculada a partir do erro na taxa de contagem da amostra e do padrão;

^b desvio padrão experimental para a média de n determinações.

TABELA D1 - Concentração dos elementos obtidos por INAA para os materiais de referência de silício e ferro-silício, $\mu\text{g g}^{-1}$ e resultados normalizados ($x_n \pm s_n$), escore z e limite de confiança de 95% (LC) - continuação - MRC17

Elemento	Valor certificado	Valor medido							LC	X _n	S _n	z					
		1	2	3	4	n	x	s _e ^b					S _r (%)	E _r (%)	t		
La1		27,6	0,3	26,8	0,2			2	27,2	0,6	2,1		12,706	5			
La2																	
La3																	
La4		28,7	0,2	26,7	0,2			2	27,7	1,4	5,1		12,706	13			
La																	
Mn1	2830	2104,9	7,6	2687,8	9,7	2667,6	13	2790	10	2563	310	12,1	3,182	1,5			
Mn2	2830	2135,1	26	2677,0	32	2680,8	36	2835	31	2582	307	11,9	3,182	493	-9,4	0,906	0,109
Mn	2830									2572	286	11,1	2,365	239	-8,8	0,912	0,108
Mo		25,7	2,0	24,7	1,2	23,8	0,7			24,7	1,0	3,8	4,303	2	-9,1	0,909	0,101
Na		13,3	0,2	17,9	0,3					16	3	20,9	12,706	29			
Nd1		19,2	3,6	17,1	2,3	17,7	1,5			18,0	1,1	6,0	4,303	3			
Nd2																	
Nd										18,0	1,1	6,0	4,303	3			
U1		1,20	0,02	0,98	0,05	1,07	0,02			1,1	0,1	10,2	4,303	0,3			
U2		1,47	0,07	1,44	0,14	1,32	0,08			1,4	0,1	5,6	4,303	0,2			
U3		1,12	0,06	1,19	0,15	1,22	0,08			1,2	0,1	4,4	4,303	0,1			
U										1,2	0,2	13,3	2,306	0,1			
Th1																	
Th2				0,89	0,23	1,1	0,2			1,0	0,1	14,9	12,706	1,3			
Th										1,0	0,1	14,9	12,706	1,3			
Sb122		5,95	0,08	6,24	0,06					6,1	0,2	3,4	12,706	2			
Sb124A		6,9	0,5	7,7	0,4					7,3	0,6	7,7	12,706	5			
Sb124B		6,9	0,7	6,6	0,4					6,8	0,2	3,1	12,706	2			
Sb124										7,0	0,5	6,7	3,182	0,8			
Sb										6,7	0,6	9,1	2,571	0,6			
Sc		0,55	0,04	0,59	0,03	0,52	0,02			0,55	0,04	6,3	4,303	0,1			

^a incerteza calculada a partir do erro na taxa de contagem da amostra e do padrão.

^b desvio padrão experimental para a média de n determinações.

TABELA D1 - Concentração dos elementos obtidos por INAA para os materiais de referência de silício e ferro-silício, $\mu\text{g g}^{-1}$ e resultados normalizados ($x_n \pm s_n$), escore z e limite de confiança de 95% (LC) - continuação - MRC17

Elemento	Valor certificado	Valor medido				LC	t	x_n	s_n	z	
		1	2	3	4						
Sm1		3,54	0,04			12,706	0,5				
Sm2	3,32	0,01	3,18	0,01		12,706	0,9				
Sm						4,303	0,5				
Tb1											
Tb2											
Tb											
V	17,1	8,9		25,3	1,8	23,9	0,8	3	22	4,303	11
W1	5,88	0,08		6,13	0,04			2	6,0	12,706	2
W2	5,52	0,08	5,2	2,2	6,00	0,05		3	5,6	4,303	1
W								5	5,7	2,776	0,5
Yb169A											
Yb169B											
Yb169C											
Yb169											
Yb175											
Yb											

^a incerteza calculada a partir do erro na taxa de contagem da amostra e do padrão;

^b desvio padrão experimental para a média de n determinações.

TABELA D1 - Concentração dos elementos obtidos por INAA para os materiais de referência de silício e ferro-silício, $\mu\text{g g}^{-1}$ e resultados normalizados ($x_n \pm s_n$), escore z e limite de confiança de 95% (LC) - continuação - MRC18

Elemento	Valor certificado	Valor medido				n	x	s_c^b	S_r (%)	E_r (%)	t	LC	x_n	s_n	z
		1	2	3	4										
As		4,49	0,05	5,20	0,06	2	4,7	0,4	8,7	12,706	3,7				
Br1				0,51	0,04	1	0,51	0,04	7,8	12,706	0,5				
Br2				0,44	0,04	1	0,44	0,04	9,1	12,706	0,5				
Br						2	0,48	0,05	10,4	12,706	0,44				
Co1				24,7	1,4	2	24,2	0,7	2,9	12,706	6				
Co2		27,0	2,9	25,6	1,4	3	25,1	2,2	8,7	4,303	5				
Co						5	24,7	1,7	6,7	2,776	2				
Cr-1	200	164	16	216	14	3	184	28	15,1	4,303	69	0,919	0,139	-0,549	
Cr-2	200	177,2	6,8	182	4,3	3	180	2	1,4	4,303	6	0,899	0,012	-1,959	
Cr	200	10				6	182	18	9,8	2,571	19	0,909	0,089	-0,892	
K															
Eu1-1		0,60	0,02	0,58	0,05	3	0,57	0,04	6,3	4,303	0,1				
Eu2-1															
Eu3-1				0,44	0,13	2	0,44	0,01	1,6	12,706	0,1				
Eu-1						5	0,52	0,04	7,0	2,776	0,04				
Eu1-2				0,60	0,03	2	0,59	0,02	3,6	12,706	0,2				
Eu2-2															
Eu3-2				0,57	0,03	1	0,57	0,03	5,3	12,706	0,4				
Eu-2						3	0,58	0,02	3,0	4,303	0,04				
Eu						8	0,5	0,1	12,7	2,306	0,1				
Fel-1	25,23	0,03	24,2	2,2	30,1	1,4	27	3	11,4	4,303	8	1,060	0,120	0,495	
Fe2-1	25,23	0,03	28,8	2,6	27,6	1,2	28	1	4,0	4,303	3	1,097	0,044	2,211	
Fe-1	25,23	0,03					6	27	7,7	2,571	2	1,078	0,083	0,935	
Fe1-2	25,23	0,03	28,8	1,2	24,9	1,4	26	2	8,0	4,303	5	1,045	0,084	0,536	
Fe2-2	25,23	0,03	27,2	1,3	26,5	0,8	26	2	7,6	4,303	5	1,020	0,078	0,256	
Fe-2	25,23	0,03					6	26	7,1	2,571	2	1,033	0,074	0,440	
Fe	25,23	0,03					12	27	7,5	2,201	1	1,055	0,079	0,702	

^a incerteza calculada a partir do erro na taxa de contagem da amostra e do padrão;

^b desvio padrão experimental para a média de n determinações.

TABELA D1 - Concentração dos elementos obtidos por INAA para os materiais de referência de silício e ferro-silício, $\mu\text{g g}^{-1}$ e resultados normalizados ($x_n \pm s_n$), escore z e limite de confiança de 95% (LC) - continuação - MRC18

Elemento	Valor certificado	Valor medido										t	LC	N _n	S _n	z	
		1	2	3	4	n	x	s _c ^b	S _r (%)	E _r (%)							
La1		14,1	0,2	14,7	0,1	14,1	0,1	3	14,3	0,3	2,4	4,303	0,9				
La2																	
La3																	
La4		14,4	0,1	14,6	0,1	14,4	0,1	3	14,5	0,1	0,8	4,303	0,3				
La																	
Mn1	1600	1386,3	5,9	1532,2	6,5	1670,9	8,3	4	1555	127	8,1	3,182	202	0,972	0,679	-0,278	
Mn2	1600	1427	18	1500	19	1667	24	4	1560	116	7,4	3,182	184	0,975	0,072	-0,260	
Mn	1600							8	1558	112	7,2	2,306	92	0,974	0,070	-0,281	
Mo		27,6	1,9	27,8	1,2	27,3	0,9	3	27,6	0,3	0,9	4,303	0,6				
Na		14,6	0,2	13	0,2	15,1	0,2	3	14	1	7,7	4,303	3				
Nd1																	
Nd2																	
Nd																	
U1		1,05	0,06	1,14	0,04	0,88	0,02	3	1,0	0,1	12,9	4,303	0,3				
U2		1,52	0,18	1,53	0,13			2	1,5	0,01	0,5	12,706	0,1				
U3		1,24	0,18	1,21	0,11	0,93	0,08	3	1,1	0,2	15,2	4,303	0,4				
U								8	1,2	0,2	20,5	2,306	0,2				
Th1																	
Th2																	
Th																	
Sb122		2,22	0,04	1,97	0,03	2,04	0,03	3	2,1	0,1	6,2	4,303	0,3				
Sb124A		2,7	0,4	1,8	0,2	2,0	0,2	3	2,2	0,5	21,8	4,303	1,2				
Sb124B		2,4	0,4	1,4	0,2	2,2	0,2	3	2,0	0,5	26,5	4,303	1,3				
Sb124								6	2,1	0,5	22,0	2,571	0,5				
Sb								9	2,1	0,4	17,7	2,306	0,3				
Sc		3,2	0,1	3,27	0,06	3,07	0,05	3	3,2	0,1	3,2	4,303	0,3				

^a incerteza calculada a partir do erro na taxa de contagem da amostra e do padrão;

^b desvio padrão experimental para a média de n determinações.

TABELA D1 - Concentração dos elementos obtidos por INAA para os materiais de referência de silício e ferro-silício, $\mu\text{g g}^{-1}$ e resultados normalizados ($x_n \pm s_n$), escore z e limite de confiança de 95% (LC) - continuação - MRC18

Elemento	Valor certificado	Valor medido				n	x	s_c^b	s_r (%)	E_r (%)	t	LC	x_n	s_n	z
		1	2	3	4										
Sm1	2,9	0,03	3,26	0,03	2,73	0,03	3	3,0	0,3	9,1	4,303	0,7			
Sm2	2,25	0,01			2,28	0,01	2	2,3	0,02	0,9	12,706	0,2			
Sm							5	2,7	0,4	15,9	2,776	0,5			
Tb1															
Tb2															
Tb															
V	36,2	8,8	30,2	3,8	36,2	3,5	30,9	12,3	4	33	3,182	5			
W1			5,08	0,06					1	5,1	12,706	0,8			
W2	5,19	0,07	5,04	0,08					2	5,1	12,706	1,0			
W									3	5,1	4,303	0,2			
Yb169A			2,4	0,1			2,1	0,09	2	2,3	12,706	2			
Yb169B							2,2	0,2	1	2,2	12,706	3			
Yb169C			2,1	0,1			1,8	0,1	2	2,0	12,706	2			
Yb169									5	2,1	2,776	0,3			
Yb175	2,38	0,08	2,33	0,06			2,41	0,06	3	2,4	4,303	0,1			
Yb									8	2,2	2,306	0,2			

^a incerteza calculada a partir do erro na taxa de contagem da amostra e do padrão;

^b desvio padrão experimental para a média de n determinações.

TABELA D1 - Concentração dos elementos obtidos por INAA para os materiais de referência de silício e ferro-silício, $\mu\text{g g}^{-1}$ e resultados normalizados ($x_n \pm s_n$), escore z e limite de confiança de 95% (LC) - continuação - MRC19

Elemento	Valor certificado	Valor medido				n	x	s _c ^b	s _r (%)	E _r (%)	t	LC	x _n	s _n	z				
		1	2	3	4														
As		34,6	0,2	34,5	0,2	38,9	0,1	39,6	0,2	4	36,9	2,7	7,4	3,182	4				
Br1						0,47	0,04	0,43	0,04	2	0,45	0,03	6,3	12,706	0,3				
Br2						0,52	0,04	0,49	0,04	3	0,55	0,07	13,5	4,303	0,2				
Br										5	0,51	0,08	14,9	2,776	0,1				
Co1		39,0	2,6	37,7	2,3	45,2	2,7	37,5	1,7	4	40	4	9,1	3,182	6				
Co2		42,9	3,2	35,1	1,9	40,0	2,4	38,9	1,8	4	39	3	8,2	3,182	5				
Co										8	40	3	8,1	2,365	3				
Cr-1	800	632	60	812	50	842	70	783	46	4	767	93	12,2	3,182	148	0,959	0,117	-0,334	
Cr-2	800	846	24	776	17	836	19	755	12	4	803	45	5,6	3,182	71	1,004	0,056	0,060	
Cr	800									8	785	70	9,0	2,365	59	0,982	0,088	-0,193	
K		27,5	2,7			27,2	2,2			2	27,4	0,2	0,8	12,706	1,9				
Eu1-1																			
Eu2-1																			
Eu3-1																			
Eu-1																			
Eu1-2																			
Eu2-2																			
Eu3-2																			
Eu-2																			
Eu																			
Fe1-1	50,05	0,04	52,1	4,5	58,3	3,8	47,5	2,7	44,3	1,9	4	51	6	3,182	10	1,010	0,121	0,082	
Fe2-1	50,05	0,04	45,2	3,0	50,6	2,7	45,2	2,3	45,7	1,9	4	47	3	3,182	4	0,933	0,052	-1,284	
Fe-1	50,05	0,04									8	49	5	2,365	4	0,971	0,096	-0,299	
Fe1-2	50,05	0,04	44,2	1,2	45,6	1,1	48,5	1,2	44,2	0,8	4	46	2	3,182	3	0,912	0,041	-2,182	
Fe2-2	50,05	0,04	50,6	1,9	45,8	1,4	50,0	1,5	44,8	0,9	4	48	3	3,182	5	0,955	0,058	-0,769	
Fe-2	50,05	0,04									8	47	3	2,365	2	0,933	0,052	-1,281	
Fe	50,05	0,04									16	48	4	2,132	2	0,952	0,077	-0,619	

^a incerteza calculada a partir do erro na taxa de contagem da amostra e do padrão;

^b desvio padrão experimental para a média de n determinações.

TABELA D1 - Concentração dos elementos obtidos por INAA para os materiais de referência de silício e ferro-silício, $\mu\text{g g}^{-1}$ e resultados normalizados ($x_n \pm s_n$), escore z e limite de confiança de 95% (LC) - continuação - MRC19

Elemento	Valor certificado	Valor medido				n	x	s_b^b	s_r (%)	E_r (%)	t	LC	x_n	s_n	z					
		1	2	3	4															
La1		3,20	0,09	3,68	0,10	3,17	0,07	3,23	0,07	4	3,3	0,2	7,3	3,182	0,4					
La2																				
La3			3,32	0,12			3,21	0,09		2	3,3	0,1	2,4	12,706	0,7					
La4		3,19	0,03	3,52	0,04	3,32	0,03	3,24	0,03	4	3,3	0,1	4,4	3,182	0,2					
La						10	3,3	0,2	5,0				5,0	2,262	0,1					
Mn1	7500	100	7568	24	8103	33	7961	33	6887	31	4	7630	544	7,1	+1,7	3,182	866	1,017	0,073	0,234
Mn2	7500	100	7586	58	8090	95	7965	86	7008	82	4	7662	486	6,3	+2,2	3,182	773	1,022	0,065	0,327
Mn	7500	100									8	7646	478	6,3	+1,9	2,365	400	1,019	0,064	0,299
Mo			171,9	8,5			188,0	6,4	216,1	7,4	3	192	22	11,7		4,303	56			
Na			18,0	0,1	18,1	0,3	22,3	0,1	27,3	0,3	4	21	4	20,5		3,182	7			
Nd1																				
Nd2																				
Nd																				
U1			0,56	0,07	0,57	0,05	0,51	0,03	0,51	0,05	4	0,54	0,03	6,0		3,182	0,1			
U2					0,52	0,13					1	0,52	0,13	25,0		12,706	1,7			
U3						0,35	0,11	0,55	0,14	2	0,45	0,14	31,4		12,706	1,3				
U										7	0,51	0,07	14,6		2,447	0,1				
Th1			1,1	0,4	1,1	0,3	1,4	0,4			3	1,20	0,17	14,4		4,303	0,4			
Th2											3	1,20	0,06	4,8		4,303	0,1			
Th											4	60	9	14,6		3,182	14			
Sb122			69,5	0,5	50,2	0,3	65,5	0,3	56	0,4	4	69	15	21,2		3,182	23			
Sb124A			87,9	2,4	55,7	1,1	73,1	1,5	59,5	0,9	4	68	13	18,4		3,182	20			
Sb124B			82,8	4,8	56,7	2,6	75,0	3,5	59,1	2,2	4	69	1	1,9		3,182	1			
Sb124											8	66	12	17,9		2,365	43			
Sb											12	66	12	17,9		12,706	43			
Sc			0,82	0,03	0,83	0,03	0,96	0,03	0,85	0,02	4	0,87	0,06	7,5		3,182	0,1			

^a incerteza calculada a partir do erro na taxa de contagem da amostra e do padrão;

^b desvio padrão experimental para a média de n determinações.

TABELA D1 - Concentração dos elementos obtidos por INAA para os materiais de referência de silício e ferro-silício, $\mu\text{g g}^{-1}$ e resultados normalizados ($x_n \pm s_n$), escore z e limite de confiança de 95% (LC) - continuação - MRC19

Elemento	Valor certificado	Valor medido				n	x	s ^b	s _r (%)	E _r (%)	t	LC	x _n	s _n	z
		1	2	3	4										
Sm1		0,66	0,01			0,60	0,01	2	0,63	0,04	6,7	12,706	0,4		
Sm2	0,60	0,01		0,64	0,01			2	0,62	0,03	4,6	12,706	0,3		
Sm								4	0,63	0,03	4,8	3,182	0,05		
Tb1															
Tb2															
Tb															
V	21,8	4,7	28,4	5,1	25,3	1,0	23,9	2,1	4	25	3	3,182	4		
W1	27,79	0,09	23,9	0,1	31,25	0,07			3	28	4	4,303	9		
W2	29,89	0,12	23,8	0,2	31,09	0,10			3	28	4	4,303	10		
W									6	28	3	2,571	4		
Yb169A															
Yb169B															
Yb169C															
Yb169															
Yb175															
Yb															

^a incerteza calculada a partir do erro na taxa de contagem da amostra e do padrão;

^b desvio padrão experimental para a média de n determinações.

TABELA D1 - Concentração dos elementos obtidos por INAA para os materiais de referência de silício e ferro-silício, $\mu\text{g g}^{-1}$ e resultados normalizados ($x_n \pm s_n$), escore z e limite de confiança de 95% (LC) - continuação - MRC20

Elemento	Valor certificado	Valor medido							t	LC	x_n	s_n	z					
		1	2	3	4	n	s_c^b	S_r (%)						E_r (%)				
As		0,99	0,04	0,93	0,03	0,96	0,02	1,20	0,03	4	1,0	0,1	12,0	3,182	0,2			
Br1						0,47	0,04	0,43	0,04	2	0,5	0,03	6,3	12,706	0,3			
Br2						0,52	0,04	0,63	0,03	3	0,5	0,1	13,5	4,303	0,2			
Br										5	0,5	0,1	14,9	2,776	0,1			
Co1		3,8	0,5	2,9	0,2			2,9	0,1	3	3,2	0,5	16,2	4,303	1			
Co2		4,2	0,3	2,8	0,2			2,8	0,2	3	3,3	0,8	24,7	4,303	2			
Co										6	3,2	0,6	18,8	2,571	0,6			
Cr-1	250	10	279	27	277,7	1,8	228	19	230	14	254	29	11,2	3,182	45	1,5	0,114	0,122
Cr-2	250	10	254	24	191,3	8,0	230,6	5,2	240,2	3,7	229	27	11,8	3,182	43	-8,4	0,108	-0,730
Cr	250	10								8	241	29	12,0	2,365	24	-3,5	0,115	-0,283
K		72,8	5,1	77,8	11,8	82,7	4,4			3	78	5	6,4	4,303	12			
Eu1-1		0,89	0,03	0,80	0,02					2	0,8	0,1	7,5	12,706	0,6			
Eu2-1																		
Eu3-1																		
Eu-1										2	0,8	0,1	7,5	12,706	0,6			
Eu1-2		0,79	0,02	0,98	0,02			0,94	0,02	3	0,9	0,1	11,1	4,303	0,2			
Eu2-2		0,68	0,06							1	0,7	0,1	8,8	12,706	0,8			
Eu3-2		0,68	0,06							1	0,7	0,1	8,8	12,706	0,8			
Eu-2										5	0,8	0,1	17,4	2,776	0,2			
Eu										7	0,8	0,1	14,5	2,447	0,1			
Fel-1	0,65	0,02	0,77	0,08	0,67	0,05	0,6	0,04	0,56	0,03	4	0,7	14,2	3,182	0,1	0,0	0,142	0,000
Fe2-1	0,65	0,02	0,62	0,06	0,51	0,05	0,59	0,04	0,61	0,04	4	0,6	8,6	3,182	0,1	-10,4	0,077	-1,255
Fe-1	0,65	0,02								8	0,6	0,1	12,6	2,365	0,1	-5,2	0,119	-0,422
Fe1-2	0,65	0,02	0,71	0,06	0,64	0,02	0,61	0,02	0,63	0,01	4	0,6	6,7	3,182	0,1	-0,4	0,067	-0,052
Fe2-2	0,65	0,02	0,64	0,04	0,65	0,02	0,63	0,02	0,64	0,02	4	0,64	1,3	3,182	0,01	-1,5	0,013	-0,463
Fe-2	0,65	0,02								8	0,64	0,03	4,5	2,365	0,02	-1,0	0,045	-0,176
Fe	0,65	0,02								16	0,63	0,06	9,3	2,132	0,03	-3,1	0,090	-0,324

^a incerteza calculada a partir do erro na taxa de contagem da amostra e do padrão;

^b desvio padrão experimental para a média de n determinações.

TABELA D1 - Concentração dos elementos obtidos por INAA para os materiais de referência de silício e ferro-silício, $\mu\text{g g}^{-1}$ e resultados normalizados ($x_n \pm s_n$), escore z e limite de confiança de 95% (LC) - continuação - MRC20

Elemento	Valor certificado	Valor medido				n	x	s_c^b	s_r (%)	E_r (%)	t	LC	x_n	s_n	z	
		1	2	3	4											
La1		25,39	0,18	27,9	0,2	27,4	0,2	26,2	0,2	4	26,7	1,1	4,3		3,182	2
La2								25,9	0,2	1	25,9	0,2	0,8		12,706	3
La3				27,6	0,3			26,3	0,9	2	27,0	0,9	3,4		12,706	8
La4		25,23	0,16	27,6	0,2	25,8	0,2			3	26,2	1,2	4,7		4,303	3
La										10	26,5	1,0	3,8		2,262	0,7
Mn1	360	288,6	2,3	290,5	2,3	341,7	2,3	387,6	2,6	4	327	47	14,4	-9,1	3,182	75
Mn2	360	292,9	6,9	291,9	6,2	361,5	7,1	399,0	7,9	4	336	53	15,8	-6,6	3,182	84
Mn	360	40								8	332	47	14,1	-7,9	2,365	39
Mo		54,9	2,9					57,0	2,0	2	56	1	2,7		12,706	13
Na		37,0	0,2			42,1	0,2	33,7	0,4	3	38	4	11,3		4,303	11
Nd1		27,6	2,4	27,2	1,3	22,6	8,5	26,7	5,7	4	26	2	8,9		3,182	4
Nd2		31,2	7,5			26,2	6,7			2	29	4	12,3		12,706	32
Nd										6	27	3	10,3		2,571	3
U1		2,21	0,08	1,91	0,04	2,35	0,03	1,52	0,04	4	2,0	0,4	18,4		3,182	0,6
U2		2,43	0,23	2,54	0,12	2,40	0,10	2,07	0,10	4	2,4	0,2	8,6		3,182	0,3
U3		2,65	0,22	2,03	0,12	1,85	0,08	1,69	0,10	4	2,1	0,4	20,5		3,182	0,7
U										12	2,1	0,4	16,5		2,201	0,2
Th1		6,6	1,7			6,1	1,2	5,6	1,0	3	6,1	0,5	8,2		4,303	1
Th2		7,7	0,5	6,6	0,3	7,8	0,3	7,8	0,2	4	7,5	0,6	7,8		3,182	0,9
Th										7	6,9	0,9	12,9		2,447	0,8
Sb122		0,75	0,01	0,73	0,02	0,73	0,02			3	0,74	0,01	1,6		4,303	0,03
Sb124A				0,79	0,06	0,72	0,24			2	0,76	0,05	6,6		12,706	0,4
Sb124B		0,70	0,2	0,77	0,1			0,78	0,33	3	0,75	0,04	5,8		4,303	0,1
Sb124										5	0,75	0,04	5,3		2,776	0,05
Sb										8	0,75	0,03	4,2		2,365	0,03
Sc		1,28	0,03	1,29	0,02	1,27	0,02	1,25	0,023	4	1,27	0,02	1,3		3,182	0,03

^a incerteza calculada a partir do erro na taxa de contagem da amostra e do padrão;

^b desvio padrão experimental para a média de n determinações.

TABELA D1 - Concentração dos elementos obtidos por INAA para os materiais de referência de silício e ferro-silício, $\mu\text{g g}^{-1}$ e resultados normalizados ($x_n \pm s_n$), escore z e limite de confiança de 95% (LC) - continuação - MRC20

Elemento	Valor certificado	Valor medido				n	x	s _c ^b	s _r (%)	E _r (%)	t	LC	x _n	s _n	z
		1	2	3	4										
Sm1															
Sm2	4,65	0,01	4,36	0,01	3,92	0,01	3,84	0,01	4	4,2	0,4	9,1	3,182	0,6	
Sm									4	4,2	0,4	9,1	3,182	0,6	
Tb1				0,39	24,3	0,35	0,35	0,03	2	0,37	0,03	7,6	12,706	0,3	
Tb2						0,39	0,03	0,03	1	0,39	0,03	7,7	12,706	0,4	
Tb									3	0,38	0,02	6,1	4,303	0,1	
V	20,0	0,9	24,9	1,5	21,8	1,3	23,8	1,0	4	23	2	9,6	3,182	3	
W1															
W2															
W															
Yb169A	1,14	0,09	1,08	0,06			1,04	0,05	3	1,1	0,1	4,6	4,303	0,1	
Yb169B	1,09	0,16	1,14	0,11	1,09	0,21	1,28	0,08	4	1,2	0,1	7,8	3,182	0,1	
Yb169C	1,20	0,08	1,24	0,06	1,14	0,06	1,04	0,04	4	1,2	0,1	7,5	3,182	0,1	
Yb169									11	1,1	0,1	6,9	2,228	0,1	
Yb175	1,37	0,03	1,41	0,07	1,24	0,05	1,31	0,05	4	1,3	0,1	5,6	3,182	0,1	
Yb									15	1,2	0,1	9,9	2,145	0,1	

^a incerteza calculada a partir do erro na taxa de contagem da amostra e do padrão;

^b desvio padrão experimental para a média de n determinações.

TABELA D1 - Concentração dos elementos obtidos por INAA para os materiais de referência de silício e ferro-silício, $\mu\text{g g}^{-1}$ e resultados normalizados ($x_n \pm s_n$), escore z e limite de confiança de 95% (LC) - continuação - MR21

Elemento	Valor certificado	Valor medido				n	x	s _e ^b	S _r (%)	E _r (%)	t	LC	x _n	S _n	z						
		1	2	3	4																
As	0,11	0,01	0,15	0,01	0,10	0,01	0,15	0,01	0,15	0,01	4	0,13	0,03	20,6	3,182	0,04					
Br1			0,18	0,01							1	0,18	0,01	5,6	12,706	0,1					
Br2	0,16	0,01	0,18	0,01							2	0,17	0,01	8,3	12,706	0,1					
Br											3	0,17	0,01	6,7	4,303	0,03					
Co1	0,53	0,06	0,52	0,05	0,69	0,06	0,62	0,04			4	0,59	0,08	13,6	3,182	0,1					
Co2	0,62	0,07	0,47	0,04	0,59	0,05	0,57	0,04			4	0,56	0,07	11,6	3,182	0,1					
Co											8	0,58	0,07	12,0	2,365	0,06					
Cr-1	83	12	67,3	6,5	70,1	4,5	63,9	5,4	62,7	3,8	4	66	3	5,1	-20,5	3,182	5	0,795	0,040	-1,364	
Cr-2	83	12	72,3	2,2	64,1	1,5	59,4	1,5	68,3	1,1	4	66	6	8,4	-20,5	3,182	9	0,795	0,067	-1,284	
Cr	83	12									8	66	4	6,4	-20,5	2,365	4	0,795	0,051	-1,335	
K			5,9	1,0		4,87	0,66				2	5,4	0,7	13,5		12,706	6,5				
Eu1-1																					
Eu2-1																					
Eu3-1																					
Eu-1																					
Eu1-2																					
Eu2-2																					
Eu3-2																					
Eu-2																					
Eu																					
Fe1-1	0,283	0,025	0,30	0,03	0,31	0,03	0,23	0,02	0,26	0,01	4	0,28	0,04	13,4	-2,8	3,182	0,06	0,972	0,131	-0,179	
Fe2-1	0,283	0,025	0,27	0,02	0,26	0,02	0,22	0,01	0,29	0,02	4	0,26	0,03	11,3	-8,1	3,182	0,05	0,919	0,104	-0,596	
Fe-1	0,283	0,025									8	0,27	0,03	11,9	-5,5	2,365	0,03	0,945	0,113	-0,382	
Fe1-2	0,283	0,025	0,24	0,08	0,24	0,01	0,22	0,01	0,28	0,01	4	0,25	0,03	10,3	-13,4	3,182	0,04	0,866	0,089	-1,071	
Fe2-2	0,283	0,025	0,27	0,01	0,24	0,01	0,23	0,01	0,29	0,01	4	0,26	0,03	10,7	-9,0	3,182	0,04	0,910	0,097	-0,686	
Fe-2	0,283	0,025									8	0,25	0,03	10,1	-11,2	2,365	0,02	0,888	0,089	-0,892	
Fe	0,283	0,025									16	0,26	0,03	11,2	-8,3	2,312	0,02	0,917	0,103	-0,616	

^a incerteza calculada a partir do erro na taxa de contagem da amostra e do padrão;

^b desvio padrão experimental para a média de n determinações.

TABELA D1 - Concentração dos elementos obtidos por INAA para os materiais de referência de silício e ferro-silício, $\mu\text{g g}^{-1}$ e resultados normalizados ($x_n \pm s_n$), escore z e limite de confiança de 95% (LC) - continuação - MRC21

Elemento	Valor certificado	Valor medido								LC	k_m	S_n	z	
		1	2	3	4	n	s	s_c^b	s_r (%)					E_r (%)
Sm1														
Sm2	0,17	0,01	0,17	0,01	0,14	0,01	0,14	0,01	4	0,16	0,02	11,2	3,182	0,03
Sm									4	0,16	0,02	11,2	3,182	0,03
Tb1		2,44	26,4	2,53	0,07				2	2,49	0,06	2,6	12,706	0,6
Tb2														
Tb	4,2	0,2	3,4	0,6	4,78	0,6	3,61	0,6	2	2,49	0,06	2,6	12,706	0,6
V									4	4,0	0,6	15,6	3,182	1,0
W1	4,74	0,03	3,90	0,02	4,54	0,02	4,16	0,03	4	4,3	0,4	8,7	3,182	0,6
W2	4,77	0,04	3,84	0,03	4,66	0,03	4,28	0,04	4	4,4	0,4	9,6	3,182	0,7
W									8	4,4	0,4	8,5	2,365	0,3
Yb169A														
Yb169B														
Yb169C														
Yb169														
Yb175														
Yb														

^a incerteza calculada a partir do erro na taxa de contagem da amostra e do padrão;

^b desvio padrão experimental para a média de n determinações.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AKSOY, A.; AL-HADDAD, M. N.; NAQVI, A. A.; AL-NAHDI, K. An ^{241}Am -Be source based thermal neutron activation analysis facility at KFUPM. *J. Radioanal. Nucl. Chem. Art.*, v. 181, n. 1, p. 131-140, 1994.
- ALFASSI, Z. B.; LAVI, N. Fast determination of iron by neutron activation analysis (NAA) using reactor and epithermal neutrons. *J. Radioanal. Nucl. Chem. Art.*, v. 84, n. 2, p. 363-368, 1984.
- AMIEL, S. *Nondestructive activation analysis*. New York, NY: Elsevier, 1981.
- ABNT, ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. *Conteúdo de certificados de materiais de referência*. Rio de Janeiro: ABNT, 2000 (ABNT ISO Guia 30).
- ABNT, ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. *Utilização de materiais de referência certificados*. Rio de Janeiro: ABNT, 2002 (ABNT ISO Guia 33), em fase de publicação.
- ATALLA, L. T. *Interpretação quantitativa de resultados experimentais*. Informação IEA 60, São Paulo, 1978.
- BCS, BRITISH CHEMICAL STANDARDS. *Certificate of Analysis, BCS/SS n^o 464, Austenitic stainless steel*, 1980.
- BCS, BRITISH CHEMICAL STANDARDS. *Certificate of Analysis, BCS/SS n^o 466/1, Austenitic stainless steel*, 1984.
- BODE, P.; DIJK, P. Operational management of results in INAA utilizing a versatile system of control charts. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, v. 215, n. 1, p. 87-94, 1997.
- BUCHMANN, J. H.; SARKIS, J. E. S. O conceito de incerteza aplicado aos processos de medição associados à preparação de uma solução de referência para calibração. *Quim. Nova*, v. 25, n. 1, p. 111-116, 2002.
- CHAU, L. N.; HIEP, N. T. Analysis of macro-constituents in steels by PGAA. *J. Radioanal. Nucl. Chem. Lett.*, v. 165, n. 6, p. 363-368, 1992.
- CHIAVERINI, V. *Aços e ferros fundidos*. 5. ed. São Paulo: ABM, 1982.
- CINCU, E.; PASCOVICI, G. STOIAN, P. Elemental assay of materials by NA and gamma ray spectroscopy without standards and neutron flux monitoring. *J. Radioanal. Nucl. Chem. Art.*, v. 174, n. 1, p. 115-126, 1993.
- CURRIE, L. A. Limits for qualitative detection and quantitative determination - application to radiochemistry. *Anal. Chem.*, v. 40, n. 3, p. 586-593, 1968.

- CURRIE, L. A. Nomenclature for the presentation of results of chemical analysis (IUPAC recommendations 1994). *Pure and Appl. Chem.*, v. 66, n. 3, p. 595-608, 1994.
- CURRIE, L. A. Nomenclature in evaluation of analytical methods including detection and quantification capabilities (IUPAC Recommendations 1995). *Anal. Chim. Acta*, v. 391, p. 105-126, 1999a.
- CURRIE, L. A. Detection and quantification limits: origins and historical overview. *Anal. Chim. Acta*, v. 391, p. 127-134, 1999b.
- DANKO, B.; DYBCZYNSKI, R. Determination of molybdenum and uranium in biological materials by radiochemical neutron activation analysis. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, v. 216, n. 1, p. 51-57, 1997.
- DEBEFVE, P.; LERCH, P.; VANDERCASTEELE, C. The determination of trace oxygen in gold-copper alloys and in high purity copper by helium-4 activation analysis. *Radiochem. Radioanal. Lett.*, v. 24, n. 1, p. 55-58, 1976.
- DEBEFVE, P.; DO, H. P.; FRIEDLI, C.; LERCH, P.; RENAUD, M. Trace determination of oxygen in gold and copper alloys using helium-3 activation analysis. *Radiochem. Radioanal. Lett.*, v. 40, n. 6, p. 389-396, 1979.
- DE BOECK, R.; ADAMS, F.; HOSTE, J. Interference from natural radioactivity in neutron activation analysis for bismuth in lead. *Anal. Chim. Acta*, v. 39, p. 270-272, 1967.
- DE CORTE, F.; STEINNES, E.; DE NEVE, P.; SIMONITS, A. Importance of double neutron capture as a second-order reaction interference in NAA. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* v. 215, n. 2, p. 279-282, 1997.
- DE NEVE, R.; DE SOETE, D. HOSTE, J. Second-order interference in the neutron activation analysis of arsenic in a germanium matrix. *Anal. Chim. Acta*, v. 36, p. 508-514, 1966.
- DE SOETE, D.; GIJELS, R.; HOSTE, J. *Neutron activation analysis*. London: Wiley, 1972.
- DULSKI, T. R. Steel and related materials. *Anal. Chem.*, v. 67, p. 21R-32R, 1995.
- EHMANN, W. D.; VANCE, D. E. *Radiochemistry and nuclear methods of analysis*. 1. ed. New York, NY: John Willey, 1991.
- EL-ABBADY, W. H.; EL-TANAHY, Z. H.; EL-HAGG, A. A. Limitations for qualitative and quantitative neutron activation analysis using reactor neutrons, *Czech. J. Phys.*, v. 49, n. 7, p. 1097-1104, 1999.
- GANGADHARAN, S.; YEGNASUBRAMANIAN, S.; MISRA, S. C.; GUPTA, U. C. Multielement analysis of minor components using a 14 MeV neutron generator. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, v. 24, p. 57-64, 1975.
- GREENBERG, R. R.; FLEMING, R. F.; ZEISLER, R. High sensitivity neutron activation analysis of environmental and biological standard reference materials. *Environm. International*, n. 10, p. 129-136, 1984.
- GREENBERG, R. R.; LINDSTROM, R. M.; SIMONS, D. S. Instrumental neutron activation analysis for certification of ion-implanted arsenic in silicon. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, v. 245, p. 57-63, 2000.

HEYDORN, K. *Neutron activation analysis for clinical trace elements research*. vol I. Boca Raton, FL: CRC Press, 1984.

IAEA, INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. *Practical aspects of operating a neutron activation analysis laboratory*. TECDOC 564, Vienna, 1984.

IAEA, INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. *Use of research reactors for neutron activation analysis*. TECDOC 1215, Vienna, 2001.

IPT, INSTITUTO DE PESQUISAS TECNOLÓGICAS DO ESTADO DE SÃO PAULO. *Certificado de análises, Amostra padrão 22, Aço inoxidável 440A*, 1978.

IPT, INSTITUTO DE PESQUISAS TECNOLÓGICAS DO ESTADO DE SÃO PAULO. *Certificado de análises, Amostra padrão 24, Aço inoxidável 316*, 1979a.

IPT, INSTITUTO DE PESQUISAS TECNOLÓGICAS DO ESTADO DE SÃO PAULO. *Certificado de análises, Amostra padrão 26, Aço inoxidável 420*, 1979b.

IPT, INSTITUTO DE PESQUISAS TECNOLÓGICAS DO ESTADO DE SÃO PAULO. *Certificado de análises, Amostra padrão 69, Ferro fundido*, 1988a.

IPT, INSTITUTO DE PESQUISAS TECNOLÓGICAS DO ESTADO DE SÃO PAULO. *Certificado de análises, Amostra padrão 70, Ferro-silício (45 % Si)*, 1988b.

IPT, INSTITUTO DE PESQUISAS TECNOLÓGICAS DO ESTADO DE SÃO PAULO. *Certificado de análises, Amostra padrão 73, Ferro puro*, 1990.

IPT, INSTITUTO DE PESQUISAS TECNOLÓGICAS DO ESTADO DE SÃO PAULO. *Certificado de material de referência nº 0441, Amostra padrão IPT 56, Ferro-silício (75 % Si)*, 1997.

IPT, INSTITUTO DE PESQUISAS TECNOLÓGICAS DO ESTADO DE SÃO PAULO. *Certificado de material de referência nº 0792, Amostra padrão IPT 75A, Ferro fundido cinzento Cu-Ni-Cr-Mo*, 2000.

IPT, INSTITUTO DE PESQUISAS TECNOLÓGICAS DO ESTADO DE SÃO PAULO. *Certificado de material de referência nº 0922, Amostra padrão IPT 502, Aço liga 8620*, 2001.

INMETRO, INSTITUTO NACIONAL DE METROLOGIA, NORMALIZAÇÃO E QUALIDADE INDUSTRIAL. *Vocabulário internacional de termos fundamentais e gerais em metrologia (VIM)*. 2. ed. Rio de Janeiro, 2000.

ISO, INTERNATIONAL ORGANIZATION OF STANDARDIZATION. *Guide to the expression of uncertainty in measurement*. 1. ed. Geneva, 1993.

JERVIS, R. E.; KO, M. M. C.; JUNLIANG, T.; PULING, L. Multivariate analyses of trace element patterns for environmental tracking. *J. Radioanal. Nucl. Chem. Art.*, v. 169, n. 2, p. 363-379, 1993.

KAFALA, S. I.; BAHAL, B. M.; GIDRAB, L. M. 14-MeV NAA of steel alloys by an absolute method. *J. Radioanal. Nucl. Chem. Art.*, v. 189, n. 1, p. 15-23, 1995.

KELLER, C. *Radiochemistry*. Chichester: Ellis Horwood, 1988.

- KIM, N. B.; RAULERSON, M. R.; JAMES, W. D. An anion exchange technique for separation of Na and K for neutron activation analysis of W-Ti alloy. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, v. 234, n. 1/2, p. 71-75, 1998.
- KRAMER, H. H.; HAMPTON, W. J.; WAHL, W. H. Interference by (n, p) and/or (n, alpha) reactions to (n, gamma) reactions used in activation analysis. *Trans. Am. Nucl. Soc.*, v. 8, n. 1, p. 83, 1965.
- KORSCHWITZ, J. I.; HOME-GRANT, M. (eds.). *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*. 4. ed. New York, NY: Wiley, 1997.
- KUBOTA, M. Interference by neutron induced second order nuclear reactions in activation analysis of rare earths. *J. Radioanal. Chem.*, v. 36, p. 565-576, 1977.
- KUCERA, J.; BODE, P.; STEPANEK, V. The 1993 ISO guide to the expression of uncertainty in measurement applied to NAA. *J. Anal. Nucl. Chem.*, v. 245, n. 1, p. 115-122, 1999.
- LEE, J. H.; KIM, J. S.; CHO, K. H.; WOO, J. C. HAN, M. S.; CHUNG, Y. S. Determination of trace elements in high purity copper by INAA, GFAAS and ICP/AES. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, v. 234, n. 1/2, p. 77-83, 1998.
- LIN, X.; HENKELMANN, R.; KRAFKA, B. The feasibility of utilizing the ^{64}Cu annihilation 511 keV line in INAA. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, v. 232, n. 1/2, p. 209-217, 1998.
- LINS, J. P.; SAIKI, M. Determination of hafnium and zirconium in geological materials by neutron activation analysis. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, v. 216, n. 2, p. 199-201, 1997.
- MAENHAUT, W.; OP DE BEEK, J. P. Interference by second order reactions in activation analysis. *J. Radioanal. Chem.*, v. 5, p. 115-121, 1970.
- MCGUIRE, S. C.; HOSSAIN, T. Z.; GOLKOWSKI, C.; KERNESS, N. D.; SOLCER, J. P. Applications of neutron activation to microelectronic materials research at the Cornell TRIGA reactor. *J. Radioanal. Nucl. Chem. Art.*, v. 192, n. 1, p. 65-72, 1995.
- MARTINHO, E. Determination of ^{235}U in uranium by neutron activation analysis on the basis of the molybdenum fission interference. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, v. 241, n. 2, p. 271-276, 1999.
- MIYAMOTO, Y.; HABA, H.; KAJIKAWA, A.; MASUMOTO, K.; NAKANISHI, T.; SAKAMOTO, K. Interferences in neutron and photon activation analysis. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, v. 239, n. 1, p. 165-175, 1999.
- MENDES, I. A.; TUREL, Z. R. Determination of palladium in alloys and ores by substoichiometric thermal neutron activation analysis. *J. Radioanal. Nucl. Chem. Lett.*, v. 118, n. 6, p. 393-401, 1987.
- NARKHEDE, S. S.; TUREL, Z. R. Instrumental neutron activation analysis of Al, V and Ti employing ^{252}Cf as a thermal neutron source. *J. Radioanal. Nucl. Chem. Lett.*, v. 200, n. 5, p. 435-442, 1995.
- NBS, NATIONAL BUREAU OF STANDARDS. *Certificate of analysis, SRM 134A, Molybdenum-tungsten-chromium-vanadium steel*, 1957.

YAGI, N.; MASUMOTO, K. Simultaneous determination of Ti, Cr, Fe, Cu, Ga and Zr in aluminium alloys by charged-particle activation analysis using the internal standard method. *J. Radioanal. Nucl. Chem. Art.*, v. 91, n. 2, p. 379-387, 1985.

YOON, Y. Y.; LEE, K. Y.; LEE, G. H. Neutron activation analysis of high purity nickel by solvent extraction using 2-benzilpyridin/benzene. *J. Radioanal. Nucl. Chem. Art.*, v. 210, n. 1, p. 55-63, 1996.

ZAIDI, J. H.; ARIF, M.; FATIMA, I.; AHMED, S.; QURESHI, I. H. Radiochemical neutron activation analysis of trace impurities in high purity aluminum. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, v. 241, n. 1, p. 123-127, 1999a.

ZAIDI, J. H.; WAHEED, S.; AHMED, S. Determination of trace impurities in nickel-based alloy using neutron activation analysis. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, v. 242, n. 2, p. 259-263, 1999b.

ZEISLER, R.; BECKER, D. A.; GILLS, T. E. Certifying the chemical composition of biological materials – a case study. *Fresenius J. Anal. Chem.*, v. 352, p. 111-151, 1995.

ZSCHUNKE, A. (Ed.). *Reference materials in analytical chemistry - a guide for selection and use*. Berlin: Springer, 2000.