



AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE  
DE SÃO PAULO

**DETERMINAÇÃO DE IMPUREZAS EM COMPOSTOS DE  
URÂNIO POR MEIO DA TÉCNICA DE ESPECTROMETRIA  
DE MASSAS DE ALTA RESOLUÇÃO COM FONTE DE  
PLASMA INDUTIVO (HR-ICPMS)**

**JOÃO CRISTIANO ULRICH**

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

Orientador:  
Prof. Dr. Jorge Eduardo de S. Sarkis

**São Paulo  
2001**



AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE  
DE SÃO PAULO

**DETERMINAÇÃO DE IMPUREZAS EM COMPOSTOS DE URÂNIO  
POR MEIO DA TÉCNICA DE ESPECTROMETRIA DE MASSAS  
DE ALTA RESOLUÇÃO COM FONTE DE PLASMA  
INDUTIVO (HR-ICPMS)**

**JOÃO CRISTIANO ULRICH**



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

**Orientador:**  
Prof. Dr. Jorge Eduardo de S. Sarkis

**São Paulo  
2001**

# DETERMINAÇÃO DE IMPUREZAS EM COMPOSTOS DE URÂNIO POR MEIO DA TÉCNICA DE ESPECTROMETRIA DE MASSAS DE ALTA RESOLUÇÃO COM FONTE DE PLASMA INDUTIVO (HR-ICPMS)

JOÃO CRISTIANO ULRICH

## RESUMO

O urânio é de grande importância para o ciclo do combustível nuclear. Compostos de urânio são usados como combustível nuclear não apenas em reatores de potência mas também em reatores de pesquisa.

Há mais de dez anos, o Centro de Combustível Nuclear - CCN do IPEN iniciou o desenvolvimento do processo de fabricação de combustível nuclear para atender o reator nuclear de pesquisa que dispõe em suas instalações, denominado IEA-R1.

A fabricação do combustível nuclear compreende processos químicos e metalúrgicos, necessitando de um cuidadoso controle dos processos envolvidos e da qualidade do produto final. A necessidade de um controle mais eficaz sobre as diversas etapas do processo acarretaram uma preocupação com a qualidade das matérias primas utilizadas, requisitando cada vez mais, análises quantitativas realizadas em curto espaço de tempo e com resultados confiáveis.

O objetivo deste trabalho é desenvolver uma metodologia rápida e precisa para análise de impurezas em amostras de  $U_3O_8$  e  $U_3Si_2$ . A maioria dos elementos determinados foram separados utilizando-se a técnica de cromatografia de troca iônica seqüencial (resina Dowex AG-1X8 200-400 Mesh) nos meios  $HCl$   $10\text{ mol.L}^{-1}$ ,  $HCl$   $4\text{ mol.L}^{-1}$  e  $0,4\text{ mol.L}^{-1}$ , e em seguida, medidos por meio da técnica de Espectrometria de Massas de Alta Resolução com Fonte de Plasma Indutivo (HR-ICPMS) em meio  $HNO_3$   $0,14\text{ mol.L}^{-1}$ . No caso do elemento boro a resina catiônica foi utilizada (Dowex AG 50W-X8, 100-200 Mesh) e as medidas foram realizadas no mesmo sistema em meio aquoso.

Para amostras de  $U_3O_8$ , 32 elementos foram determinados com precisão média de 8%. Para amostras de  $U_3Si_2$ , foram determinados 27 elementos com precisão média de 7%.

Nos resultados finais calculou-se a estimativa das incertezas associadas ao processo de medição, considerando-se todas as etapas envolvidas.

# IMPURITIES DETERMINATION IN URANIUM COMPOUNDS BY HIGH RESOLUTION INDUCTIVELY COUPLED PLASMA MASS SPECTROMETRY (HR-ICPMS)

JOÃO CRISTIANO ULRICH

## ABSTRACT

The uranium is of great importance in the nuclear fuel cycle. Uranium compounds are used as nuclear fuels not only in power reactors as well as in research reactors.

More than ten years ago, the Centro de Combustível Nuclear - CCN began the production of nuclear fuel in order to supply the IPEN's nuclear research reactor, denominated IEA-R1.

The production of the nuclear fuel consists of chemical and mechanical processes, besides a careful control of the quality final product. The need of a more effective control on the several fabrication stages causing a concern with the quality of raw materials used, requesting more and more, quantitative analyses being accomplished in a short space of time and with reliable results.

The purpose of this work is to develop a fast and accurate methodology for impurities analysis in  $U_3O_8$  and  $U_3Si_2$  samples. The most of the determined elements were separated by using the sequential ion exchange chromatography technique (Dowex AG-1X8 200-400 Mesh) in  $HCl$  10 mol. $L^{-1}$ ,  $HCl$  4 mol.  $L^{-1}$  and 0.4 mol.  $L^{-1}$ , and measured by using a high resolution inductively coupled plasma mass spectrometry (HR-ICPMS) in  $HNO_3$  0.14 mol.  $L^{-1}$ . In the case of boron analysis a cationic resin was used (Dowex AG 50W-X8, 100-200 Mesh) and the measurements were performed in same system in aqueous media.

For  $U_3O_8$ , 32 trace elements were determined with average precision of the 8%. For  $U_3Si_2$  samples, 27 trace elements were determined with average precision of the 7%.

In the final results, the estimate of the uncertainties was proceeded associated to mensuration process, being considered all the involved stages.

## SUMÁRIO

1. Introdução .....	1
2. Objetivos e Aspectos Relevantes .....	7
3. Considerações Teóricas	
3.1 Histórico da Espectrometria com Fonte de Plasma .....	8
3.2 O Espectrômetro de Massas com Fonte de Plasma Indutivo (ICP-MS) ....	10
3.2.1 A Fonte de Plasma .....	11
3.2.2 Radiofrequência .....	13
3.2.3 Extração de Íons .....	14
3.2.4 O Espectrômetro de Massas de Alta Resolução com Fonte de Plasma Indutivo (HR-ICPMS) .....	16
3.3 Técnicas de Separação dos Elementos de Interesse .....	17
3.3.1 Técnica de Troca Iônica .....	17
3.4 Validação de Metodologias	
3.4.1 Introdução .....	21
3.4.2 Fontes de Incerteza e Análise de seus Componentes .....	22
3.4.3 Identificação das Fontes de Incerteza .....	23
4. Metodologia Experimental	
4.1 Equipamentos Utilizados .....	24
4.1.1 Espectrômetro de Massas .....	24
4.1.2 Balanças .....	24
4.1.3 Micropipetas .....	25
4.2 Materiais de Laboratório Utilizados .....	26
4.3 Reagentes Utilizados .....	26
4.4 Padrões Utilizados .....	27
4.5 Preparação das Soluções de Padrões .....	28
4.6 Dissolução das Amostras de Compostos de Urânio .....	29

4.7 Técnicas de Separação dos Elementos de Interesse	31
4.7.1 Técnica de Troca Iônica	31
5. Resultados e Discussão	
5.1 Curvas de Eluição na Técnica de Troca Iônica	34
5.2 Limite de Detecção	41
5.3 Estudo da Taxa de Recuperação	43
5.3.1 Elementos Terras Raras	43
5.3.2 Tório	43
5.3.3 Chumbo	44
5.3.4 Titânio	44
5.3.5 Manganês	45
5.3.6 Cobalto	45
5.3.7 Cobre	45
5.3.8 Ferro	46
5.3.9 Cádmio	46
5.3.10 Estanho	47
5.3.11 Zinco	47
5.3.12 Boro	47
5.4 Resultados Analíticos nas Soluções Amostra	49
5.5 Incertezas Associadas ao Preparo dos Padrões Elementares	55
5.5.1 Solução Intermediária a $100 \mu\text{g.L}^{-1}$	55
5.5.2 Soluções das Curvas Analíticas	65
5.6 Incertezas Associadas à Medição da Concentração Elementar nas Soluções Amostra	73
5.7 Resultados Analíticos Finais com Incertezas Associadas	83
Conclusões	88

## Anexos

Anexo 1.	Especificação para controle do pó de $U_3O_8$ para núcleos de Cermets	91
Anexo 2.	Especificação do pó de $U_3Si_2$ para a placa combustível do Reator IEA-R1 .....	92
Anexo 3.	Critérios laboratoriais geralmente utilizados na validação de um método .....	93
Anexo 4.	Conceitos estatísticos definidos na identificação das fontes de incerteza .....	97
Anexo 5.	Certificados de calibração das balanças utilizadas no desenvolvimento do trabalho .....	101
Apêndices		
Apêndice 1.	Gráfico de calibração de micropipeta .....	102
Apêndice 2.	Gráfico de calibração obtida para o elemento lantânio .....	103
Referências Bibliográficas	.....	104

**LISTA DE TABELAS**

Tabela 1	Controle do pó de $U_3O_8$ para núcleos de Cermets	2
Tabela 2	Controle do pó de $U_3Si_2$ para a placa combustível do Reator IEA-R1	3
Tabela 3	Coefficientes de distribuição ( $k_d$ ) do urânio nos ácidos clorídrico e nítrico em resina de troca iônica forte	19
Tabela 4	Características das balanças utilizadas	25
Tabela 5	Características das micropipetas utilizadas	26
Tabela 6	Volumes necessários da solução padrão intermediária de $100 \mu g.L^{-1}$ para obter 10 mL das soluções analíticas	28
Tabela 7	Limites de detecção obtidos neste trabalho e comparação com dados da literatura	42
Tabela 8	Taxas de recuperação obtidas para os elementos terras raras	43
Tabela 9	Taxas de recuperação obtidas para o elemento tório	44
Tabela 10	Taxas de recuperação obtidas para o elemento chumbo	44
Tabela 11	Taxas de recuperação obtidas para o elemento titânio	44
Tabela 12	Taxas de recuperação obtidas para o elemento manganês	45
Tabela 13	Taxas de recuperação obtidas para o elemento cobalto	45
Tabela 14	Taxas de recuperação obtidas para o elemento cobre	46
Tabela 15	Taxas de recuperação obtidas para o elemento ferro	46
Tabela 16	Taxas de recuperação obtidas para o elemento cádmio	46
Tabela 17	Taxas de recuperação obtidas para o elemento estanho	47
Tabela 18	Taxas de recuperação obtidas para o elemento zinco	47
Tabela 19	Taxas de recuperação obtidas para o elemento boro	48
Tabela 20	Concentração dos elementos em óxido de urânio	50
Tabela 21	Concentração dos elementos em siliceto de urânio	51
Tabela 22	Comparação de valores obtidos da análise de óxido de urânio, neste trabalho, e de outros autores	52

Tabela 23	Certificado de calibração da balança Gehaka 2000	58
Tabela 24	Valores de incerteza calculados para os padrões Spex <sup>®</sup>	61
Tabela 25	Valores e incerteza da solução padrão intermediária de lantânio	63
Tabela 26	Certificado de calibração da balança H54AR	68
Tabela 27	Micropipetas utilizadas no desenvolvimento do trabalho	69
Tabela 28	Incerteza calculada para as micropipetas	70
Tabela 29	Incerteza combinada para cada micropipeta utilizada	70
Tabela 30	Valores e incertezas das variáveis para a solução padrão de calibração de 1 $\mu\text{g.L}^{-1}$ de lantânio ( <b>La</b> )	71
Tabela 31	Valores dos pesos obtidos do recipiente vazio (tara) e recipiente com a massa do composto de urânio	78
Tabela 32	Valores e incertezas das variáveis para o elemento cádmio	81
Tabela 33	Concentração dos elementos em óxido de urânio com incertezas associadas	84
Tabela 34	Concentração dos elementos em siliceto de urânio com incertezas associadas	85

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1	Representação de um ICP-MS	10
Figura 2	Representação da tocha	11
Figura 3	Interface de extração do ICP-MS	14
Figura 4	Representação do HR-ICPMS fornecido pela Finnigan MAT	16
Figura 5	Etapas da preparação das amostras de óxido e siliceto de urânio	30
Figura 6	Metodologia empregada na 1 <sup>a</sup> coluna de separação	32
Figura 7	Metodologia empregada na 2 <sup>a</sup> coluna de separação	33
Figura 8	Metodologia empregada na separação do elemento boro	33
Figura 9	Curvas de eluição dos elementos terras raras	35
Figura 10	Curvas de eluição dos elementos chumbo e tório	35
Figura 11	Curvas de eluição dos elementos titânio e manganês	36
Figura 12	Curvas de eluição dos elementos magnésio, alumínio, níquel e cálcio	37
Figura 13	Curva de eluição dos elementos vanádio e cromo	37
Figura 14	Curvas de eluição dos elementos cobalto e cobre	38
Figura 15	Curva de eluição do elemento ferro	39
Figura 16	Curvas de eluição dos elementos zinco, cádmio e estanho	40
Figura 17	Curva de eluição do elemento boro	40
Figura 18	Concentração dos elementos terras raras em siliceto de urânio	53
Figura 19	Concentração dos demais elementos em siliceto de urânio	53
Figura 20	Concentração dos elementos terras raras em óxido de urânio	54
Figura 21	Concentração dos demais elementos em óxido de urânio	54
Figura 22	Etapas de preparação das soluções padrão intermediárias a 100 $\mu\text{g.L}^{-1}$	55
Figura 23	Diagrama causa e efeito da preparação das soluções padrão intermediárias a 100 $\mu\text{g.L}^{-1}$	56
Figura 24	Contribuição das incertezas na solução padrão intermediária de La	64
Figura 25	Etapas da preparação das soluções das curvas analíticas	65
Figura 26	Diagrama causa e efeito da preparação das soluções das curvas analíticas	66
Figura 27	Contribuição da incerteza relativa na solução de 1 $\mu\text{g.L}^{-1}$ de La	72
Figura 28	Etapas do procedimento de medição utilizado na determinação da concentração elementar nas soluções amostras de compostos de urânio	73
Figura 29	Diagrama causa e efeito do procedimento de medição das soluções amostra	75
Figura 30	Contribuição das incertezas relativas dos diferentes parâmetros no cálculo da incerteza padrão combinada para o elemento cádmio	81

## 1. INTRODUÇÃO

O urânio é um elemento natural de massa 238,05078 e número atômico 92. É considerado mais abundante que o mercúrio, antimônio, prata, ou cádmio, e quase tão abundante como molibdênio ou arsênio, segundo Handbook of Chemistry and Physics (1994). Ocorre em numerosos minerais tais como pechblenda, autunita, carnotita, entre outros. É também encontrado, por exemplo, em rochas fosfáticas e areias monazíticas, e pode ser recuperado comercialmente dessas fontes. Na natureza ocorre os isótopos  $^{238}\text{U}$  com abundância de 99,2836%,  $^{235}\text{U}$  com abundância de 0,7110% e  $^{234}\text{U}$  com abundância de 0,0054%.

O urânio é de grande importância para a área nuclear, sendo os óxidos e o siliceto desse elemento amplamente empregados como combustível para reatores nucleares de potência e pesquisa.

Segundo Minczewski (1962) os compostos de urânio, podem apresentar em sua composição diversas impurezas que podem ser divididas em grupos, a saber:

- Elementos com alta seção de choque de absorção de nêutrons térmicos. Entre eles encontram-se o boro, o cádmio, as terras-raras, o lítio e a prata pois contribuem para a diminuição do fluxo de nêutrons, absorvendo-os e dificultando a reação em cadeia. Motivo pelo qual devem estar a níveis especificados conforme ASTM (1980).
- Elementos mais comuns que podem ser encontrados em praticamente todos os materiais. Entre eles encontram-se o sódio, magnésio, silício, alumínio, vanádio, cálcio, cobre, molibdênio, ferro, cromo, manganês, zinco e o níquel.
- Elementos que constituem as impurezas gasosas. Entre eles encontram-se o oxigênio, hidrogênio, nitrogênio e o carbono.

Dos elementos citados acima, a determinação daqueles que tem alta seção de choque de absorção de nêutrons térmicos é fundamental em estudos relativos à avaliação de impurezas em compostos de urânio.

A fabricação do combustível nuclear corresponde às etapas finais do ciclo do combustível, que entende-se como sendo o caminho seguido pelo material combustível, desde a extração dos minérios até o descarte final dos rejeitos.

No IPEN, há mais de dez anos, o Centro de Combustível Nuclear – CCN, iniciou o desenvolvimento do processo de fabricação de elementos combustíveis para atender o reator de pesquisas que dispõe em suas instalações, denominado IEA-R1. A fabricação do combustível compreende processos químicos, físicos e metalúrgicos, necessitando de um cuidadoso controle dos processos envolvidos e da qualidade do produto final.

A necessidade de um controle mais eficaz sobre as diversas etapas do processo exigiram uma preocupação com a qualidade das matérias primas utilizadas (Lainetti, 1996).

Dependendo do tipo de composto de urânio utilizado, óxido ou siliceto, existem especificações das concentrações quanto ao limite de impurezas presentes. Nas TAB. 1 e 2 são apresentadas as concentrações do conteúdo de algumas impurezas em compostos de urânio, especificadas pelo Centro de Combustível Nuclear do IPEN.

Tabela 1. Controle do pó de  $U_3O_8$  para núcleos de Cermets<sup>(anexo 1)</sup>

ELEMENTO	LIMITE ( $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ )
Al	250
B	2
Ca	200
Mg	200
Cd	0,5
Cr	200
Co	10
Cu	250
Fe	250

ELEMENTO	LIMITE ( $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ )
Li	5
Mn	250
Mo	250
Ni	200
Pb	250
Si	250
Sn	250
Ta	250
Th	10
Ti	250
V	250
Zn	250
W	250

Tabela 2. Controle de pó de  $\text{U}_3\text{Si}_2$  para a Placa Combustível do Reator IEA-R1<sup>(anexo 2)</sup>

ELEMENTO	LIMITE ( $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ )
Al	600
B	10
Cd	10
Co	10
Cu	500
Fe + Ni	1500
Zn	1000
Li	10
Outros Elementos individual	500
total	2500

Vários métodos analíticos tem sido reportados na literatura para a determinação de elementos traço em compostos de urânio, utilizando diversificadas técnicas, tais como: espectrometria de absorção atômica, fluorescência de raios-x, espectrometria de emissão com fonte de centelha e espectrometria de emissão atômica com fonte de plasma indutivo (ICP-OES). A determinação dos elementos muitas vezes é prejudicada pela própria presença do urânio, sendo assim, uma maneira de solucionar este problema é utilizar a

separação química do urânio dos demais elementos de interesse. Os métodos mais utilizados são a extração com solvente e a troca iônica.

Franco et al. (1995) desenvolveram uma metodologia para análise de 19 elementos em compostos de urânio (Ag, Al, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, Pb, Ti, V, Zn, Zr) por Espectrometria de Absorção Atômica – modo Chama utilizando fosfato de tributila (TBP) para extração dos elementos da matriz de urânio. Obtiveram, para quase a totalidade dos elementos, uma precisão de 10% a um nível de significância de 95%. Segundo o próprio autor, o método apresenta desvantagens tais como, na análise de compostos mais puros há a necessidade de quantidade de amostra maior do que 10g e o limite de detecção na faixa de  $\mu\text{g.mL}^{-1}$ .

Salvador et al. (1986, 1997) determinaram elementos em compostos de urânio (Ca, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni) por Fluorescência de Raios-X, obtendo um desvio de 2,8 a 9,1%. Na sequência, determinaram Na, Mg, Al, P, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn por Fluorescência de Raios-X por dispersão de comprimento de onda (WD-XRFS) obtendo-se desvios de 5,4 a 6,3% (Al, Fe); 11,6 a 15,4% (Cr, Zn, Mn, Na, P) e de 18 a 19,6% (Mg, Ni, Cu). Ambos trabalhos foram realizados sem tratamento químico das amostras. A fluorescência pode apresentar desvantagens como limite de detecção na faixa de  $\mu\text{g.mL}^{-1}$  e interferência espectral característica do urânio.

Paula Reino e Lordello (1982) determinaram impurezas em  $\text{UF}_4$  (Al, Pb, Mn, Si, Sn, Cr, Mo, V, Ag, Fe, Ni, B, Cd, Zn) utilizando a técnica de Espectrometria de Emissão com carreador espectroquímico. Obtiveram um desvio padrão relativo na faixa de 9,8 a 15,2% (Sn, Pb, B, Si, Cd, Zn, Fe, V); 16,2 a 18% (Al, Mn, Ni) e de 19 a 24% (Cr, Ag, Mo). Nesta metodologia o preparo das amostras é demorado e envolve várias etapas, constituindo-se assim em desvantagem para sua utilização.

Gopalkrishnan et al. (1997) determinaram 19 impurezas em materiais nucleares (Al, B, Be, Ca, Cd, Cr, Cu, Fe, Mg, Ni, Pb, Si, Zn, Ce, Dy, Eu, Gd, Sm) utilizando a extração com solvente com 2-etilhexil hidrogeno 2-etilhexil fosfonato (KSM-17) para separar as impurezas. As análises foram realizadas por meio da técnica de ICP-AES, obtendo-se desvio padrão relativo na faixa de 1 a 5%. Para os elementos terras raras e boro

o limite de detecção apresentou-se na faixa de 100 a 250  $\mu\text{g.L}^{-1}$  o que indica uma desvantagem da metodologia.

Furusawa (1993) realizou estudo da determinação de vários elementos em compostos de urânio (Al, Ag, B, Ba, Bi, Ca, Mg, Cd, Co, Cr, Fe, Mn, Mo, Ni, Pb, Sn, V, Zn, Zr) utilizando a técnica de Espectrometria de Emissão Atômica com Fonte de Plasma Indutivo (ICP-OES), com separação dos elementos de interesse por extração com solvente utilizando TBP/tetracloroeto de carbono. O desvio padrão relativo obtido foi de 0,5 a 2,2% para todos os elementos com exceção do boro onde obteve-se 9,4%. A técnica de espectrometria de emissão com fonte de plasma indutivo (ICP-AES) introduziu as vantagens de menor custo por análise, menor precisão e exatidão, simplicidade no tratamento das amostras e limites de detecção mais baixos para a maioria dos elementos de interesse, conforme demonstrou Furusawa (1993). Porém, a técnica apresenta algumas desvantagens, tais como: eliminação de interferência espectral não é total; para análises de compostos de urânio com alto teor de pureza a quantidade necessária em massa de amostra deverá ser maior do que 5g do composto analisado.

Mais recentemente houve o desenvolvimento da técnica de espectrometria de massas com fonte de plasma indutivo (ICP-MS). Sendo uma técnica multielementar, uma de suas aplicações é a análise de impurezas em compostos de urânio.

Na preparação de amostras de compostos de urânio geralmente são utilizadas técnicas de separação da matriz. As técnicas de troca iônica e extração com solvente são amplamente utilizadas com esse objetivo. A extração com solvente porém, apresenta algumas desvantagens quando comparada com a técnica de troca iônica, utiliza reagentes que necessitam ser quimicamente purificados antes de serem empregados, engloba um grande número de etapas, o que pode provocar um aumento da contaminação nos elementos a serem analisados.

Palmieri et al. (1986) determinaram vários elementos (Al, Ba, Cd, Cs, Co, Cr, Mn, Pb, Sr, Ti, V, Y, Zn, Zr) presentes em composto de urânio, utilizando extração com

solvente com N,N-dihexilacetamida em tolueno para separação dos elementos de interesse e posterior análise por ICP-MS. O desvio padrão relativo obtido foi de 7 a 10% (Ba, Cs, Cr, Y), 13-16% (Cd, Mn, Sr, Ti, V) e 20–33% (Al, Co, Pb, Zn, Zr).

Vijayalakshmi et al. (1992) analisou elementos traços (Cr, Cu, Mn, Co, Ni, Mo, Zn, Cd, Mg, V) em óxido de urânio, por ICP-MS extraindo o urânio através da extração com solvente utilizando TBP, obtendo limites de detecção da ordem de 0,0004 - 0,032  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  e desvio padrão relativo obtido de 3-6% (Cr, Cu, Co, Ni, Mg, V) e 7-12% (Mn, Mo, Zn, Cd).

Denoyer et al. (1995) analisaram elementos traços (Li, Na, Al, K, V, Cr, Mn, Cu, Zn, As, Sr, Cd, Ba, Pb, Bi) em solução de  $\text{UO}_2\text{F}_2$  de alta pureza (Comhurex, Pierreatte, France) com adição de urânio também nos padrões de calibração. A solução original foi diluída com água destilada até obter 0,2% HF. A solução utilizada como branco também foi preparada dessa forma. A solução de calibração foi preparada para conter 500  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$  U, 0,1% HF e 25  $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  dos analitos. Obtiveram limites de detecção de 0,0006 - 1,1  $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ . A precisão encontrada para os vários elementos foi de cerca de 0,4 a 0,9% (Al, V, Cr, Cu, Sr, Ba, Bi), 1,3 a 3,0% (Li, Na, K, Mn, As, Pb) e de 3,4 a 6,2% (Cd, Zn).

Oliveira Júnior (2000) determinou vários elementos (Be, B, Na, Mg, Al, Si, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Zr, Mo, Ag, Cd, Sn, W, Pb, Bi) em óxido de urânio, por ICP-MS, obtendo uma precisão de 4-8% (Be, Na, Mg, Si, Ti, V, Cr, Fe, Co, Ni, Zn, Zr, Mo, Ag, Cd, Sn, W, Pb, Bi) e de 9-15% (B, Ca, Al, Mn, Cu), sem tratamento prévio da amostra, utilizando a técnica de associação da matriz nos padrões de calibração e na amostra (“matrix matching”). Essa metodologia entretanto, apresenta também algumas desvantagens, tais como: efeito memória, o que dificulta na utilização de grandes seqüências analíticas, efeito matriz acentuado, o que dificulta a determinação de elementos minoritários ou com alto potencial de ionização.

## 2. Objetivos e Aspectos Relevantes

O principal objetivo deste trabalho consiste em desenvolver e validar uma nova metodologia para análise multielementar de impurezas metálicas em amostras de compostos de urânio, utilizando a técnica de espectrometria de massas de alta resolução com fonte de plasma indutivo (HR-ICPMS).

A estratégia utilizada consiste em separar as impurezas metálicas da matriz por meio da técnica de eluição seqüencial, em coluna de troca iônica, seguida da análise quantitativa dessas impurezas.

É discutido o conceito de incertezas associadas no processo de medição e quantificação das mesmas nos resultados obtidos.

Normalmente, os procedimentos de caracterização química de compostos de urânio utilizam um conjunto de diferentes técnicas analíticas conforme o elemento a ser analisado.

No IPEN estes procedimentos baseiam-se em metodologias desenvolvidas há mais de 20 anos utilizando equipamentos muitas vezes no limite de sua vida útil. O desenvolvimento de nova metodologia baseada em uma moderna técnica analítica multielementar, traz vantagens tanto sob o ponto de vista do custo operacional como da possibilidade de determinação de um maior número de elementos presentes em níveis de traços. Traz também a vantagem de, ao limitar o número de laboratórios e pessoal envolvidos no processo, facilitar os procedimentos de garantia de qualidade.

### **3. CONSIDERAÇÕES TEÓRICAS**

#### **3.1 Histórico da Espectrometria com Fonte de Plasma**

A aplicação da fonte de plasma indutivamente acoplada (ICP) descrita por Gray, (1975), retornam ao ano de 1884, quando Hittorf descreveu um plasma gerado por um capacitor descarregando através de uma bobina colocada sobre um tubo contendo ar a baixa pressão.

No final da década de 60, a espectrometria de emissão atômica, usando a fonte de ICP mostrava-se como uma importante técnica para análise multielementar. Porém, no início da década de 70 alguns pesquisadores procuravam uma técnica substituta para a espectrometria de emissão atômica com fonte de plasma indutivo (ICP-OES), principalmente para análise multielementar de elementos constituintes em amostras geológicas. As principais razões para esta procura eram de minimizar as interferências espectrais e atingir limites de detecção menores do que aqueles alcançados pelo ICP-OES.

Por esta razão, vários pesquisadores iniciaram estudos com o propósito de buscar alternativas para a melhoria das análises com fonte de plasma indutivo. Alan Gray, em um texto de 1975, foi um dos primeiros a demonstrar a possibilidade de extrair-se íons de um plasma a alta temperatura operando a pressão atmosférica e acoplando um espectrômetro de massas, o qual possibilitou a combinação de espectros simples e baixos limites de detecção.

Nos anos subsequentes, o sucesso da técnica de espectrometria de massas com fonte de plasma indutivo (ICP-MS) despertou um interesse devido a sua habilidade de análise multielementar com maior eficiência e determinação de uma ampla faixa de concentração na mesma amostra, características importantes que ampliam as possibilidades analíticas permitindo uma análise mais completa, quando comparada com outras técnicas, como por exemplo as técnicas de emissão e absorção atômica.

A técnica de ICP-MS, portanto, apresentou um grande desenvolvimento encontrando aplicações nas mais diversas áreas do conhecimento, como comprovaram Barnes et al. (1990), Jansen (1990) e Vanhaecke et al. (1996) que utilizaram ICP-MS para diferentes tipos de determinações. Blair (1986) descreve a importância e emprego dessa técnica na indústria nuclear, como: elementos traço em matriz de urânio, monitoração ambiental e de saúde, razão isotópica de urânio e análise de materiais de construção para reatores nucleares.

### 3.2 O Espectrômetro de Massas com Fonte de Plasma Indutivo (ICP-MS)

Um espectrômetro de massas com fonte de plasma indutivo (ICP-MS) é constituído basicamente de 5 partes: sistema de introdução de amostras, fonte de ionização, sistema de focalização, analisador de massa e sistema de detecção de íons. A representação de um ICP-MS é ilustrada na FIG. 1.

Para a introdução de amostras, utiliza-se um nebulizador, o qual é direcionado à fonte do plasma. A amostra é introduzida finamente dispersa em um plasma de argônio a uma temperatura de 6000 a 8000K. A essa temperatura 99% dos elementos são ionizados com 100% de eficiência. Um gerador de radiofrequência aplicado sob um fluxo de argônio é o responsável pela geração do plasma.

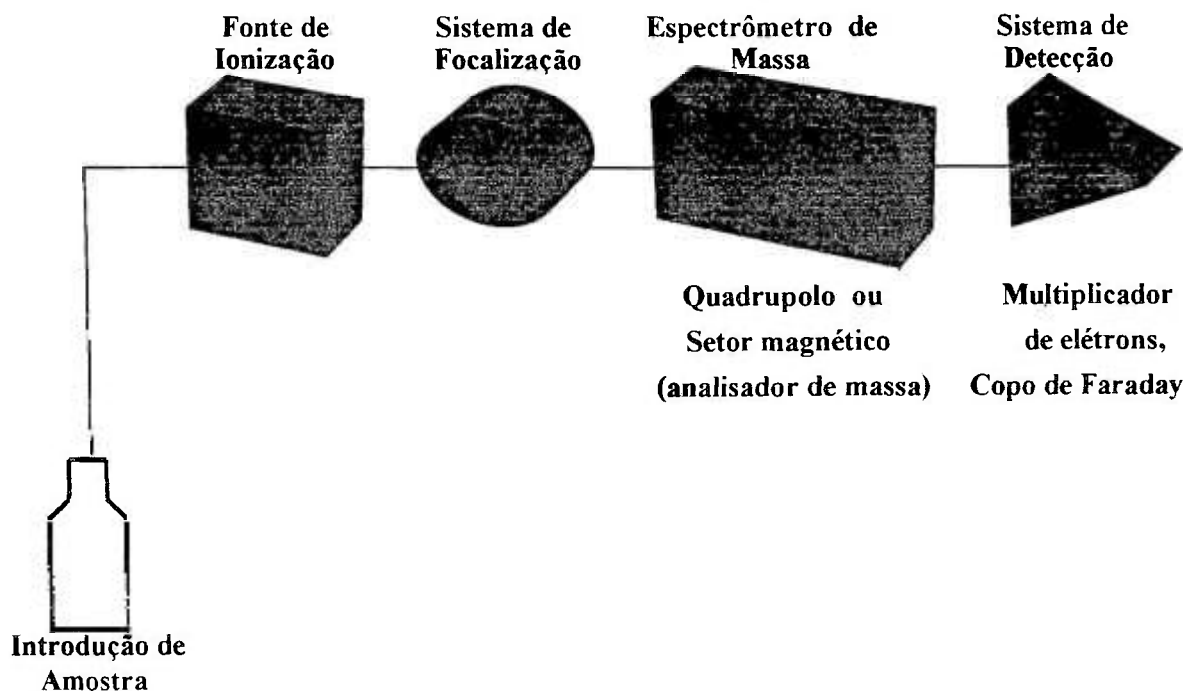


Figura 1. Representação de um ICP-MS

### 3.2.1 A Fonte de plasma

A fonte de plasma de um ICP-MS é geralmente composta por uma tocha de quartzo, uma espiral de cobre, o gerador de radiofrequência e fluxo de gás argônio.

O acoplamento ou a carga da espiral de 2 a 4 voltas de um fino tubo de cobre, resfriado por água ou um fluxo de gás, é localizada na parte exterior a alguns milímetros abaixo da entrada da tocha. A corrente de radiofrequência suprida pelo gerador produz um campo magnético usualmente de 27 ou 40 MHz no sistema usado, só que dentro da tocha, o campo encontra-se ao longo do eixo. A descarga é iniciada na tocha fria por uma faísca a partir de uma espiral Tesla, a qual fornece elétrons livres para unir-se com o campo magnético. Os elétrons no plasma, em torno do campo magnético, formam linhas em órbita circular e a energia elétrica fornecida pela espiral é convertida em energia cinética dos elétrons. Em pressão atmosférica, os elétrons livres colidem com os átomos de argônio, os quais têm sua energia transferida e então o plasma é formado, representando uma descarga brilhante. Nas frequências usadas, o aparecimento de um efeito pelo aquecimento na indução por radiofrequência assegura de que a maior parte da energia é acoplada do exterior para dentro ou na região de indução do plasma. A FIG. 2 mostra uma representação da tocha.

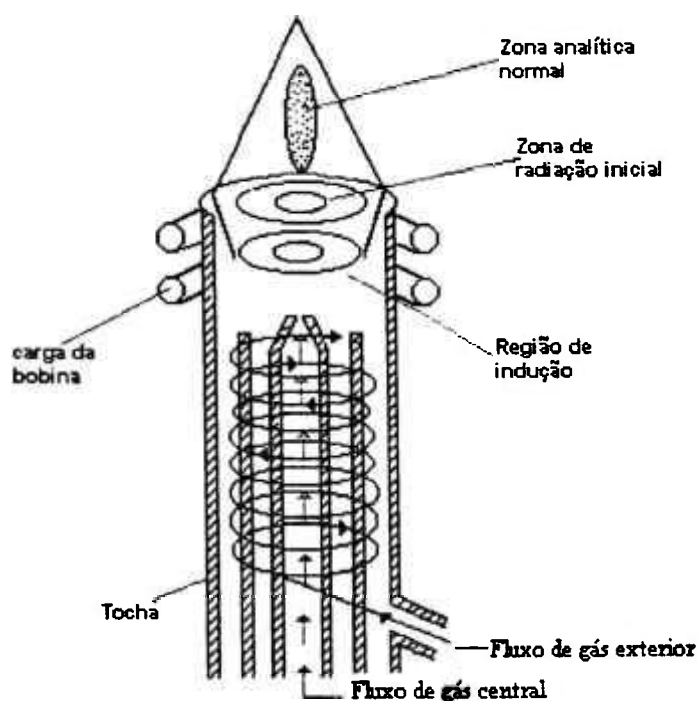


Figura 2. Representação da tocha

A tocha de quartzo comumente utilizada contém três tubos concêntricos pelos quais circulam o fluxo de gás refrigerante, o fluxo auxiliar e o fluxo de gás central.

O fluxo de gás exterior, designado de fluxo refrigerante, protege as paredes do tubo e atua como um gás suporte do plasma principal. O segundo fluxo de gás o qual é introduzido por um espaço próximo do primeiro, designado como fluxo auxiliar, é principalmente usado para assegurar-se de que o plasma quente é mantido claro e limpo na ponta do tubo injetor do capilar central, para prevenir que ele se desfaça, sendo utilizado portanto para estabilizar o plasma durante a introdução da amostra. O fluxo usado depende do tipo da tocha e geometria da carga da espiral e os valores comuns estão entre 0 e 1,5 L.min<sup>-1</sup>. O fluxo de gás central, muitas vezes chamado de injetor, nebulizador ou fluxo carregador, transporta o aerossol a partir do sistema de introdução da amostra, e é usualmente cerca de 1 L.min<sup>-1</sup>. Este é suficiente, no pequeno diâmetro do tubo injetor, para produzir uma alta velocidade do jato de gás o qual faz um resfriamento através do centro do plasma, designado de canal central ou eixo.

O fluxo injetor de gás perfura um canal através do centro do plasma, carregando a maior parte da amostra em aerossol. O gás no centro do canal é aquecido principalmente pela radiação e condução, enquanto a temperatura na região de indução do plasma pode ser tão alta quanto 10000 K, no canal central a temperatura cinética do gás é provavelmente entre 5000 K e 7000 K na extremidade da tocha.

A energia é acoplada principalmente de dentro da região externa, a qual é fisicamente distinta do canal central através do qual a amostra em aerossol viaja. Esta separação física entre a região onde a energia elétrica é adicionada e a região contendo a amostra é uma razão para a suavidade das interferências físicas e químicas no ICP se comparado com as outras fontes espectroquímicas.

### 3.2.2 Radiofrequência (RF)

A unidade de radiofrequência (RF) é responsável pela geração do sinal de alta frequência e alta tensão (sinal de RF) necessário à criação do plasma no dispositivo do ICP-MS denominado de tocha.

O sinal de RF possui frequência de 27 ou 40 MHz e é emitido com uma potência de cerca de 2 kW. Este sinal é aplicado a uma bobina de RF localizada ao redor da tocha, cujo interior é submetido a um fluxo de gás argônio. O intenso campo eletromagnético criado pela bobina acelera os elétrons, provocando colisões entre os átomos de argônio e portanto ionização. Dessa forma, cria um plasma de alta energia, com uma temperatura interna maior que 6000 K. A amostra sob análise é introduzida, na forma de aerossol, no interior deste plasma e é simultaneamente ionizada. Os íons produzidos são extraídos do plasma e direcionados ao sistema analisador do ICP-MS que, posteriormente, gerará o espectro correspondente.

O circuito do oscilador de RF utilizado no ICP-MS é composto por um circuito eletrônico tanque (capacitor em paralelo com um indutor) que provoca ressonância na frequência desejada. Os valores de 27 ou 40 MHz foram escolhidos de modo a casar as impedâncias da bobina de RF com a do plasma e proporcionar máxima eficiência na transmissão de energia.

Usualmente, além do sinal de RF, são aplicados pulsos de alta tensão que fornecem elétrons livres ao campo eletromagnético. Isto favorece a abertura do arco que origina o plasma (ignição). Toda a rotina de ignição e extinção do plasma é controlada através do programa de computador que gerencia toda operação do ICP-MS, inclusive em caso de falhas.

### 3.2.3 Extração de Íons

O feixe de íons formado na região da fonte do plasma, é extraído desta região por diferença de pressão indo direto para a região de focalização. Primeiramente os íons fluem através de um orifício amostrador (aproximadamente 1 mm de diâmetro em um cone frio) para dentro de um sistema de vácuo. Forma-se um jato sendo que a sua seção central caminha em direção a um orifício de um skimmer (outro cone amostrador), o qual também tem aproximadamente 1 mm de diâmetro. O gás extraído contendo os íons atingem velocidades supersônicas, expandem-se na câmara de vácuo e alcançam o orifício do skimmer em apenas alguns microsegundos. Uma interface de extração é mostrada na FIG. 3.

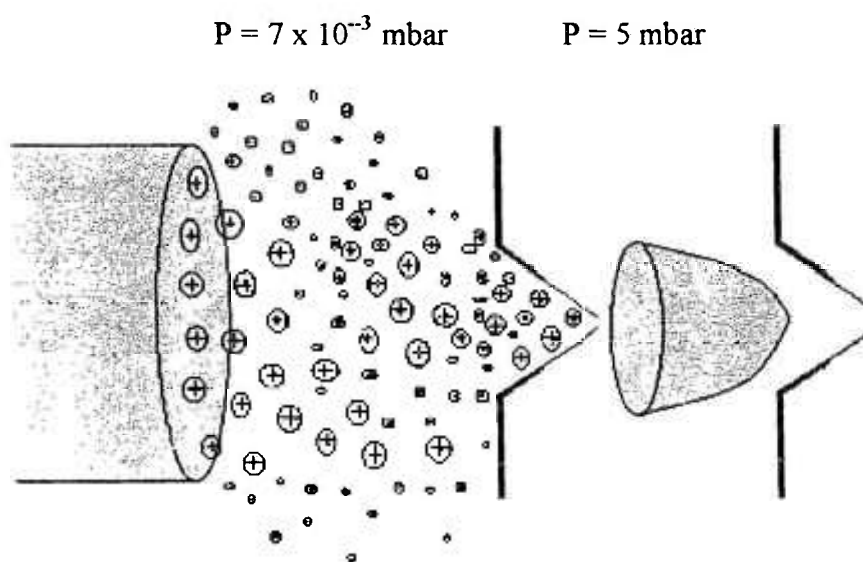


Figura 3. Interface de extração do ICP-MS

Nesta região o feixe é acelerado, colimado e arremessado violentamente em um campo magnético onde os íons são separados de acordo com a razão massa/carga ( $m/z$ ). Nesse processo ocorrem colisões entre os íons e as paredes do magneto. Ocorre também repulsão eletrostática entre eles, dessa forma alguns íons perdem energia cinética. Essa perda é compensada por nova aceleração e arremesso contra um campo elétrico (voltagem de aceleração no máximo de 8kV) normalizando as energias individuais.

Finalmente o feixe homogêneo chega ao sistema analisador que é dotado de detetores tipo copo de Faraday ou multiplicador de elétrons. A denominação deste último é devida ao fato que os íons com a mesma razão massa/carga quando atingem a superfície do detetor arrancam os elétrons, que são acelerados devido à diferença de potencial e, no choque com a superfície do detetor, são multiplicados.

### 3.2.4 O Espectrômetro de Massas de Alta Resolução com Fonte de Plasma Indutivo (HR-ICPMS)

Basicamente, o que difere um espectrômetro de massas com fonte de plasma quadrupolo (ICP-MS) do espectrômetro de massas com fonte de alta resolução (HR-ICPMS) é o sistema analisador de massas. O HR-ICPMS apresenta, além dos filtros quadrupolo destinados à focalização dos íons gerados, dois analisadores de massa: um magnético e um eletrostático, possibilitando a resolução de milésimos de unidades de massa atômica (Gomes, 1999).

No HR-ICPMS, o feixe iônico formado passa por duas separações sucessivas, a primeira em função da razão massa/carga e a segunda em função de sua energia, o que fornece a alta resolução.

Os espectrômetros de massas com fonte de plasma indutivo apresentam diferentes tipos de resolução. O equipamento utilizado nesse trabalho está descrito na metodologia experimental, capítulo 5.

Na FIG. 4, temos um exemplo do espectrômetro de massas fornecido pela Finnigan MAT.

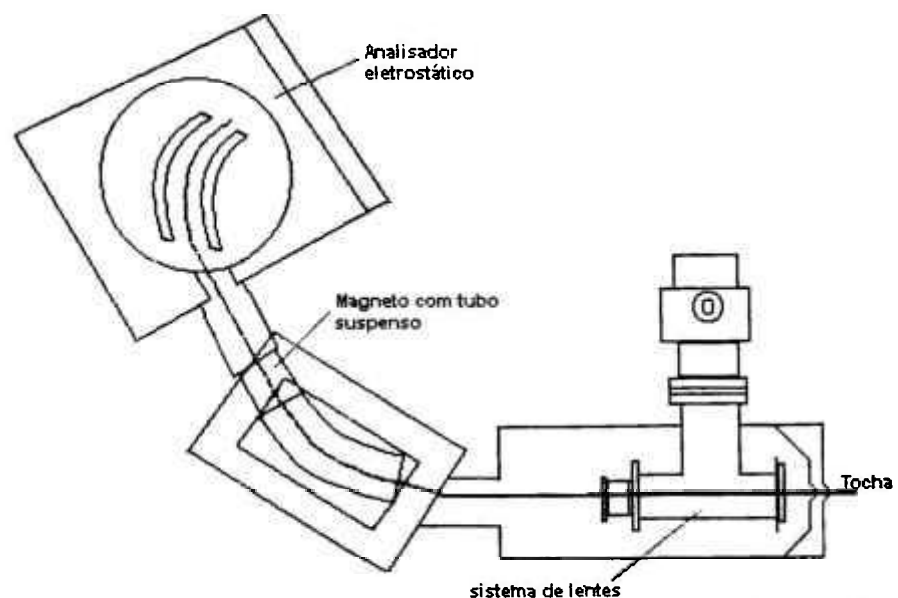


Figura 4. Representação do HR-ICPMS fornecido pela Finnigan MAT

### 3.3 Técnicas de Separação dos Elementos de Interesse

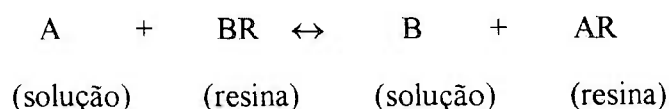
As matrizes de urânio, analisadas por espectrometria de massas com fonte de plasma indutivo apresentam duas desvantagens relacionadas com a presença do elemento urânio que é a possibilidade da supressão da intensidade do sinal de resposta sobre elementos com baixas massas atômicas e efeito memória.

Técnicas de separação são normalmente empregadas com os objetivos de melhorar os limites de detecção, diminuir o efeito matriz, diminuir o efeito memória e pré-concentrar elementos de interesse.

Com o propósito de separar a matriz de urânio, normalmente, são utilizadas as técnicas de troca iônica e a extração com solvente. Neste trabalho é utilizada a técnica de troca iônica.

#### 3.3.1 Técnica de Troca Iônica

O termo troca iônica tem, geralmente, o significado de permuta de íons de mesmo sinal, entre uma solução e um corpo sólido altamente insolúvel que está em contato com a mesma. O sólido (trocador de íons) deve, naturalmente, conter íons próprios, e, para que possa efetuar a troca com rapidez suficiente o mesmo deve ter uma estrutura molecular aberta, permeável, de modo que os íons e as moléculas da fase móvel possam mover-se livremente para dentro e para fora. O trocador de íons tem uma natureza complexa; sendo de caráter polimérico. O polímero tem uma carga que é exatamente neutralizada pelas cargas dos contra-íons. Resumidamente, segundo Ohlweiler (1982), a reação na resina pode ser entendida como :



Os íons são cátions num trocador catiônico e ânions num trocador aniônico. Assim, o trocador catiônico consiste em um ânion polimérico com cátions ativos, enquanto que o trocador aniônico é um cátion polimérico com ânions ativos.

As resinas são hidrocarbonetos altamente polimerizados, com ligações cruzadas, contendo grupos ionizados. Nestas resinas há adição de uma porcentagem de divinilbenzeno (DVB), e é a taxa de DVB que controla o “cruzamento” (chamado cross-linkage) da resina. Polímeros com menos de 0,1% de DVB são solúveis. Com o aumento da porcentagem de DVB a solubilidade da resina diminui, sua porosidade e inchamento também diminui, mas, por outro lado, sua rigidez aumenta. As resinas comerciais possuem de 8 a 12% de DVB. Resinas de estrutura muito fechada (alta porcentagem de DVB) tem menor velocidade de difusão para os íons e menor capacidade de troca para os íons de raios iônicos hidratados grandes.

Na prática há duas maneiras de se trabalhar com resinas iônicas: operação em batelada (batch) e em coluna. A operação em copo permite usar apenas uma pequena porcentagem da capacidade de troca da resina, uma vez que logo é atingido o equilíbrio. Por outro lado, a operação em coluna tem a vantagem em obter um grande número de equilíbrio consecutivos. O efeito total em coluna é altamente favorável pois os íons trocáveis encontram milhões de pontos em cada centímetro da coluna e vão usando sempre resina na sua forma original quando a solução vai percolando na coluna.

A separação de urânio dos outros elementos, segundo Korkish, geralmente é feita retendo-o em resina aniônica, na forma de complexos aniônicos do íon urânio,  $UO_2^{++}$  (U-VI). A formação das espécies aniônicas complexas dos íons urânio,  $UO_2Cl_3^-$  e  $UO_2Cl_4^{--}$  fortemente retidos em resinas aniônicas, e a não formação de ânions dos íons  $Th^{4+}$ , terras raras, metais alcalinos, alcalino terrosos, e de vários outros elementos como Cr, Pb, Ni, Al, é o que possibilita a separação do urânio destes elementos. O coeficiente de distribuição ( $k_d$ ) do urânio em meio ácido clorídrico aumenta com o aumento da concentração de ácido clorídrico.

Em meio nítrico o íon  $UO_2^{2+}$  praticamente não forma complexos aniônicos, pois somente se tem evidência de formação de nitratos complexos aniônicos de urânio em concentrações extraordinariamente elevadas de nitrato. Assim, em meio nítrico, o urânio pode ser bem fixado em resina catiônica, mas não em aniônica. Como muitos outros elementos são também fixados nestas condições, ou seja, resina catiônica, a seletividade deixa muito a desejar. Portanto, esta metodologia é raramente utilizada na separação de

urânio na forma de  $\text{UO}_2^{2+}$ . Com o objetivo de se verificar a eficiência de separação do urânio nos meios diferentes a TAB. 3 mostra a comparação dos  $k_d$ 's do elemento nos ácidos HCl e  $\text{HNO}_3$  em resina aniônica forte.

Tabela 3. Coeficientes de Distribuição ( $k_d$ ) do urânio nos ácidos clorídrico e nítrico em resina de troca aniônica forte

	Concentrações dos ácidos				
	1 mol.L <sup>-1</sup>	2 mol.L <sup>-1</sup>	4 mol.L <sup>-1</sup>	8 mol.L <sup>-1</sup>	10 mol.L <sup>-1</sup>
HCl	1	10	100	1000	1000
$\text{HNO}_3$	2	3	7	16	10

Fonte: Korkisch, J. The separation of rarer metal ions, 1969

Na tabela, verifica-se que o  $k_d$  do urânio em meio HCl aumenta com o aumento da concentração do ácido. O mesmo fato ocorre em meio nítrico. Porém, em HCl 10 mol.L<sup>-1</sup> o  $k_d$  é igual a 1000 e em  $\text{HNO}_3$  o  $k_d$  é igual a 10 na mesma concentração. Portanto, o meio HCl é preferencialmente utilizado.

A estratégia utilizada neste trabalho, para os elementos, excetuando-se o boro, é a separação de urânio (elemento matriz) sendo esta separação baseada em trabalho de Korkish (1969) e Abrão (1972).

Para a separação do elemento boro, baseou-se nos estudos de Porteous, Walsh e Jarvis (1995) onde boro é eluído direto em resina catiônica, enquanto que todos os outros elementos ficam retidos, esse processo ocorre em solução de ácido clorídrico 0,25 mol.L<sup>-1</sup>.

A justificativa de se conseguir a separação dos elementos está no fato de que vários deles também formam complexos aniônicos em meio  $\text{Cl}^-$ , sendo fixados juntamente com o urânio. A absorção de cloreto complexo de urânio é feita em concentrações altas de ácido clorídrico (10 a 12 mol.L<sup>-1</sup>), porém os elementos Ti, Mn, Co, Fe, Cu, Cd, Sn e Zn podem também ser retidos nestas condições, pois, segundo Korkisch (1989) alguns dos complexos formados mais prováveis são:  $(\text{TiCl}_6)^{2-}$ ,  $(\text{MnCl}_3)^-$ ,  $(\text{CoCl}_3)^-$ ,  $(\text{FeCl}_4)^-$ ,  $(\text{CdCl}_4)^{2-}$ ,  $(\text{ZnCl}_4)^{2-}$ .

Porém, alterando-se as concentrações de ácido clorídrico ou percolando outro tipo de ácido, como ácido nítrico e ácido sulfúrico diluídos, através da resina aniônica, alguns elementos são prontamente separados do urânio. Os elementos Cd, Sn e Zn são retidos em qualquer concentração de HCl quando em resina aniônica. Então, estes elementos são eluídos com ácido nítrico pois, não são retidos em nenhuma concentração desse ácido.

O elemento Fe, por sua vez, é eluído juntamente com o urânio quando utilizado ácido clorídrico diluído ou ácido nítrico diluído. Então, para conseguir a efetiva separação de Fe do urânio utiliza-se ácido sulfúrico diluído, pois nesse ácido esse elemento não é retido quando está em resina aniônica, por outro lado, o  $k_d$  do urânio é maior que 1000 em solução de  $H_2SO_4$  com concentração igual a  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  nessa mesma resina, sendo assim, o urânio fica retido.

A separação dos elementos terras raras é possível uma vez que o coeficiente de distribuição ( $k_d$ ) do urânio (VI) em meio ácido clorídrico  $10 \text{ mol.L}^{-1}$  é aproximadamente de 1000, como mostrado na TAB. 3 e que os elementos terras raras não são adsorvidos em nenhuma concentração de ácido clorídrico.

O elemento boro, segundo Martin e Hayes (1952) e Lerner e Rynasiewicz (1964), necessita ser separado de elementos interferentes para poder ser analisado. Os interferentes mais comuns para este elemento são Fe, Al, Mg, Cd, Co, Cu, Zn, Ni, entre outros. Segundo Korkisch (1989) os métodos de troca iônica são baseados na não absorção de boro, presente como ácido bórico, em resinas de troca catiônica fortes, sendo freqüentemente utilizadas para separar este elemento de metais interferentes. Em resinas aniônicas, ácido bórico não é retido exceto quando utiliza-se resinas do tipo amônio quaternário na forma de hidróxidos. Porém o processo de absorção é lento e há a necessidade de utilização de reagentes pouco convencionais, tais como, etil-éter e soluções de ácido fluorídrico.

Como o boro é melhor separado em resinas catiônicas conforme explicações acima, esse elemento necessitou de procedimento específico para proceder sua separação. Não utilizando portanto a metodologia de separação junto com os demais elementos.

## 3.4 VALIDAÇÃO DE METODOLOGIAS

### 3.4.1 Introdução

Validar um método é o processo de demonstrar que a sequência analítica adotada é capaz de produzir resultados confiáveis e reprodutíveis. Dessa forma, um método analítico deve ser submetido a estudos laboratoriais que demonstrem que o mesmo atenda às exigências requeridas pelo tipo de determinação a que se destina.

Para garantir a qualidade dos resultados, todos os fatores que de alguma forma influenciem nas etapas intermediárias do processo devem ser controlados, tais como: a) calibração de balanças, balões volumétricos, micropipetas; b) o equipamento a ser utilizado nas análises; c) as condições ambientais para as análises.

Os critérios laboratoriais geralmente utilizados na validação de um método são a especificidade, linearidade, exatidão, precisão, sensibilidade, limite de detecção e de quantificação.

No anexo 3, página 91, estão definidos todos os critérios mencionados acima.

Normalmente, o resultado de uma medição ou do cálculo de uma grandeza representa somente uma aproximação, ou uma estimativa do valor do mensurando e, portanto, somente é completo quando acompanhado de uma declaração da incerteza associada.

O conceito de incerteza da medida tem sido amplamente discutido por especialistas durante vários anos. O Eurachem/Citac Guide (2000) define o termo incerteza da medida como “um parâmetro associado com o resultado da medida, que caracteriza a dispersão dos valores que razoavelmente são atribuídos para o mensurando”.

### 3.4.2 Fontes de Incerteza e Análise de seus Componentes

Na prática, a incerteza do resultado pode originar de muitas fontes possíveis, incluindo amostragem, efeito matriz e interferentes, condições ambientais, incertezas de massas e de equipamentos volumétricos, valores de referência, aproximações e suposições incorporadas no método de medida e no procedimento e variações randômicas. Segundo Buchmann (2000), define-se dois tipos de incerteza:

Tipo A = proveniente de efeitos aleatórios, estimada a partir de experimentos do tipo repetitivo sendo sua estimativa quantificada em termos do desvio padrão dos valores medidos.

Tipo B = realizada através de um julgamento científico, baseado em todas as informações possíveis sobre a variabilidade da grandeza medida.

Na estimativa da incerteza global, é necessário considerar cada fonte de incerteza, sendo do tipo A ou B, e tratá-la separadamente para obter a contribuição de cada fonte. Cada contribuição de incerteza separada é referida como um componente da incerteza.

Quando a incerteza é representada pelo desvio padrão estimado e conseqüentemente pela variância esta incerteza é conhecida como incerteza padrão ( $u_i$ ). Ao utilizar o método da soma de raiz quadrada dos quadrados da incerteza padrão, esta incerteza passa a se chamar incerteza combinada ( $u_c$ ). Ao multiplicar a incerteza combinada por uma constante, que depende do intervalo de confiança, tem-se a incerteza expandida (U).

### 3.4.3 Identificação das Fontes de Incerteza

O mensurando, na maioria dos casos, não é medido diretamente mas é determinado a partir de N outras grandezas X, então:

$$Y = f(X_1, X_2, \dots X_N) \quad (1)$$

Onde Y = grandeza, f = relação funcional e  $X_1, X_2, X_N$  = grandezas relacionadas, cuja incerteza é avaliada por método tipo A.

Considerando-se a relação funcional, descrita acima, vários conceitos estatísticos podem ser definidos, tais como, média aritmética, variância e finalmente, a determinação da incerteza. Estes conceitos estão definidos no anexo 4, página 95.

A metodologia empregada, neste trabalho, para obtenção das incertezas associadas constituiu da seguinte sequência:

- fluxograma das etapas envolvidas;
- relação das variáveis para cálculo do mensurando;
- diagrama causa e efeito, também chamado de “espinha de peixe”, da identificação das fontes de incerteza;
- quantificação das incertezas;
- cálculo das incertezas associadas aos resultados finais.

As incertezas associadas foram avaliadas em todas as soluções utilizadas no trabalho, nas soluções padrões, que consistem de solução intermediária a  $100\mu\text{g.L}^{-1}$  e as soluções das curvas de calibração, e finalmente nas amostras analisadas.

## **4. METODOLOGIA EXPERIMENTAL**

### **4.1 Equipamentos Utilizados**

#### **4.1.1 Espectrômetro de Massas**

O espectrômetro de massas com fonte de plasma induzido utilizado foi o Finnigan MAT, ELEMENT, (Bremen, Germany). Esse instrumento apresenta um sistema analisador de dupla focalização de íons, com geometria reversa (Nier-Johnson): um analisador magnético seguido de um analisador eletrostático. Esse tipo de instrumento pode operar em três modos nominais de resolução: 300, 3000 e 7500.

#### **4.1.2 Balanças**

Para todas as pesagens realizadas, na preparação de amostras e padrões, assim como para calibrações dos materiais utilizados (balões e micropipetas), foram utilizadas dois tipos de balanças, uma balança analítica modelo H54AR da Mettler (Mettler Instrument AG., Zurich, Suíça) e uma balança semi-analítica modelo BG 2000 da Gehaka (Ind. E Com. Gehaka Ltda., SP, Brasil). As características destas balanças, fornecidas pelo fabricante, estão apresentadas na TAB. 4.

Os certificados de calibração das balanças utilizadas, H54AR e BG 2000, emitidos pelo Instituto de Pesos e Medidas do Estado de São Paulo (IPEM/SP) e pela empresa CONTEMP Indústria Comércio e Serviços Ltda., respectivamente, apresentam a relação entre as cargas aplicadas e a correspondente incerteza de medição obtida. Os certificados estão reproduzidos no anexo 5.

O procedimento de pesagem utilizado neste trabalho envolveu sempre a execução de duas atividades imediatamente prévias às pesagens. A primeira, foi a verificação da calibração da balança através da utilização de pesos padrão de verificação. A segunda, foi a execução de uma sequência de pesagens do peso padrão de verificação para a avaliação da

incerteza oriunda da repetibilidade da balança utilizada, conforme descrito nos próximos itens.

Tabela 4 - Características das balanças utilizadas

CARACTERÍSTICAS		
Modelo	H54AR	BG 2000
Carga máxima	170 g	2020 g
Capacidade de carga	160 g	2000 g
Precisão de escala óptica	± 0,01 mg	± 0,01 g
Reprodutibilidade	± 0,01 mg	± 0,01 g
Precisão do jogo de pesos-padrão incorporado	± 0,1 mg	± 0,065 g

### 4.1.3 Micropipetas

Para a manipulação quantitativa de pequenas quantidades de soluções de amostras e padrões, foram utilizadas micropipetas calibradas, modelo Finnpipette (Labsystems, Helsinki, Finlândia).

A calibração das micropipetas é um item obrigatório no Sistema da Qualidade implantado no laboratório onde se realizou o presente trabalho. A calibração das micropipetas visa assegurar a qualidade das atividades realizadas.

O procedimento de calibração consiste de dez pesagens sucessivas, em balança calibrada, de quantidade previamente estabelecida por certificado da própria micropipeta. Em seguida, a média de massa transferida é convertida em volume através da razão dessa massa pela densidade da água na temperatura de calibração, ou seja,  $v = m/d$ . A calibração das micropipetas é realizada no laboratório e no apêndice 1 é mostrado um gráfico de calibração obtido.

As características fornecidas pelo fabricante encontram-se na TAB. 5. Dessas características, a mais importante é o desvio, em volume, dado pelo fabricante, pois, será

utilizado nos cálculos das incertezas associadas às soluções padrão preparadas e em sequência, nos resultados finais das amostras.

Tabela 5 - Características das micropipetas utilizadas

Identificação da micropipeta	Desvio dado pelo fabricante (precisão) <sup>a.</sup>	Desvio (%)
C67790 – 10 $\mu\text{L}$	0,03 $\mu\text{L}$	0,30
C08067 – 40 a 200 $\mu\text{L}$	0,049 $\mu\text{L}$	0,07
B59434 – 200 a 1000 $\mu\text{L}$	0,87 $\mu\text{L}$	0,29
C55211 – 2 a 10 mL	0,0028 mL	0,08

a. = o desvio é descrito no manual da micropipeta como sendo o desvio obtido em, no mínimo, de 5 repetições do volume medido.

## 4.2 Materiais de Laboratório Utilizados

- ❖ bequer de teflon e de polipropileno
- ❖ balões de polimetilpentano (PMP) calibrados, com 100 mL de capacidade
- ❖ tubos de polipropileno com tampa, utilizados na medida das amostras no equipamento
- ❖ colunas de vidro, com dimensões de 160 mm de altura e 10 mm de diâmetro externo
- ❖ colunas de quartzo, com dimensões de 200 mm de altura e 10 mm de diâmetro externo
- ❖ provetas de polipropileno com capacidade de 10 mL
- ❖ resina de troca aniônica Dowex AG 1X8, 200-400 mesh, forma  $\text{Cl}^-$
- ❖ resina de troca catiônica Dowex AG 50W-X8, 100-200 mesh, forma  $\text{H}^+$

## 4.3 Reagentes Utilizados

- ❖ ácido nítrico P.A. destilado ( $\text{HNO}_3$ )
- ❖ ácido clorídrico P.A. destilado ( $\text{HCl}$ )
- ❖ ácido sulfúrico Suprapur ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ )
- ❖ ácido fluorídrico Suprapur ( $\text{HF}$ )
- ❖ água obtida por sistema de purificação Milli-Q, com resistividade de 18,2  $\text{M}\Omega\cdot\text{cm}$  a 25  $^\circ\text{C}$

#### 4.4 Padrões Utilizados

Todas as análises no HR-ICPMS foram precedidas de preparação de soluções padrão dos mesmos analitos a serem quantificados. Essas soluções foram preparadas a partir da transferência, com micropipetas calibradas, de alíquotas de solução padrão elementar Spex<sup>®</sup>, originalmente com uma concentração de 1000  $\mu\text{g.mL}^{-1}$  e incerteza declarada de 0,5% não tendo sido fornecido o nível de confiança. As soluções estão em meio de ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ) com concentração de 5%, com exceção da solução de boro onde o meio da solução padrão é aquoso.

## 4.5 Preparação das Soluções de Padrões

Para estabelecer a função de calibração através da qual foram determinadas as concentrações elementares das impurezas de interesse foi preparado um conjunto de cinco soluções padrão, contendo os analitos pesquisados nas concentrações de 0,5 a 20  $\mu\text{g.L}^{-1}$ , 0,5 a 50  $\mu\text{g.L}^{-1}$  e de 5 a 25  $\mu\text{g.L}^{-1}$ , dependendo do analito. No apêndice 2, tem-se uma curva de calibração obtida.

Para a obtenção desse conjunto de soluções padrão, é necessária a diluição da solução original, até uma concentração intermediária, evitando, dessa forma, a manipulação de quantidades de material muito pequenas, que resultariam em soluções finais com incertezas associadas muito elevadas.

As soluções padrão elementares Spex<sup>®</sup> foram, então, diluídas até uma concentração intermediária de 100  $\mu\text{g.L}^{-1}$ , transferindo-se 10  $\mu\text{L}$  da solução original para um balão volumétrico de polimetilpentano (PMP) com 100 mL de capacidade.

A TAB. 6 apresenta os volumes necessários a partir da solução padrão intermediária de 100  $\mu\text{g.L}^{-1}$  para obter as soluções de calibração de todos os analitos.

Tabela 6 - Volumes necessários da solução padrão intermediária de 100  $\mu\text{g.L}^{-1}$  para obter 10 mL das soluções de calibração.

Concentrações das soluções padrão ( $\mu\text{g.L}^{-1}$ )							
0,5	1	5	10	15	20	25	50
0,05 mL	0,1 mL	0,5 mL	1 mL	1,5 mL	2 mL	2,5 mL	5 mL

#### 4.6 Dissolução das Amostras dos Compostos de Urânio ( $U_3O_8$ e $U_3Si_2$ )

O método utilizado para a dissolução dos compostos de urânio foi efetuado com o objetivo de dissolução rápida, assim como, eliminar a possibilidade de perda de algum elemento de interesse, principalmente por volatilização como pode acontecer com o elemento boro. Foram realizados dois procedimentos distintos, o primeiro, destinado à determinação do elemento boro e o segundo para a determinação dos demais elementos.

Os compostos em estudo são altamente solúveis com ácido nítrico concentrado, conforme o Handbook of Chemistry and Physics (1994). As amostras utilizadas dos compostos de urânio, óxido e siliceto, foram pesadas em balança analítica e posteriormente dissolvidas. Para as amostras destinadas ao processo de troca iônica utilizou-se 0,5 gramas do composto.

Para as amostras destinadas à determinação do elemento boro, a dissolução foi realizada em balão de polimetilpentano (PMP), com capacidade de 50 mL, com tampa. Foi adicionado 1 mL de  $HNO_3$  concentrado destilado sobre a amostra e deixado em repouso. Em seguida, completou-se o volume com  $HCl$   $0,25 \text{ mol.L}^{-1}$ .

Para as amostras destinadas à determinação dos demais elementos foi utilizado um outro procedimento de dissolução. A FIG. 5 apresenta a sequência utilizada para a dissolução das amostras de óxido e de siliceto para a determinação dos demais elementos.

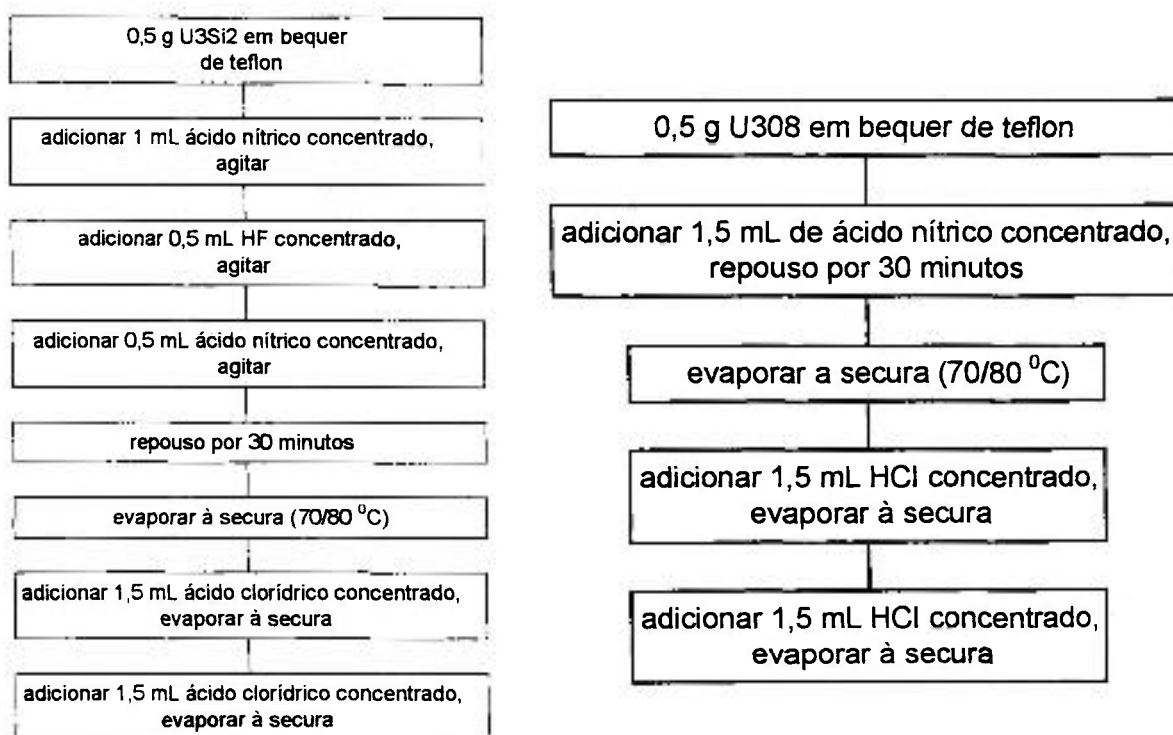


Figura 5. Etapas da preparação das amostras de óxido e siliceto de urânio.

Todo o procedimento de dissolução foi realizado em capela convencional, sempre utilizando-a com exaustão ligada.

## 4.7 Técnicas de Separação dos elementos de Interesse

Conforme citado no item 3.3, página 17, os elementos de interesse foram separados da matriz de urânio utilizando-se a técnica de troca iônica em coluna, através do procedimento de cromatografia de eluição. Na cromatografia de eluição, ao variarmos a concentração do ácido eluente ou mesmo alterando-se o tipo de solução eluente, os elementos são retirados da coluna em grupos ou individualmente.

### 4.7.1 Técnica de Troca Iônica

Como citado anteriormente, o urânio é retido em resina aniônica forte utilizando-se o meio ácido clorídrico.

Para a separação dos elementos de interesse, com exceção do elemento boro, utilizaram-se duas colunas de troca iônica. Na primeira, a eluição de Th, elementos terras raras, Y, Pb, Ti, Co, Mn, Cu, Al, Cr, Ni, Ca, Mg, V, Cd, Sn e Zn, realizada em coluna de vidro com aproximadamente 160 mm de altura por 10 mm de diâmetro externo contendo 3 gramas de resina Dowex AG1X-8, 200-400 Mesh, forma cloreto, trabalhando-se com um fluxo de aproximadamente 0,4 mL por minuto. Na segunda coluna, a eluição de Fe e U separando-os finalmente, sendo esta etapa realizada em coluna similar àquela da primeira etapa.

Um procedimento de limpeza é realizado na resina de troca iônica, antes de ser utilizada na montagem das colunas, este procedimento está descrito a seguir:

- ❖ Lavar a resina com água Milli-Q;
- ❖ Lavar com HCl 4 mol.L<sup>-1</sup>;
- ❖ Lavar com água Milli-Q;

Obs.: todas as lavagens são realizadas em béquer, colocando-se no ultra-som por 10 minutos cada lavagem.

As amostras, para determinação dos elementos excetuando-se o boro, depois de pesadas, dissolvidas com mistura ácida e evaporadas até a secura, foram redissolvidas em 10 mL de HCl 10 mol.L<sup>-1</sup> e percoladas na resina de troca iônica previamente condicionada,

em seguida, 15 mL do mesmo ácido foi percolado para fazer a lavagem das quantidades ainda remanescentes dos elementos eluídos nesta primeira etapa (Th, TR, Y, Pb, Ti, Mn, Al, Cr, Ni, Ca, Mg, V). Posteriormente, a eluição dos outros elementos foi concluída utilizando-se eluentes diferentes.

A separação do elemento boro iniciou-se com nova dissolução de amostras de compostos de urânio, redissolvidas em  $\text{HCl } 0,25 \text{ mol.L}^{-1}$  e posterior separação. Para a separação desse elemento utilizou-se uma coluna de quartzo com 200 mm de comprimento por 10 mm de diâmetro externo contendo aproximadamente de 3 a 4 g (volume igual a 5 mL) de resina catiônica Dowex AG 50W-X8, 100-200 Mesh, forma hidrogênio, trabalhando-se com um fluxo de aproximadamente 6 mL por minuto.

Nas FIG. 6, 7 e 8 são apresentadas os esquemas das metodologias empregadas para a separação.

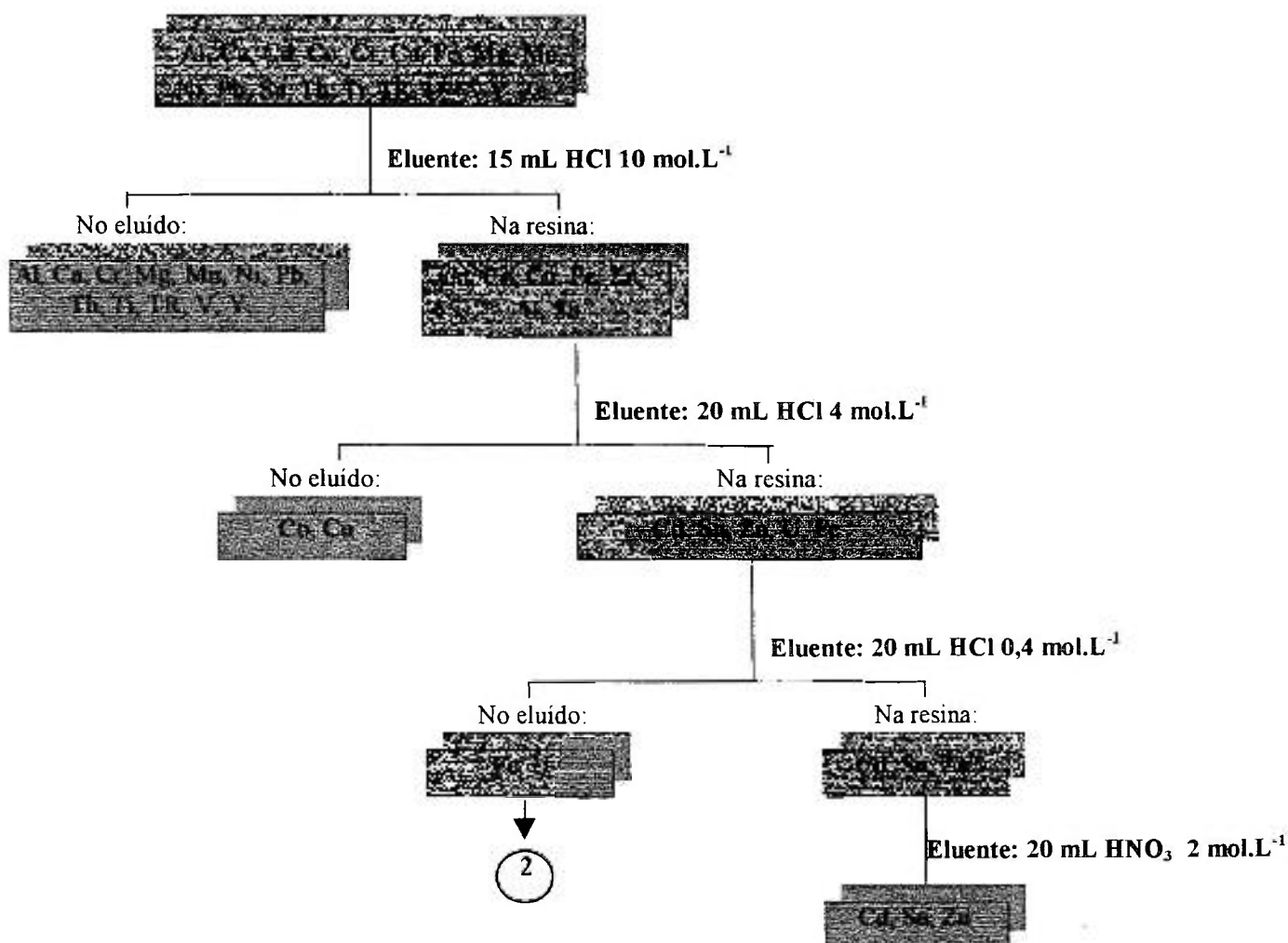


Figura 6 - Metodologia empregada na 1<sup>a</sup> coluna de separação

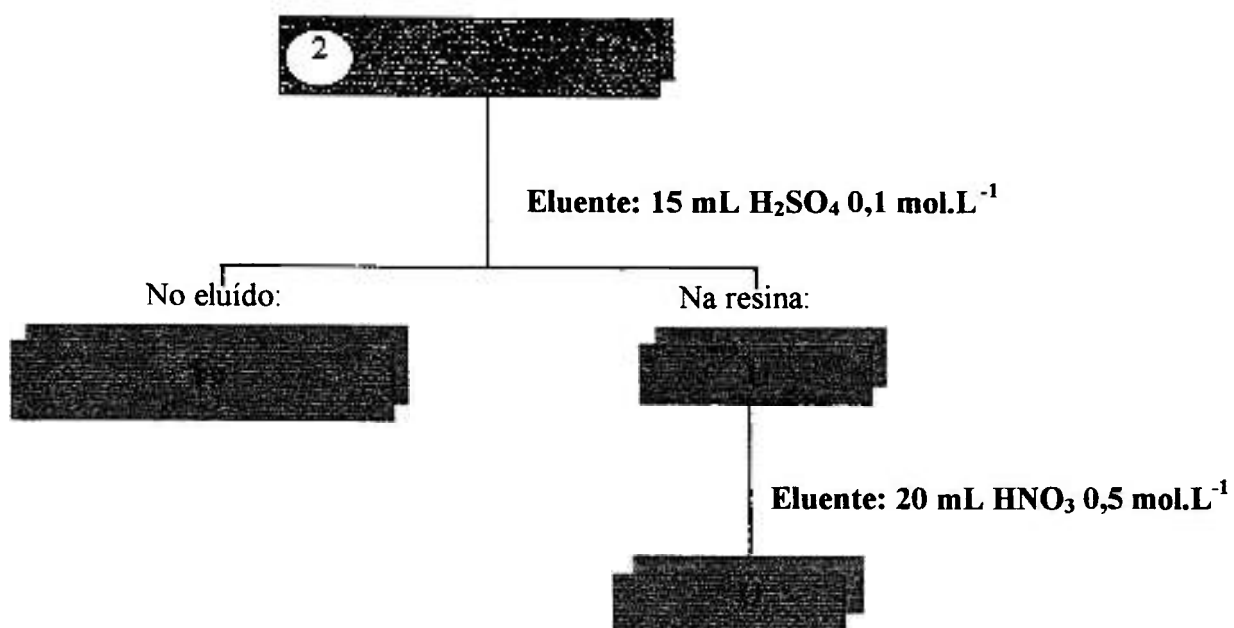


Figura 7 – Metodologia empregada na 2ª coluna de separação

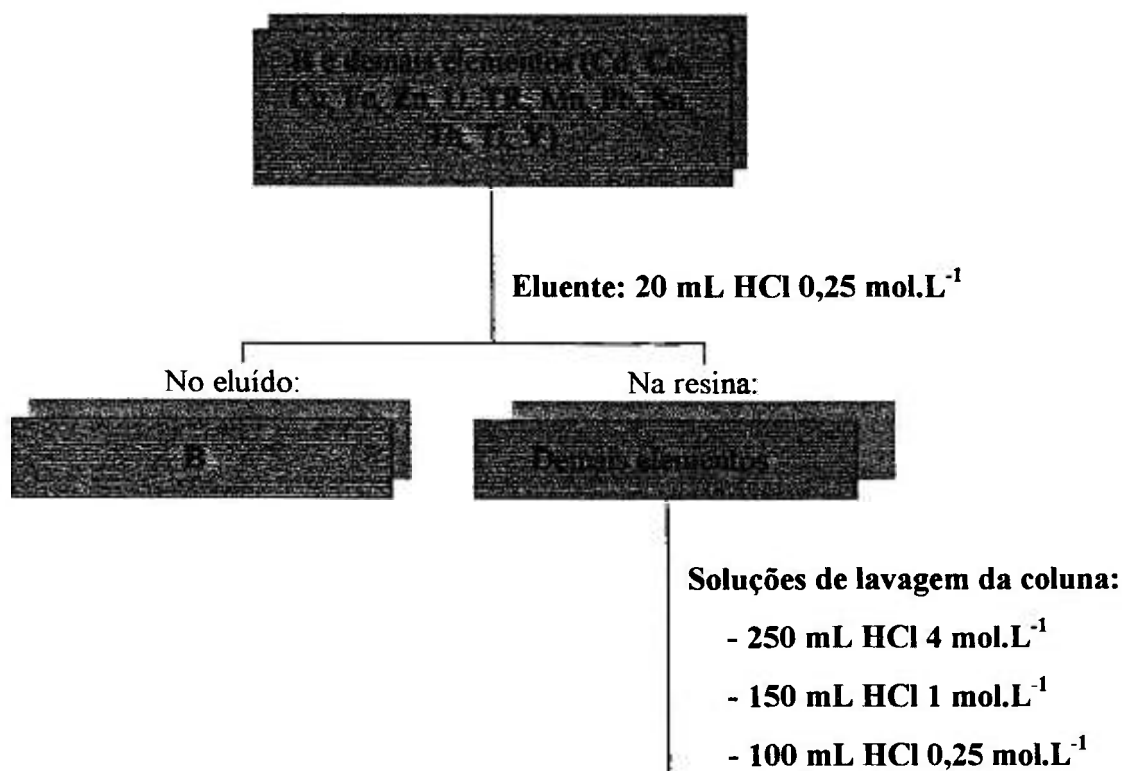


Figura 8 – Metodologia empregada na separação do elemento boro

## **5. RESULTADOS E DISCUSSÃO**

### **5.1 Curvas de Eluição na Técnica de Troca Iônica**

A coluna de separação química, utilizada na técnica de troca iônica, dos elementos nas amostras de compostos de urânio necessita ser calibrada. Para realizar este procedimento, amostras sintéticas, contendo os elementos em estudo, foram percoladas na resina de troca iônica e coletadas em alíquotas de 2 mL e 4 mL, seguindo-se as etapas determinadas para a separação.

As frações foram analisadas no HR-ICPMS e em seguida, as curvas de eluição foram obtidas para cada grupo de elementos em estudo. Estas curvas auxiliam no desenvolvimento e na melhoria da metodologia sugerida.

Com os resultados, obteve-se também os valores para a taxa de recuperação dos elementos, esses resultados estão descritos no item 5.3 deste trabalho.

O primeiro grupo a ser obtido a curva de eluição, foi o dos elementos terras raras e conforme se observa na FIG. 9 a metodologia empregada faz perfeitamente a separação desses elementos. Com o resultado pode-se verificar que ao eluir a alíquota de número 8, todos os elementos terras raras foram separados na sua totalidade. Sendo o volume total de eluição, aproximadamente igual a 16 mL (solução amostra mais a solução de eluente).

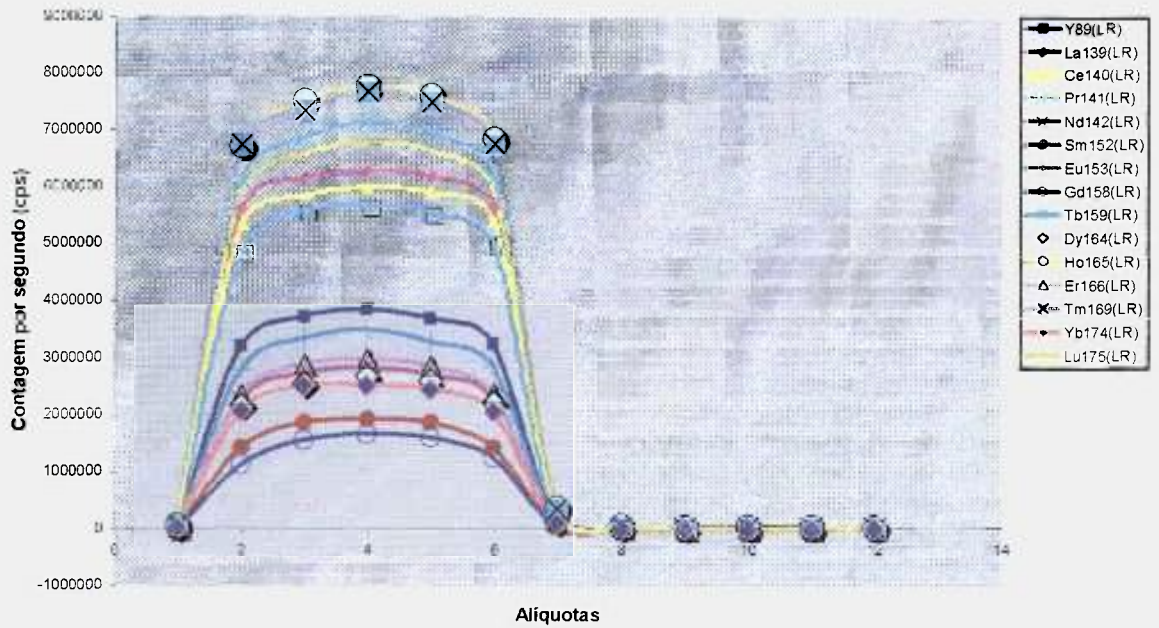


Figura 9 - Curvas de eluição dos elementos terras raras

O próximo grupo a ser estudado foram os elementos chumbo (Pb) e tório (Th), os quais são eluídos juntamente com os elementos terras raras, conforme metodologia proposta, pois estes elementos também não são retidos. A FIG. 10 ilustra a eluição destes elementos.

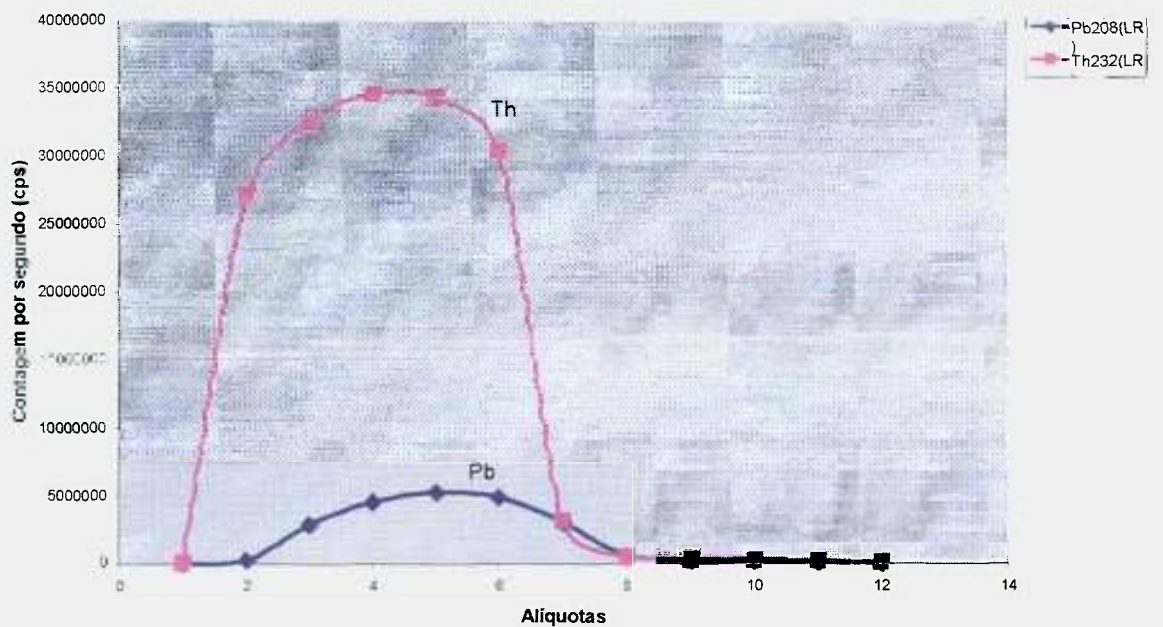


Figura 10 - Curvas de eluição dos elementos chumbo e tório

Os elementos manganês (Mn) e titânio (Ti) são eluídos também na primeira fração, juntamente com TR, Y, Th e Pb. Segundo Korkisch (1989), os elementos Ti e Mn podem formar complexos aniônicos em meio clorídrico, tais como:  $(TiCl_6)^{2-}$  e  $(MnCl_3)^-$ , porém nos complexos de íons de metais de transição a formação depende de um modo bastante complicado do equilíbrio de muitos fatores independentes. Pode ter ocorrido alteração no equilíbrio iônico da coluna prejudicando a formação de complexos desses elementos. Porém, este fato não alterou o objetivo de medição de titânio e manganês. A eluição de Ti e Mn é mostrada na FIG. 11, sendo realizada em meio HCl 10 mol.L<sup>-1</sup>.

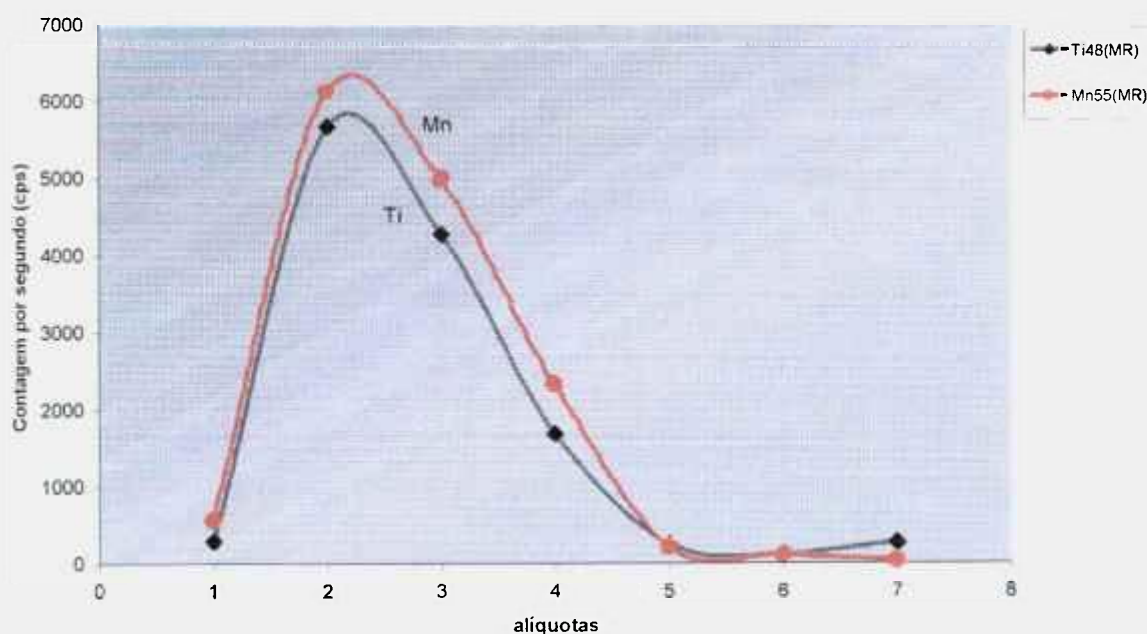


Figura 11 - Curvas de eluição dos elementos titânio e manganês

Os elementos Al, Ca, Cr, Mg, Ni e V são também eluídos na primeira etapa, ao percolar a solução de HCl 10 Mol.L<sup>-1</sup>. As FIG. 12 e 13 ilustram as curvas de eluição obtidas para esses elementos.

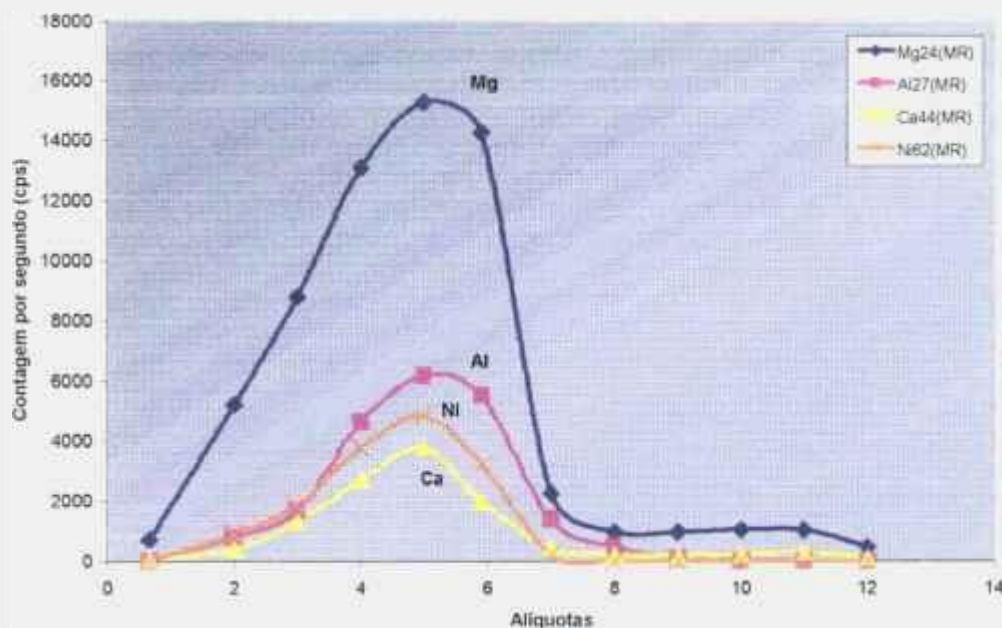


Figura 12 – Curvas de eluição dos elementos magnésio, alumínio, níquel e cálcio

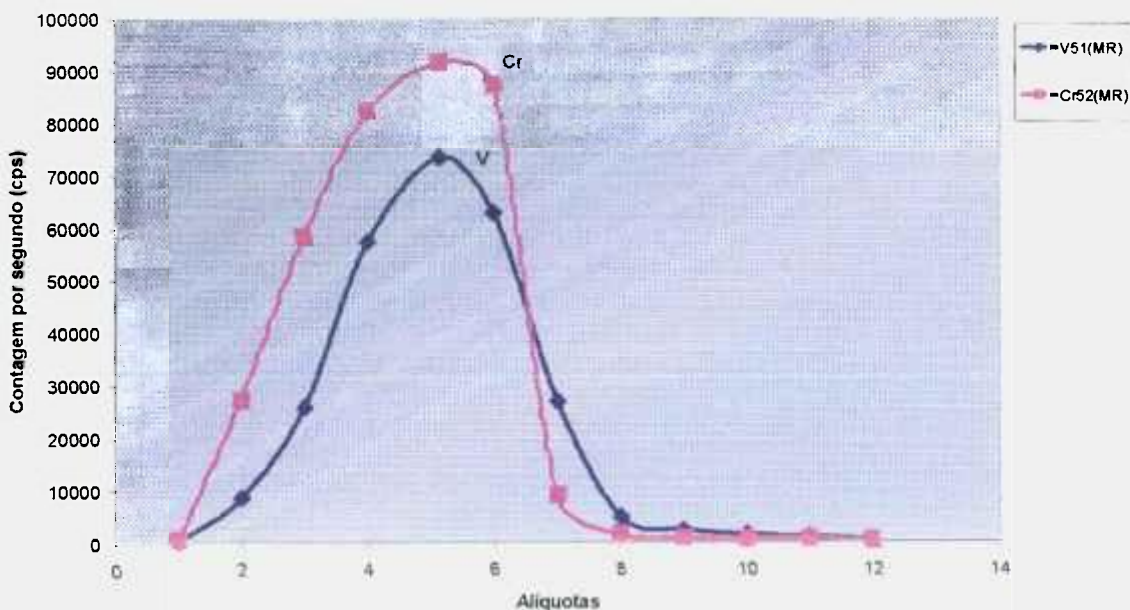


Figura 13 – Curvas de eluição dos elementos vanádio e crômio

Verificando-se as FIG. 9, 10, 11, 12 e 13 a alíquota indicada para coleta de todos os elementos separados na primeira fração (TR, Y, Pb, Th, Ti, Mn, Al, Ca,

Mg, Ni, V e Cr) é a de número 9, necessitando assim, de aproximadamente 18 a 20 mL de eluente.

Os elementos cobalto (Co) e cobre (Cu), eluídos na segunda fração, foram os próximos a serem estudados. A FIG. 14 mostra as curvas de eluição para esses elementos. A partir destas curvas constata-se que a eluição total é realizada com aproximadamente 16 mL do eluente  $\text{HCl } 4 \text{ mol.L}^{-1}$ . Porém, para o elemento Cu verificou-se que uma parte deste é eluído na fração anterior, ou seja, a eluição desse elemento é iniciada juntamente com a primeira fração e estende-se até a fração do cobalto. Considerou-se este fato para obter a totalidade da quantidade de cobre nas amostras e no estudo da taxa de recuperação.

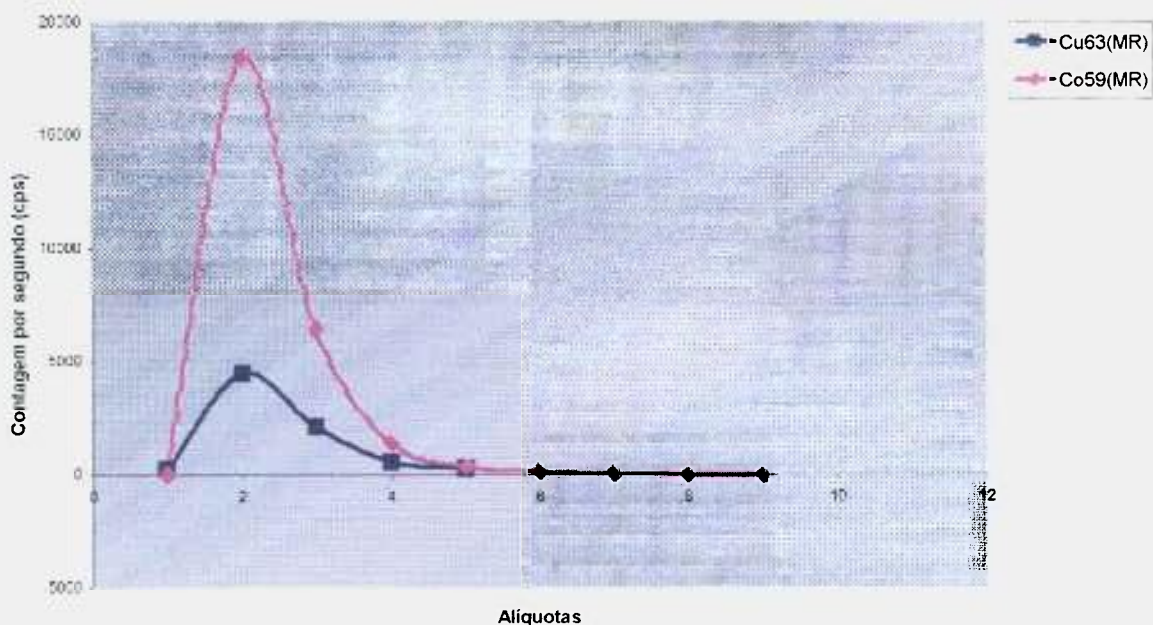


Figura 14 - Curvas de eluição dos elementos cobalto e cobre

Em sequência, ferro (Fe) foi eluído conforme procedimento proposto, utilizando a segunda coluna. As alíquotas contendo o elemento ferro foram evaporadas a secura, e redissolvidas com  $\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ } 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ . Ao percolar na coluna, Fe é automaticamente eluído, não sendo retido. A FIG. 15 ilustra a curva de eluição obtida constatando-se que o elemento foi totalmente eluído com aproximadamente 16 mL de solução (amostra mais solução de eluente).

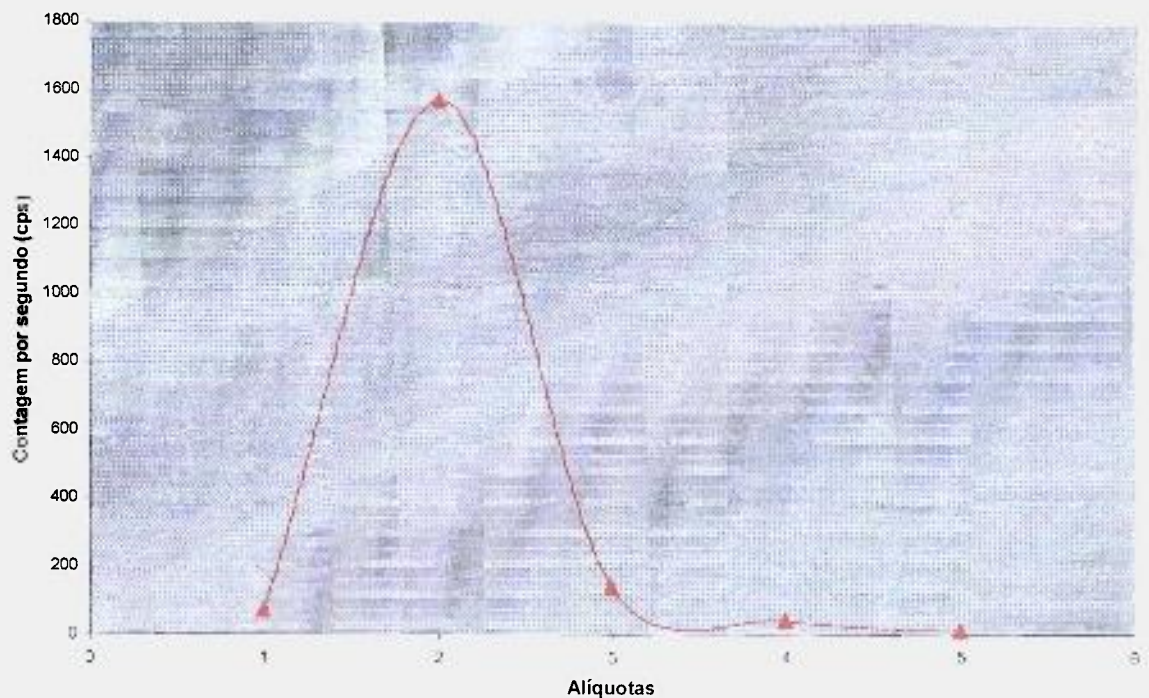


Figura 15 - Curva de eluição do elemento ferro

Os elementos cádmio (Cd), estanho (Sn) e zinco (Zn), constituíram o penúltimo grupo a ser estudado quanto à eluição. A eluição desses elementos é realizada em meio ácido nítrico  $2 \text{ mol.L}^{-1}$  e a FIG. 16 mostra os resultados obtidos para estes elementos.

Na curva de eluição obtida, constata-se que na alíquota 7 (cada alíquota com 2 mL) os elementos são totalmente separados, constituindo-se assim, em aproximadamente 15 mL de solução eluente.

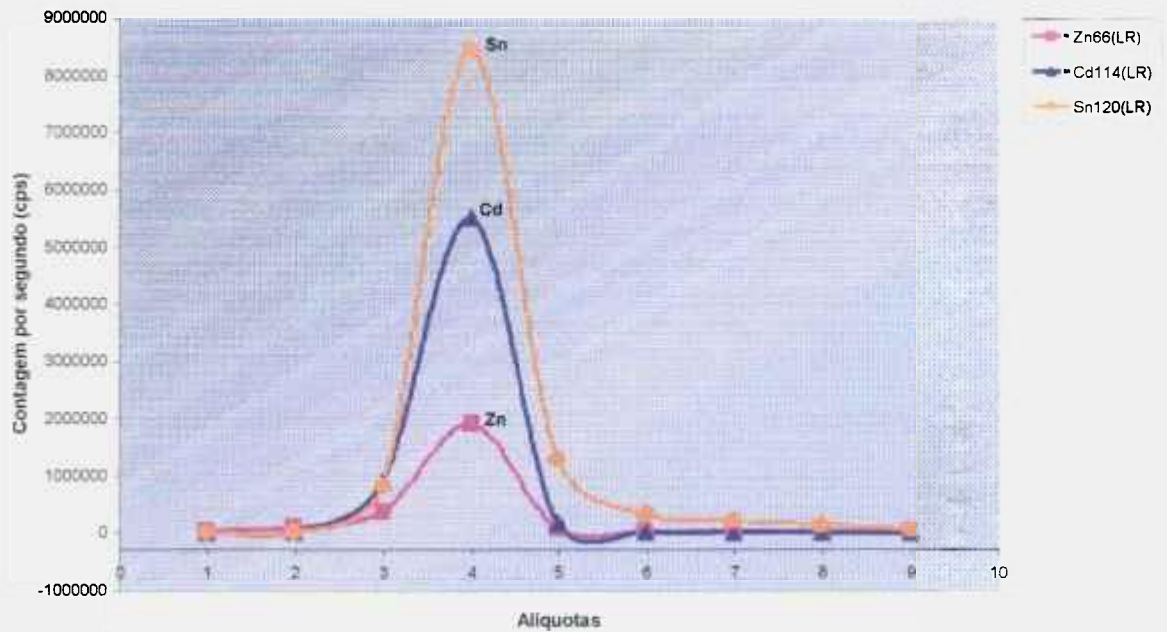


Figura 16 - Curvas de eluição dos elementos zinco, cádmio e estanho

O elemento boro (B) foi eluído em uma segunda coluna, em amostra sintética independente das amostras utilizadas para a separação dos demais elementos. A FIG. 17 mostra a curva obtida e nesta pode se verificar que o elemento foi eluído com aproximadamente 20 mL de solução eluente.

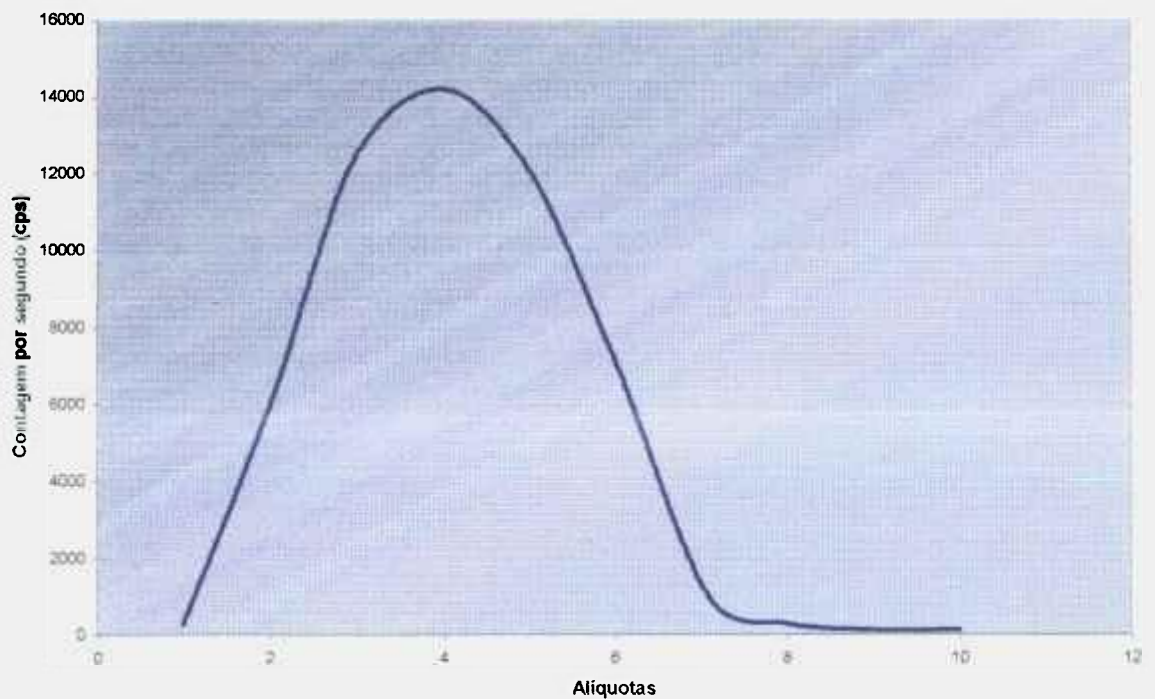


Figura 17 - Curva de eluição do elemento boro

## 5.2 Limite de Detecção

O limite de detecção é um importante meio para verificar a qualidade e as condições de um determinado sistema de análise. Este limite é comumente definido como a menor concentração de um elemento em solução que pode ser detectado com 95% de certeza (Gomes, 1999).

O limite de detecção do instrumento para cada um dos elementos submetidos ao processo de medição, foi determinado através da utilização do critério  $3\sigma$ , onde “ $\sigma$ ” representa o desvio padrão da intensidade das correntes iônicas obtidas na medição das soluções de branco (Buchmann, 2000).

Como solução de branco, foi utilizada uma solução preparada da mesma forma que as amostras e submetida aos mesmos processos, porém sem conter os analitos de interesse.

Os limites de detecção obtidos para os elementos em estudo, com separação através da técnica de troca iônica, estão mostrados na TAB. 7 e na mesma tabela são comparados esses limites com a literatura.

Para os elementos cobalto e ferro, os limites neste trabalho estão em valores superiores do que aqueles encontrados na literatura. Talvez um efeito de contaminação nas amostras, presença desses elementos na resina utilizada ou efeito memória, existente na análise dos brancos, é a explicação para este fato.

Tabela 7 – Limites de Detecção obtidos neste trabalho e comparação com dados da literatura.

ELEMENTO	LIMITE DE DETECÇÃO ( $\mu\text{g.L}^{-1}$ )			
	Nesse trabalho	Malhotra, R.K.; Satyanarayana, K. (1999)	Vijayalakshmi et al. (1992)	
Al	52,9			
B	5,2	-	-	-
Ca	23,0			
Cd	0,1	1,0	1100 <sup>a</sup>	2 <sup>b</sup>
Ce	0,2	7,2		
Pb	0,5	-		
Co	1,2	-	500 <sup>a</sup>	0,4 <sup>b</sup>
Cu	< 1	1,2	3600 <sup>a</sup>	19 <sup>b</sup>
Cr	1,0	1,4	2400 <sup>a</sup>	8 <sup>b</sup>
Dy	0,2	1,1		
Er	0,2	-		
Sn	2,6	-		
Eu	0,1	0,4		
Fe	19,6	1,2		
Gd	0,2	5,2		
Ho	0,1	-		
Yb	0,2	-		
Y	0,1	-		
La	0,2	-		
Lu	0,1	-		
Mg	76,3		4900 <sup>a</sup>	28 <sup>b</sup>
Mn	0,4	0,6	600 <sup>a</sup>	0,9 <sup>b</sup>
Nd	0,2	-		
Ni	16,1	3,0	3100 <sup>a</sup>	2 <sup>b</sup>
Pr	0,2	-		
Sm	0,3	4,0		
Tb	0,1	-		
Ti	0,7	1,8		
Th	0,2	-		
Tm	0,1	-		
V	4,0		1500 <sup>a</sup>	13 <sup>b</sup>
Zn	4,4	-	6200 <sup>a</sup>	32 <sup>b</sup>

a. análise em óxido de urânio – método direto (sem tratamento da amostra)

b. análise em óxido de urânio – utilizado extração com solvente

### 5.3 Estudo da Taxa de Recuperação

O estudo da porcentagem de recuperação tem como objetivo avaliar o método de processamento da amostra, desde sua dissolução até a quantificação dos elementos de interesse.

Para cada grupo de elementos estudado foi preparada uma amostra com adição de solução padrão para cada elemento, e, submetida a igual processamento das outras amostras.

As amostras foram quantificadas através de uma curva de calibração dos mesmos elementos analisados. Para cada quantificação, obteve-se um desvio padrão experimental, e este é utilizado como incerteza obtida da taxa de recuperação.

#### 5.3.1 Elementos terras raras

A TAB. 8 apresenta os resultados obtidos para as adições efetuadas no estudo da taxa de recuperação dos elementos terras raras.

Tabela 8 - Taxas de recuperação obtidas para os elementos terras raras

ESTUDO Nº	QUANTIDADE ADICIONADA	RECUPERAÇÃO (%)
1	10 µg	82
2	500 µg	96
3	1000 µg	81
Recuperação média:		86 ± 8

#### 5.3.2 Tório

A TAB. 9 apresenta os resultados obtidos para o elemento tório.

Tabela 9 - Taxas de recuperação obtidas para o elemento tório

ESTUDO Nº	QUANTIDADE ADICIONADA	RECUPERAÇÃO (%)
1	5 µg	82
2	100 µg	85
Recuperação média:		83,5 ± 2

### 5.3.3 Chumbo

A TAB. 10 apresenta os resultados obtidos para o elemento chumbo.

Tabela 10 - Taxas de recuperação obtidas para o elemento chumbo

ESTUDO Nº	QUANTIDADE ADICIONADA	RECUPERAÇÃO (%)
1	10 µg	78
2	100 µg	85
Recuperação média:		81,5 ± 5

### 5.3.4 Titânio

A TAB. 11 apresenta os resultados obtidos para o elemento titânio.

Tabela 11 - Taxas de recuperação obtidas para o elemento titânio

ESTUDO Nº	QUANTIDADE ADICIONADA	RECUPERAÇÃO (%)
1	0,5 µg	137
2	5 µg	121,5
Recuperação média:		129 ± 11

### 5.3.5 Manganês

A TAB. 12 apresenta os resultados obtidos para o elemento manganês.

Tabela 12 - Taxas de recuperação obtidas para o elemento manganês

ESTUDO N <sup>o</sup>	QUANTIDADE ADICIONADA	RECUPERAÇÃO (%)
1	0,5 µg	85
2	5 µg	108
3	500 µg	123
Recuperação média:		105 ± 19

### 5.3.6 Cobalto

A TAB. 13 apresenta os resultados obtidos para o elemento cobalto.

Tabela 13 - Taxas de recuperação obtidas para o elemento cobalto

ESTUDO N <sup>o</sup>	QUANTIDADE ADICIONADA	RECUPERAÇÃO (%)
1	5 µg	105
2	500 µg	75
Recuperação média:		90 ± 21

### 5.3.7 Cobre

A TAB. 14 apresenta os resultados obtidos para o elemento cobre.

Tabela 14 - Taxas de recuperação obtidas para o elemento cobre

ESTUDO Nº	QUANTIDADE ADICIONADA	RECUPERAÇÃO (%)
1	0,5 µg	95
2	5 µg	58
Recuperação média:		76 ± 26

### 5.3.8 Ferro

A TAB. 15 apresenta os resultados obtidos para o elemento ferro.

Tabela 15 - Taxas de recuperação obtidas para o elemento ferro

ESTUDO Nº	QUANTIDADE ADICIONADA	RECUPERAÇÃO (%)
1	0,5 µg	200
2	5 µg	126
Recuperação média:		163 ± 52

### 5.3.9 Cádmio

A TAB. 16 apresenta os resultados obtidos para o elemento cádmio.

Tabela 16 - Taxas de recuperação obtidas para o elemento cádmio

ESTUDO Nº	QUANTIDADE ADICIONADA	RECUPERAÇÃO (%)
1	10 µg	96
3	500 µg	97
Recuperação média:		96,5 ± 0,7

### 5.3.10 Estanho

A TAB. 17 apresenta os resultados obtidos para o elemento estanho.

Tabela 17 - Taxas de recuperação obtidas para o elemento estanho

ESTUDO Nº	QUANTIDADE ADICIONADA	RECUPERAÇÃO (%)
2	10 µg	104
3	500 µg	118
Recuperação média:		111 ± 10

### 5.3.11 Zinco

A TAB. 18 apresenta os resultados obtidos para o elemento zinco.

Tabela 18 - Taxas de recuperação obtidas para o elemento zinco

ESTUDO Nº	QUANTIDADE ADICIONADA	RECUPERAÇÃO (%)
1	10 µg	81
2	500 µg	85
Recuperação média:		83 ± 3

### 5.3.12 Boro

A TAB. 19 apresenta os resultados obtidos para o elemento boro.

Tabela 19 - Taxas de recuperação obtidas para o elemento boro

ESTUDO Nº	QUANTIDADE ADICIONADA	RECUPERAÇÃO (%)
1	1 µg	86
2	10 µg	86
Recuperação média:		86 ± 0

Os resultados obtidos para os elementos titânio e ferro, os quais apresentaram resultados muito superiores a 100% de recuperação, podem ser explicados pela possível presença desses elementos na resina utilizada. O processo de limpeza, realizado antes da metodologia de separação pode não ter sido eficiente para eliminar completamente esses elementos.

Para o elemento manganês, verifica-se que ao aumentar a quantidade adicionada o resultado da taxa de recuperação também aumenta, ocorrendo dessa forma o alargamento da banda de eluição. Esse fato, portanto, influi diretamente na taxa de recuperação.

Para o elemento cobre, entretanto, verifica-se que ao aumentar a quantidade adicionada, diminui consideravelmente o resultado da taxa de recuperação.

A formação de complexos, nos chamados elementos de transição, depende de muitos fatores, a competição dos íons desses elementos no momento de formação dos complexos, é a principal razão para a variação dos resultados na taxa de recuperação.

## 5.4 Resultados Analíticos nas Soluções Amostra

As soluções de amostras de compostos de urânio, após a separação dos elementos nas colunas de troca iônica, foram analisadas por HR-ICPMS.

A concentração elementar do mensurando, na amostra de composto de urânio, é determinada através da equação:

$$C_i = \frac{C_{Si} \times V_{sol} \times M_{análise}}{R_i \times V_{aliquota} \times M_c} \times 10^{-3} \quad (2)$$

onde:

$C_i$  = concentração elementar do analito na amostra de composto de urânio em  $\mu\text{g.g}^{-1}$  de composto de urânio

$C_{Si}$  = concentração elementar estimada do analito “i”, em  $\mu\text{g.L}^{-1}$ , na alíquota analisada, obtida a partir da curva de calibração, através da equação:

$$C_{Si} = \frac{I_i - L_i}{A_i} \quad (3)$$

onde:  $I_i$  = intensidade da corrente iônica obtida;  $L_i$  = coeficiente linear da função calibração;  $A_i$  = coeficiente angular da função calibração. (coeficientes obtidos por ajuste dos mínimos quadrados)

$V_{sol}$  = volume de solução após a etapa de separação química (volume total eluído, em mL)

$V_{aliquota}$  = volume da alíquota da amostra utilizada na análise (volume utilizado para diluição, em mL)

$R_i$  = taxa de recuperação obtida para o analito “i”

$M_{análise}$  = massa da amostra total utilizada na análise (em gramas)

$M_c$  = massa inicial de composto de urânio utilizada (em gramas)

A TAB. 20 apresenta os valores resultantes da medição de amostras de óxido de urânio, e a TAB. 21 apresenta os resultados para amostras de siliceto de urânio. Na TAB. 22, é ilustrada uma comparação de resultados obtidos para óxidos de urânio, neste trabalho e de outros autores.

Tabela 20 - Concentração dos elementos em óxido de urânio

	Isótopo utilizado na medida	Concentração $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}\text{U}_3\text{O}_8$	RSD (%)
Al	27	$21,9 \pm 1,1^a$	4,8 <sup>b</sup>
B	11	$0,9 \pm 0,1$	11,1
Ca	44	$3,7 \pm 0,3$	7,3
Cd	114	$0,037 \pm 0,006$	16,2
Ce	140	$0,42 \pm 0,02$	4,8
Co	59	$0,80 \pm 0,02$	2,5
Cr	52	$12,1 \pm 0,2$	1,7
Cu	63	$7,7 \pm 1,1$	14,3
Dy	164	$0,047 \pm 0,006$	12,8
Er	166	$0,041 \pm 0,009$	22,0
Eu	153	$0,026 \pm 0,001$	3,8
Fe	54	$13,875 \pm 0,007$	0,05
Gd	158	$0,09 \pm 0,01$	11,1
Ho	165	$0,032 \pm 0,002$	6,3
La	139	$0,15 \pm 0,01$	6,7
Lu	175	$0,014 \pm 0,004$	28,6
Mg	24	$0,50 \pm 0,03$	6,0
Mn	55	$1,1 \pm 0,1$	9,1
Nd	142	$0,22 \pm 0,02$	9,1
Ni	62	$8,72 \pm 0,04$	0,5
Pb	208	$0,72 \pm 0,04$	5,6
Pr	141	$0,067 \pm 0,009$	13,4
Sm	152	$0,040 \pm 0,003$	7,5
Sn	120	$2,2 \pm 0,3$	13,6
Tb	159	$0,0282 \pm 0,0005$	1,8
Ti	48	$0,18 \pm 0,007$	3,9
Th	232	$30,1 \pm 0,6$	2,0
Tm	169	$0,024 \pm 0,001$	4,1
V	51	$0,35 \pm 0,01$	2,9
Y	89	$0,056 \pm 0,0005$	0,9
Yb	174	$0,036 \pm 0,005$	13,9
Zn	64	$1,7 \pm 0,3$	17,6

a. Desvio padrão experimental relativo

b. Desvio padrão relativo percentual

Tabela 21 - Concentração dos elementos em siliceto de urânio

	Isótopo utilizado na medida	Concentração $\mu\text{g.g}^{-1} \text{U}_3\text{Si}_2$	RSD (%)
Al	27	$524,0 \pm 14,3^a$	$2,7^b$
Ca	44	$65,1 \pm 3,5$	5,4
Cd	114	$0,5 \pm 0,1$	20,0
Ce	140	$1,22 \pm 0,01$	0,8
Co	59	$1,9 \pm 0,4$	21,0
Cr	52	$0,96 \pm 0,05$	5,2
Dy	164	$0,348 \pm 0,005$	1,4
Er	166	$0,343 \pm 0,007$	2,0
Eu	153	$0,25 \pm 0,01$	4,0
Gd	158	$0,34 \pm 0,02$	5,9
Ho	165	$0,244 \pm 0,003$	1,2
La	139	$0,69 \pm 0,02$	2,9
Lu	175	$0,245 \pm 0,003$	1,2
Mg	24	$23,7 \pm 1,3$	5,5
Nd	142	$0,76 \pm 0,02$	2,6
Ni	62	$3,1 \pm 0,1$	3,2
Pb	208	$8,4 \pm 1,0$	11,9
Pr	141	$0,34 \pm 0,03$	8,8
Sm	152	$0,34 \pm 0,03$	8,8
Sn	120	$38,3 \pm 3,5$	9,1
Tb	159	$0,25 \pm 0,01$	4,0
Th	232	$2,6 \pm 0,1$	3,8
Tm	169	$0,239 \pm 0,004$	1,7
V	51	$0,07 \pm 0,01$	14,3
Y	89	$0,76 \pm 0,06$	7,9
Yb	174	$0,41 \pm 0,01$	2,4
Zn	64	$1,8 \pm 0,3$	16,7

- a. Desvio padrão experimental relativo  
b. Desvio padrão relativo percentual

Tabela 22 – Comparação de valores obtidos da análise de óxido de urânio ( $U_3O_8$ ), neste trabalho, e de outros autores

ELEMENTO	NESTE TRABALHO $\mu\text{g.g}^{-1} U_3O_8$	ABACC-1 <sup>a</sup> $\mu\text{g.g}^{-1} U_3O_8$	ABACC-2 <sup>a</sup> $\mu\text{g.g}^{-1} U_3O_8$	ABACC-3 <sup>a</sup> $\mu\text{g.g}^{-1} U_3O_8$
Al	$21,9 \pm 1,1$	$43 \pm 4$	$7 \pm 2$	$10 \pm 2$
B	$0,9 \pm 0,1$	<3	<3	<3
Ca	$3,7 \pm 0,3$	<60	<60	<60
Cd	$0,037 \pm 0,006$	<0,2	<0,2	<0,2
Ce	$0,42 \pm 0,02$	$0,20 \pm 0,05$	$0,30 \pm 0,05$	$0,26 \pm 0,03$
Co	$0,80 \pm 0,02$	$2,6 \pm 0,3$	$2,4 \pm 0,3$	$2,4 \pm 0,3$
Cr	$12,1 \pm 0,2$	$12 \pm 1$	$12 \pm 1$	$13 \pm 1$
Cu	$7,7 \pm 1,1$	$9,4 \pm 0,9$	$10 \pm 1$	$18 \pm 2$
Dy	$0,047 \pm 0,006$	<0,02	<0,02	<0,02
Er	$0,041 \pm 0,009$	<0,04	<0,04	<0,04
Eu	$0,026 \pm 0,001$	<0,02	<0,02	<0,02
Fe	$13,875 \pm 0,007$	$73 \pm 20$	$52 \pm 10$	$50 \pm 10$
Gd	$0,09 \pm 0,01$	<0,03	<0,03	<0,03
Ho	$0,032 \pm 0,002$	-	-	-
La	$0,15 \pm 0,01$	$0,20 \pm 0,05$	$1,3 \pm 0,1$	$4,5 \pm 0,5$
Lu	$0,014 \pm 0,004$	<0,01	<0,01	<0,01
Mg	$0,50 \pm 0,03$	$30 \pm 10$	<12	<12
Mn	$1,1 \pm 0,1$	$1,1 \pm 0,1$	$1,4 \pm 0,2$	$1,0 \pm 0,1$
Nd	$0,22 \pm 0,02$	$0,10 \pm 0,05$	$0,10 \pm 0,03$	$0,10 \pm 0,03$
Ni	$8,72 \pm 0,04$	$7,9 \pm 0,8$	$8 \pm 1$	$15 \pm 2$
Pb	$0,72 \pm 0,04$	$8,6 \pm 0,9$	$16 \pm 3$	$12 \pm 2$
Pr	$0,067 \pm 0,009$	<0,01	<0,01	<0,01
Sm	$0,040 \pm 0,003$	<0,04	<0,04	<0,04
Sn	$2,2 \pm 0,3$	<0,3	<0,3	<0,3
Tb	$0,0282 \pm 0,0005$	<0,01	<0,01	<0,01
Ti	$0,18 \pm 0,007$	$2,7 \pm 0,3$	$7 \pm 1$	<1
Th	$30,1 \pm 0,6$	$40 \pm 4$	$36 \pm 4$	$37 \pm 4$
Tm	$0,024 \pm 0,001$	<0,01	<0,01	<0,01
V	$0,35 \pm 0,01$	$4,0 \pm 0,4$	<2	<2
Y	$0,056 \pm 0,0005$	<0,3	<0,3	<0,3
Yb	$0,036 \pm 0,005$	<0,03	<0,03	<0,03
Zn	$1,7 \pm 0,3$	<6	<6	<6

- a. Certificado de análise, proveniente de amostra de  $U_3O_8$  (analisada em triplicata), fornecido pela Agência Brasileiro - Argentina de Contabilidade e Controle de Materiais Nucleares – ABACC.

As FIG. 18, 19, 20 e 21 mostram a concentração encontrada dos elementos de interesse, neste trabalho, nas amostras de siliceto e óxido de urânio, respectivamente.

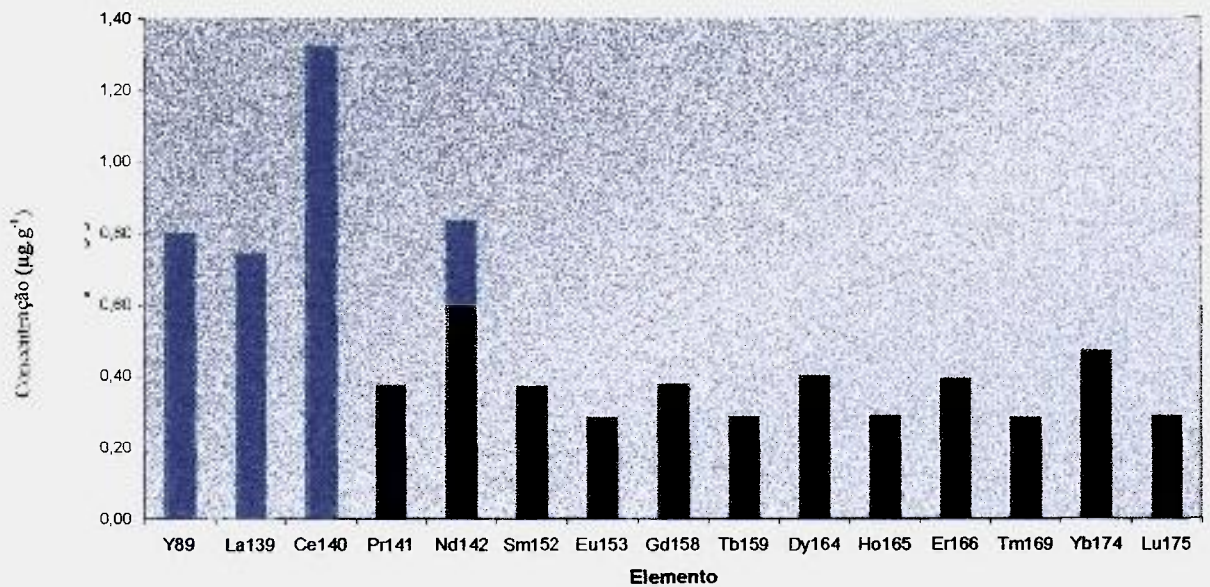


Figura 18 - Concentração dos elementos terras raras em siliceto de urânio

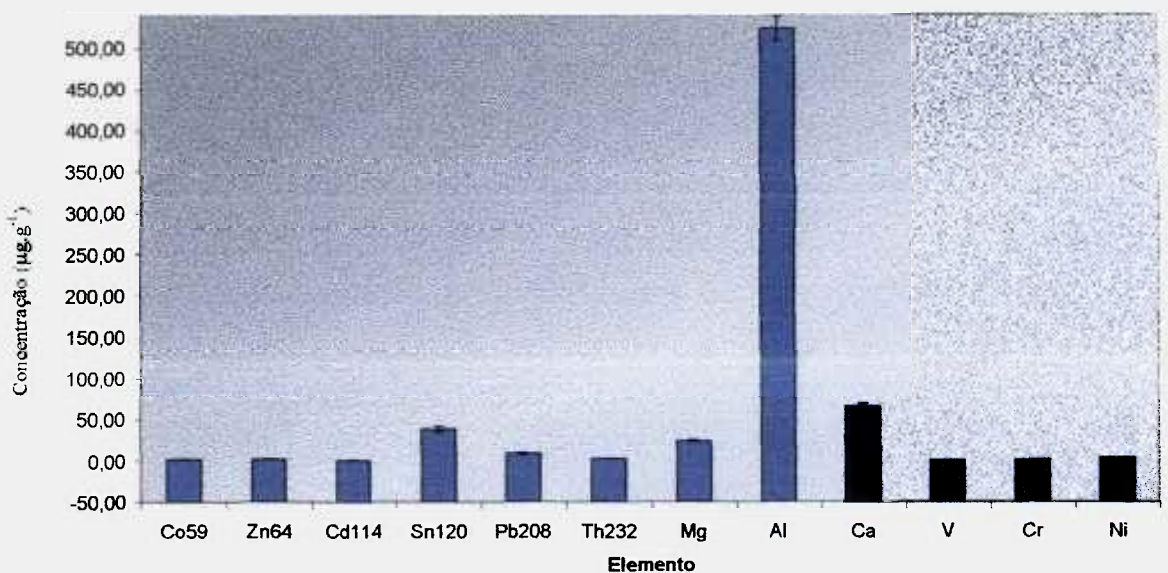


Figura 19 - Concentração dos demais elementos em siliceto de urânio

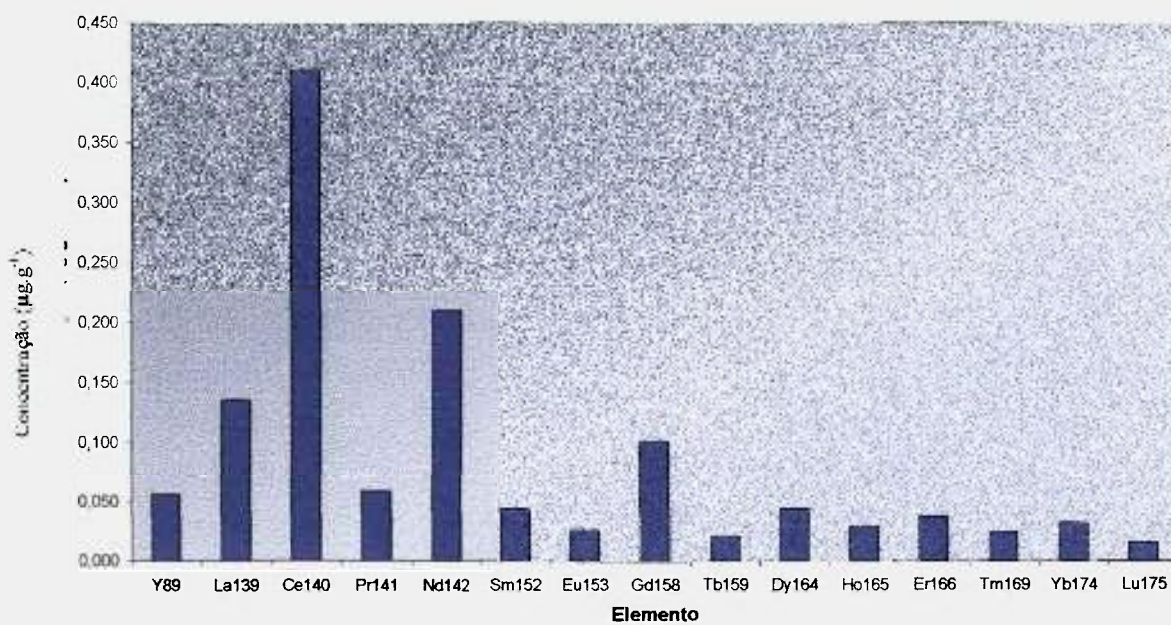


Figura 20 - Concentração dos elementos terras raras em óxido de urânio

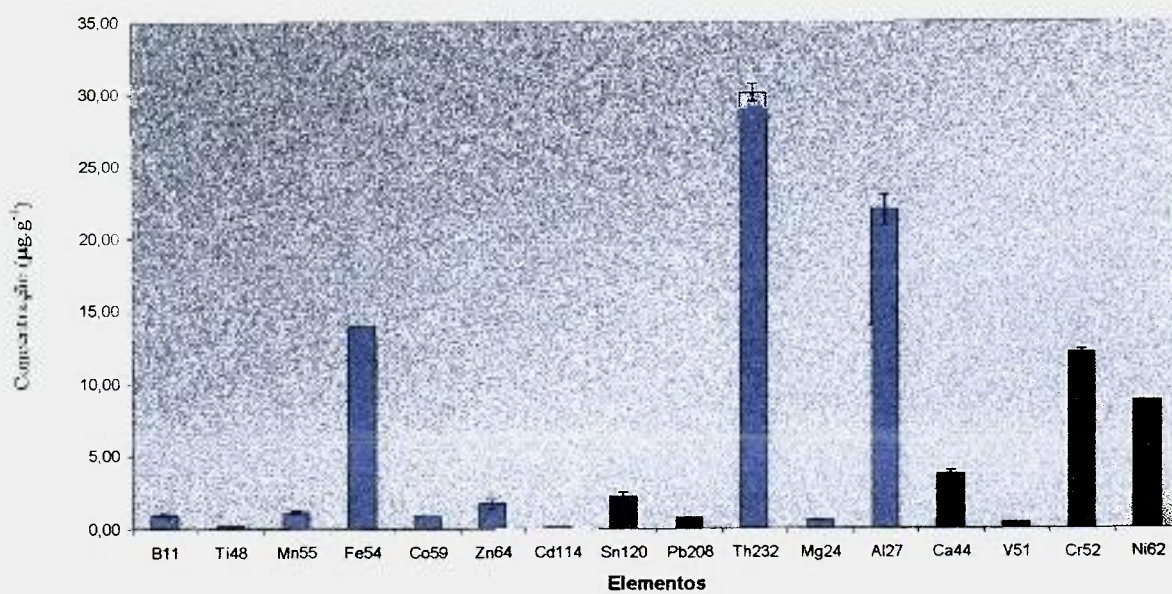


Figura 21 - Concentração dos demais elementos em óxido de urânio

## 5.5 Incertezas Associadas ao Preparo dos Padrões Elementares

Conforme descrito no item 4.5, a preparação das soluções padrão envolveu primeiramente a preparação de uma solução padrão intermediária de concentração  $100 \mu\text{g.L}^{-1}$ .

Neste item serão demonstrados os estudos e resultados das incertezas associadas à preparação dessa solução, posteriormente às soluções das curvas analíticas e finalmente, as incertezas associadas aos resultados analíticos das amostras.

Uma consideração importante nos cálculos apresentados é que os números estão apresentados com decimais a mais para uma questão de visualização dos resultados. Na realidade, a regra de números significativos não está sendo considerada.

### 5.5.1 Solução intermediária a $100 \mu\text{g.L}^{-1}$

A FIG. 22 apresenta as etapas constituintes do procedimento adotado para a preparação de 100mL de soluções de padrão elementar intermediária na concentração de  $100 \mu\text{g.L}^{-1}$ .

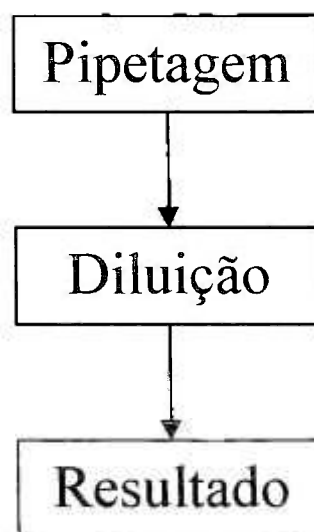


Figura 22 – Etapas de preparação das soluções padrão intermediárias a  $100 \mu\text{g.L}^{-1}$

O mensurando, nas soluções padrão intermediárias, é determinado através da relação:

$$C_{100\mu\text{g.L}^{-1}} = \frac{C_{\text{spex}} \times V_{\text{spex}}}{f_b \times V_{\text{final}}} \quad (4)$$

onde:

- $C_{100\mu\text{g.L}^{-1}}$  = concentração final desejada da solução padrão intermediária em  $\mu\text{g.L}^{-1}$
- $C_{\text{spex}}$  e  $V_{\text{spex}}$  = são, respectivamente, concentração e o volume da solução padrão elementar Spex<sup>®</sup> adicionada ao balão volumétrico
- $f_b$  = fator de correção do balão volumétrico calibrado
- $V_{\text{final}}$  = volume final de diluição (volume do balão)

Identificação das fontes de incerteza:

Nesta etapa, deve-se identificar as maiores fontes de incerteza associadas aos procedimentos de medição utilizados e compreender seus efeitos sobre o mensurando. A forma mais adequada de visualizar esses efeitos é a elaboração de um diagrama de causa e efeito, procurando assim, evitar duplicar ou desprezar as diversas fontes de incerteza. A FIG. 23 apresenta o diagrama relativo à preparação das soluções padrão intermediárias. Nesse diagrama,  $C_{\text{spex}}$  é concentração do padrão Spex<sup>®</sup> de cada analito,  $V_{\text{spex}}$  é o volume utilizado da solução original Spex<sup>®</sup>,  $f_b$  é o fator de correção para o balão volumétrico e  $V_{\text{final}}$  é o volume total final da solução.

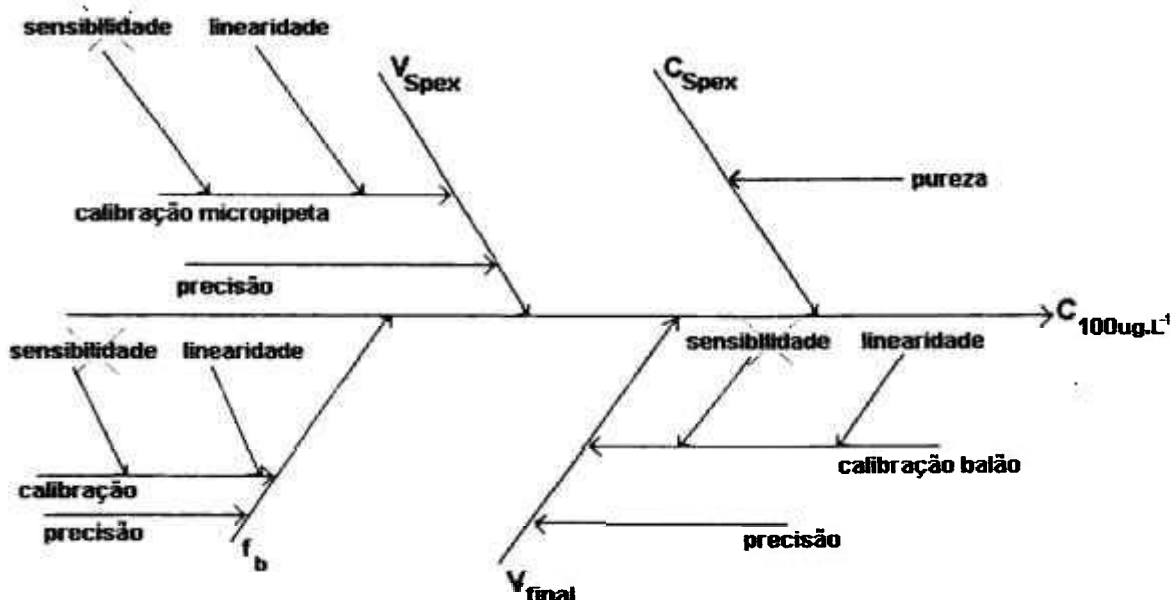


Figura 23 - Diagrama causa e efeito da preparação das soluções padrão intermediárias a  $100\mu\text{g.L}^{-1}$

A sensibilidade pode ser desprezada nos cálculos, pois as pesagens, utilizadas no processo de calibração, sempre foram executadas na mesma balança e em um curto espaço de tempo.

Quantificação das incertezas nas soluções padrão intermediárias:

$V_{\text{final}}$

O volume total (final) das soluções padrão intermediárias foram obtidas adicionando-se quantidades de cada padrão Spex, do analito de interesse, em balão volumétrico de polimetilpentano (PMP) e em seguida, completando-se o volume de 100 mL com ácido nítrico a 2%. Portanto, o volume final está associado diretamente ao balão de PMP utilizado.

Neste procedimento estão inseridas duas fontes de incerteza: a repetibilidade do volume e a incerteza da calibração do balão volumétrico utilizado.

#### Repetibilidade

A contribuição da repetibilidade na incerteza da medição foi determinada através do conjunto de dez pesagens sucessivas do balão preenchido com água destilada, sendo anteriormente determinado o peso do mesmo vazio. As pesagens foram efetuadas na balança semi-analítica Gehaka, modelo BG2000. Esta atividade resultou em um valor estimado igual a  $\bar{X} = 100,02$  g e a sua variância dada por

$$s^2(\bar{X}_i) = \frac{s^2(X_{i,k})}{n}. \quad (5)$$

A variância experimental da média e a sua raiz quadrada positiva, o desvio padrão experimental da média, quantificam o afastamento entre  $\bar{X}_i$  e seu valor esperado  $\mu_x$  e, conseqüentemente, podem ser usados como uma estimativa da incerteza de  $\bar{X}_i$ . Sendo assim, a incerteza padrão obtida  $u(x_1)$  para a repetibilidade é de 0,004 g.

O volume final médio do balão é igual a 100,3 mL, utilizando a equação  $v = m/d$ , onde  $v$  é o volume em mL,  $m$  é massa em gramas do volume de água utilizado nas pesagens,  $d$  é a densidade da água na temperatura de realização das pesagens.

Calibração/linearidade da balança BG2000:

A calibração do balão está diretamente associada à calibração/linearidade da balança utilizada nas pesagens realizadas para calibração do balão volumétrico.

O laudo de verificação da balança, resumido na TAB. 23 fornece um erro de indicação equivalente a  $\pm 0,111$  g para a linearidade. Esse valor é a máxima diferença obtida entre a carga aplicada e a indicação da balança. Trata-se de uma declaração de incerteza sem informações relativas ao comportamento da variável dentro do intervalo especificado. Portanto, a sua estimativa deverá ser feita através de uma avaliação do Tipo B, utilizando-se a equação

$$u^2(x_i) = \frac{a^2}{3} \quad (6)$$

$$\text{assim, } u(x_i) = \frac{0,111}{\sqrt{3}} = 0,064 \text{ g}$$

O máximo valor da linearidade foi utilizado pois as faixas de pesagem utilizadas na balança foram variadas. Ao utilizar o máximo valor, estamos garantindo que todas as faixas utilizadas foram consideradas no cálculo da estimativa da incerteza.

Tabela 23 - Certificado de calibração da balança GEHAKA 2000

Carga aplicada (g)	Indicação da balança (g)	Erro de indicação (g)	Incerteza de medição $\pm$ (g)
200,005	200,020	0,015	0,01
400,005	400,043	0,038	0,009
600,017	600,030	0,013	0,03
800,021	800,060	0,039	0,01
999,914	1000,013	0,099	0,02
1199,919	1199,993	0,074	0,03
1399,919	1400,013	0,094	0,03
1599,931	1600,040	0,109	0,01
1899,936	1900,047	0,111	0,04

Finalmente, as duas componentes de incerteza da medição do volume final, ou seja, a repetibilidade e a incerteza da calibração do balão, são combinadas para fornecer a incerteza padrão combinada  $u_c(V_{\text{final}})$ . A contribuição da repetibilidade foi considerada apenas uma vez já que o desvio padrão das diferenças entre a tara e o peso bruto foi determinado diretamente, por outro lado, a linearidade da balança foi computada duas vezes, uma para a tara e outra o peso bruto.

$$u_c(V_{\text{final}}) = \sqrt{0,004^2 + 2 \times 0,064^2} = 0,091g, \quad (7)$$

e assim utilizando a equação  $v = m/d$  transforma-se em volume a incerteza do volume do balão, sendo igual ao valor de 0,091 mL, portanto

$$V_{\text{final}} = 100,30 \pm 0,091 \text{ mL}. \quad (8)$$

$f_b$

O fator de correção do balão é determinado através da razão do valor declarado do volume do balão pelo valor medido. No caso dos balões utilizados esse valor foi de 0,9971.

A incerteza associada ao fator de correção do balão volumétrico calibrado é proveniente da repetibilidade do balão utilizado, assim como, da linearidade da balança utilizada na calibração do balão.

Portanto, os cálculos são os mesmos mostrados anteriormente, então a incerteza combinada para o fator de correção será:

$$u_c(f_b) = \sqrt{0,004^2 + 2 \times 0,064^2} = 0,091g \quad (9)$$

$C_{\text{Spex}}$

A concentração das soluções padrão elementares Spex® utilizadas varia desde 995  $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$  até 1005  $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ . O certificado de análise de todas as soluções utilizadas declara uma incerteza igual a  $\pm 0,5\%$ . Essa incerteza declarada foi avaliada através de um método do Tipo B e, uma vez que não existem informações específicas sobre a distribuição dos valores de concentração medidos dentro do intervalo fornecido, considerou-se uma

distribuição retangular, calculando-se o valor da incerteza padrão com o auxílio da equação 6. Assim, foram calculadas as incertezas para cada padrão utilizado através da seguinte equação:

$$u(C_{\text{Spec}}) = \frac{\text{concentração}_{\text{no}_{\text{certificado}}} \times 0,005}{\sqrt{3}} \quad (10)$$

as incertezas para os padrões utilizados estão mostrados na TAB. 24.

Tabela 24 - Valores de incerteza calculados para os padrões Spex®

Padrão	Concentração elementar ( $\mu\text{g.mL}^{-1}$ )	Incerteza ( $\mu\text{g.mL}^{-1}$ )
Al	1001	2,890
B	999	2,884
Ca	1005	2,901
Cd	1002	2,893
Ce	1005	2,901
Co	1004	2,898
Cr	1005	2,901
Cu	1002	2,893
Dy	1002	2,893
Er	1002	2,893
Eu	1000	2,887
Fe	1002	2,893
Gd	1001	2,890
Hf	999	2,884
Ho	1001	2,890
La	1000	2,887
Lu	1002	2,893
Mg	1003	2,895
Mn	1002	2,893
Nd	1005	2,901
Ni	1005	2,901
Pb	999	2,884
Pr	1005	2,901
Sm	1003	2,895
Sn	1001	2,890
Tb	1004	2,898
Th	1004	2,898
Ti	995	2,872
Tm	1002	2,893
V	1005	2,901
Y	1004	2,898
Yb	1002	2,893
Zn	1000	2,887

$V_{Spex}$

A solução padrão intermediária foi obtida com adição de 10  $\mu\text{L}$  da solução elementar Spex, com concentração certificada de 1000  $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ , com auxílio de uma micropipeta, marca Finnpiette – Labsystems.

Existem nesta preparação duas fontes principais de incerteza: a repetibilidade do volume fornecido e a incerteza de calibração da micropipeta.

Repetibilidade da micropipeta

Micropipeta utilizada:

Identificação da micropipeta	Desvio dado pelo fabricante
C67790 – 10 $\mu\text{L}$	0,03 $\mu\text{L}$

Para estimar a variabilidade de uma determinada quantidade fornecida pela micropipeta é necessário considerar as diversas faixas nas quais essa quantidade possa estar situada. O certificado de calibração da micropipeta utilizada fornece um valor para a precisão da medição e, conseqüentemente, permite a avaliação da incerteza associada à repetibilidade através do método Tipo B (julgamento científico, a partir de todas as informações possíveis).

Identificação da micropipeta	Incerteza $u(\text{micro}) = \frac{a}{\sqrt{3}}$
C67790 – 10 $\mu\text{L}$	0,017 $\mu\text{L}$

Calibração/linearidade

Neste trabalho, para calibração da micropipeta, foi utilizada a balança analítica, marca Mettler, modelo H54AR e a estimativa da incerteza foi realizada pelo método Tipo B, uma vez que, não existem informações específicas sobre a distribuição dos valores medidos dentro do intervalo utilizado. Para cargas aplicadas na balança até um limite máximo de 20g a incerteza de medição apresentou resultado de  $\pm 0,00012\text{g}$ , conforme laudo de verificação da balança (anexo 5). Assim, a incerteza padrão para linearidade foi obtida através da equação:

$$u(\text{linea\_micro}) = 0,00012/\sqrt{3} = 0,000069g \quad (11)$$

Utilizando a equação  $v = m/d$ , onde  $v$  = volume;  $m$  = massa em gramas e  $d$  = densidade na temperatura de operação da balança, transforma-se a incerteza padrão da linearidade em volume. Dessa forma, a incerteza é igual a  $u(\text{linea\_micro}) = 0,069 \mu\text{L}$ .

Combinando as duas contribuições de incerteza, repetibilidade e linearidade, nas unidades de volume, temos a incerteza combinada do  $V_{\text{Spex}}$  através da equação:

$$u_c(V_{\text{Spex}}) = \sqrt{(0,017)^2 + 0,069^2} = 0,071\mu\text{L}. \quad (12)$$

Para cada um dos elementos a serem pesquisados, foi determinada a concentração final da solução padrão intermediária e a sua incerteza combinada.

Para exemplificar a forma de obtenção dos resultados, a TAB. 25 apresenta os valores de todas as variáveis da equação utilizada para calcular a concentração da solução intermediária, suas incertezas padrão e suas incertezas padrão relativas para a solução padrão intermediária de Lantânio.

Tabela 25 - Valores e incertezas da solução padrão intermediária de lantânio

Descrição		Valor $X_i$	Incerteza padrão $u(x_i)$	Incerteza padrão relativa $u(x_i)/x_i$
Concentração da solução padrão elemental Spex®	$C_{\text{spex}}$	1000 $\mu\text{g.mL}^{-1}$	2,887 $\mu\text{g.mL}^{-1}$	0,0029
Volume da solução padrão elemental Spex® adicionada ao balão volumétrico	$V_{\text{spex}}$	10 $\mu\text{L}$	0,071 $\mu\text{L}$	0,0071
Volume final no balão	$V_{\text{final}}$	100,30 mL	0,091 mL	0,00091
Fator de correção para o balão	$f_b$	0,9971g	0,091g	0,091

Utilizando-se os valores apresentados na TAB. 25 e a equação 4, a concentração da solução padrão intermediária de lantânio obtida é  $C = 99,99 \mu\text{g.L}^{-1}$ .

Com o objetivo de combinar as incertezas associadas a cada um dos componentes da expressão multiplicativa do cálculo da concentração torna-se necessária a utilização da equação:

$$\left[ \frac{u_c(y)}{y} \right]^2 = k^2 \times \sum_{i=1}^N \left[ \frac{p_i \times u_i(x_i)}{x_i} \right]^2 \quad (13)$$

Utilizando-se novamente os valores apresentados na tabela 25, a incerteza combinada da concentração da solução padrão intermediária de La é dada por:

$$u_c(C_{La}) = 99,99 \times \sqrt{(0,0029)^2 + (0,0071)^2 + (0,00091)^2 + (0,091)^2} =$$

$$u_c(C_{La}) = 99,99 \times 0,091 = 9,1 \quad (14)$$

Portanto, a concentração da solução padrão intermediária de lantânio, preparada a partir do padrão elementar Spex®, é  $C = 99,99 \mu\text{g.L}^{-1}$  com uma incerteza padrão combinada  $u_c(C_{La}) = 9,1 \mu\text{g.L}^{-1}$ .

A FIG. 24 apresenta, através de um histograma, a influência da incerteza de medição de cada grandeza de entrada na incerteza global, na solução padrão intermediária de La.

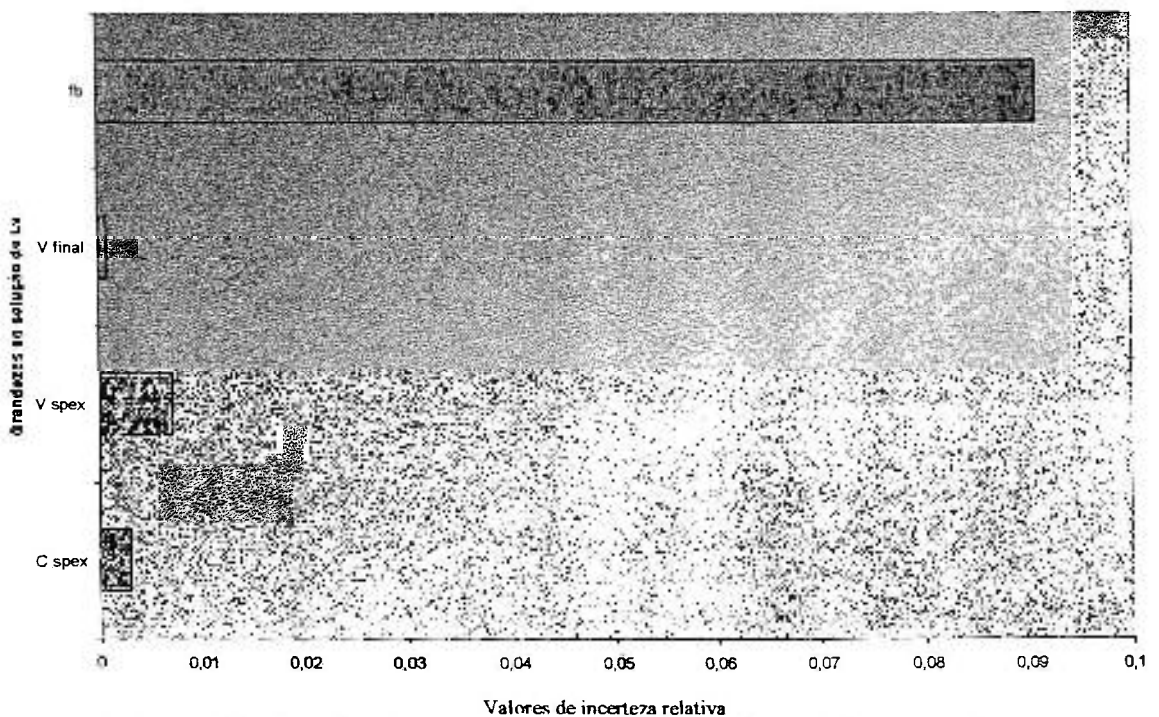


Figura 24 - Contribuição das incertezas na solução padrão intermediária de La

### 5.5.2 Soluções das Curvas Analíticas

A FIG. 25 apresenta as etapas constituintes do procedimento adotado para a preparação de 10mL de soluções das curvas analíticas.



Figura 25 – Etapas da preparação das soluções das curvas analíticas

O mensurando, nas soluções das curvas analíticas, é determinado através da equação:

$$C_M = \frac{\bar{C}_{100\mu\text{g.L}^{-1}} \times V_{100\mu\text{g.L}^{-1}}}{V_{\text{final}}} \quad (15)$$

onde:

$C_M$  = concentração final desejada de cada uma das soluções padrão multielementares

$\bar{C}_{100\mu\text{g.L}^{-1}}$  e  $V_{100\mu\text{g.L}^{-1}}$  = são respectivamente, a concentração média e o volume da solução padrão intermediária a  $100\mu\text{g.L}^{-1}$  adicionada ao tubo de polipropileno

$V_{\text{final}}$  = volume final de solução padrão multielementar obtida (volume no tubo)

Identificação das fontes de incerteza:

Nesta etapa, deve-se identificar as maiores fontes de incerteza associadas aos procedimentos de medição utilizados e compreender seus efeitos sobre o mensurando. A forma mais adequada de visualizar esses efeitos é a elaboração de um diagrama de causa e efeito procurando, desta forma, evitar duplicar ou desprezar as diversas fontes de incerteza.

A FIG. 26 apresenta o diagrama relativo à preparação das soluções das curvas analíticas. No diagrama, a sensibilidade pode ser desprezada, pois as pesagens na calibração foram executadas sempre na mesma balança e em um curto espaço de tempo.

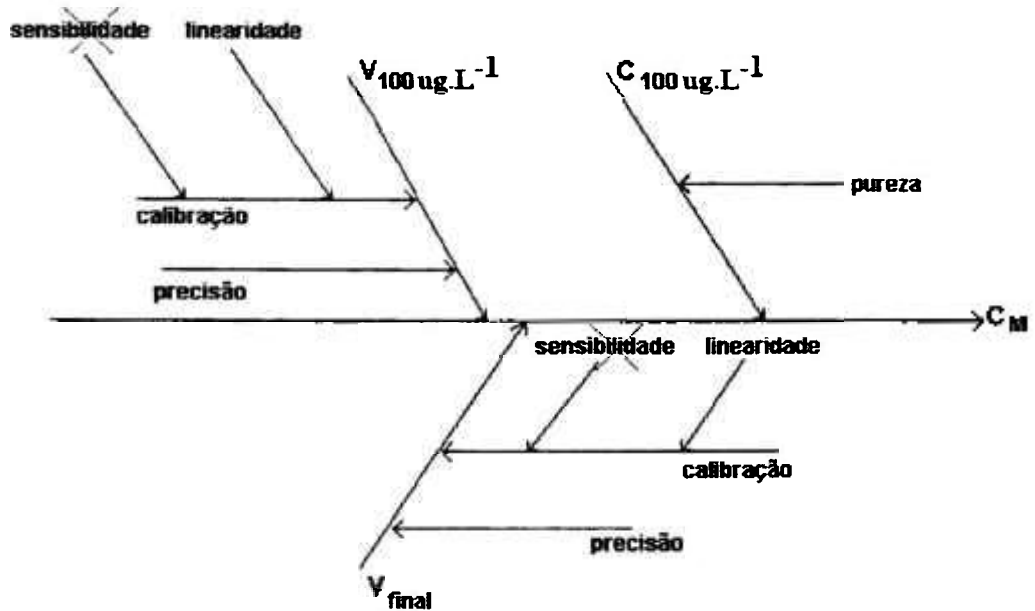


Figura 26 - Diagrama causa e efeito da preparação das soluções das curvas analíticas

Quantificação das incertezas nas soluções das curvas analíticas:

$V_{final}$

O volume total (final) das soluções das curvas analíticas foram obtidas adicionando-se quantidades da solução padrão a  $100 \mu\text{g.L}^{-1}$  em tubos de polipropileno e completando-se a 10 mL com  $\text{HNO}_3$  2% utilizando uma proveta de polipropileno de 10 mL. Portanto, o volume final está associado diretamente à proveta de 10mL.

Contribuíram na avaliação das incertezas associadas o efeito da repetibilidade e a incerteza de calibração da proveta.

**Repetibilidade**

A contribuição da repetibilidade na incerteza da medição foi determinada através do conjunto de dez pesagens sucessivas da proveta preenchida com água destilada, sendo anteriormente determinado o peso da mesma vazia. As pesagens foram efetuadas na

balança analítica Mettler, modelo H54AR. Esta atividade resultou em um valor médio estimado igual a  $\bar{X} = 10,12757$  g e a sua variância dada por

$$s^2(\bar{X}_i) = \frac{s^2(X_{i,k})}{n}. \quad (16)$$

A variância experimental da média e a sua raiz quadrada positiva, o desvio padrão experimental da média, quantificam o afastamento entre  $\bar{X}_i$  e seu valor esperado  $\mu_x$  e, conseqüentemente, podem ser usados como uma estimativa da incerteza de  $\bar{X}_i$ . Sendo assim, a incerteza padrão obtida  $u(x_1)$  para a repetibilidade é de 0,06 g.

#### Calibração

A calibração da proveta é realizada em balança analítica, portanto a incerteza de calibração da proveta está diretamente associada à incerteza da calibração da balança utilizada.

Para cargas aplicadas na balança utilizada até um limite máximo igual a 20g, conforme TAB. 26, o certificado de calibração fornece um erro máximo de indicação igual a  $\pm 0,12$  mg. Procedendo-se a avaliação da estimativa desta incerteza por um método do Tipo B e, considerando-se uma distribuição retangular uma vez que não existem informações específicas sobre a distribuição dos valores medidos dentro do intervalo fornecido, a incerteza padrão correspondente foi obtida através da equação

$$u(x_2) = 0,12 / \sqrt{3} = 0,069 \text{ mg ou } 0,000069 \text{ g} \quad (17)$$

Tabela 26 - Certificado de calibração da balança H54AR

Carga aplicada (g)	Indicação da balança (g)	Incerteza de medição ± (g)
0,002	0,00192	0,00002
0,010	0,00988	0,00002
0,100	0,10012	0,00002
0,500	0,50009	0,00003
1	0,99999	0,00004
20	20,00022	0,00012
50	50,00011	0,00018
70	70,00000	0,00030
100	99,99997	0,00025
160	160,00042	0,00051

Combinando as duas contribuições, através da equação abaixo, temos a incerteza padrão combinada do  $V_{\text{final}}$ .

$$u_c(V_{\text{final}}) = \sqrt{0,06^2 + 0,000069^2} = 0,06 \text{ g} \quad (18)$$

Considerando a densidade da água igual a unidade e utilizando a equação  $v = m/d$ , onde  $v$  = volume obtido,  $m$  = massa de água obtida na calibração, em gramas e  $d$  = densidade da água na temperatura de calibração, obtem-se que o volume final é de 10,1 mL com uma incerteza igual a  $u_c(V_{\text{final}}) = 0,06 \text{ mL}$ .

$\bar{C}_{100 \mu\text{g.L}^{-1}}$

A concentração final obtida para as soluções padrão intermediárias de cada elemento oscilou entre 99,49 e 100,49  $\mu\text{g.L}^{-1}$ . Como, para produzir as cinco soluções padrão multielementares, foi necessário adicionar uma alíquota de cada uma das soluções padrão intermediárias, o valor estimado da concentração  $\bar{C}_{100 \mu\text{g.L}^{-1}}$  foi obtido através da média aritmética dos  $n$  valores independentes de cada padrão e sua incerteza padrão

estimada utilizando-se o desvio padrão experimental da média, resultando  $\bar{C}_{100 \mu\text{g.L}^{-1}} = 100,16 \mu\text{g.L}^{-1}$  e  $u(\bar{C}_{100 \mu\text{g.L}^{-1}}) = 0,23 \mu\text{g.L}^{-1}$ .

$V_{100 \mu\text{g.L}^{-1}}$

Para a produção das cinco soluções padrão multielementares, foi necessário transferir, com auxílio de micropipetas, quantidades equivalentes a 50  $\mu\text{L}$ , 100  $\mu\text{L}$ , 500  $\mu\text{L}$ , 1000  $\mu\text{L}$  e 5000  $\mu\text{L}$  de cada solução padrão intermediária a 100  $\mu\text{g.L}^{-1}$  para dentro de tubos de polipropileno. Posteriormente, estas soluções foram diluídas com  $\text{HNO}_3$  2% até um volume final de 10 mL.

Contribuíram na avaliação das incertezas associadas o efeito da repetibilidade e a incerteza de calibração da micropipeta.

#### Repetibilidade da micropipeta

As micropipetas utilizadas são mostradas na TAB. 27:

Tabela 27 - Micropipetas utilizadas no desenvolvimento do trabalho

Identificação da micropipeta	Desvio dado pelo fabricante
C08067 – 40 a 200 $\mu\text{L}$	0,049 $\mu\text{L}$ (0,07%)
B59434 – 200 a 1000 $\mu\text{L}$	0,87 $\mu\text{L}$ (0,29%)
C55211 – 2000 a 10000 $\mu\text{L}$	2,8 $\mu\text{L}$ (0,08%)

Para estimar a variabilidade de uma determinada quantidade fornecida pela micropipeta é necessário considerar as diversas faixas nas quais essa quantidade possa estar situada. O certificado de calibração da micropipeta utilizada fornece um valor para a precisão da medição e, conseqüentemente, permite a avaliação da incerteza associada à repetibilidade através do método Tipo B (julgamento científico a partir de todas as informações possíveis). A TAB. 28 mostra a incerteza calculada para as micropipetas.

Tabela 28 - Incerteza calculada para as micropipetas

Identificação da micropipeta	Incerteza $(u(\text{micro}) = \frac{a}{\sqrt{3}})$
C08067 – 40 a 200 $\mu\text{L}$	0,028 $\mu\text{L}$
B59434 – 200 a 1000 $\mu\text{L}$	0,50 $\mu\text{L}$
C55211 – 2000 a 10000 $\mu\text{L}$	1,6 $\mu\text{L}$

Calibração/linearidade

Neste trabalho, para calibração das micropipetas utilizadas, foi utilizada a balança analítica Mettler, modelo H54AR e a estimativa da incerteza foi realizada pelo método Tipo B, uma vez que, não existem informações específicas sobre a distribuição dos valores medidos dentro do intervalo utilizado. Para cargas aplicadas na balança até um limite máximo de 20g a incerteza de medição apresentou resultado de  $\pm 0,12$  mg, conforme laudo de verificação da balança. Assim, a incerteza padrão para linearidade foi obtida através da equação 17, anteriormente mencionada:

$$u(\text{linea\_micro}) = 0,12 / \sqrt{3} = 0,069 \text{ mg ou } 0,000069 \text{ g ou ainda } 0,000069 \text{ mL}$$

utilizando a equação  $v = m/d$ , para transformação da massa em volume.

Combinando as duas contribuições de incerteza, temos a incerteza combinada do  $V_{100 \mu\text{g.L}^{-1}}$ , para cada micropipeta, através da equação:

$$u_c(V_{100 \mu\text{g.L}^{-1}}) = \sqrt{u(\text{micro})^2 + u(\text{linea\_micro})^2} \quad (19)$$

Os resultados obtidos estão apresentados na TAB. 29.

Tabela 29 - Incerteza combinada para cada micropipeta utilizada.

Identificação da micropipeta	Incerteza combinada
C08067 – 40 a 200 $\mu\text{L}$	0,07 $\mu\text{L}$
B59434 – 200 a 1000 $\mu\text{L}$	0,50 $\mu\text{L}$
C55211 – 2000 a 10000 $\mu\text{L}$	1,6 $\mu\text{L}$

Os valores finais de concentração de cada uma das cinco soluções padrão multielementares foram obtidos através da equação 15, anteriormente descrita:

$$C_M = \frac{\bar{C}_{100\mu\text{g.L}^{-1}} \times V_{100\mu\text{g.L}^{-1}}}{V_{\text{final}}}$$

Para exemplificar a forma de obtenção dos resultados, para as soluções padrão das curvas analíticas, a TAB. 30 apresenta os valores de todas as variáveis e suas incertezas padrão relativas para a solução padrão de 1  $\mu\text{g.L}^{-1}$  de Lantânio (La).

Tabela 30 - Valores e Incertezas das variáveis para a solução padrão da curva analítica de 1  $\mu\text{g.L}^{-1}$  de Lantânio (La)

	Valor ( $x_i$ )	Incerteza padrão ( $u(x_i)$ )	Incerteza padrão relativa ( $u(x_i)/x_i$ )
$\bar{C}_{100\mu\text{g.L}^{-1}}$	100,16 $\mu\text{g.L}^{-1}$	0,23 $\mu\text{g.L}^{-1}$	0,0023
$V_{100\mu\text{g.L}^{-1}}$	100 $\mu\text{L}$	0,07 $\mu\text{L}$	0,0007
$V_{\text{final}}$	10.100 $\mu\text{L}$	60 $\mu\text{L}$	0,0059

Utilizando-se os valores apresentados na TAB. 30 e a equação 15, a concentração da solução padrão de 1  $\mu\text{g.L}^{-1}$  de La é de  $C_{\mu\text{g.L}^{-1}} = 0,99 \mu\text{g.L}^{-1}$ .

Com o objetivo de combinar as incertezas associadas a cada um dos componentes da expressão multiplicativa do cálculo da concentração, torna-se necessária a utilização da equação 13, já mencionada:

$$\left[ \frac{u_c(y)}{y} \right]^2 = k^2 \times \sum_{i=1}^n \left[ \frac{p_i \times u_i(x_i)}{x_i} \right]^2$$

Utilizando-se novamente os valores da TAB. 30, a incerteza combinada da concentração da solução padrão de 1  $\mu\text{g.L}^{-1}$  de La é dada por:

$$u_c(C_{La}) = 0,99 \times \sqrt{(0,0023)^2 + (0,0007)^2 + (0,0059)^2} =$$

$$u_c(C_{La}) = 0,99 \times 0,0064 = 0,0063 \quad (20)$$

e assim a concentração da solução padrão de La é de  $0,99 \mu\text{g.L}^{-1}$  com uma incerteza combinada de  $0,0063 \mu\text{g.L}^{-1}$ .

A FIG. 27 apresenta, através de um histograma, a influência da incerteza de medição de cada grandeza de entrada na incerteza global, para a solução de  $1 \mu\text{g.L}^{-1}$  de La.

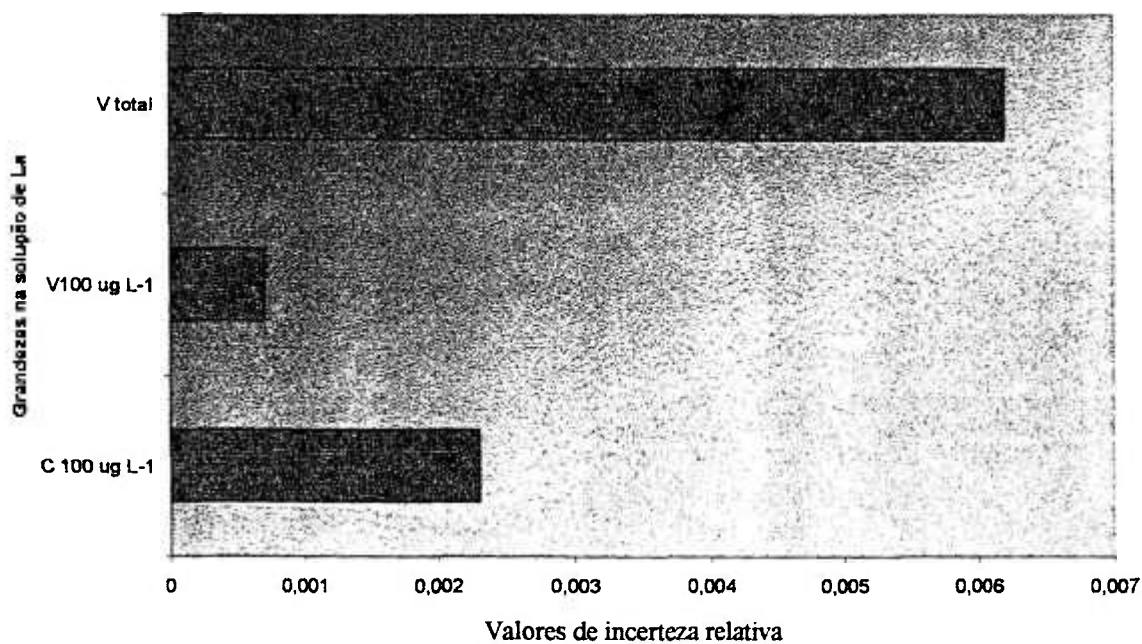


Figura 27 - Contribuição da incerteza relativa na solução de  $1 \mu\text{g.L}^{-1}$  de La

## 5.6 Incertezas Associadas à Medição da Concentração Elementar nas Soluções Amostra

As medições de concentração elementar foram realizadas em soluções de amostras obtidas a partir dos métodos de processamento dos compostos de urânio, conforme descrito nos itens 4.6 e 4.7.

Uma vez obtida a solução da amostra, esta foi submetida ao procedimento de medição no instrumento, utilizando um método de calibração externa. Dessa forma, uma função de calibração foi estabelecida através da utilização de um conjunto de soluções padrão multielementares, cuja incerteza foi estimada de acordo com o método apresentado.

A FIG. 28 apresenta uma sequência típica utilizada como método de análise da concentração elementar nas soluções de amostras.



Figura 28. Etapas do procedimento de medição utilizado na determinação da concentração elementar nas soluções de amostra de compostos de urânio

O mensurando, nas soluções de amostras, é determinado através da equação 2:

$$C_i = \frac{C_{Si} \times V_{sol} \times M_{análise}}{R_i \times V_{aliquota} \times M_c} \times 10^{-3}$$

onde:

$C_i$  = concentração elementar do analito, na amostra de composto de urânio, em  $\mu\text{g.g}^{-1}$  de composto de urânio

$C_{Si}$  = concentração elementar estimada do analito “i”, em  $\mu\text{g.L}^{-1}$ , na alíquota analisada, obtida a partir da curva analítica, através da equação:

$$C_{Si} = \frac{I_i - L_i}{A_i}$$

onde:  $I_i$  = intensidade da corrente iônica obtida;  $L_i$  = coeficiente linear da função calibração;  $A_i$  = coeficiente angular da função calibração. (coeficientes obtidos por ajuste dos mínimos quadrados)

$V_{sol}$  = volume de solução após a etapa de separação química (volume total eluído, em mL)

$V_{aliquota}$  = volume da alíquota da amostra utilizada na análise (volume utilizado para diluição, em mL)

$R_i$  = taxa de recuperação obtida para o analito “i”

$M_{análise}$  = massa da amostra total utilizada na análise (em gramas), obtida após a diluição

$M_c$  = massa inicial de composto de urânio utilizada (em gramas)

Identificação das fontes de incerteza:

A FIG. 29 apresenta um diagrama de causa e efeito, identificando as fontes de incerteza associadas ao processo de medição de soluções de amostra processadas por troca iônica.

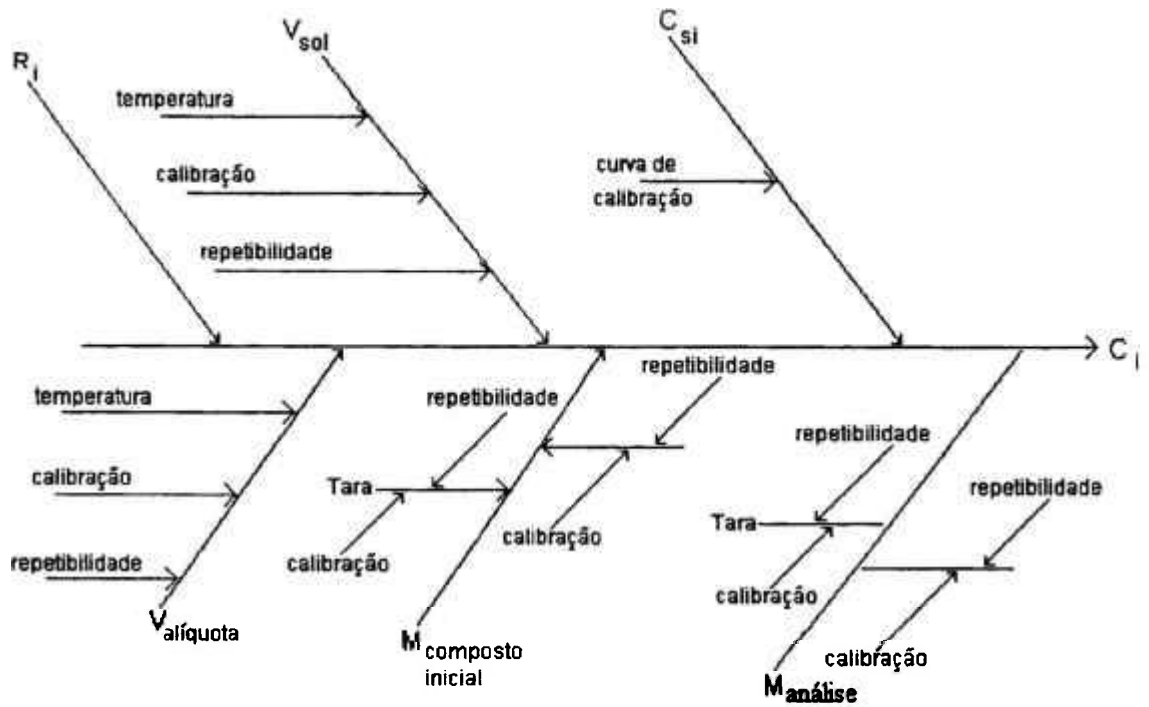


Figura 29. Diagrama causa e efeito do procedimento de medição das soluções amostra

Quantificação das incertezas nas soluções amostra:

$C_{si}$

Valores de concentração elementar foram obtidos através de medições efetuadas nas soluções de amostras obtidas pelos métodos de processamento utilizados. A concentração elementar de cada analito presente nas soluções de amostra foi calculada a partir de uma curva analítica, preparada utilizando-se soluções padrão multielementares.

As incertezas estimadas dos valores da concentração elementar de cada analito, foram obtidas, considerando que as incertezas da concentração sejam desprezíveis em relação com as associadas com a intensidade iônica do sinal de cada analito, segundo Buchmann (2000) e Eurachem Guide (2000), a partir da seguinte equação:

$$u(C_{Si}) = \frac{S}{A} \sqrt{\frac{1}{n} + \frac{1}{m} + \frac{(C_{Si} - \bar{c})^2}{A^2 Q_{xx}}} \quad (21)$$

onde:

S = desvio padrão residual, dado por:

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{j=1}^m (Y_j - L - Ac_j)^2}{m - 2}} \quad (22)$$

onde:  $Y_j$  = intensidade da corrente iônica obtida;  $L$  = coeficiente linear da função calibração;  $A$  = coeficiente angular da função calibração;  $c_j$  = concentração real de cada solução utilizada na curva analítica;  $m$  = número total de medições realizadas para a calibração do instrumento; Obs.: todos os dados de  $Y_j$ ,  $L$ ,  $A$ ,  $c_j$ ,  $m$  são para cada analito analisado

$n$  = número de medições realizadas para determinar  $C_{Si}$

$C_{Si}$  = concentração elementar estimada do analito "i" nas soluções amostra (em  $\mu\text{g.L}^{-1}$ )

$Q_{xx}$  = somatório dado por:

$$Q_{xx} = \sum_{j=1}^m (c_j - \bar{c})^2 \quad (23)$$

onde:  $c_j$  = concentração medida de cada solução utilizada na curva analítica.  $c_j$  é obtida através da equação da curva analítica

$\bar{c}$  = valor médio de concentração das soluções padrão multielementares utilizadas na calibração

$V_{sol}$

O volume da solução final de amostra é obtido após a eluição do analito na coluna, este volume é a quantidade do eluente percolado, na concentração apropriada, medido por meio de proveta de polipropileno. O volume é característico para cada grupo de elementos eluídos. Contribuíram na avaliação das incertezas associadas o efeito da repetibilidade e a incerteza de calibração da proveta.

Conforme já estudado e verificado no volume final da preparação das soluções de calibração, item 5.5.2, página 65, a incerteza padrão combinada do volume da solução final é:

$$u_c(V_{sol}) = \sqrt{0,06^2 + 0,000069^2} = 0,06g, \quad (24)$$

Considerando a densidade da solução igual a unidade e utilizando a equação  $v = m/d$ , transforma-se a massa em volume, e assim a incerteza do volume de solução final é igual a  $u_c(V_{sol}) = 0,06 \text{ mL}$ .

$R_i$

Os resultados dos estudos da taxa de recuperação por adição de padrão estão descritos no item 5.3 deste trabalho.

Os estudos de recuperação por adição de padrão indicaram que a recuperação de todos os elementos adicionados e submetidos ao processo de medição, situou-se em uma faixa de 58 a 200%, tendo cada valor de recuperação o desvio padrão experimental. A incerteza padrão associada a esta grandeza é o desvio padrão de cada estudo realizado.

$V_{aliquota}$

Uma alíquota de 2 ou 3 mL, dependendo do analito, é utilizada de cada amostra para proceder a análise. Contribuíram na avaliação das incertezas associadas o efeito da repetibilidade do volume fornecido e a incerteza de calibração da micropipeta utilizada.

Conforme verificado na combinação das incertezas associadas ao  $V_{100\mu\text{gL}^{-1}}$ , item 5.5.2, página 65, a incerteza combinada é

$$u_c(V_{aliquota}) = \sqrt{(0,0016)^2 + (0,000069)^2} = 0,0016\text{mL}. \quad (25)$$

$M_{composto\ inicial}$

Na avaliação das incertezas associadas à massa de composto inicialmente pesada, contribuíram o efeito da repetibilidade e da linearidade da balança utilizada.

A variabilidade do resultado da medição, obtida através de pesagens sucessivas, normalmente é fornecida no catálogo do fabricante do instrumento. Neste trabalho, a contribuição da repetibilidade na incerteza dessa medição foi determinada através de um conjunto de dez pesagens sucessivas de dois pesos padrão de verificação, sendo um de

massa próxima ao valor da tara do recipiente que continha o composto de urânio (18g) e outro de massa próxima ao peso bruto, ou seja, recipiente com a massa do composto (19g).

A seguir, a diferença "D" foi calculada para cada um dos n=10 pares de medida. Considerando a diferença "D" entre o valor das massas obtidas como sendo uma variável aleatória, foi calculada a sua respectiva média aritmética através da equação:

$$\bar{X} = \frac{1}{n} \sum_{k=1}^n X_{i,k} \quad (26)$$

A melhor estimativa para a diferença entre as massas dos pesos padrão de verificação, foi  $\bar{D} = 1,00003\text{g}$ , conforme mostra a TAB. 31:

Tabela 31 - Valores dos pesos obtidos do recipiente vazio (tara) e recipiente com a massa do composto de urânio

	Peso 1 (18g)	Peso 2 (19g)
1.	18,00065	19,00073
2.	18,00067	19,00072
3.	18,00066	19,00069
4.	18,00069	19,00066
5.	18,00070	19,00069
6.	18,00067	19,00069
7.	18,00066	19,00071
8.	18,00067	19,00073
9.	18,00069	19,00071
10.	18,00066	19,00069
$\bar{X}$	18,00067	19,00070

A incerteza padrão  $u(x_i)$  de sua estimativa  $x_i = \bar{X} = \bar{D}$  é  $u(x_i) = s(\bar{X}) = s(\bar{D})$ . Assim, para os valores experimentais obtidos, resultou em  $u(x_i) = 0,00003\text{g}$ .

Calibração/linearidade da balança analítica Mettler:

O laudo de verificação da balança, resumido na TAB. 26, página 68, fornece um erro de indicação equivalente a  $\pm 0,12$  mg para uma massa aplicada de até 20g. Trata-se de uma declaração de incerteza sem informações relativas ao comportamento da variável dentro do intervalo especificado. Portanto, a sua estimativa deverá ser feita através de uma avaliação do Tipo B, utilizando-se a equação 6:

$$u^2(x_i) = \frac{a^2}{3}$$

$$\text{assim, } u(x_2) = \frac{0,12}{\sqrt{3}} = 0,069 \text{ mg ou } 0,000069 \text{ g}$$

Finalmente, as duas componentes de incerteza da medição da massa de composto inicial, ou seja, a repetibilidade e a linearidade da balança, são combinadas para fornecer a incerteza padrão combinada  $u_c(M_{\text{composto inicial}})$ . A contribuição da repetibilidade foi considerada apenas uma vez já que o desvio padrão das diferenças entre a tara e o peso bruto foi determinado diretamente, por outro lado, a linearidade da balança foi computada duas vezes, uma para a tara e outra para o peso bruto.

$$u_c(M_{\text{composto inicial}}) = \sqrt{(0,00003)^2 + 2 \times (0,000069)^2} = 0,0001 \text{ g} \quad (27)$$

$M_{\text{análise}}$

Na avaliação das incertezas associadas à massa de análise, como na massa de composto, contribuíram o efeito da repetibilidade e da linearidade da balança utilizada.

A variabilidade do resultado da medição, obtida através de pesagens sucessivas, normalmente é fornecida no catálogo do fabricante do instrumento. Neste trabalho, a contribuição da repetibilidade na incerteza dessa medição foi determinada através de um conjunto de dez pesagens sucessivas de dois pesos padrão de verificação, sendo um de massa próxima ao valor da tara do recipiente que continha a solução de análise (5g) e outro de massa próxima ao peso bruto, ou seja, recipiente com a solução de análise (15g).

A seguir, a diferença "D" foi calculada para cada um dos  $n=10$  pares de medida. Considerando a diferença "D" entre o valor das massas obtidas como sendo uma variável aleatória, foi calculada a sua respectiva média aritmética através da equação 26 :

$$\bar{X} = \frac{1}{n} \sum_{k=1}^n X_{i,k} .$$

A melhor estimativa para a diferença entre as massas dos pesos padrão de verificação, foi  $\bar{D} = 10,01\text{g}$  .

A incerteza padrão  $u(x_i)$  de sua estimativa  $x_i = \bar{X} = \bar{D}$  é  $u(x_i) = s(\bar{X}) = s(\bar{D})$ .

Assim, para os valores experimentais obtidos, resultou em  $u(x_i) = 0,008\text{g}$ .

Calibração/linearidade da balança BG 2000:

Conforme verificado e estudado no item 5.5.1, página 55, a incerteza da balança é  $u(x_2) = 0,064\text{g}$ .

Dessa forma, ao combinar as duas componentes de incerteza da massa de análise, temos:

$$u_c(M_{análise}) = \sqrt{(0,008)^2 + 2 \times (0,064)^2} = 0,09\text{g} \quad (28)$$

O próximo passo é o cálculo da incerteza padrão combinada de cada analito.

Como citado anteriormente, a concentração de cada analito é calculada pela equação 2:

$$C_i = \frac{C_{si} \times V_{sol} \times M_{análise}}{R_i \times V_{aliquota} \times M_c} \times 10^{-3}$$

e para calcular a incerteza padrão combinada utiliza-se a expressão multiplicativa das incertezas padrões relativas de cada componente da equação. Como exemplo, apresenta-se na TAB. 32 os valores de todas as variáveis, suas incertezas e as incertezas relativas para o elemento cádmio. Em seguida, o cálculo da incerteza padrão combinada para o mesmo elemento.

Tabela 32 - Valores e Incertezas das variáveis para o elemento cádmio

	Valor (x <sub>i</sub> )	Incerteza padrão u(x <sub>i</sub> )	Incerteza padrão relativa (u(x <sub>i</sub> )/ x <sub>i</sub> )
C <sub>Si</sub>	0,17 μ.L <sup>-1</sup>	0,02 μ.L <sup>-1</sup>	0,12
R <sub>i</sub>	0,945	0,03	0,03
V <sub>sol</sub>	20 mL	0,06 mL	0,003
V <sub>aliquota</sub>	2 mL	0,0016 mL	0,0008
M <sub>c</sub>	0,5 g	0,0001 g	0,0002
M <sub>análise</sub>	10,01 g	0,09 g	0,009

$$u_c(C_d) = C_{Cd} \times \sqrt{(0,12)^2 + (0,03)^2 + (0,003)^2 + (0,0008)^2 + (0,0002)^2 + (0,009)^2} =$$

$$u_c(C_d) = 0,037 \times 0,12 = 0,004 \quad (29)$$

A FIG. 30 mostra a influência da incerteza relativa dos diferentes parâmetros no cálculo da incerteza padrão combinada para o elemento cádmio em óxido de urânio.

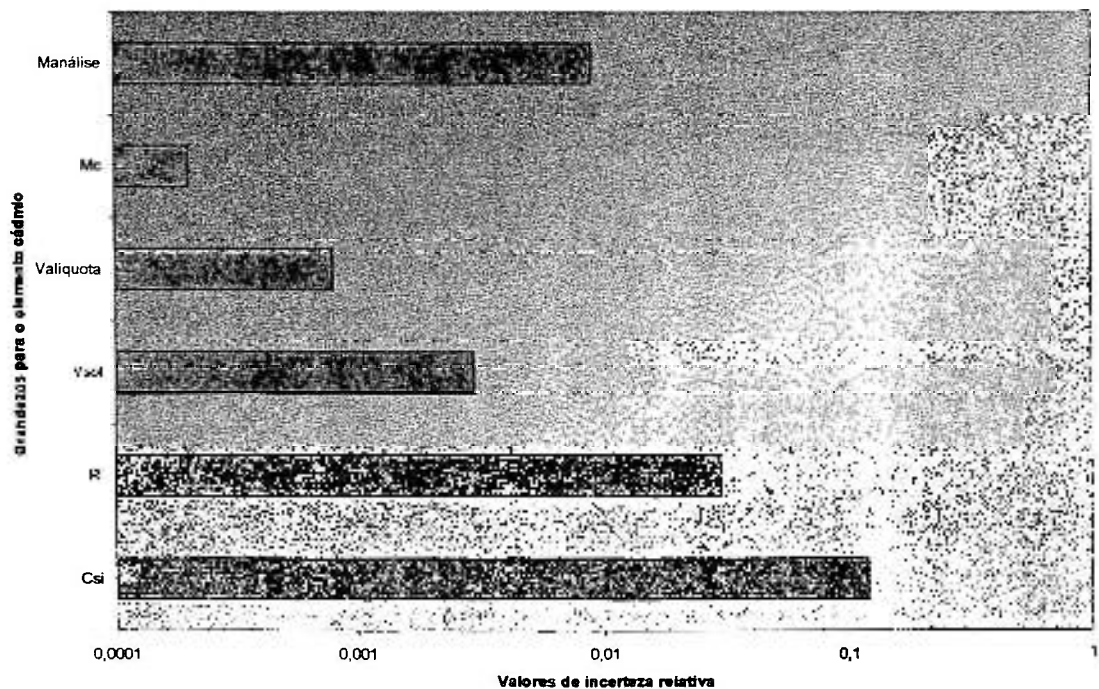


Figura 30 - Contribuição das incertezas relativas dos diferentes parâmetros no cálculo da incerteza padrão combinada para o elemento cádmio

Porém é necessário fornecer uma estimativa de incerteza que defina um intervalo, onde espera-se abranger uma parcela da distribuição de valores que deveriam ser razoavelmente atribuídos ao mensurando.

Essa estimativa da incerteza é denominada incerteza expandida, sendo representada por  $U$ . A incerteza expandida  $U$  é obtida através da multiplicação da incerteza combinada  $u_c(y)$  por um fator de abrangência  $k$ , sendo geralmente utilizado para  $k$  o valor igual a 2. Assim, a equação para incerteza expandida é:

$$U = k \cdot u_c(y) \quad (30)$$

Portanto, o resultado de uma medição é convenientemente expresso por  $Y = y \pm U$ .

Assim, no exemplo, a quantidade de Cd medido em óxido de urânio é:

$$(0,037 \pm 0,008) \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$$

### **5.7 Resultados Analíticos finais com Incertezas Associadas**

Neste item, apresentam-se os resultados finais dos analitos estudados, com a incerteza associada a cada medida, conforme seqüência apresentada no item anterior (5.6).

As TAB. 33 e 34 apresentam os valores resultantes da medição dos analitos em óxido de urânio e siliceto de urânio, respectivamente.

Tabela 33 - Concentração dos elementos em óxido de urânio  
com incertezas associadas

	Concentração (C) $\mu\text{g.g}^{-1} \text{U}_3\text{O}_8$	Incerteza expandida $U(C)^a$ $\mu\text{g.g}^{-1} \text{U}_3\text{O}_8$
Al	21,9	$\pm 4,2$
B	0,9	$\pm 1,2$
Ca	3,7	$\pm 0,8$
Cd	0,037	$\pm 0,008$
Ce	0,42	$\pm 0,3$
Co	0,80	$\pm 0,1$
Cr	12,1	$\pm 0,2$
Cu	7,7	$\pm 3,0$
Dy	0,047	$\pm 0,04$
Er	0,041	$\pm 0,04$
Eu	0,026	$\pm 0,02$
Fe	13,9	$\pm 4,2$
Gd	0,09	$\pm 0,04$
Ho	0,032	$\pm 0,02$
La	0,15	$\pm 0,02$
Lu	0,014	$\pm 0,011$
Mg	0,50	$\pm 0,22$
Mn	1,1	$\pm 0,26$
Nd	0,22	$\pm 0,02$
Ni	8,72	$\pm 0,32$
Pb	0,72	$\pm 0,05$
Pr	0,067	$\pm 0,05$
Sm	0,040	$\pm 0,02$
Sn	2,2	$\pm 0,21$
Tb	0,028	$\pm 0,019$
Ti	0,18	$\pm 0,14$
Th	30,1	$\pm 0,73$
Tm	0,024	$\pm 0,01$
V	0,35	$\pm 0,18$
Y	0,056	$\pm 0,02$
Yb	0,036	$\pm 0,03$
Zn	1,7	$\pm 0,09$

- a. Resultante do produto da incerteza combinada por um fator de abrangência  $k=2$ , para um nível de confiança de aproximadamente 95%.

Tabela 34- Concentração dos elementos em siliceto de urânio  
com incertezas associadas

	Concentração (C) $\mu\text{g.g}^{-1} \text{U}_3\text{Si}_2$	Incerteza expandida $U(C)^a$ $\mu\text{g.g}^{-1} \text{U}_3\text{Si}_2$
Al	524,0	$\pm 13,2$
Ca	65,1	$\pm 1,5$
Cd	0,52	$\pm 0,03$
Ce	1,22	$\pm 0,62$
Co	1,9	$\pm 1,2$
Cr	0,96	$\pm 0,03$
Dy	0,35	$\pm 0,1$
Er	0,343	$\pm 0,1$
Eu	0,25	$\pm 0,07$
Gd	0,34	$\pm 0,09$
Ho	0,244	$\pm 0,07$
La	0,69	$\pm 0,14$
Lu	0,245	$\pm 0,18$
Mg	23,7	$\pm 0,5$
Nd	0,76	$\pm 0,16$
Ni	3,1	$\pm 0,08$
Pb	8,4	$\pm 1,01$
Pr	0,34	$\pm 0,13$
Sm	0,34	$\pm 0,07$
Sn	38,3	$\pm 7,2$
Tb	0,25	$\pm 0,08$
Th	2,6	$\pm 0,14$
Tm	0,24	$\pm 0,21$
V	0,07	$\pm 0,03$
Y	0,76	$\pm 0,15$
Yb	0,41	$\pm 0,11$
Zn	1,8	$\pm 0,15$

- a. Resultante do produto da incerteza combinada por um fator de abrangência  $k=2$ , para um nível de confiança de aproximadamente 95%.

A partir dos dados da tabela 33, pode-se fazer uma avaliação final sobre alguns elementos analisados, no que diz respeito a incerteza expandida. Os resultados obtidos, por exemplo, para os elementos B, Ce, Dy, Er, Eu e V, apresentaram valores de incerteza expandida acima de 50%. Porém, na avaliação da contribuição de incertezas, das etapas envolvidas na metodologia proposta, verificou-se que os valores da contribuição da incerteza relativa da alíquota analisada no HR-ICPMS, decorrente do desvio padrão experimental do instrumento, para esses mesmos elementos, também estão acima de 50%. Portanto, o fato de se obter um valor de incerteza relativa da medida da alíquota analisada, situado nessa faixa, certamente contribuiu para a incerteza final.

Para o elemento Ce, há outro fator também importante na avaliação da incerteza global. A curva analítica utilizada iniciou-se com o primeiro ponto em  $1 \mu\text{g.L}^{-1}$  (ppb) e a concentração da alíquota medida apresentou um valor igual a  $1,5 \mu\text{g.L}^{-1}$ , estando portanto muito próximo do início da curva. Sabe-se que nos extremos da curva analítica pode ocorrer uma dispersão maior dos valores obtidos, dessa forma, deve-se obter um número maior de resultados nessa faixa, possibilitando um melhor estudo e conseqüentemente menor variação de valores para esta faixa de medida.

Para o elemento ferro, o valor obtido de incerteza expandida é de 30%, em relação à concentração desse elemento no óxido. Na avaliação da contribuição de incertezas, das etapas envolvidas na metodologia proposta, verificou-se que o valor da contribuição da incerteza relativa da alíquota analisada, no HR-ICPMS, para o elemento Fe é de 0,05%, porém, a incerteza relativa para o fator de recuperação é de 31%. Assim, essa última é a maior contribuição na avaliação global da incerteza expandida para o elemento ferro.

O elemento Mn, por outro lado, apresenta um valor para incerteza expandida igual a 23%, relacionada à concentração desse elemento no óxido. Para esse elemento, verificou-se que a incerteza relativa da medida da alíquota no equipamento, apresentou um valor de 13% e o valor para a incerteza relativa no fator de recuperação da metodologia é de 19%. Dessa forma, ocorre a contribuição das duas fontes de incerteza na avaliação global da incerteza expandida para esse elemento.

Convém ressaltar que a incerteza relativa da medida da alíquota, principalmente no caso dos elementos terras raras, está associada à concentração desses elementos na alíquota analisada, uma vez que, esses elementos apresentam concentrações na ordem de 15 a 400  $\mu\text{g.L}^{-1}$  na solução.

Para as amostras de siliceto, tabela 34, as considerações sobre a avaliação de incertezas para os elementos que apresentam valores acima de 50% da incerteza expandida em relação à concentração do elemento, são idênticas às considerações feitas para as amostras de óxido.

## CONCLUSÕES

A técnica de troca iônica, utilizada nesse trabalho, demonstrou ser eficiente para separação dos elementos de interesse.

A eficiência da separação por troca iônica aliada às excelentes características da espectrometria de massas com fonte de plasma indutivo (HR-ICPMS) permitem que essas técnicas sejam utilizadas de forma conjunta para aplicação em áreas diversas, principalmente na determinação de elementos traço, podendo vir a ser uma importante alternativa nos procedimentos de caracterização química de matéria prima para combustíveis nucleares.

A análise dos elementos terras raras, realizada nos compostos estudados, demonstram a grande aplicabilidade da metodologia empregada, uma vez que, alguns desses elementos, tais como gadolínio, samário e európio, são fundamentais na caracterização dos compostos, pois apresentam uma alta seção de choque para nêutrons térmicos. É importante notar que o procedimento adotado permite também a determinação dos demais elementos terras raras, o que não havia sido feito até a presente data.

As concentrações obtidas nos compostos analisados estão de acordo com as especificações das normas ASTM E 402, ASTM C 696-80 e ASTM C 788-81 e com as especificações internas do IPEN.

Os valores encontrados para os parâmetros utilizados na validação da metodologia estão de acordo com aqueles encontrados na literatura. O mesmo pode-se dizer quanto aos valores da incerteza da medida.

Outros fatores importantes no método proposto dizem respeito primeiramente a realização dessas análises em um curto espaço de tempo, correspondendo a aproximadamente cinco dias úteis, o que satisfaz plenamente as exigências do Centro do Combustível Nuclear do IPEN, nosso principal cliente; a diminuição do efeito memória

devido a matriz e a possibilidade de preparação de um grande número de amostras simultaneamente.

Os resultados obtidos, neste trabalho, para as amostras de óxido de urânio estão de acordo com aqueles fornecidos pela ABACC, para o mesmo material, conforme verifica-se na tabela 22, página 52. Vários elementos apresentaram resultados extremamente concordantes. Outros, entretanto, apresentaram algumas divergências, as quais devem ser vistas com cautela, dado que, mesmo entre os resultados obtidos por aquela agência existem algumas discrepâncias.

Neste trabalho, 32 elementos foram analisados para as amostras de  $U_3O_8$ , conforme pode ser verificado pela tabela 20, página 50. Os elementos fósforo e molibdênio, podem ser medidos por HR-ICPMS, porém seus resultados não se mostraram reprodutíveis. Dessa forma deverão ser objeto de uma investigação futura.

Os resultados obtidos para a reprodutibilidade das amostras de siliceto de urânio estão de acordo com os fornecidos pela literatura (Kulkarni et al., 1994). A comparação dos valores obtidos de concentração dos elementos, neste composto, não foi realizada, uma vez que, não encontrou-se dados na literatura especializada.

Para as amostras de siliceto, foram determinados 27 elementos. Os elementos boro, cobre, ferro, manganês e titânio, não apresentaram resultados satisfatórios. Um dos motivos pode estar associado a dissolução das amostras de siliceto, pois a mesma apresentou uma reação exotérmica muito forte, e não houve tempo hábil de avaliar.

Devido ao escasso intervalo de tempo disponível e a paralisação do processo de utilização de siliceto de urânio no IPEN, nos últimos meses, não foram feitos ensaios adicionais.

Na análise da contribuição das incertezas para a preparação das soluções padrão intermediárias a  $100 \mu\text{g.L}^{-1}$ , conclui-se que a maior contribuição é referente ao fator de calibração do balão volumétrico utilizado. Portanto, para obter uma melhora na incerteza do preparo deve-se adquirir um material de laboratório com melhor qualidade.

No preparo das soluções para as curvas analíticas, a maior contribuição vem do volume total da solução, conforme figura na página 72. Certamente, o fator responsável é a calibração da proveta utilizada no preparo da solução. Dessa forma, o volume total para uma melhoria do método proposto, deve ser obtido por outra forma, não utilizando a proveta de polipropileno.

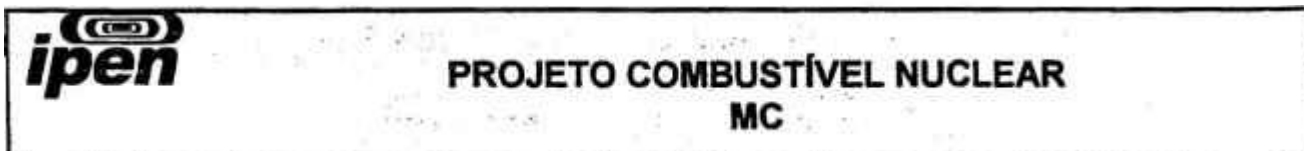
Na contribuição global das incertezas relativas para as amostras, no cálculo final da incerteza padrão combinada de cada analito, a maior contribuição, como é vista na figura 30, página 81, é a incerteza relativa obtida da medida da alíquota de amostra ( $u(C_{Si})/C_{Si}$ ). Isto reflete a importância da calibração do analito em análise e da medição propriamente realizada, englobando de uma maneira geral, as contribuições envolvidas no preparo das soluções padrão intermediárias e daquelas utilizadas nas curvas analíticas.

O cálculo das incertezas realizado neste trabalho, traz uma contribuição fundamental no âmbito da qualidade total aplicada a laboratórios analíticos, um fato obrigatório nos dias atuais. Um sistema de qualidade que envolva todas as atividades de um laboratório deve oferecer não apenas credibilidade mas também, a certeza de fornecer resultados confiáveis a toda comunidade científica. É a primeira vez que o cálculo de incertezas é aplicado no IPEN, em análises de caracterização química de matéria prima para combustível nuclear e pretende-se que seja apenas o início dessa atividade.

Para o analista, responsável pelas análises e emissão dos resultados, cabe a tomada de decisão quanto a melhora das etapas envolvidas no procedimento, a partir das incertezas calculadas. Ao cliente, cabe a aceitabilidade dos resultados e avaliação dos mesmos, quando comparados com outras técnicas analíticas.

Este trabalho acrescenta mais uma alternativa para a caracterização de compostos de urânio no ciclo do combustível nuclear, permitindo a realização das análises com a utilização de uma técnica moderna para determinação de vários elementos importantes.

**ANEXOS**

Anexo 1 - Especificação para controle do pó de  $U_3O_8$  para núcleos de CERMETSCONTROLE DO PÓ DE  $U_3O_8$  PARA NUCLEOS DE CERMETS

ESPECIFICAÇÃO R19-IPEN-213PR-4EE-001	LOTE $U_3O_8$ ES-D/88	ELEMENTO Nº 132
---	--------------------------	--------------------

ELEMENTO	LIMITE (PPM)	RESULTADO (PPM)
* Al	250	40
*B	2	<0,1
C	500	159
*Ca	200	<2
Mg	200	23,3
*Cd	0,5	<0,1
*Cl	350	<10
F	350	27
* Cr	200	<5
*Co	10	<10
Cu	250	16
*Fe	250	<14
Li	5	<0,5
*Mn	250	6
*Mo	250	<2
*N	200	155
Ni	200	9,3
* P	250	<55
Pb	250	<1
*Si	250	22
Sn	250	<1
• Ta	250	<10,0
*Th	10	<10,0
• *Ti	250	-0,5
*V	250	<3
*Zn	250	10,0
• W	250	-3,0
• * H	-	1,7
• *Dy	-	<0,05
• *Eu	-	<0,05
• *Gd	-	<0,05
• *Sm	-	<0,05
*Eq.B	<4,0	1,0
TOTAL	<1500	597

## CONTROLE DE URÂNIO

ELEMENTO	PESO REAL	5 PESO NOMIN	RELAC. O/U
$U$	84,70	84,50	2,64

## DENSIDADE (g/OM-)

ESPECIFICAÇÃO	RESULTADO
>8,0	8,3

AREA DE SUPERFICIE ESPECIFICA (M<sup>2</sup>/g)

ESPECIFICADO	RESULTADO
< 0,1	< 0,1

## ANALISE GRANULOMETRICA

RETIDO PENEIRA	PASSOU PENEIRA	% EM PESO
200 Mesh	170 Mesh	33,1
270 Mesh	200 Mesh	54,0
325 Mesh	270 Mesh	11,6
FUNDO	325 Mesh	1,1
PERDA		0,2
TOTAL		100,0

CONCENTRAÇÃO ISOTÓPICA  $U^{235}$  (% EM PESO)

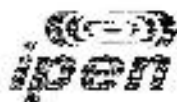
ESPECIFICAÇÃO	RESULTADO
19,55 à 19,95	19,93±0,01

## TEOR DE UMIDADE (% EM PESO)

ESPECIFICAÇÃO	RESULTADO
< 1	0,01

\* Equivalente em Boro

• Análises realizadas em um único lote  
(ES-B/88)

**Anexo 2** - Especificação do pó de  $U_3Si_2$  para a Placa Combustível do Reator IEAR1

Nº do Projeto: PSI.REN.IEAR1.002	Página: 6
Nº do Documento: ESPT.001.R01	Data: 15 / 12 / 98
Assunto: Especificação do Pó de $U_3Si_2$ para a Placa Combustível do Reator IEAR1	Autor: J. E. R. Silva

Elemento	Valor Especificado ( $\mu\text{g/g}$ )
Al	600
B	10
C	2000
Cd	10
Co	10
Cu	500
Fe + Ni	1500
H	200
Li	10
N	2500
O	7000
Zn	1000
Outros Elementos individual	500
total	2500

**Anexo 3** - Critérios laboratoriais geralmente utilizados na validação de um método.

**Especificidade.** É a habilidade do método medir apenas o analito de interesse. Em um método quantitativo, este será considerado específico se a resposta obtida para a substância de interesse em presença de todos os demais componentes da amostra, for idêntica àquela obtida para uma solução contendo unicamente a substância de interesse. É essencial, portanto, que a avaliação de “brancos” tanto do padrão como das amostras seja feita, não só para validação do método mas também nas análises de rotina. O valor do branco deve ser descontado das medidas, quer seja na zeragem automática do instrumento, quer seja nos cálculos manuais.

**Linearidade.** A busca da linearidade está em obter os resultados em proporção direta às concentrações das substâncias em estudo. Para isso, é necessário a confecção de uma curva analítica, sendo o eixo “x” a concentração e o eixo “y” da resposta (exemplo: intensidade de sinal medido). O número de pontos, geralmente utilizado, para a curva analítica é de cinco.

A equação da curva analítica é dada por regressão linear:

$$y = ax + b \quad (1)$$

onde: a = coeficiente angular – que expressa a inclinação da curva aos eixos;

b = coeficiente linear – que expressa a intersecção da curva aos eixos.

A linearidade de uma função calibração é importante. O cálculo do Coeficiente de Correlação “r” que expressa a relação de “x” e “y” na curva torna a equação da reta mais consistente e significativa. O coeficiente de correlação r tem sido freqüentemente utilizado como um teste grosseiro para a linearidade.

Quando um número pequeno de dados são avaliados, um teste estatístico simples, teste F, pode ser usado para checar a linearidade. A base do teste F é a equação:

$$F = \frac{s_2^2}{s_1^2} \quad (2)$$

onde:

$s_1^2$  = variância da amostra 1

$s_2^2$  = variância da amostra 2

O teste F se acha associado aos graus de liberdade das variâncias das amostras. Quando as duas amostras pertencem à mesma população, os valores de F correspondem a uma probabilidade de ocorrência superior a 5%. Segundo Ohlweiler (1982), se a probabilidade for igual ou inferior a 5%, já não será possível tomar a discrepância entre as variâncias como simples decorrência das flutuações de amostragem e dever-se-á admitir que as duas amostras não representam a mesma população.

**Exatidão.** A exatidão de um método é representada pelo grau de concordância entre o valor médio da concentração da substância em exame determinado pelo método e o valor verdadeiro (de referência) da mesma, presente na amostra analisada.

A exatidão, sempre que possível, deve ser avaliada através da análise de materiais de referência ou padrões certificados em que o nível de concentração do analito seja o mesmo esperado nas amostras. Quando este não estiver disponível, a exatidão deve ser avaliada através da recuperação de padrões adicionados às amostras, sempre na mesma ordem de grandeza da concentração esperada, ou ainda utilizar-se de uma amostra sintética, preparada no laboratório, que sob aspectos qualitativos e quantitativos é exatamente idêntica a amostra verdadeira. Normalmente, os cálculos são realizados através da análise de pelo menos seis (6) alíquotas.

**Precisão.** Representa o grau de concordância entre os resultados obtidos quando uma mesma amostra homogênea é analisada diversas vezes pelo método em estudo, sob idênticas condições de teste, ou seja, maior será a precisão quanto menor for a amplitude das medidas. A precisão, geralmente, é expressa pelo desvio padrão ou desvio padrão relativo dos resultados obtidos. A intenção em se medir o desvio é buscar uma quantidade

que meça a amplitude de variação em torno da média de um conjunto de medidas. O desvio padrão experimental, ou precisão, é calculado através da expressão:

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2}{n-1}} \quad (3)$$

onde:

- s = desvio padrão experimental
- $X_i$  = Resultado individual de cada medida
- $\bar{X}$  = Média aritmética de todos os resultados
- n = Número de resultados

A precisão pode ser determinada em três diferentes níveis, a saber: repetibilidade, precisão intermediária e reprodutibilidade, conforme discutido por Moraes (1998).

Devem ser efetuadas pelo menos 10 determinações, e em seguida, calcular a média ( $\bar{X}$ ), o desvio padrão (s), e o coeficiente de variação (CV).

$$CV = \frac{s}{\bar{X}} \times 100 \quad (4)$$

**Sensibilidade.** Esta grandeza depende de quanto o método é capaz de discriminar entre amostras de teores de analito semelhantes. Depende da inclinação da curva analítica ou curva de calibração. Se dois métodos tem igual precisão, o mais sensível é o que possui a curva de calibração com maior inclinação.

Por definição de Leite, F. (1998), a sensibilidade analítica é igual à inclinação da reta de calibração dividida pelo desvio padrão da amostra.

Sensibilidade de calibração, “m” é definida por:  $m = (S - S_{bl})/C$  (para curvas lineares)

Onde: S,  $S_{bl}$  são os sinais analíticos para a amostra e o branco, respectivamente.

**Limite de Detecção e de Quantificação.** O limite de detecção pode ser definido como o menor valor detectado em confiabilidade de precisão aceitável, em função do limite do sistema (eletrônica, instrumental, etc.), ou seja, do ruído. Existem alguns tipos de limite de detecção, segundo Chasin et al. (1998), cada um com um objetivo estabelecido: limite de detecção do instrumento (LDI), limite de detecção do método (LDM) e o limite de quantificação (LQ).

O limite de detecção do instrumento (LDI) é definido como a concentração ou quantidade de uma dada substância que produz um sinal ou resposta maior do que  $3s$  (onde  $s$  representa o desvio padrão de uma série de medidas do branco). Em geral, o LDI é utilizado como guia para o estabelecimento do limite de detecção do método.

Limite de detecção do método (LDM) é a menor concentração do analito na amostra que, quando submetida a todo o processo analítico, produz um sinal definido como o limite de detecção do método.

Limite de quantificação (LQ) do método é a menor concentração do analito em uma amostra, que pode ser medida com uma precisão e exatidão, aceitáveis, sob determinadas condições experimentais. Segundo recomendações da IUPAC, o limite de quantificação é igual à relação entre 10 vezes o desvio padrão do branco ( $\sigma$ ) e o valor da inclinação da reta de regressão ( $b$ ); assim,  $LQ = 10 \frac{\sigma}{b}$

#### Anexo 4 - Conceitos estatísticos definidos na identificação das fontes de incerteza.

Para uma determinada variável aleatória  $X_i$ , estimada por  $n$  observações independentes  $X_{i,k}$ , a média aritmética  $\bar{X}$  é obtida através da equação:

$$\bar{X} = \frac{1}{n} \sum_{k=1}^n X_{i,k}. \quad (1)$$

A variância experimental das observações  $X_{i,k}$  representa uma estimativa da variância  $\sigma^2$  da função de distribuição de probabilidade de  $X_{i,k}$  e é obtida através da relação:

$$s^2(X_{i,k}) = \frac{1}{n-1} \sum_{k=1}^n (X_{i,k} - \bar{X}_{i,k})^2. \quad (2)$$

A raiz positiva de  $s(X_{i,k})$ , denominada desvio padrão experimental caracteriza a variabilidade dos valores observados  $X_{i,k}$  em torno de sua média  $\bar{X}_i$ .

A melhor estimativa de  $\sigma^2(\bar{X}_i) = \sigma^2/n$ , a variância experimental da média, é dada por:

$$s^2(\bar{X}_i) = \frac{s^2(X_{i,k})}{n}. \quad (3)$$

A variância experimental da média e a sua raiz quadrada positiva, o desvio padrão experimental da média, quantificam o afastamento entre  $\bar{X}_i$  e seu valor esperado  $\mu_{x_i}$  e, conseqüentemente, podem ser usados como uma estimativa da incerteza de  $\bar{X}_i$ .

Nos casos em que a estimativa  $x_i$  de uma grandeza  $X_i$  não foi obtida a partir de observações repetitivas, a variância estimada  $u^2(x_i)$  ou a incerteza padrão  $u(x_i)$  são avaliadas através de julgamento científico com base nas informações disponíveis a cerca da variabilidade de  $X_i$ . Trata-se de uma estimativa do Tipo B, da incerteza padrão.

Quando a estimativa de  $x_i$  é obtida diretamente de um certificado de material de referência e a incerteza é declarada como sendo um múltiplo do desvio padrão, a incerteza padrão  $u(x_i)$  é obtida dividindo-se o valor declarado pelo fator multiplicativo.

Quando a incerteza declarada para a estimativa de  $x_i$  define um intervalo possuindo um intervalo de confiança de 90, 95 ou 99%, a menos que seja indicado em contrário, considera-se que uma distribuição normal foi utilizada para calcular todas as componentes da incerteza. Nestes casos a incerteza padrão  $u(x_i)$  é obtida dividindo-se o valor declarado pelos respectivos fatores correspondentes aos níveis de confiança que, no caso, são 1,64 (90%), 1,96 (95%) e 2,58 (99%).

Quando não existe nenhuma informação específica sobre os possíveis valores da incerteza de medição dentro de um intervalo, podendo este ser chamado de intervalo  $\pm a$ , pode-se apenas considerar que é igualmente provável que o valor de  $X_i$  esteja em qualquer ponto situado entre “+a” e “-a” e que a probabilidade de que o valor de  $X_i$  seja encontrado fora desse intervalo é nula. Trata-se de uma distribuição de probabilidade do tipo retangular ou uniforme para a qual a melhor estimativa do mensurando encontra-se no centro do intervalo, ou seja,  $x_i = (“+a” + “-a”)/2$ .

Conforme Buchmann (2000), ao considerar  $2a = “+a” - “-a”$ , a variância estimada associada a essa grandeza é:

$$u^2(x_i) = \frac{a^2}{3}. \quad (4)$$

Portanto, a contribuição de incerteza decorrente desse tipo de grandeza necessita ser dividida por  $\sqrt{3}$  para ser convertida em termos de incerteza padrão.

A incerteza padrão associada à estimativa  $y$  do mensurando  $Y$  é obtida através da combinação das incertezas padrão correspondentes às grandezas de entrada independentes estimadas  $x_1, x_2, \dots, x_N$ . A incerteza padrão combinada  $u_c(y)$  é dada pela raiz quadrada positiva da variância combinada, estabelecida através da equação:

$$u_c^2(y) = \sum_{i=1}^N \left[ \frac{\partial f}{\partial x_i} \right]^2 u^2(x_i), \quad (5)$$

onde  $f$  é a função estabelecida da equação  $y = f(x_1, x_2, \dots, x_N)$ , e as derivadas parciais  $\partial f / \partial x_i$ , chamadas de coeficientes de sensibilidade, descrevem como o valor de  $y$  varia em função das alterações das grandezas  $x_i$ . Cada  $u(x_i)$  é a incerteza padrão avaliada como sendo do tipo A ou do tipo B estimada para a grandeza de entrada correspondente  $x_i$ , e a incerteza combinada  $u_c(y)$  é um desvio padrão estimado que caracteriza a dispersão dos valores que podem ser atribuídos ao mensurando  $Y$ . A equação 5 representa a chamada “Lei de Propagação da Incerteza”.

Quando a medida de um mensurando for obtida a partir da soma ou diferença de grandezas, como na função:

$$Y = k(X_1 + X_2 + \dots + X_N), \quad (6)$$

onde  $k$  é uma constante, a variância combinada é expressa por:

$$u_c^2(y) = k^2 \times \sum_{i=1}^N u^2(x_i). \quad (7)$$

Quando a medida de um mensurando for obtida a partir da seguinte função:

$$Y = kX_1^{p_1} X_2^{p_2} \dots X_N^{p_N}, \quad (8)$$

onde os expoentes  $p_i$  são números conhecidos, positivos ou negativos, possuindo incertezas desprezíveis, a variância combinada é expressa por:

$$\left[ \frac{u_c(y)}{y} \right]^2 = k^2 \times \sum_{i=1}^N \left[ \frac{p_i \times u_i(x_i)}{x_i} \right]^2. \quad (9)$$

Esta última equação apresenta a mesma forma da equação 8, apenas com as variâncias combinada  $u_c^2(y)$  e estimada  $u^2(x_i)$  expressas em termos relativos.

Geralmente, as incertezas combinadas  $u_c(y)$ , são aceitas para expressar a incerteza do resultado de uma medição. Porém, em determinadas situações é necessário fornecer uma estimativa de incerteza que defina um intervalo, onde espera-se abranger uma grande parcela da distribuição de valores que deveriam ser razoavelmente atribuídos ao mensurando.

Essa estimativa de incerteza é denominada incerteza expandida, sendo representada por  $U$ . A incerteza expandida  $U$  é obtida através da multiplicação da incerteza combinada  $u_c(y)$  por um fator de abrangência  $k$ , normalmente com valor entre 2 e 3, assim a equação para incerteza expandida é:

$$U = k u_c(y) \quad (10)$$

Portanto, o resultado de uma medição é convenientemente expresso por  $Y = y \pm U$ .

**Anexo 5** - Certificados de calibração das balanças utilizadas no desenvolvimento do trabalho.

Tabela 5 - Certificado de calibração da balança H54AR

Carga aplicada (g)	Indicação da balança (g)	Incerteza de medição <sup>a</sup> ± (g)
0,002	0,00192	0,00002
0,010	0,00988	0,00002
0,100	0,10012	0,00002
0,500	0,50009	0,00003
1	0,99999	0,00004
20	20,00022	0,00012
50	50,00011	0,00018
70	70,00000	0,00030
100	99,99997	0,00025
160	160,00042	0,00051

- a. Resultante do produto da incerteza combinada por um fator de abrangência  $k=2$ , para um nível de confiança de aproximadamente igual a 95%.

Tabela 6 - Certificado de calibração da balança BG 2000

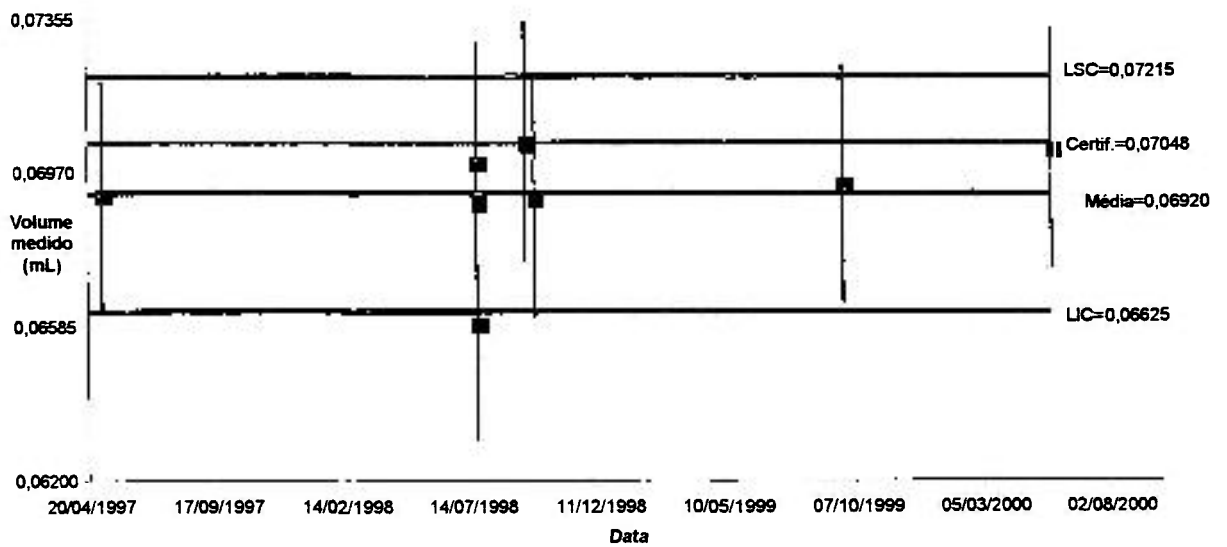
Carga aplicada (g)	Indicação da balança (g)	Incerteza de medição <sup>a</sup> ± (g)
200,005	200,020	0,01
400,005	400,043	0,009
600,017	600,030	0,03
800,021	800,060	0,01
999,914	1000,013	0,02
1199,919	1199,993	0,03
1399,919	1400,013	0,03
1599,931	1600,040	0,01
1899,936	1900,047	0,04

- a. Resultante do produto da incerteza combinada por um fator de abrangência  $k=2$ , para um nível de confiança de aproximadamente igual a 95%.

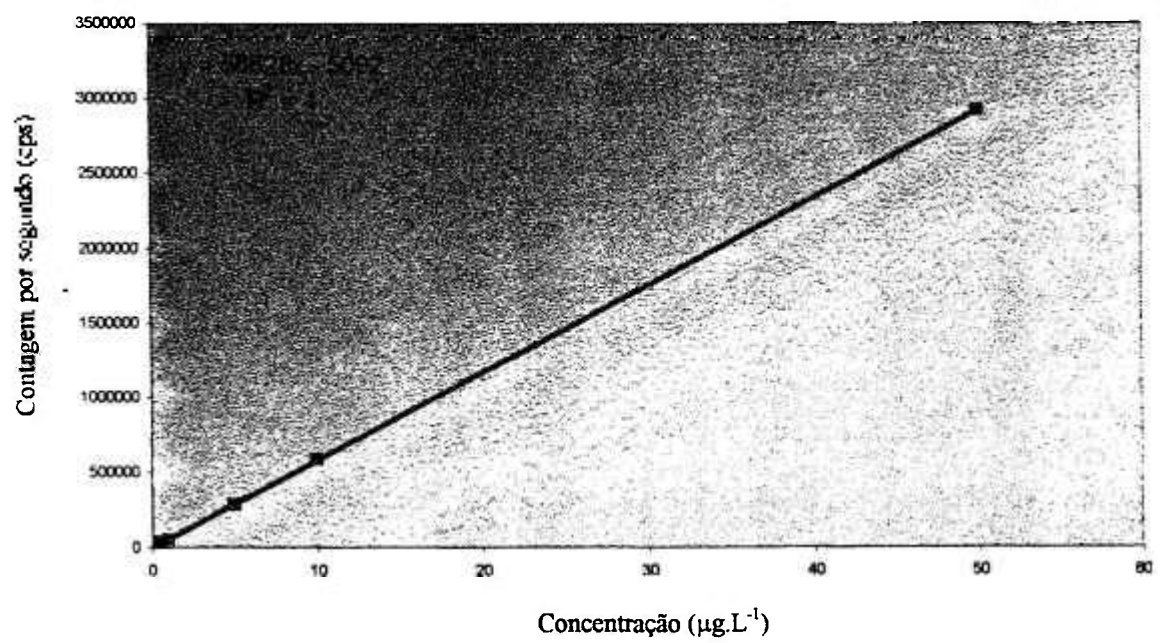
# APÊNDICES

**APÊNDICE 1 - Gráfico de calibração de micropipeta**

**Gráfico de Controle - Micropipeta 40 a 200 µL - C08067**  
**Gráfico de médias**  
**Período = Abril/97 a Maio/2000**



**APÊNDICE 2** - Gráfico de calibração obtida para o elemento Lantânio.



**REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

ABRÃO, A. **Operações de Troca Iônica**. Apostila da disciplina QFL-754 “Operações de troca iônica” – Curso de Pós-Graduação. São Paulo: Instituto de Energia Atômica, 1972.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Standard Methods for Chemical, Mass Spectrometric, and Spectrochemical Analysis of nuclear-Grade Uranium Dioxide Powders and Pellets. ASTM. 1980. (C696-80)

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Standard Specification for Nuclear-Grade Uranyl Nitrate Solution. 1981. (C788-81)

BARNES, R.; LÁSZTITY, A.; VICZIAN, M.; WANG, X. Analysis of environmental and biological materials by inductively coupled plasma emission and mass spectrometry. **Chemia Analityczna**, v. 35, p. 91-98, 1990.

BLAIR, P.D. The application of Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry in the Nuclear Industry. **Analytical Chemistry**, v.5, n. 8, p. 220-223, 1986.

BUCHMANN, J.H. **O uso da monitoração ambiental como técnica de identificação de atividades de enriquecimento isotópico**. São Paulo: 2000. Tese (Doutoramento) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares.

CHASIN, A.A.M.; NASCIMENTO, E.S.; RIBEIRO-NETO, L.M.; SIQUEIRA, M.E.P.B.; ANDRAUS, M.H.; SALVADORI, M.C.; FERNÍCOLA, N.A.G.; GORNI, R.; SALCEDO, S. Validação de métodos em análises toxicológicas: uma abordagem geral. **Revista Brasileira de Toxicologia**, v. 11, n. 1, p. 1-6, 1998.

DENOYER, E.R.; DEBRAH, E.; TANNER, S.D. Determination of trace elements in Uranium; Practical Benefits of a new ICP-MS Lens System. **Atomic Spectroscopy**, v. 16, n. 1, 1995.

EURACHEM/CITAC GUIDE. **Quantifying uncertainty in analytical measurement**. Editors: ELLISON, S.L.R.; ROSSLEIN, M.; WILLIAMS, A., 2nd. ed., 2000

FRANCO, M.B.; FERREIRA, M.P.; ASSIS, A.C.; GUEDES, J.B. Determinação de impurezas metálicas em compostos de urânio por Espectrometria de Absorção Atômica. In: 3<sup>o</sup>. BRAZILIAN MEETING ON NUCLEAR APPLICATIONS, 7-11 agosto, Águas de Lindóia. Proceedings ... Águas de Lindóia, 1995.

FURUSAWA, H.A. **Determinação de microconstituintes em compostos de urânio por Espectrometria de Emissão Atômica com fonte de plasma induzido (ICP-AES)**. São Paulo: 1993. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares.

GRAY, A.L. Mass spectrometric analysis of solutions using an atmospheric pressure ion source. *Analyst*, v. 100, n. 1190, p. 289-299, 1975.

GOMES, M. S. **Determinação de elementos metálicos em sedimentos da Baía do Almirantado, Ilha Rei George, Península Antártica**. São Paulo: 1999. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares.

GOPALKRISHNAN, M. Determination of trace impurities in uranium, thorium and plutonium matrices by solvent extraction and inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. *Talanta*, v. 44, p. 169-176, 1997

HANDBOOK OF CHEMISTRY AND PHYSICS. Lide, D. R. (Editor in Chief), 74th Edition. CRC Press., 1993-1994.

JANSEN, P.P. **High Accuracy determination of trace elements in NIST Standard Reference Materials by Isotope Dilution ICP-MS**. 1990. (AECL-11342).

KORKISCH, J. **The separation of rarer metal ions**. First Edition. Printed in Hungary, 1969.

KORKISCH, J. **Handbook of ion exchange resins: their application to inorganic analytical chemistry**. v. 5, USA: CRC Press, 1989.

KULKARNI, M.J.; ARGEKAR, A.A.; THULASIDAS, S.K.; DHAWALE, B.A.; RAJESWARI, B.; ADYA, V.C.; PUROHIT, P.J.; NEELAM, G.; BANGIA, T.R.; PAGE, A.G.; SASTRY, M.D. Trace metal assay of uranium silicide fuel. **Nuclear Technology**. Vol. 106, june 1994.

LAINETTI, P.E.O.; LIMA, R.M.; LIMA, W.C.; PEREZ, H.G. Garantia da Qualidade na fabricação de combustíveis para o reator de pesquisas IEA-R1/IPEN-CNEN/SP. In: VI CONGRESSO GERAL DE ENERGIA NUCLEAR, 1996, Rio de Janeiro. Proceedings ... Rio de Janeiro, 1996.

LEITE, F. **Validação em Análise Química**. Editora Átomo, 3ª edição, Campinas, 1998.

LERNER, M.W.; RYNASIEWICZ, J. Boron. In: RODDEN, C.J. - EDITOR. **Analysis of essential nuclear reactor materials**. New Brunswick Laboratory, Chapter 8, p. 577-628, 1964.

MALHOTRA, R.K.; SATYANARAYANA, K. Estimation of trace impurities in reactor-grade uranium using ICP-AES. **Talanta**. n. 50, p. 601-608, 1999.

MARTIN, J.R.; HAYES, J.R. Application of ion exchange to determination of boron. **Analytical Chemistry**. v. 24, n. 1, p. 182-185, jan. 1952.

MINCZEWSKI, J. Trace Impurity Analysis in Nuclear Materials. **Analytical Chemistry of Nuclear Materials**, Report of the panel on Analytical Chemistry of Nuclear Materials held in Vienna, September, p. 17-21, 1962.

MORAES, O.M.G. Validação de métodos analíticos. Texto da palestra proferida no Encontro Nacional de Contaminantes Inorgânicos, Instituto Tecnológico de Alimentos - ITAL, Campinas, 1998.

OHLWEILER, O. A. **Química Analítica Quantitativa**. 3. ed., v. 1, São Paulo, SP: Livros Técnicos e Científicos Editora, 1982.

OLIVEIRA JÚNIOR, O. P. **Análise multielementar e isotópica em compostos de urânio por espectrometria de massas com fonte de plasma induzido (ICP-MS)**. São Paulo: 2000. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares.

PALMIERI, M.D.; FRITZ, J.S.; THOMPSON, J.J.; HOUK, R.S. Separation of trace rare earths and other metals from uranium by liquid-liquid extraction with quantitation by Inductively Coupled Plasma/ Mass Spectrometry. **Analytica Chimica Acta**, n. 184, p. 187-196, 1986.

PAULA REINO, L.C.; LORDELLO, A.R. **Determinação Espectrográfica direta de microconstituintes em tetrafluoreto de urânio**. São Paulo: nov/1982. (IPEN-Pub-53).

PORTEOUS, V.C.; WALSH, J.N.; JARVIS, K.E. Measurement of boron isotope ratios in groundwater studies. **Analyst**, v. 120, may 1995.

SALVADOR, V.L.R.; IMAKUMA, K. Determination of trace metals in nuclear grade uranium dioxide by X-ray Fluorescence Spectrometry. **Analytica Chimica Acta**, n. 188, p. 67-72, 1986.

SALVADOR, V.L.R.; SATO, I.M.; SCAPIN JR., W.S.; SCAPIN, M.A.; IMAKUMA, K. Chemical Characterization of  $U_3Si_2$  Alloy by WD-XRF Technique using fundamental parameters method. In: 4<sup>TH</sup> MEETING ON NUCLEAR APPLICATIONS, august 18-22, 1997, Poços de Caldas. Proceedings ... Poços de Caldas, 1997.

VANHAECKE, F.; MOENS, L.; DAMS, R. Precise measurement of isotope ratios with a double-focusing magnetic sector ICP Mass Spectrometer. **Analytical Chemistry**, n. 68, p. 567-569, February 3, 1996.

VIJAYALAKSHMI, S.; KRISHNA PRABHU, R.; MAHALINGAM, T.R.; MATHEWS, C.K. Application of ICP-MS in trace metal characterization of Nuclear Materials. **Atomic Spectrometry**, v. 13, n. 2, march/april 1992.