



BR0443935

INIS-BR--3843

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES

Autarquia associada à Universidade de São Paulo

**O USO DA MONITORAÇÃO AMBIENTAL COMO TÉCNICA DE
IDENTIFICAÇÃO DE ATIVIDADES DE ENRIQUECIMENTO ISOTÓPICO**

JOSÉ HENRIQUE BUCHMANN

**Tese apresentada como parte dos
requisitos para a obtenção do grau de
Doutor em Ciências na Área de
Tecnologia Nuclear.**

Orientador:

Dr. Jorge Eduardo de Souza Sarkis

SÃO PAULO

2000

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao Dr. Jorge Eduardo de Sousa Sarkis, meu orientador, pela sua orientação e confiança na elaboração desta tese.

Ao Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (**IPEN**) pela oportunidade de realizar e viabilizar este trabalho.

Ao Centro Tecnológico da Marinha em São Paulo (**CTMSP**) pelo apoio e incentivo recebido.

Aos meus colegas do CTMSP-II e do IPEN que, direta ou indiretamente colaboraram para a elaboração deste trabalho, de modo especial, ao Grupo de Caracterização Isotópica (**GCI**) do IPEN, pelo apoio recebido.

Finalmente agradeço à minha família pelo incentivo e compreensão.

O USO DA MONITORAÇÃO AMBIENTAL COMO TÉCNICA DE IDENTIFICAÇÃO DE ATIVIDADES DE ENRIQUECIMENTO ISOTÓPICO

José Henrique Buchmann

RESUMO

A utilização da monitoração ambiental como ferramenta para a identificação de atividades relacionadas com o ciclo do combustível nuclear vem sendo proposta pelos organismos internacionais como uma medida adicional aos acordos de salvaguardas atualmente vigentes. Os elementos específicos de cada tipo de atividade nuclear, ou “assinaturas”, inseridas no ecossistema através das diversas vias de transferência podem ser interceptados com maior ou menor facilidade pelos organismos vivos. Dependendo do tipo de assinatura de interesse, a identificação e quantificação desse material antropogênico requer a escolha de indicadores de origem biológica adequados e, principalmente, a utilização de técnicas sofisticadas associadas a métodos de processamento de amostras elaborados. O presente trabalho demonstra a viabilidade técnica da utilização de agulhas de pinheiros atuando como bioindicadores de assinaturas associadas às atividades de enriquecimento isotópico de urânio. Adicionalmente propõe a utilização de uma técnica atualmente difundida na comunidade científica, a Espectrometria de Massas com Fonte de Plasma Induzido de Alta Resolução (HR-ICP-MS), para identificar a assinatura deixada por essas instalações no ecossistema. Encontra-se também descrita, uma sistemática recentemente incorporada em química analítica, baseada nos conceitos metroológicos de estimativa de incertezas, destinada ao cálculo das incertezas associadas aos resultados das medições obtidos. Soluções de ácido nítrico a $0,3 \text{ mol.kg}^{-1}$, utilizadas para lavar agulhas de pinheiro obtidas próximas a instalações que manuseiam urânio enriquecido, contendo apenas $0,1 \mu\text{g.kg}^{-1}$ de urânio, apresentaram a razão de abundância isotópica do $^{235}\text{U}.$ ^{238}U igual a $0,0092 \pm 0,0002$ contra $0,0074 \pm 0,0002$ obtida em amostras oriundas de locais distantes mais de 200 km de atividades relacionadas ao ciclo do combustível nuclear. Resultados similares foram obtidos em soluções de amostras processadas por digestão ácida assistida por microondas e lixiviação ácida. As diferenças obtidas nos diversos locais de amostragem permitem confirmar a presença de urânio antropogênico e demonstram a viabilidade da utilização da técnica proposta e da metodologia empregada.

THE USE OF ENVIRONMENTAL MONITORING AS A TECHNIQUE TO IDENTIFY ISOTOPIC ENRICHMENT ACTIVITIES

José Henrique Buchmann

ABSTRACT

The use of environmental monitoring as a technique to identify activities related to the nuclear fuel cycle has been proposed, by international organizations, as an additional measure to the safeguards agreements in force. The elements specific for each kind of nuclear activity, or "nuclear signatures", inserted in the ecosystem by several transfer paths, can be intercepted with better or worse ability by different live organisms. Depending on the kind of signature of interest, the anthropogenic material identification and quantification require the choice of adequate biologic indicators and, mainly, the use of sophisticated techniques associated with elaborate sample treatments. This work demonstrates the technical viability of using pine needles as bioindicators of nuclear signatures associated with uranium enrichment activities. Additionally, it proposes the use of a technique widely diffused nowadays in the scientific community, the High Resolution Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometer (HR-ICP-MS), to identify the signature corresponding to that kind of activities in the ecosystem. It can be also found a description of a methodology recently being applied in analytical chemistry, based on uncertainties estimates metrological concepts, used to calculate the uncertainties associated with the obtained measurement results. Nitric acid solutions with a concentration of 0.3 mol.kg^{-1} , used to wash pine needles sampled near facilities that manipulate enriched uranium and containing only $0.1 \mu\text{g.kg}^{-1}$ of uranium, exhibit a $^{235}\text{U}:$ ^{238}U isotopic abundance ratio of 0.0092 ± 0.0002 , while solutions originated from samples collected at places located more than 200 km far from activities related to the nuclear fuel cycle exhibit a value of 0.0074 ± 0.0002 for this abundance ratio. Similar results were obtained for sample solutions prepared by microwave assisted acid digestion and dry ashing process. The different values of $^{235}\text{U}:$ ^{238}U isotopic abundance ratio obtained for samples collected in different places permit to confirm the presence of anthropogenic uranium and demonstrate the viability of using this technique and the methodology proposed in this work.

SUMÁRIO

	Página
1 <u>INTRODUÇÃO</u>	1
1.1 <u>A definição do tema</u>	1
1.2 <u>Histórico</u>	5
1.4 <u>Delimitações</u>	10
1.5 <u>Objetivo</u>	11
1.6 <u>Relevância</u>	12
2 <u>FUNDAMENTOS TEÓRICOS</u>	14
2.1 <u>Monitoração ambiental biológica</u>	22
2.1.1 <u>Indicadores biológicos de origem terrestre</u>	23
2.2 <u>Amostragem</u>	24
2.3 <u>A definição da técnica analítica utilizada</u>	25
2.3.1 <u>Espectrometria de massas com fonte de plasma induzido</u>	29
2.3.1.1 <u>Tempo morto</u>	33
2.3.1.2 <u>Fator de discriminação de massa</u>	34
2.4 <u>Descrição do instrumento analítico utilizado (HR-ICP-MS)</u>	38
2.5 <u>Calibração</u>	41
2.6 <u>Padrão interno</u>	42
2.7 <u>Estimativa das incertezas associadas aos procedimentos de medição</u> .	44
2.7.1 <u>Procedimento de medição e identificação das fontes de incerteza</u> 44	44
2.7.2 <u>Análise dos componentes da incerteza</u>	45
2.7.3 <u>Sistemática adotada para a estimativa da incerteza</u>	52
2.8 <u>Incetezas associadas aos padrões elementares</u>	52
2.8.1 <u>Soluções padrão elementar intermediárias a 2,4 mg.kg⁻¹</u>	54
2.8.1.1 <u>Especificação do procedimento de medição</u>	54
2.8.1.2 <u>Identificação das fontes de incerteza</u>	55
2.8.2 <u>Soluções das curvas de calibração</u>	56

2.9	<u>Incertezas associadas aos padrões isotópicos</u>	57
2.9.1	<u>Solução padrão isotópica a 860 mg.kg⁻¹</u>	57
2.9.2	<u>Solução padrão isotópica a 2.4 mg.kg⁻¹</u>	59
2.9.3	<u>Soluções padrão isotópicas de trabalho</u>	60
2.10	<u>Incertezas associadas à medição da concentração elementar</u>	61
2.10.1	<u>Especificação do procedimento de medição</u>	61
2.10.2	<u>Identificação e análise das fontes de incerteza</u>	63
2.11	<u>Incertezas associadas às análises isotópicas de urânio</u>	65
2.11.1	<u>Especificação do procedimento de medição</u>	65
2.11.2	<u>Identificação e análise das fontes de incerteza</u>	67
3	<u>METODOLOGIA</u>	68
3.1	<u>Seleção do bioindicador</u>	68
3.2	<u>Área de investigação</u>	69
3.2.1	<u>Descrição da área</u>	70
3.2.2	<u>Meteorologia da região</u>	70
3.3	<u>Seleção dos pontos de amostragem</u>	73
3.4	<u>Assinaturas a serem pesquisadas</u>	74
3.5	<u>Amostragem e processamento</u>	76
3.5.1	<u>Amostragem</u>	76
3.5.2	<u>Processamento da amostra</u>	77
3.5.2.1	<u>Secagem</u>	78
3.5.2.2	<u>Lavagem ácida assistida por ultra-som</u>	80
3.5.2.3	<u>Digestão ácida assistida por microondas</u>	80
3.5.2.4	<u>Lixiviação ácida</u>	81
3.6	<u>Controle da contaminação</u>	83
3.7	<u>Preparação das soluções de padrões</u>	89
3.7.1	<u>Sistemas de pesagem utilizados</u>	91
3.7.2	<u>Micropipetas utilizadas nas diluições</u>	94
3.7.3	<u>Padrões utilizados nas análises elementares</u>	94
3.7.4	<u>Padrões utilizados nas análises isotópicas</u>	95
4	<u>ANÁLISE E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS</u>	97
4.1	<u>Medição da concentração elementar</u>	98

4.1.1	<u>Preparação dos padrões utilizados nas análises elementares</u>	98
4.1.1.1	<u>Soluções padrão elementar intermediárias a 2,4 mg.kg⁻¹</u>	98
4.1.1.2	<u>Soluções das curvas de calibração</u>	106
4.1.2	<u>Otimização dos parâmetros do instrumento</u>	111
4.1.3	<u>Procedimento de medição</u>	112
4.1.4	<u>Limite de detecção e sensibilidade</u>	115
4.1.5	<u>Estudo de recuperação por adição de padrão</u>	116
4.1.6	<u>Quantificação das incertezas</u>	118
4.1.7	<u>Resultados analíticos</u>	122
4.1.7.1	<u>Material de referência certificado NIST SRM 1575</u>	123
4.1.7.2	<u>Amostras processadas pelo método de lavagem ácida assistida por ultra-som</u>	131
4.1.7.3	<u>Amostras processadas por digestão ácida assistida por microondas</u>	133
4.1.7.4	<u>Amostras processadas por lixiviação ácida</u>	138
4.1.8	<u>Conclusões relativas às medições de concentração elementar</u>	139
4.2	<u>Análises isotópicas de urânio</u>	143
4.2.1	<u>Preparação dos padrões utilizados nas análises isotópicas</u>	145
4.2.1.1	<u>Solução padrão isotópica a 860 mg.kg⁻¹</u>	145
4.2.1.2	<u>Solução padrão isotópica a 2,4 mg.kg⁻¹</u>	152
4.2.1.3	<u>Soluções padrão isotópicas de trabalho</u>	153
4.2.2	<u>Efeitos de memória no instrumento</u>	155
4.2.3	<u>Otimização dos parâmetros do instrumento</u>	155
4.2.3.1	<u>Determinação do tempo morto</u>	157
4.2.3.2	<u>Determinação do fator de discriminação de massa</u>	158
4.2.4	<u>Procedimento de medição</u>	161
4.2.5	<u>Quantificação das incertezas</u>	164
4.2.6	<u>Resultados analíticos</u>	168
4.2.6.1	<u>Amostras processadas pelo método de lavagem ácida assistida por ultra-som</u>	169
4.2.6.2	<u>Amostras processadas pelo método de digestão ácida assistida por microondas</u>	173
4.2.6.3	<u>Amostras processadas por lixiviação ácida</u>	178
4.2.7	<u>Conclusões relativas às análises isotópicas</u>	183

5	<u>CONCLUSÕES</u>	187
	<u>APÊNDICE – PLANILHAS DE DADOS</u>	192
	<u>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</u>	199

LISTA DE TABELAS

	Página
<u>Tabela 1-</u> <u>Características dos radionuclídeos primordiais.....</u>	2
<u>Tabela 2-</u> <u>Características dos radionuclídeos naturais existentes no solo.....</u>	3
<u>Tabela 3-</u> <u>Resumo dos isótopos mais indicados para a detecção de atividades nucleares</u>	15
<u>Tabela 4-</u> <u>Concentração dos principais isótopos de urânio, em UF₆, de origem natural e reprocessado</u>	19
<u>Tabela 5-</u> <u>Técnicas analíticas usadas no SAL</u>	27
<u>Tabela 6-</u> <u>Técnicas analíticas usadas no PCI</u>	27
<u>Tabela 7-</u> <u>Fatores de abrangência para diversos níveis da confiança</u>	52
<u>Tabela 8-</u> <u>Direção predominante dos ventos, em percentagem, obtidos na Cidade Universitária, em 1978.....</u>	72
<u>Tabela 9-</u> <u>Locais de amostragem das amostras de agulhas de pinheiro</u>	73
<u>Tabela 10-</u> <u>Composição percentual nominal dos aços maraging comerciais....</u>	75
<u>Tabela 11-</u> <u>Característica das soluções de ácido tipo Suprapur® preparadas .</u>	90
<u>Tabela 12-</u> <u>Concentração de impurezas declaradas dos ácidos do tipo Suprapur®</u>	91
<u>Tabela 13-</u> <u>Características das balança utilizadas.....</u>	92

<u>Tabela 14-</u>	<u>Certificado de calibração da balança H54AR.....</u>	<u>93</u>
<u>Tabela 15-</u>	<u>Características dos pesos padrão de verificação.....</u>	<u>93</u>
<u>Tabela 16-</u>	<u>Características das micropipetas utilizadas.....</u>	<u>94</u>
<u>Tabela 17-</u>	<u>Certificado de análise isotópica do NBL CRM U015.....</u>	<u>95</u>
<u>Tabela 18-</u>	<u>Medição da massa de solução intermediária padrão elementar de U</u>	<u>99</u>
<u>Tabela 19-</u>	<u>Valores e incertezas da solução padrão intermediária de U.....</u>	<u>104</u>
<u>Tabela 20-</u>	<u>Valores e incertezas das soluções padrão multielementares</u>	<u>108</u>
<u>Tabela 21-</u>	<u>Valores e incertezas da solução padrão multielementar de concentração $7,82 \mu\text{g.kg}^{-1}$.....</u>	<u>109</u>
<u>Tabela 22-</u>	<u>Concentração das soluções padrão multielementares</u>	<u>111</u>
<u>Tabela 23-</u>	<u>Características do instrumento utilizado e parâmetros de medição otimizados para concentrações elementares.....</u>	<u>114</u>
<u>Tabela 24-</u>	<u>Sensibilidades e limites de detecção do instrumento, observados durante o processo de medição.....</u>	<u>116</u>
<u>Tabela 25-</u>	<u>Valores de concentração C, em mg.kg^{-1} de material seco, obtidos na análise do material de referência certificado NIST SRM 1575.....</u>	<u>124</u>
<u>Tabela 26-</u>	<u>Valores de concentração C, em mg.kg^{-1} de material seco, e das incertezas estimadas U, obtidos para o material de referência NIST SRM 1575.....</u>	<u>126</u>
<u>Tabela 27-</u>	<u>Valores e incertezas da concentração de U medidas no material de referência certificado NIST SRM 1575.....</u>	<u>127</u>

<u>Tabela 28-</u>	<u>Concentração de urânio medida no padrão NIST SRM 1575</u>	<u>129</u>
<u>Tabela 29-</u>	<u>Valores de concentração C, em $\mu\text{g.kg}^{-1}$, e das incertezas estimadas U, para as amostras submetidas à lavagem ácida assistida por ultrassom</u>	<u>132</u>
<u>Tabela 30-</u>	<u>Valores de concentração C, em mg.kg^{-1} de material seco, e das incertezas estimadas U, para as amostras submetidas à digestão ácida assistida por microondas</u>	<u>134</u>
<u>Tabela 31-</u>	<u>Valores de concentração C, em mg.kg^{-1} de material seco, e das incertezas estimadas U, para as amostras submetidas à lixiviação ácida</u>	<u>138</u>
<u>Tabela 32-</u>	<u>Medição da massa de U_3O_8</u>	<u>145</u>
<u>Tabela 33-</u>	<u>Pesos atômicos do U e O com as respectivas incertezas padrão</u>	<u>147</u>
<u>Tabela 34-</u>	<u>Contribuições individuais à incerteza da massa molecular do U_3O_8</u>	<u>147</u>
<u>Tabela 35-</u>	<u>Medição da massa de solução padrão isotópica a 860 mg.kg^{-1}</u>	<u>148</u>
<u>Tabela 36-</u>	<u>Valores e incertezas da solução padrão isotópica a 860 mg.kg^{-1}</u>	<u>149</u>
<u>Tabela 37-</u>	<u>Concentração da solução padrão a 860 mg.kg^{-1} produzida</u>	<u>151</u>
<u>Tabela 38-</u>	<u>Valores e incertezas da solução padrão isotópica a $2,4 \text{ mg.kg}^{-1}$</u>	<u>152</u>
<u>Tabela 39-</u>	<u>Concentração da solução padrão a $2,4 \text{ mg.kg}^{-1}$ produzida</u>	<u>153</u>
<u>Tabela 40-</u>	<u>Valores e incertezas das soluções padrão isotópicas de trabalho</u>	<u>154</u>
<u>Tabela 41-</u>	<u>Concentração das soluções padrão isotópicas de trabalho</u>	<u>154</u>

<u>Tabela 42-</u>	<u>Fatores de discriminação de massa obtidos para os isótopos de urânio.....</u>	<u>159</u>
<u>Tabela 43-</u>	<u>Características do instrumento utilizado e parâmetros de medição otimizados para os isótopos de urânio.....</u>	<u>163</u>
<u>Tabela 44-</u>	<u>Incertezas declaradas e padrão, do material de referência certificado NIST CRM U015.....</u>	<u>166</u>
<u>Tabela 45-</u>	<u>Incertezas nas razões de abundância isotópica certificadas do material de referência certificado NIST CRM U015.....</u>	<u>167</u>
<u>Tabela 46-</u>	<u>Razões de abundância isotópica ^{234}U:^{238}U obtidas nas amostras submetidas ao processo de lavagem ácida assistida por ultra-som e respectivas incertezas estimadas.....</u>	<u>169</u>
<u>Tabela 47-</u>	<u>Razões de abundância isotópica ^{235}U:^{238}U obtidas nas amostras submetidas ao processo de lavagem ácida assistida por ultra-som e respectivas incertezas estimadas.....</u>	<u>170</u>
<u>Tabela 48-</u>	<u>Intensidade das correntes iônicas obtidas nas soluções de amostras submetidas ao processamento de lavagem ácida assistida por ultra-som.....</u>	<u>171</u>
<u>Tabela 49-</u>	<u>Razões de abundância isotópica ^{234}U:^{238}U obtidas nas amostras submetidas ao processo de digestão ácida assistida por microondas e respectivas incertezas estimadas.....</u>	<u>173</u>
<u>Tabela 50-</u>	<u>Razões de abundância isotópica ^{235}U:^{238}U obtidas nas amostras submetidas ao processo de digestão ácida assistida por microondas e respectivas incertezas estimadas.....</u>	<u>174</u>
<u>Tabela 51-</u>	<u>Intensidade das correntes iônicas obtidas nas soluções de amostras submetidas ao processamento de microondas.....</u>	<u>176</u>

<u>Tabela 52-</u>	<u>Razões de abundância isotópica ^{234}U.^{238}U obtidas nas amostras submetidas ao processo de lixiviação ácida e respectivas incertezas estimadas.....</u>	179
<u>Tabela 53-</u>	<u>Razões de abundância isotópica ^{235}U.^{238}U obtidas nas amostras submetidas ao processo de lixiviação ácida e respectivas incertezas estimadas.....</u>	180
<u>Tabela 54-</u>	<u>Intensidade das correntes iônicas obtidas nas soluções de amostras submetidas ao processamento por lixiviação ácida</u>	181

LISTA DE FIGURAS

	Página
<u>Figura 1-</u> <u>Representação de um ICP-MS</u>	30
<u>Figura 2-</u> <u>Representação de um ICP-QMS</u>	33
<u>Figura 3-</u> <u>Representação do HR-ICP-MS ELEMENT</u>	38
<u>Figura 4-</u> <u>Sistemática adotada para a estimativa da incerteza da medição</u> ...	53
<u>Figura 5-</u> <u>Preparação das soluções de padrão intermediárias de 2,4 mg.kg⁻¹</u>	54
<u>Figura 6-</u> <u>Diagrama de causa e efeito: solução intermediária de 2,4 mg.kg⁻¹</u>	55
<u>Figura 7-</u> <u>Preparação da solução padrão isotópica a 860 mg.kg⁻¹</u>	58
<u>Figura 8-</u> <u>Diagrama de causa e efeito: solução padrão isotópica a 860 mg.kg⁻¹</u>	59
<u>Figura 9-</u> <u>Medição da concentração elementar nas soluções de amostras</u>	62
<u>Figura 10-</u> <u>Diagrama de causa e efeito: determinação das concentrações elementares nas amostras</u>	63
<u>Figura 11-</u> <u>Medição da razão de abundância isotópica nas amostras</u>	66
<u>Figura 12-</u> <u>Diagrama de causa e efeito: determinação das razões de abundância isotópica nas amostras</u>	67
<u>Figura 13-</u> <u>Pinheiro utilizado como bioindicador</u>	69

<u>Figura 14-</u>	<u>Cidade Universitária “Armando Salles de Oliveira”</u>	71
<u>Figura 15-</u>	<u>Agulhas de pinheiro utilizadas como bioindicadores</u>	77
<u>Figura 16-</u>	<u>Redução de massa de agulhas de pinheiro em função da temperatura e do tempo de permanência na estufa</u>	79
<u>Figura 17-</u>	<u>Intensidade das correntes iônicas obtidas no frasco plástico</u>	88
<u>Figura 18-</u>	<u>Intensidade das correntes iônicas obtidas no balão volumétrico</u>	88
<u>Figura 19-</u>	<u>Intensidade das correntes iônicas correspondentes ao urânio, obtidas nos diversos meios de contenção avaliados</u>	89
<u>Figura 20-</u>	<u>Contribuições das incertezas parciais na incerteza global da concentração da solução intermediária de U</u>	105
<u>Figura 21-</u>	<u>Contribuições das incertezas na solução padrão multielementar</u> .	110
<u>Figura 22-</u>	<u>Áreas de integração relativas às massas 232 (Th) e 238 (U)</u>	113
<u>Figura 23-</u>	<u>Desvio padrão relativo em função do tempo total da análise</u>	115
<u>Figura 24-</u>	<u>Recuperação de 1,0 mg.kg⁻¹ de cada elemento, adicionado à amostra A, e de 0,6 mg.kg⁻¹ adicionado à amostra B</u>	117
<u>Figura 25-</u>	<u>Método utilizado nas medições de concentração elementar</u>	119
<u>Figura 26-</u>	<u>Contribuições das incertezas das grandezas de entrada na concentração de U medida no material de referência certificado NIST SRM 1575</u>	128
<u>Figura 27-</u>	<u>Valores de concentração de U e respectivas incertezas estimadas obtidas nos processos de medição e declarada pelo fornecedor do material de referência certificado NIST SRM 1575</u>	130

<u>Figura 28-</u>	<u>Concentrações elementares de urânio obtidas a partir das amostras submetidas ao processo de digestão ácida assistida por microondas</u>	137
<u>Figura 29-</u>	<u>Concentração de U nas soluções de amostras processadas por digestão ácida assistida por microondas e por lixiviação ácida</u>	142
<u>Figura 30-</u>	<u>Razões de abundância isotópica do ^{235}U:^{238}U para diferentes concentrações de urânio na solução</u>	144
<u>Figura 31-</u>	<u>Contribuições das incertezas na solução padrão isotópica a 860 mg.kg^{-1}</u>	151
<u>Figura 32-</u>	<u>Determinação do tempo morto do instrumento</u>	158
<u>Figura 33-</u>	<u>Variação do fator de discriminação de massa K, para a razão ^{235}U:^{238}U</u>	161
<u>Figura 34-</u>	<u>Número de medições realizadas sobre o platô do pico do ^{238}U</u>	162
<u>Figura 35-</u>	<u>Desvio padrão relativo obtido em função da duração da análise..</u>	164
<u>Figura 36-</u>	<u>Método utilizado nas medições de razão de abundância isotópica de urânio</u>	165
<u>Figura 37-</u>	<u>Razões de abundância isotópica obtidas a partir das amostras submetidas ao processo de lavagem ácida assistida por ultra-som e respectivas incertezas estimadas</u>	172
<u>Figura 38-</u>	<u>Comparação da qualidade do branco obtido nos três métodos de processamento da amostra</u>	176
<u>Figura 39-</u>	<u>Razões de abundância isotópica obtidas a partir das amostras submetidas ao processo de digestão ácida assistida por microondas e respectivas incertezas estimadas</u>	178

<u>Figura 40-</u>	<u>Razões de abundância isotópica obtidas a partir das amostras submetidas ao processo de lixiviação ácida e respectivas incertezas estimadas.....</u>	<u>182</u>
<u>Figura 41-</u>	<u>Razões de abundância isotópica ^{234}U:^{238}U obtidas nas soluções de amostras submetidas aos três métodos de processamento</u>	<u>185</u>
<u>Figura 42-</u>	<u>Razões de abundância isotópica ^{236}U:^{238}U obtidas nas soluções de amostras processadas por lixiviação ácida</u>	<u>186</u>

1 INTRODUÇÃO

1.1 A definição do tema

Na biosfera terrestre, existem mais de 60 radionuclídeos naturais que podem ser subdivididos em duas categorias: primordiais e cosmogênicos.¹

Os radionuclídeos cosmogênicos são formados principalmente pela interação dos raios cósmicos com a atmosfera e, em menor escala, com a superfície da Terra. Uma vez formados, os radionuclídeos cosmogênicos podem interagir na forma gasosa com outros componentes da estratosfera, ou chegar à superfície da Terra através de precipitações, depois de serem adsorvidos por partículas sólidas na atmosfera.

Dos vários radionuclídeos que devem ter sido formados junto com a Terra, somente alguns possuem uma meia-vida suficientemente longa, capaz de justificar sua presença nos dias atuais. São os chamados radionuclídeos primordiais. Se a Terra foi formada há cerca de 6×10^9 anos atrás, um radionuclídeo primordial deve possuir uma meia-vida de, pelo menos, 10^8 anos para ainda estar presente na crosta terrestre em quantidades mensuráveis. Os radionuclídeos primordiais podem ser, por sua vez, subdivididos em dois grupos. O primeiro inclui radionuclídeos de elementos pertencentes às mais variadas posições na tabela periódica, todos eles possuindo meias-vidas comparáveis à idade da Terra, de 10^9 a 10^{15} anos (Tabela 1) e, portanto, originados durante o seu processo de formação.² A geração de alguns desses radionuclídeos, como o ^{138}La , ^{147}Sm e ^{176}Lu , está relacionada à fissão espontânea do urânio *in situ*.¹ O segundo grupo é formado por radionuclídeos existentes na biosfera, resultantes do decaimento dos isótopos do urânio e do tório.

Tabela 1- Características dos radionuclídeos primordiais

Radionuclídeo	Meia-vida (anos)	Radiação emitida
^{40}K	$1,26 \times 10^9$	beta, gama
^{50}V	$6,00 \times 10^{15}$	beta, gama
^{87}Rb	$4,80 \times 10^{10}$	beta
^{115}In	$6,00 \times 10^{14}$	beta
^{123}Te	$1,20 \times 10^{13}$	captura de elétron
^{138}La	$1,10 \times 10^{11}$	beta, gama
^{142}Ce	$> 5 \times 10^{16}$	alfa
^{144}Nd	$2,40 \times 10^{15}$	alfa
^{147}Sm	$1,10 \times 10^{11}$	alfa
^{149}Sm	$> 5 \times 10^{15}$	alfa
^{152}Gd	$1,10 \times 10^{14}$	alfa
^{174}Hf	$2,00 \times 10^{15}$	alfa
^{176}Lu	$2,20 \times 10^{10}$	beta, gama
^{180}Ta	$> 5 \times 10^{15}$	beta
^{187}Re	$4,30 \times 10^{10}$	beta
^{190}Pt	$6,90 \times 10^{11}$	alfa
^{232}Th	$1,40 \times 10^{10}$	alfa, gama
^{238}U	$4,50 \times 10^9$	alfa, gama

Alguns dos mais importantes radionuclídeos primordiais que ocorrem na biosfera terrestre são os isótopos de ocorrência natural do urânio: ^{234}U , ^{235}U e ^{238}U . A abundância média desses isótopos na natureza é de 0,00548 % (^{234}U), 0,7200 % (^{235}U) e 99,2745 % (^{238}U), em percentagem atômica. ³

Apesar dos radionuclídeos primordiais estarem presentes em toda parte, sua concentração varia nos diversos compartimentos da biosfera. A Tabela 2 apresenta os tipos de radionuclídeo natural possíveis de serem encontrados no

solo. ¹ Especificamente para o urânio, sua concentração média no ar atmosférico, devido à ressuspensão do solo, é cerca de $0,1 \text{ ng.m}^{-3}$, enquanto que nas águas potáveis é de $0,15 \text{ } \mu\text{g.dm}^{-3}$ e, nos solos, de 1 a $5 \text{ } \mu\text{g.g}^{-1}$. ^{1, 4}

Tabela 2- Características dos radionuclídeos naturais existentes no solo

Radionuclídeo	Meia-vida (anos)	Concentração (g.g^{-1})
⁴⁰ K	$1,26 \times 10^9$	2×10^{-2}
⁸⁷ Rb	$4,80 \times 10^{10}$	3×10^{-4}
¹¹⁵ In	$6,00 \times 10^{14}$	1×10^{-7}
¹³⁸ La	$1,10 \times 10^{11}$	2×10^{-5}
¹⁴⁷ Sm	$1,10 \times 10^{11}$	6×10^{-6}
¹⁷⁶ Lu	$2,20 \times 10^{10}$	7×10^{-7}
¹⁸⁷ Re	$4,30 \times 10^{10}$	1×10^{-9}
²³⁴ U	$2,50 \times 10^5$	8×10^{-11}
²³⁵ U	$7,10 \times 10^8$	7×10^{-9}
²³⁸ U	$4,50 \times 10^9$	5×10^{-6}
²³⁰ Th	$8,00 \times 10^4$	2×10^{-10}
²³² Th	$1,40 \times 10^{10}$	1×10^{-5}
²²⁶ Ra	620	1×10^{-12}
²¹⁰ Pb	20	4×10^{-14}

Um dos aspectos principais que confere importância ao urânio existente na natureza relaciona-se com sua característica essencial dentro do ciclo do combustível nuclear. É o urânio que abastece a maioria dos reatores nucleares de potência. A aplicação principal recai sobre o ²³⁵U, cuja característica físsil é utilizada para gerar energia nos reatores nucleares de potência ou nos artefatos nucleares. No primeiro caso, a concentração isotópica do ²³⁵U no urânio deve ser elevada dos 0,72 % naturais para algo em torno de 3 %. No segundo

caso, para uma massa crítica de 37 kg, esta elevação deve chegar em torno dos 60 %.^{5, 6}

Em ambos os casos, existe a necessidade da utilização de um processo tecnológico capaz de realizar esta tarefa, ou seja, de enriquecer (aumentar a concentração isotópica) o urânio natural no seu isótopo físsil de interesse.

Os processos de enriquecimento isotópico de urânio destinados à produção de urânio de baixo enriquecimento, "*Light Enriched Uranium*" (LEU), com aplicação comercial convencional (concentração isotópica do $^{235}\text{U} < 20\%$ em peso), podem ser utilizados para produção de urânio de alto enriquecimento, "*High Enriched Uranium*" (HEU), destinado à fabricação de artefatos nucleares (composição isotópica do $^{235}\text{U} \geq 20\%$ em peso). Portanto, a verificação da ausência de HEU em instalações de enriquecimento isotópico de urânio declaradas como sendo de produção de LEU torna-se de fundamental importância na aplicação das chamadas salvaguardas internacionais.

O sistema de salvaguardas da *Agência Internacional de Energia Atômica* (AIEA) possui três elementos básicos que, juntos, são destinados a verificar se houve ou não desvio de material nuclear para atividades não declaradas. Esses elementos são: a contabilidade de material nuclear, a contenção dos materiais físséis declarados e a vigilância.^{5, 7, 8}

Especificamente nas plantas de enriquecimento isotópico que utilizam o processo de ultracentrifugação, essas técnicas têm sido suplementadas pela verificação da ausência de produção do HEU, uma vez que o processo de ultracentrifugação apresenta grande versatilidade para produção de urânio altamente enriquecido.

O Brasil possui acordos de salvaguardas vigentes com a AIEA desde a década de 60. Em 18 de julho de 1991, foi assinado, em Guadalajara, México, o Acordo para o Uso Exclusivamente Pacífico da Energia Nuclear entre a Argentina e o Brasil.

Por meio desse acordo, ficou formalmente estabelecida a *Agência Brasileiro-Argentina de Contabilidade e Controle de Materiais Nucleares* (ABACC), cuja função é, também, administrar e aplicar um sistema de salvaguardas, o *Sistema Comum de Contabilidade e Controle de Materiais Nucleares* (SCCC).

Nas instalações de enriquecimento isotópico, o urânio é manuseado na forma de um gás, o hexafluoreto de urânio (UF_6), altamente higroscópico, que reage com a água formando um composto sólido, o fluoreto de uranila (UO_2F_2).

Por maiores que sejam os cuidados no manuseio do hexafluoreto de urânio no interior das instalações de enriquecimento isotópico, uma pequena fração acaba sendo emanada na atmosfera, juntamente com pequenas quantidades de ^{234}Th e de ^{234}Pa , que são produtos de decaimento do ^{238}U . O hexafluoreto de urânio reage imediatamente com a umidade do ar, vindo a coalescer em torno das partículas de poeira existentes e, posteriormente, caindo sobre o ecossistema vizinho à instalação.^{9, 10}

O urânio de composição isotópica alterada, oriundo dessas emanações, mistura-se com o urânio primordial já existente nos diversos compartimentos desse ecossistema, modificando a sua concentração e a sua abundância isotópica natural.

1.2 Histórico

Durante os últimos anos, os riscos da proliferação nuclear têm novamente voltado a ser assunto de interesse. Esta preocupação surge frente aos sérios problemas internacionais ocorridos no ano de 1991, que resultaram na Resolução 687 (3 de abril de 1991) adotada pelo Conselho de Segurança da *Organização das Nações Unidas* (ONU) e culmina com a criação de uma série de novos pequenos Estados emergentes no leste europeu, todos eles possuidores de consideráveis arsenais nucleares.^{11, 12, 13}

Até 1991, a AIEA utilizava técnicas analíticas com a principal finalidade de verificar a contabilidade dos materiais nucleares colocados sob seu sistema de salvaguardas. O objetivo dos serviços analíticos estabelecidos na década de 70 pela AIEA para esta finalidade era aprimorar a qualidade das análises e reduzir o tempo de resposta dos serviços laboratoriais, aumentando sua eficácia.

A partir de 1991, a conjuntura política internacional, com a eclosão de uma série de conflitos internacionais, praticamente forçou a AIEA a complementar suas medidas de verificação de contabilidade com sistemas analíticos que fossem capazes de fornecer, primeiro, uma identificação de materiais ditos “sensíveis” do tipo não-nuclear, como o aço maraging utilizado na tecnologia de ultracentrífugas e, segundo, de detectar emanações radioativas em efluentes e no meio ambiente, que pudessem ser consideradas indicadoras de atividades nucleares não submetidas ao sistema de salvaguardas da AIEA. ¹⁴

Desde então, a AIEA entrou em um período de transição, onde os seus métodos de implementação de salvaguardas internacionais foram severamente questionados pela comunidade internacional.

As inspeções realizadas em áreas de conflito, logo a seguir, resultaram no emprego de técnicas de medidas e amostragens não tradicionais e, principalmente, não rotineiras no âmbito da AIEA: a *monitoração ambiental*, destinada a identificar atividades nucleares não declaradas.

Portanto, a origem da questão da monitoração ambiental remonta à Resolução 687 e às conseqüentes recomendações feitas pelo “*Standing Advisory Group on Safeguards Implementation*” (SAGSI), através do relatório SAR-15 ¹⁵ ao Diretor Geral, em abril de 1993 e, subseqüentemente apresentadas à Junta de Governadores em junho de 1993. ¹⁶

Como resultado deste relatório, a Junta de Governadores solicitou ao Diretor Geral propostas concretas relativas ao assunto. Estas propostas foram

listadas no chamado “*Programme 93+2*”, apresentado pelo Secretariado em dezembro de 1993.¹⁷

Uma das principais recomendações do SAGSI é a verificação do custo e da eficácia de uma monitoração ambiental destinada a detectar *atividades não declaradas em instalações declaradas e atividades não declaradas em instalações não declaradas*.

Posteriormente, os avanços do Programa foram compilados e apresentados novamente à Junta de Governadores em fevereiro de 1994 (GOV/INF 729) e, finalmente, concretizados na proposta final apresentada pelo Secretariado, em março de 1995.^{18, 19}

Inicialmente, colocava-se o procedimento de monitoração ambiental como sendo capaz de fornecer apenas indicações de atividades não declaradas.²⁰ Logo a seguir, o procedimento, que parecia ser promissor e fornecia apenas indicações, passou a ser uma poderosa ferramenta que fornece informações inequívocas sobre as atividades nucleares passadas e atuais.²¹

A partir de 1996, o “*Committee 24*” da Junta de Governadores da AIEA iniciou os desenvolvimentos legais capazes de permitir a implementação das recomendações do SAGSI que não estavam previstas nos acordos de salvaguardas em vigor. Em maio de 1997, a Junta de Governadores aprovou o texto de um modelo de protocolo adicional aos acordos de salvaguardas, publicado em setembro do mesmo ano com o nome de Protocolo Adicional, ou “*INFCIRC/540 (Corrected)*”.²²

Nesse mesmo ano de 1997, a Junta de Governadores solicitou ao Diretor Geral da AIEA o início das negociações com todos os estados membros, visando a implementação das medidas de salvaguardas previstas no Protocolo Adicional. Em dezembro de 1999, 46 Protocolos Adicionais já tinham sido aprovados, sendo que 8 deles já estavam em vigor.²³

Durante todo esse período, foram realizados uma série de estudos baseados nas recomendações do SAGSI, envolvendo avaliações do sistema de salvaguardas e procedimentos analíticos a serem implementados. A totalidade desses trabalhos foram desenvolvidos em parceria com os Estados Membros.^{24, 25, 26, 27, 28}

A questão das técnicas e métodos analíticos ambientais a serem utilizados neste novo enfoque de salvaguardas também começou a ser veiculada, mas de uma forma mais conceitual do que técnica.^{10, 29, 30, 31}

Paralelamente à evolução do sistema de salvaguardas da AIEA, que passava a necessitar dessas novas técnicas e métodos, a química analítica apresentava novas soluções destinadas a enfrentar o cotidiano do mundo moderno, auxiliada por novos instrumentos cada vez mais seletivos e com maior potencial em termos de sensibilidade e limite de detecção. O que faltava era justamente transpor a barreira existente entre técnicos de salvaguardas e técnicos de química analítica possibilitando, desta maneira, colocar à disposição das salvaguardas todo o potencial analítico que vinha sendo desenvolvido, destinado à medição de elementos presentes em baixas concentrações em amostras ambientais.

Recentemente, as atenções têm se voltado cada vez mais para o desenvolvimento de métodos analíticos para a medição de elementos metálicos no meio ambiente.^{32, 33, 34, 35}

Há muitos anos, a análise da composição elementar inorgânica no meio ambiente é especialmente importante na determinação ecotoxicológica de alguns elementos tais como o Cu, Cd, Hg, Pb, Th e U.^{4, 36, 37, 38, 39, 40, 41}

Além disso, muitos metais, também presentes em baixas concentrações no meio ambiente, apresentam um significado importante na área da fisiologia do metabolismo. Nas ervas medicinais, a presença e a composição elementar de alguns deles é capaz de fornecer parâmetros indicativos de seu valor medicinal.⁴²

Para o caso específico da verificação de inserções antropogênicas de metais no meio ambiente, o uso da monitoração ambiental tem sido amplamente discutida, como sendo uma alternativa às medições diretas dessas emissões no ecossistema.^{43, 44}

Especificamente para a identificação dos elementos característicos de um determinado meio ambiente, musgos,^{45, 46} líquens e fungos^{41, 47} apresentam uma capacidade extraordinária de acumular certos metais.⁴⁸

Em contrapartida, as árvores normalmente não são consideradas como sendo bons acumuladores biológicos. Contudo, algumas delas, graças à morfologia de suas folhas, tais com as dos pinheiros,^{49, 50, 51} possuem uma excelente característica de interceptação, retendo a contaminação na superfície foliar.⁴⁸

Várias técnicas têm sido utilizadas na determinação de metais em amostras de origem ambiental. A fluorimetria^{52, 53} e a análise por ativação neutrônica^{54, 55} são, geralmente, consideradas técnicas que demandam um tempo de análise relativamente alto e apresentam um custo também muito elevado.

A espectrometria alfa³⁸ e a espectrometria de absorção atômica,^{41, 47, 56} muito empregadas nessa área, apresentam baixos limites de detecção para os elementos metálicos mas são, contudo, técnicas muito susceptíveis aos efeitos decorrentes de interferência espectral.

Mais recentemente, a espectrometria de massas com fonte de plasma induzido, em função de seus baixos limites de detecção, alta sensibilidade e baixas interferências espectrais, principalmente na região do espectro de altas massas atômicas, tem sido amplamente utilizada na determinação de metais em amostras de origem ambiental.^{4, 36, 39, 40, 42, 57, 58, 59}

A lacuna existente, na época, era justamente a determinação da razão de abundância isotópica de urânio no material antropogênico existente no bioindicador.

1.4 Delimitações

O relatório elaborado em abril de 1993 pelo SAGSI propunha uma série de medidas que visavam aumentar a confiabilidade do então atual sistema de salvaguardas da AIEA.¹⁵ Essas medidas visavam enfaticamente garantir com um certo grau de confiabilidade que, em um Estado Membro signatário de um acordo do tipo abrangente, não estavam sendo desenvolvidas atividades nucleares não declaradas. O alcance dessas medidas abrangia todos os locais, instalações declaradas e não declaradas.⁶⁰

A monitoração ambiental era apenas uma dessas medidas, amplamente utilizada. A proposta inicial das atividades de monitoração ambiental era extremamente ambiciosa. Incluía o rastreamento de praticamente todos os elementos emanados para o meio ambiente em todas as fases do ciclo do combustível nuclear.^{27 61, 62} Com a evolução dos estudos, algumas limitações foram incorporadas. Permaneceram como instalações alvo, do ciclo do combustível nuclear, apenas as de reprocessamento, as de enriquecimento isotópico de urânio e aquelas destinadas a atividades de pesquisa e desenvolvimento.¹⁹ Contudo, essa racionalização teve curta duração. Com a edição do Protocolo Adicional, amostras ambientais podem ser coletadas em qualquer instalação nuclear, junto a elas ou em qualquer local que permita à AIEA extrair conclusões sobre a inexistência de atividades ou material nuclear. É importante ressaltar que essa atividade somente será possível após a regulamentação do Protocolo Adicional entre o país em questão e a AIEA, na qual ficam estabelecidos os critérios e circunstâncias nas quais serão permitidas as coletas de amostras ambientais.

A terminologia original “monitoração ambiental” foi rapidamente substituída por “amostragem ambiental”. Esta mudança de forma, e não de

conteúdo, foi necessária para diferenciar as técnicas de amostragem desenvolvidas com fins de salvaguardas das existentes nos já tradicionais e bem desenvolvidos “programas de monitoração ambiental”, responsáveis pela avaliação do impacto ambiental radiológico decorrente das liberações de efluentes radioativos no ecossistema vizinho às instalações pertencentes ao ciclo do combustível nuclear.

A monitoração ambiental (sempre referida às atividades de salvaguardas), no sentido mais amplo, permite a detecção de atividades nucleares não declaradas em dois tipos de situação: aplicando a monitoração dentro do perímetro da instalação e nas suas vizinhanças (*curto alcance*); ou então aplicando a técnica em locais mais afastados (*longo alcance*).^{63, 64}

Uma aplicação chamada de curto alcance pode ser efetuada em uma instalação declarada ou em um local originariamente declarado como não possuidor de atividades nucleares. Já uma aplicação de longo alcance não visa nenhuma instalação nem local em particular e, nesses casos, a probabilidade de detecção de atividades proliferantes é uma ordem de grandeza menor.^{20, 65}

1.5 Objetivo

O objetivo desta tese é estabelecer um modelo de controle não intrusivo de verificação de atividades nucleares sob o ponto de vista de salvaguardas, a partir da determinação de assinaturas de interesse presentes, em baixas quantidades (traços), em amostras de origem ambiental (bioindicadores) coletadas próximas às instalações de enriquecimento isotópico de urânio por ultracentrifugação.

1.6 Relevância

Em 4 de março de 1994, entrou em vigor no Brasil o Acordo Quadripartito, estabelecido entre a República Federativa do Brasil, a República Argentina, a ABACC e a AIEA para a aplicação de salvaguardas no Brasil e na Argentina. O Acordo, que vem sendo distribuído pela AIEA aos seus Estados Membros através do documento INFCIRC/435⁶⁶, está baseado no documento INFCIRC/153, é do tipo “abrangente” (“*full-scope*”), caracterizado pelo fato dos Estados signatários submeterem todo o material nuclear, em todas as suas atividades nucleares, ao controle das salvaguardas.

Grande polêmica foi gerada em torno dos procedimentos de salvaguardas a serem aplicadas na planta de enriquecimento isotópico de urânio por difusão gasosa na Argentina e nas instalações brasileiras, nas quais a técnica de ultracentrifugação tem sido utilizada. Toda essa polêmica foi fruto do cenário mundial da época e da inexperiência da AIEA em aplicar salvaguardas em instalações que utilizavam essas técnicas. Existia apenas um conjunto de procedimentos de salvaguardas descritos no “Projeto Hexapartite”⁶⁷, especificamente para serem aplicados em instalações de enriquecimento isotópico de urânio por ultracentrifugação destinadas à produção de material de composição isotópica inferior a 5 % em peso de ²³⁵U. Esse material teria a finalidade única de abastecer os reatores nucleares de potência tipo “*Pressurized Water Reactor*” (PWR).

O caso brasileiro é, sem dúvida, especial. As suas instalações de enriquecimento isotópico por ultracentrifugação atualmente existentes apresentam a versatilidade inerente ao processo de ultracentrifugação e não são comerciais. Portanto, a experiência desenvolvida pela AIEA nas salvaguardas a serem aplicadas com base no “Projeto Hexapartite” não foram totalmente válidas para o caso brasileiro.

Devido a estas peculiaridades do caso brasileiro, grande ênfase tem sido dada ao desenvolvimento de procedimentos e técnicas baseadas nas

novas medidas de salvaguardas estabelecidas no “*Programme 93+2*” e incluídas no Protocolo Adicional.

O Brasil encontra-se em fase de negociações do Protocolo Adicional com a AIEA. Dependendo do resultado dessas negociações, nas quais serão estabelecidos os critérios e circunstâncias a serem aplicadas na coleta de amostras de origem ambiental, num futuro muito próximo, essas amostras poderão estar sendo coletadas, para fins de salvaguardas, em qualquer ponto do território nacional. Nada mais correto que se desenvolva, neste País, capacitação e competência para que seja possível confrontar, com o mesmo nível de conhecimento e técnica, resultados obtidos pelas organizações supranacionais.

A existência de laboratórios estruturados e qualificados para manusear amostras em condições de absoluta limpeza, constitui-se num pré requisito fundamental para a obtenção de resultados confiáveis e, conseqüentemente, dotados de credibilidade.

A metodologia proposta neste trabalho representa um primeiro passo na direção de dotar o País dessa capacidade técnica relativa à obtenção de informações derivadas da análise de amostras ambientais, com o objetivo de verificar, de forma independente, conclusões emitidas, nesta área, por organismos internacionais de salvaguardas.

Trata-se, também, do primeiro trabalho a ser realizado no País visando a aplicação de técnicas analíticas voltadas às medidas de salvaguardas previstas no Protocolo Adicional.

As circunstâncias nas quais o trabalho teve que ser desenvolvido, de extrema assepsia e de controle sobre os processos de medição, representa uma abordagem inédita e inovadora na área de análise multielementar através da espectrometria de massas com fonte de plasma induzido, em amostras ambientais.

2 FUNDAMENTOS TEÓRICOS

Em qualquer tipo de tecnologia de enriquecimento isotópico, alguma quantidade de urânio, quer seja oriundo das correntes da alimentação, do produto ou do rejeito do elemento ou da cascata de separação isotópica, inevitavelmente escapa ao meio ambiente, principalmente através dos sistemas de exaustão de gases ou através de dispersões não planejadas. Desta forma, amostras coletadas na instalação de enriquecimento isotópico, ou nas suas proximidades, podem conter urânio antropogênico.

Os principais mecanismos responsáveis pela transferência do urânio para o ecossistema próximo a uma instalação nuclear são, primeiro, o transporte no ar, com a conseqüente deposição do material particulado e, segundo, o transporte através de águas superficiais. A identificação da presença de urânio antropogênico em locais mais afastados em relação ao ponto de emissão pode ser decorrente do seu transporte através de esgotos e drenagens naturais localizadas na superfície.

Uma avaliação completa das inserções ocorridas no ecossistema adjacente a uma determinada instalação requer obrigatoriamente a análise de amostras provenientes de vegetação, solo superficial e, para uma avaliação de locais mais afastados, da água superficial e de sedimentos.

No caso específico do urânio, sob o ponto de vista técnico, amostras de ar podem ser pesquisadas numa distância de 5 a 100 km a partir do ponto de emanação, enquanto que amostras de solo e vegetação são significativas apenas em distâncias de 50 m a um máximo de 5 km, conforme informações apresentadas na Tabela 3. ^{48, 63}

Tabela 3- Resumo dos isótopos mais indicados para a detecção de atividades nucleares

Tipo de amostra	Alcance máximo	Isótopos mais indicados
Ar	5 km – 100 km	^3H , ^{85}Kr , Pu, ^{241}Am , ^{95}Zr , U
Deposição	50 m – 5 km	^{129}I , Pu, U
Solo, poeira	50 m – 5 km	^{90}Sr , ^{95}Zr , ^{95}Nb , ^{106}Ru , ^{129}I , Pu, ^{241}Am , U
Vegetação	50 m – 5 km	^3H , ^{129}I , ^{95}Zr , ^{95}Nb , U, Pu
Rios	100 km – 1000 km	^3H , ^{125}Sb , ^{129}I , ^{137}Cs , ^{237}Np , Pu, ^{241}Am
Sedimento fluvial	1000 km	^{95}Nb , ^{125}Sb , ^{237}Np , Pu, ^{241}Am , Cm
Vegetação fluvial	1000 km	^{95}Nb , ^{110}Ag , Pu, ^{241}Am
Água marinha	5 km	Pu, ^{241}Am , ^{237}Np
Sedimento marinho	1000 km	^{95}Zr , ^{95}Nb , ^{144}Ce , ^{237}Np , Pu, ^{241}Am , Cm
Alga marinha	5 km	Pu, ^{241}Am

Dentro dessas limitações, torna-se importante a definição da natureza das amostras a serem coletadas. Elevadas concentrações de elementos no meio ambiente próximo a um local suspeito de realizar atividades nucleares pode fornecer forte evidência de uma operação não submetida ao controle de salvaguardas naquele local. Contudo, a prova final da existência desta operação requer a combinação de evidências de vários tipos. O aumento dos níveis de concentração de alguns elementos não é por si só, conclusivo, a menos que esteja combinado com outras evidências. Muitos elementos possuem aplicações industriais legítimas e dispersões acidentais ou planejadas podem ter ocorrido no passado. Testes nucleares e acidentes com reatores nucleares como o de Sellafield (1957) e, principalmente, o de Chernobyl (1986) apresentam uma contribuição considerável em diversas regiões do globo terrestre, principalmente no hemisfério norte.⁶⁸ A deposição de rejeitos radioativos oriundos de instituições e indústrias pode elevar a concentração de certos elementos em solos e vegetação e a variabilidade da distribuição natural de determinados elementos em determinadas áreas pode ser grande.

No entanto, a combinação da característica dos radioisótopos manipulados nas instalações de enriquecimento isotópico de urânio, em determinadas razões de abundância isotópica, distribuídos de uma forma geográfica esperada e entre diferentes tipos de amostras, pode constituir-se numa evidência irrefutável, desde que procedimentos de qualidade tenham sido adotados em todas as fases da avaliação e das medições.

Qualquer tipo de campanha destinada a colher informações com propósitos de salvaguardas requer a consideração de uma série de fatores:

- o objetivo da campanha pode ser colher informações relativas a um local em particular, a uma determinada área ou a um determinado país;
- a atividade presumivelmente suspeita, que pode ser enriquecimento isotópico de urânio, desvio de urânio enriquecido do combustível de um reator, ou reprocessamento destinado à extração de plutônio, determinará os compostos ou isótopos a serem pesquisados e o seu comportamento no ecossistema determinará os tipos de amostras requeridas;
- é importante o conhecimento da meteorologia e da hidrologia das regiões; especialistas nessas áreas indicarão os locais mais indicados para a amostragem;
- no caso da amostragem terrestre, é necessário o conhecimento do uso da terra, da topografia e da climatologia para avaliar as opções de amostragem;
- a garantia e o controle da qualidade em todas as fases envolvidas é essencial para a credibilidade dos resultados obtidos.

O enriquecimento isotópico de urânio, a partir de material de origem natural, resulta na produção de grandes quantidades de urânio empobrecido e enriquecido. Normalmente, a existência de urânio enriquecido ou empobrecido em amostras ambientais pode ser considerada como evidência de

uma instalação de enriquecimento isotópico de urânio. Contudo, eventuais descargas de urânio enriquecido e empobrecido, oriundos de uma instalação de enriquecimento isotópico, podem resultar em amostras ambientais com razão de abundância isotópica não muito distinta do valor encontrado na natureza, especialmente se o compartimento do ecossistema escolhido para a avaliação for o solo. Nesse caso, as contribuições de várias descargas podem ser aditivas ao longo do tempo, resultando numa amostra contendo urânio cuja concentração e composição são resultado de um balanço de massa e do isótopo ao longo do tempo. Por outro lado, o urânio presente em compartimentos do ecossistema que apresentam tempos de acumulação relativamente curtos, tais como a poeira superficial, plantas, ar ou amostras de água, é mais propenso a fornecer razões de abundância isotópica capazes de indicar uma atividade de enriquecimento isotópico.

Além do isótopo ^{238}U , o mais abundante no urânio de composição isotópica natural, vários outros podem ser gerados, por decaimento ou por irradiação em um fluxo de nêutrons:

- ^{232}U , nuclídeo artificial de meia-vida curta (72 anos), presente no urânio reprocessado. Trata-se de um emissor alfa, cuja presença no urânio dificulta muito mais o seu manuseio do que se o mesmo fosse enriquecido apenas em ^{235}U . Este fato deve-se, principalmente, à radiação gama de alta energia produzida pelos seus filhos na cadeia de decaimento;
- ^{234}U , nuclídeo natural, também enriquecido no processo de separação isotópica. Produto de decaimento do ^{238}U , encontra-se em equilíbrio secular com seu progenitor. Trata-se de um nuclídeo *fértil*, ou seja, é um nuclídeo que, através de reações nucleares, transforma-se em um núcleo físsil. Apresenta uma seção de choque de absorção para nêutrons térmicos ($2200 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$) de 100,2 barn e é somente parcialmente queimado quando irradiado. Desta forma, o seu conteúdo em urânio de origem reprocessada é maior do que o encontrado no urânio natural;

- ^{235}U , é o único nuclídeo *físsil* presente em quantidades significativas no urânio de origem natural. Sua característica *físsil* significa que pode sofrer fissão através da ação de nêutrons de qualquer energia, especialmente os térmicos;
- ^{236}U , juntamente com o ^{237}U (meia-vida de 6,75 dias), são nuclídeos artificialmente produzidos por sucessivas capturas de nêutrons a partir da irradiação do ^{235}U . O ^{236}U é considerado um “veneno”, devido à sua característica de poder absorver um nêutron, produzindo o ^{237}U , que rapidamente decai a ^{237}Np , nuclídeo não *físsil*. Possui a massa atômica situada entre a do ^{235}U e a do ^{238}U , fato este que dificulta a tarefa de sua separação isotópica.

Conseqüentemente, o urânio, manuseado nas instalações de enriquecimento isotópico por ultracentrifugação na forma de hexafluoreto de urânio (UF_6), pode conter vários isótopos, naturais ou artificiais. A Tabela 4 reproduz⁶⁹ as características, sob o ponto de vista isotópico, do UF_6 de origem natural e reprocessado, manipulado em instalações de enriquecimento isotópico de urânio. Deve-se ressaltar que a limitação na concentração isotópica do ^{235}U em 5 % (percentagem atômica), nessa tabela, destina-se apenas a fins de comparação, não implicando numa limitação técnica do processo separativo, que permite alcançar valores superiores a 90 % em uma instalação de enriquecimento isotópico de urânio.

A presença de cada um desses isótopos em um composto de urânio é função de uma série de fatores. O principal motivo responsável pelo aparecimento dos dois isótopos artificiais é decorrente do UF_6 ter sido oriundo de uma etapa de reprocessamento. A concentração de cada um dos isótopos presentes num dado material pode ser derivada do tipo de processo físico a que ele foi submetido na fase de enriquecimento e/ou do tipo de materiais que foram misturados para compor a matéria prima a ser beneficiada nessa mesma fase de enriquecimento.

Tabela 4- Concentração dos principais isótopos de urânio, em UF₆, de origem natural e reprocessado

Isótopo	²³² U (μg.kg ⁻¹)	²³⁴ U (% em peso)	²³⁵ U (% em peso)	²³⁶ U (% em peso)
UF ₆				
Natural.	0	0,006	0,711	0
Natural, enriquecido.	0	0,015 a 0,04	2 a 4	0
UF ₆				
Reprocessado.	0,5 a 5	0,015 a 0,25	0,6 a 1,25	0,2 a 0,7
Reprocessado, enriquecido.	2 a 25	0,03 a 0,15	2,5 a 5	0,5 a 2,5

As razões de abundância isotópica do ²³⁵U:²³⁸U e ²³⁴U:²³⁸U podem subsidiar evidências de um processo de enriquecimento isotópico de urânio, uma vez que, dentro de certos limites, mantêm-se constantes na natureza.

Já o ²³⁶U não existe na natureza. Ele é produzido através da captura de nêutrons pelo ²³⁵U. Quando um nêutron atinge o núcleo do ²³⁵U, forma-se um núcleo composto, instável, o (²³⁶U₉₂). Este núcleo instável pode, então, ser estabilizado de várias maneiras diferentes:⁷⁰

- espalhamento elástico, formando ²³⁵U₉₂ e emitindo um nêutron (¹n₀);
- espalhamento inelástico, formando ^{235*}U₉₂ (núcleo excitado que rapidamente decai emitindo radiação gama) e emitindo um nêutron (¹n₀);
- captura radioativa, formando ²³⁶U₉₂ e emitindo um gama (⁰γ₀);
- emissão de nêutrons, formando ²³⁴U₉₂ e emitindo dois ou mais nêutrons (¹n₀) e,

- fissão, produzindo dois núcleos ($F_1 + F_2$) resultantes da fragmentação do núcleo original e emitindo vários gamas ($^0\gamma_0$) e nêutrons (1n_0).

Pode-se observar que, em um material que tenha sido previamente irradiado por um fluxo de nêutrons, existe a probabilidade de formação de ^{234}U e ^{236}U , além dos produtos de fissão F_1 e F_2 . A presença do ^{236}U , portanto, normalmente identificada através da medida de sua razão de abundância isotópica $^{236}\text{U}:^{238}\text{U}$, indica claramente a manipulação de material previamente irradiado, o que não necessariamente significa a presença de material sujeito a um processo de separação isotópica. É bem verdade que a sua presença, que por si só não se constitui numa prova, representa um alto indício de que material (provavelmente UF_6) tenha sido manipulado em locais próximos, eventualmente em uma instalação de separação isotópica de urânio.

A primeira razão de abundância ($^{235}\text{U}:^{238}\text{U}$) é praticamente inalterada na natureza, sendo as únicas exceções os depósitos de urânio de Oklo⁷¹, localizados na região sudeste da República do Gabão, próximo ao equador, na África, onde as deficiências do ^{235}U são resultantes de uma reação em cadeia natural. As eventuais suspeitas de que fenômenos similares poderiam ter ocorrido na costa do nordeste brasileiro, na região em que os continentes estariam unidos a 10^6 anos atrás, não foram confirmadas.⁷² Portanto, qualquer desvio em relação ao seu valor natural compreendido entre 0,7198 e 0,7202 átomos por cento, é uma forte evidência da existência de urânio enriquecido ou empobrecido.

A segunda razão de abundância ($^{234}\text{U}:^{238}\text{U}$), contudo, varia na natureza. O ^{234}U é um produto de decaimento do ^{238}U . Em amostras inalteradas pela natureza, o ^{234}U e o ^{238}U estão presentes em equilíbrio secular. Contudo, o urânio natural pode ser levemente enriquecido ou empobrecido no isótopo ^{234}U em relação ao seu valor de equilíbrio com o ^{238}U . Águas oceânicas são, por exemplo, cerca de 15 % mais enriquecidas em ^{234}U que o seu valor de equilíbrio com o ^{238}U .⁷³

Conseqüentemente, o enfoque mais específico possível a ser dado para detectar atividades de enriquecimento isotópico de urânio é a medida da razão de abundância isotópica do $^{235}\text{U}:$ ^{238}U , seguido pela detecção da presença do isótopo ^{236}U (oriundo do reprocessamento), através da medida da sua razão, $^{236}\text{U}:$ ^{238}U .⁷⁴

Paralelamente, outras assinaturas menos relevantes podem estar associadas aos processos de enriquecimento isotópico de urânio. Variações na razão $^{234}\text{U}:$ ^{238}U presentes no meio ambiente devem ser encaradas com prudência, pois não necessariamente indicam a presença de urânio antropogênico. Sua determinação, no entanto, tem sido utilizada como meio de identificar a tecnologia de enriquecimento isotópico empregada em determinada instalação. Outros elementos presentes em amostras ambientais, colhidas próximas ao local a ser investigado, podem ser indícios da presença de atividades relacionadas com instalações de enriquecimento isotópico. Os elementos terras raras são, atualmente, elementos fundamentais para os novos desenvolvimentos tecnológicos aplicados principalmente em supercondutores, superimãs e materiais cerâmicos. A sua presença pode ser um indício de materiais utilizados em mancais (ativos ou passivos) das ultracentrífugas. Outros materiais metálicos podem estar relacionados com ligas especiais (aço maraging), destinadas à fabricação de rotores.^{14, 29}

Nestes casos, contudo, é importante considerar quais seriam os meios de transferência destas assinaturas para o ecossistema. A simples manipulação de pequenas quantidades em ambientes fechados não significa, em absoluto, que quantidades mensuráveis sejam dispersas no meio ambiente circunvizinho. Para que esses fatos sejam considerados válidos, é necessária a existência de uma atividade fabril da qual possam emanar dispersões capazes de serem captadas através dos bioindicadores.

2.1 *Monitoração ambiental biológica*

Todos os organismos vivos contam com a obtenção de seus elementos nutricionais vitais através do solo, água, atmosfera e a partir de plantas e animais. A biosfera contém, além dos elementos necessários à sobrevivência, crescimento e multiplicação desses organismos, muitos outros elementos, incluindo os radionuclídeos naturais e artificiais.

Devido ao rápido desenvolvimento das pesquisas realizadas nessa área, muitos termos não foram ainda claramente definidos. Este fato é particularmente verdadeiro quando trata-se de utilizar a terminologia de origem inglesa e adaptá-la à língua portuguesa. Assim sendo, no restante deste texto:

Um “bioindicador” será um organismo (parte de um organismo ou uma comunidade de organismos) formado por um ou diversos itens informativos relativos à *qualidade* do meio ambiente (ou a parte dele). Em contrapartida, um “biomonitor” será um organismo (parte de um organismo ou uma comunidade de organismos) formado por um ou diversos itens de informação relativos à *quantidade* de uma determinada qualidade do meio ambiente (ou a parte dele).³⁴

Seguindo o mesmo raciocínio, pode-se definir os bioindicadores (biomonitores) *passivos* (organismos já existentes na área sob investigação), os *ativos* (organismos expostos por um determinado período de tempo na área sob investigação), os *sensitivos* e os *acumulativos* (organismos capazes de provocar um aumento da concentração de uma substância em relação ao meio ambiente circunvizinho).³⁴

O uso dos indicadores de origem biológica apresenta uma série de vantagens que são extremamente úteis na monitoração ambiental. Por exemplo, os chamados bioindicadores cumulativos (bioacumuladores) podem acumular ou concentrar o poluente a ser observado de forma que a acessibilidade

analítica é melhorada e os erros de medida, conseqüentemente, reduzidos. Fontes emissoras podem ser detectadas, comprovando o transporte de metais sem que seja necessário o uso de amostradores e instrumentos de medição em cada ponto de medida, reduzindo drasticamente os custos associados. Adicionalmente, alguns biomonitores oferecem ainda a possibilidade de uma retrospectiva, ou seja, além de permitir a obtenção de conclusões referentes ao estado atual das inserções no meio ambiente, permitem uma verdadeira viagem ao passado, como no caso de datações baseadas na análise do ^{14}C , ou em paleoantropologia através da análise de isótopos de estrôncio em ossos humanos.⁷⁵

2.1.1 Indicadores biológicos de origem terrestre

O termo *acumulação* é utilizado para descrever, não só o efeito cumulativo de uma dada substância dentro de um organismo em quantidades superiores à existente no meio ambiente circunvizinho, como também a *retenção* e *intercepção* de contaminação existente na atmosfera, através da superfície foliar das plantas.

Em geral o bioindicador é escolhido devido à sua capacidade de reter uma determinada assinatura de interesse. Musgos,^{45, 46} líquens e fungos⁴¹ apresentam uma extraordinária capacidade de acumular certos tipos de elementos. Os líquens adaptam-se para acumular todos os elementos necessários à sua subsistência a partir da atmosfera. Não possuem raízes e absorvem muito pouco do substrato ao qual se fixam. O mesmo se aplica aos musgos, que absorvem seus nutrientes diretamente através da superfície das folhas e caules.^{50, 76}

Entre os sistemas terrestres, os fungos e os líquens são aqueles que apresentam as melhores características cumulativas. Por outro lado, existe um pequeno número de outras plantas que apresentam características similares. Após o acidente de Chernobyl, altos níveis de atividade foram observados num

grande número de espécies de vegetais, incluindo árvores coníferas, gramíneas, e cereais.⁷⁷

2.2 Amostragem

Toda a estratégia de amostragem para o desenvolvimento de um procedimento adequado deve ser baseada nas técnicas de amostragem representativas de plantas, cujos fundamentos baseiam-se em três princípios fundamentais:

Primeiro princípio. A amostra coletada de um sistema deve possuir exatamente a mesma composição química que o original.

Segundo princípio. A probabilidade de remoção de cada indivíduo da população global deve ser idêntica.

Terceiro princípio. Quanto maior o grau de dispersão entre os indivíduos e quanto maior for o número de indivíduos, maior será o esforço e o tempo necessário para a amostragem.³⁴

O primeiro princípio é fundamental quando estão sendo procurados meios de caracterizar determinadas tipos espécies vegetais utilizando como critério o seu conteúdo elementar, ou seja, para a criação de cadastros que incluam a composição química média característica daquela espécie.

O segundo princípio está intimamente relacionado com o estabelecimento das incertezas associadas à amostragem. Esta é uma das maiores dificuldades para o estabelecimento da incerteza final da concentração de um determinado elemento em uma amostra que deve caracterizar ou representar, com um certo nível da confiança, um grupo de espécies vegetais. Este axioma não é exclusividade de amostras de origem vegetal mas é estendido a todas as amostras de origem ambiental, incluindo solos e sedimentos.^{78, 79} Em

raras ocasiões, pode-se contar com resultados que incluam as incertezas associadas ao processo de amostragem.

O terceiro princípio reforça o conceito de que o esforço da amostragem está intimamente relacionado com a dispersão e a quantidade de itens a serem amostrados.

A utilização desses princípios foi adaptada para a aplicação neste trabalho, cujo objetivo não é caracterizar espécies nem determinar incertezas associadas à amostragem. O procedimento de amostragem adotado atendeu fundamentalmente a um requisito básico: as amostras devem ser coletadas de forma a apresentar a maior probabilidade de interceptar as assinaturas de interesse. O procedimento adotado inclui também critérios relativos à forma de coleta física, armazenamento e transporte das amostras, procurando evitar contaminação cruzada durante esta etapa inicial do trabalho.

2.3 A definição da técnica analítica utilizada

Antes que se possa dar início ao processo de medição das amostras propriamente ditas, o conceito da questão a ser resolvida e o modelo a ser seguido para sua solução deve estar bastante claro.

A escolha de um método analítico é um dos mais importantes fatores na confiabilidade dos resultados pretendidos. Além das limitações óbvias relativas à disponibilidade dos equipamentos, quantidade de amostra, tempo e recursos disponíveis, outros fatores influenciam de sobremaneira a decisão da escolha:⁸⁰

- as concentrações com que os analitos devem ser medidos: o tipo e a quantidade dos analitos de interesse presentes nas amostras definem o método, a quantidade de amostra necessária e os tratamentos a que elas devem ser submetidas. Geralmente, quanto

mais baixas essas concentrações, maiores são os custos envolvidos nas análises;

- o grau de incerteza necessário na obtenção dos resultados das medições: de uma maneira geral, quanto maior a precisão e a exatidão requeridas, mais rigoroso deve ser o programa da garantia da qualidade a ser aplicado aos processos de medição e, desta forma, maiores são os custos e os esforços envolvidos. A escolha do método analítico a ser utilizado, do número de amostras a serem manipuladas e o rigor do programa da garantia da qualidade a ser aplicado são altamente dependentes das incertezas requeridas nos resultados das medições efetuadas nas amostras.

Uma vez definido o procedimento de amostragem, a análise química deve ser executada, também, segundo um procedimento de medição previamente determinado. Em especial, este procedimento está rigidamente vinculado à técnica e ao método analítico escolhido para efetuar as medições do analito de interesse.

Como ponto de partida para a definição da técnica analítica utilizada, identificou-se, dentro da área de salvaguardas, que tipo de análises foram efetuadas para avaliar especificamente as amostras oriundas de regiões de conflito na época, conforme informações disponíveis no início deste trabalho.

Basicamente, dois laboratórios da AIEA foram responsáveis pelo respaldo analítico dado às inspeções efetuadas na época dos conflitos: o "*Chemical Unit of the Safeguards Analytical Laboratory*" (SAL) e o "*Chemistry Unit of the Physics, Chemistry, and Instrumentation Laboratory*" (PCI). A infra-estrutura disponível, na época, em cada um deles encontra-se nas Tabela 5 e Tabela 6. ²⁹

As principais atividades desenvolvidas no SAL são as análises de concentração e composição isotópica do urânio e do plutônio. A maior parte do trabalho analítico desenvolvido na AIEA foi executado pelo PCI, responsável pela medida de elementos no meio ambiente.

Tabela 5- Técnicas analíticas usadas no SAL

Técnica analítica	Componente medido
Espectrometria gama	Pu (razão de abundância), ^{241}Am e ^{237}Np
Espectrometria alfa	Abundância do ^{238}Pu , presença do ^{210}Po
Fluorescência de raios-X	Análise elementar
Densitometria K-edge	Dosagem de U, Pu, Th e Np em soluções
Titulação potenciométrica	Dosagem de U, Pu em materiais puros
Espectrometria óptica de emissão	Traços de elementos em compostos de U
Espectrometria por termo ionização	Razão de abundância isotópica do U e Pu

Tabela 6- Técnicas analíticas usadas no PCI

Técnica analítica	Componente medido
<i>Análise não destrutiva:</i>	
Análise por ativação neutrônica	F, Cl, U.
Espectrometria gama	U e produtos de fissão.
Fluorescência de raios-X	U e análise elementar.
Condutividade e pH	Concentração iônica de soluções.
<i>Análise destrutiva:</i>	
Fluorimetria laser	U
Espectrometria de massas por plasma	U e análise elementar.
Espectrometria alfa	U e Pu.

Das análises não destrutivas, tanto a espectrometria gama como a fluorescência de raios X (FRX) foram muito utilizadas, mas apenas como técnicas da identificação preliminar dos elementos, com um limite de detecção, para o FRX, da ordem de grandeza da concentração do urânio existente na natureza: $1 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$.

Dentro das técnicas destrutivas, a fluorimetria laser fornece uma das melhores sensibilidades e precisões para a determinação da concentração de urânio em baixas concentrações (traços).^{52,53} No entanto, a preparação da amostra demanda muita mão de obra e, além disso, a técnica não fornece composições isotópicas.

Restavam duas técnicas, uma de cada grupo apresentado na Tabela 6, com grande potencial na análise multielementar em soluções contendo os analitos em baixas concentrações (traços): análise por ativação de nêutrons e espectrometria de massas por plasma.⁵⁴

Vantagens e desvantagens de cada uma dessas duas técnicas dependem da natureza dos materiais a serem processados e dos elementos a serem determinados. Contudo, independente da capacidade analítica elementar, no que são muito similares, principalmente se comparados com os instrumentos de última geração disponíveis no mercado, a espectrometria de massas por plasma fornece informações de composições isotópicas que não são usualmente manipuladas na análise por ativação de nêutrons.

Após avaliação dessas informações na época do início do trabalho, dentre as várias técnicas disponíveis e possíveis de serem utilizadas para a determinação de razões de abundância isotópica de urânio e de elementos presentes em baixas concentrações (traços) em amostras de origem ambiental, optou-se pela utilização da técnica denominada Espectrometria de Massas por Fonte de Plasma Induzido, "*Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*" (ICP-MS). O ICP-MS era, na época, e continua sendo atualmente, uma das opções mais adequadas para a determinação de urânio presente em baixas concentrações, e de suas razões de abundância isotópica, no meio ambiente.

2.3.1 Espectrometria de massas com fonte de plasma induzido

A utilização da espectrometria de massas com fonte de plasma teve seu início no final dos anos 60, com a procura de um técnica complementar à espectrometria atômica de emissão com fonte de plasma na análise multielementar.

No início de 1970, instrumentos de espectrometria atômica de emissão utilizando uma fonte de plasma induzido passavam a ser considerados como altamente promissores para medições da concentração de multielementos presentes em amostras em baixas concentrações.⁸¹

Um dos pioneiros a demonstrar experimentalmente a possibilidade da extração de íons de um plasma a altas temperaturas (aproximadamente 8000 K), operando na pressão atmosférica, foi Alan Gray, utilizando um pequeno plasma de arco capilar alimentado por uma fonte de corrente contínua (DC).⁸²

A Figura 1 apresenta a representação de um espectrômetro de massas, que é basicamente composto por um sistema de introdução de amostra, uma fonte de ionização, um sistema de focalização, um sistema analisador de massas e um sistema de detecção de íons.

Instrumentos atuais são baseados nos desenvolvimentos e aprimoramentos ocorridos na década de 70 e 80. Durante todo este período, foram otimizados parâmetros e técnicas de formação e detecção de íons capazes de conferir a esses instrumentos, tal como buscava Alan Gray, resoluções e limites de detecção desejáveis na medição de traços de elementos presentes nos mais variados tipos de matrizes complexas.^{83, 84}

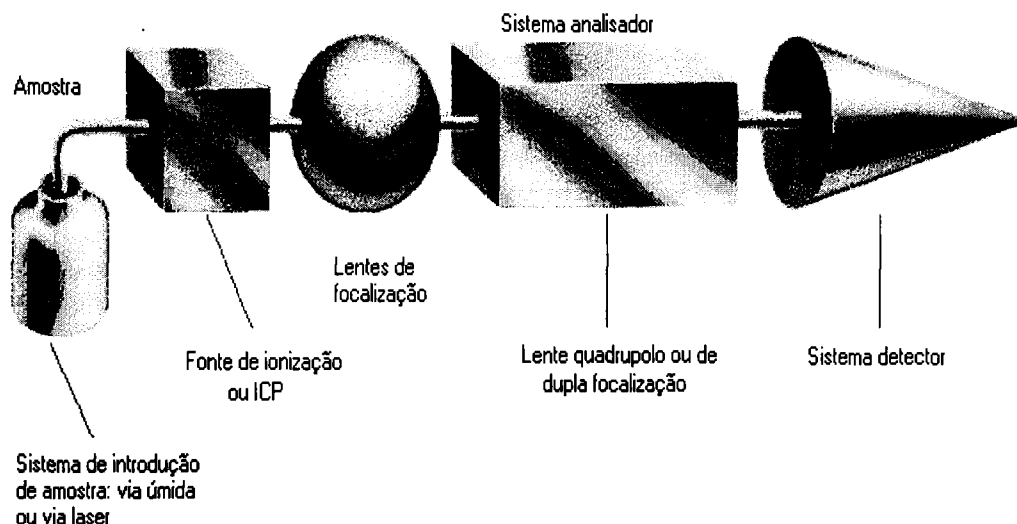


Figura 1- Representação de um ICP-MS

A diferença básica entre a espectrometria de massas convencional e a espectrometria de massas com fonte de plasma induzido consiste na geração de íons através de um plasma de argônio, mantido por um gerador de rádio-frequência (RF). Esse sistema de ionização pode ser acoplado tanto a um espectrômetro de massas convencional, quanto a um espectrômetro de emissão atômica (ICP-AES).⁸⁵

Os limites de detecção apresentados por instrumentos do tipo ICP-MS, para a maioria dos elementos em solução, chegam facilmente a valores de 10 ng.kg^{-1} , ou até mesmo menos, como no caso do urânio, cuja região espectral é praticamente livre de interferências isobáricas, sendo obtidos valores da ordem de 9 pg.kg^{-1} .^{86, 87}

Devido a esta característica, a técnica tem sido largamente empregada na determinação de urânio em amostras de origem hidrológica^{36, 88} e de origem terrestre (vegetação e solo).^{36, 39, 42, 57}

A determinação exata e precisa de razões de abundância isotópica tem sido realizada, até os dias de hoje, através da técnica de espectrometria de massas por termo ionização, "*Thermo Ionization Mass Spectrometry*", (TIMS) para as amostras sólidas e, para amostras gasosas através da espectrometria de massas gasosa por impacto de elétrons, "*Gas Source Mass Spectrometry*", (GS-MS). Contudo, essas técnicas são bastante demoradas tanto na preparação da amostra como na execução das medidas propriamente ditas.

Durante os últimos anos, a espectrometria de massas com fonte de plasma induzido tem sido cada vez mais envolvida em medidas de composições isotópicas. Apesar do ICP-MS ser freqüentemente empregado no modo elementar (correntes iônicas correspondentes a um determinado isótopo de um elemento são utilizadas para determinar a concentração do elemento correspondente), este tipo de técnica, que é inerentemente de medida isotópica, tem sido também utilizada para a determinação de razões de abundância isotópica.

A determinação de razão de abundância isotópica é particularmente importante em vários segmentos da química nuclear,⁸⁹ na determinação de variações isotópicas em amostras ambientais,^{90, 91, 92} em aplicações paleoantropológicas,⁷⁵ incluindo determinações de eras⁹³ e na determinação de elementos presentes em baixas concentrações nas amostras, através do método de espectrometria de massas por diluição isotópica, "*Isotopic Dilution Mass Spectrometry*", (IDMS).^{89, 94}

A medição da razão de abundância isotópica em instrumentos dotados de um analisador do tipo quadrupolo, "*Quadrupole Mass Spectrometer*", (ICP-QMS) tem sido descrita em detalhes por uma série de publicações técnicas. Os valores da precisão e da exatidão obtidas nesses instrumentos são limitados em função da falta de linearidade do detector, das contribuições do "*background*" e do efeito de discriminação de massa.⁹⁵ A medida da razão de abundância isotópica realizada, na maioria dos isótopos, através de instrumentos dotados de analisadores do tipo quadrupolo apresenta valores de precisão, definida como

sendo duas vezes o desvio padrão experimental relativo obtido em dez medições consecutivas de uma mesma amostra, na faixa de 0,5 a 1,0 %. Publicações recentes apresentam uma melhoria significativa nestes valores, podendo alcançar menos do que 0,1 %. Fatores de discriminação de massa de 1 a 2 % por unidade de massa atômica (u.m.a.) têm sido também freqüentemente relatados.^{96, 97} A Figura 2 apresenta uma representação de um ICP-QMS.

A capacidade de detecção pode ser, geralmente, aumentada através do uso de espectrômetros de massa com fonte de plasma induzido equipados com setores magnéticos de duplo foco, "*Sector Field Mass Spectrometer*", (ICP-SMS). Nestes casos, a precisão na determinação das razões pode chegar a valores compreendidos entre 0,05 e 0,20 %.^{98, 99, 100}

Esta precisão, de certa forma limitada, serviu de pretexto para o desenvolvimento de ICP dotados de setores magnéticos de duplo foco equipados com detectores iônicos múltiplos. A utilização de coletores múltiplos permite que os íons possam ser separados e coletados simultaneamente, eliminando as imprecisões resultantes da instabilidade do sinal. Valores típicos de precisão obtidos neste tipo de instrumento atingem de 0,005 a 0,01 %, valores comparáveis aos obtidos através da técnica de TIMS.^{101, 102, 103}

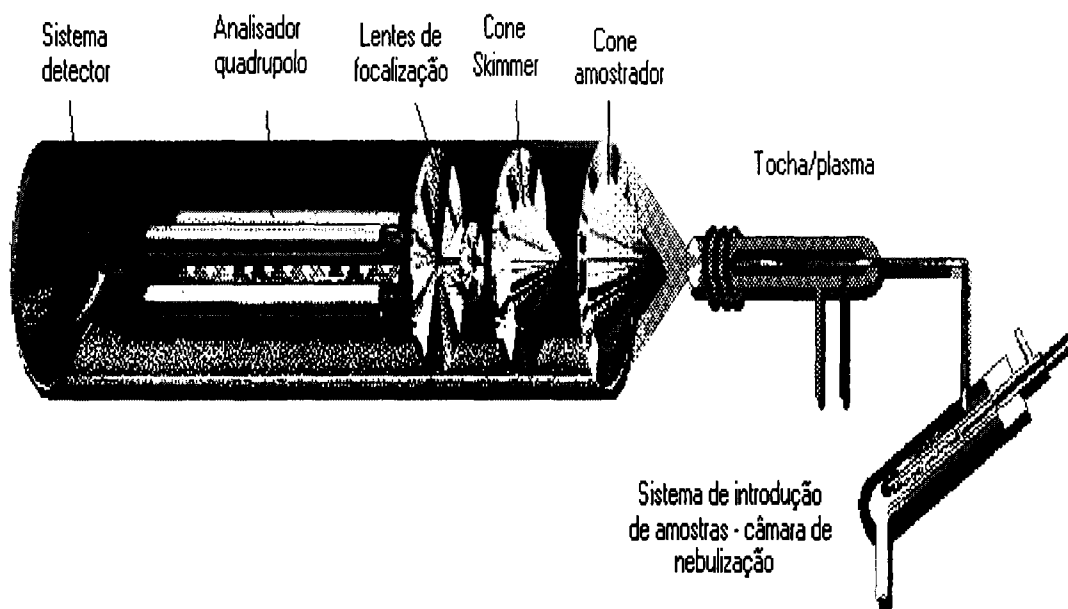


Figura 2- Representação de um ICP-QMS

Contudo, para alcançar esses valores de precisão apresentados, normalmente são utilizadas soluções contendo o analito a ser investigado em concentrações próximas a 1 mg.kg^{-1} , valores estes muito superiores aos encontrados nas amostras reais que foram analisadas neste trabalho.

2.3.1.1 Tempo morto

Multiplicadores de elétrons tubulares (ICP-QMS) e sistemas de contagem de pulsos (ICP-SMS) são utilizados como detectores em espectrômetros de massas com fonte de plasma. Em elevadas taxas de contagens, ao nível de $1 \times 10^6 \text{ contagens.s}^{-1}$, a resposta do sinal torna-se não linear e o número real de contagens registrado é menor do que o realmente ocorrido. A razão para a ocorrência desta diferença é a existência do “tempo morto” do detector, ou seja, um tempo finito após a geração de um pulso, durante o qual o sistema está incapacitado de registrar outro evento. Este fato torna-se importante em casos nos quais é necessária a medição de razões de abundância

isotópica extremas, como no caso de amostras contendo urânio natural, cujas percentagens atômicas são 0,7200 átomos % de ^{235}U e 99,2745 átomos % de ^{238}U . Para a obtenção de uma alta taxa de contagens e, conseqüentemente, uma boa estatística, a intensidade do sinal do isótopo menos abundante deve ser aumentada, o que fará com que a intensidade do sinal do outro isótopo seja afetada pelo tempo morto do detector.

Para corrigir este efeito, foi estabelecido um parâmetro denominado tempo morto (τ), determinado através da expressão: ¹⁰⁴

$$I_{real} = \frac{I_{medida}}{(1 - \tau I_{medida})}, \quad (1)$$

onde I_{medida} é a intensidade da corrente iônica obtida durante a medição e I_{real} é a intensidade da corrente iônica que deveria ter sido medida se não houvesse o efeito do tempo morto no detector. A razão de abundância isotópica $R_{real} = (I_{real}^1 / I_{real}^2)$ pode ser expressa como uma função da razão medida através da expressão: ⁸⁹

$$R_{real} = R_{medida} \frac{(1 - \tau I_{medida}^2)}{(1 - \tau R_{medida} I_{medida}^2)}. \quad (2)$$

2.3.1.2 Fator de discriminação de massa

Na ausência do efeito do tempo morto do detector (para baixas taxas de contagens), a corrente iônica relativa a cada isótopo medida no ICP-MS deveria ser equivalente à sua abundância atômica, caso não existissem erros de

discriminação de massa. Os resultados de medidas obtidas das razões de abundância isotópica usando uma fonte de ICP se desviarão dos valores reais devido ao transporte preferencial dos isótopos mais pesados dentro do analisador. Inúmeros processos contribuem para este desvio, sendo a discriminação de massa em um ICP-MS causada preponderantemente pelos efeitos de carga-espaço dentro do plasma e nas regiões de interface de vácuo, principalmente entre a tocha e o cone primário (“*skimmer*”).^{100, 105}

A discriminação de massa (“*mass bias*”) é geralmente detectável e pode ser corrigida em relação a um padrão externo de composição isotópica conhecida (correção externa)^{75, 100, 101, 106} ou em relação a uma razão constante, fixa, dentro da amostra (correção interna).^{75, 93, 97, 100, 102, 107}

A estimativa do fator de discriminação de massa realizada através de um padrão externo possui as vantagens de que os desvios podem ser medidos nas massas corretas (posição sobre a curva de resposta das massas é equivalente para a amostra e para o padrão).

Medições da discriminação de massa no padrão e medições em amostras são, contudo, deslocadas em tempo e, como consequência, susceptíveis a variações do fator de discriminação de massa. Um constante monitoramento e atualização do fator de discriminação de massa é necessário como forma de prevenção de instabilidades decorrentes de longos períodos de operação do instrumento. Além disso, diferenças entre as curvas de resposta das massas para o padrão e amostra decorrentes do efeito da matriz não são compensados pelo uso da correção externa da discriminação de massa.

Por outro lado, a correção interna da discriminação de massa tem a vantagem de propiciar um monitoramento quase contínuo das variações provocadas pela discriminação de massa e correções para as interferências não espectrais decorrentes do efeito da matriz. A correção interna é, contudo, baseada em massas e abundâncias isotópicas diferentes daquelas de interesse. Adicionalmente, a correção interna geralmente requer que o elemento de

interesse tenha três ou mais isótopos e que pelo menos dois deles não estejam sujeitos a nenhum tipo de fracionamento isotópico na natureza.

Para um elemento que possua apenas dois isótopos, a razão de abundância isotópica $R_{certificada}$ é definida como a razão entre o número de átomos dos dois isótopos existente, A e B. Uma vez que, experimentalmente, exista uma discriminação de massa em relação a um dos dois isótopos, a razão de abundância isotópica medida normalmente não corresponde ao seu valor real. Assumindo que esta discriminação de massa seja linear, temos:

$$R_{certificada} = KR_{observada} = \frac{N_A}{N_B}, \quad (3)$$

onde $R_{observada}$ é a razão de abundância isotópica obtida através do instrumento, K é o fator de discriminação de massa e N é o número de átomos. O fator de discriminação de massa K pode ser determinado a partir dos mesmos dados utilizados para a determinação do tempo morto do detector, garantindo-se que a razão de abundância isotópica da amostra seja bem conhecida, ou a partir de dados obtidos utilizando materiais de referência certificados. Existe, contudo, um conjunto de elementos para os quais não existem informações confiáveis referentes às abundâncias isotópicas naturais (elas podem variar com o tempo, como no caso do chumbo), ou então não existem materiais de referência certificados disponíveis. Para esses elementos, os valores obtidos na determinação de K apresentam uma alta incerteza associada.

A Equação 3, página 36, pode também ser escrita como uma relação entre o fator de discriminação de massa e a diferença de massas entre os isótopos A e B, em unidades de massa atômica.⁹⁵

$$\frac{R_{certificada}}{R_{observada}} = 1 + \Delta m \epsilon_{lin}, \quad (4)$$

onde $R_{certificada}/R_{observada}$ é o quociente entre a razão certificada e a medida, ϵ_{lin} é a discriminação de massa por unidade de massa atômica, considerando uma função linear, e Δm é a diferença de massa atômica existente entre os isótopos de interesse. Para um elemento com mais de dois isótopos, ϵ_{lin} é geralmente assumido como sendo constante.^{95, 144}

Além da relação linear apresentada para a discriminação de massa por unidade de massa atômica e a diferença de massa atômica entre os isótopos, existem outras duas possibilidades: a relação potencial e a exponencial:

$$\frac{R_{real}}{R_{medida}} = (1 + \epsilon_{pot})^{\Delta m}, \quad (5)$$

$$\frac{R_{certificada}}{R_{observada}} = \exp(\Delta m \epsilon_{exp}), \quad (6)$$

onde ϵ_{pot} e ϵ_{exp} são os fatores de discriminação de massa por unidade de massa atômica para as diferentes funções.

Dentre as três relações apresentadas, os ajustes potencial e exponencial são aqueles que conduzem aos melhores resultados para a determinação do fator de discriminação de massa em isótopos de urânio.^{100, 106, 107}

2.4 Descrição do instrumento analítico utilizado (HR-ICP-MS)

O espectrômetro de massas com fonte de plasma induzido utilizado foi o Finnigan MAT, **ELEMENT**, (Bremen, Germany),¹⁰⁸ instalado na Divisão de Caracterização Química e operado pelo Grupo de Caracterização Isotópica do IPEN. Esse instrumento apresenta um sistema analisador de dupla focalização de íons, com geometria reversa (Nier-Johnson): um analisador magnético seguido de analisador eletrostático.¹⁰⁹ Esse tipo de instrumento pode operar em três modos nominais de resolução: 300, 3000 e 7500.¹¹⁰ A Figura 3 apresenta a representação de um espectrômetro de massas com fonte de plasma induzido similar ao instrumento utilizado.

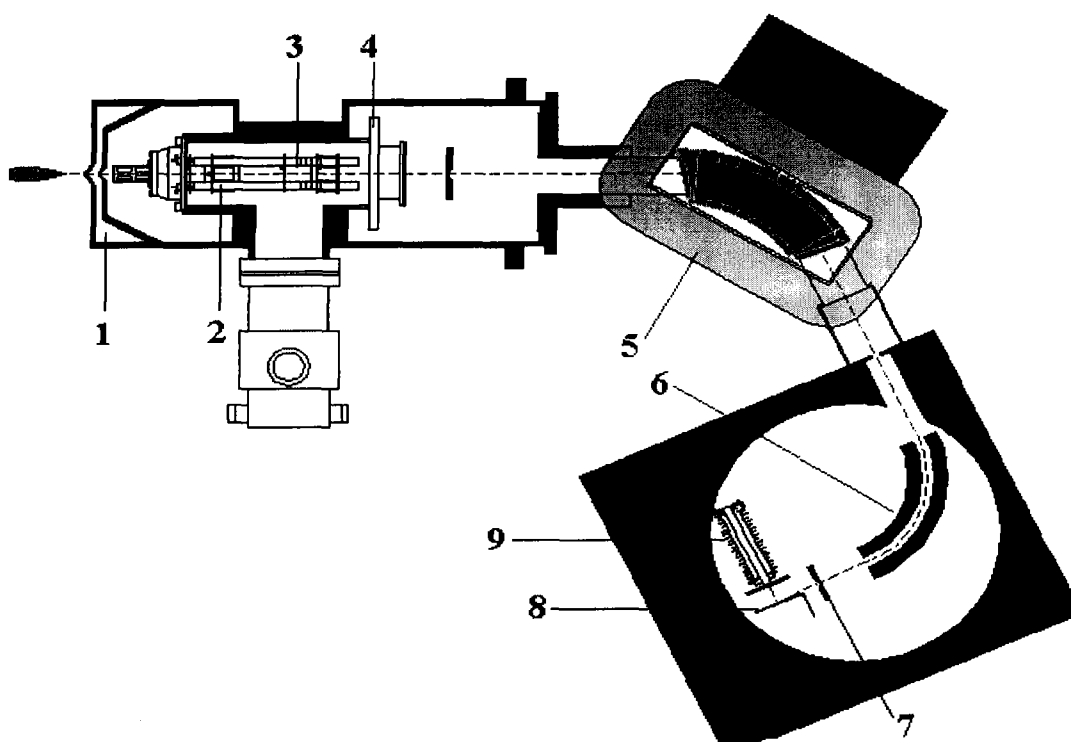


Figura 3- Representação do HR-ICP-MS ELEMENT

1. interface do plasma, 2. sistema de focalização e transferidor óptico, 3. acelerador e sistema de focalização do feixe, 4. fenda de entrada, 5. setor magnético, 6. setor eletrostático, 7. fenda de saída, 8. multiplicador de elétrons, 9. multiplicador de elétrons secundários

Basicamente, o que difere um espectrômetro de massas com fonte de plasma quadrupolo (ICP-MS) do espectrômetro de massas de alta resolução (HR-ICP-MS) e dupla focalização é o sistema analisador de massas. O HR-ICP-MS 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 massa atômica.¹¹¹

A introdução de amostras no plasma desempenha um papel fundamental na produção das espécies que serão ionizadas. Uma variedade de acessórios têm sido desenvolvidos objetivando otimizar o sinal do analito e minimizar a formação de interferentes. A via úmida é a mais utilizada, uma vez que apresenta algumas vantagens como a homogeneidade, a facilidade de manipulação e a disponibilidade de soluções padrão elementares destinadas à obtenção das funções de calibração. Normalmente, o meio nítrico é o mais indicado, uma vez que seus constituintes já estão presentes no ar aspirado no plasma e o ácido nítrico pode ser encontrado comercialmente com alto grau de pureza.⁸² O sistema de introdução de amostras convencional é formado por uma bomba peristáltica, o nebulizador (Meinhard) e a câmara de nebulização. Podem ser utilizados também outros tipos de nebulizador que necessitam um menor fluxo de soluções, como o nebulizador ultra-sônico ou o microconcêntrico.^{112, 113}

O nebulizador Meinhard é formado por dois tubos de vidro concêntricos. A solução contendo a amostra é bombeada através do tubo central, enquanto que no tubo externo, passa o gás de arraste da amostra (argônio), em grande velocidade. Na saída do nebulizador, solução e gás de arraste encontram-se gerando um aerossol constituído de partículas com até 100 μm de diâmetro. No entanto, para que o grau de ionização seja alto, as gotículas devem ter um diâmetro menor que 10 μm . Ao passarem pela câmara de nebulização, que possui um sistema de refrigeração externa, as gotículas maiores irão se condensar nas paredes, garantindo que apenas as menores alcancem a tocha, o que faz com que apenas 1 % da solução originalmente nebulizada alcance o plasma.

O plasma é gerado através de uma descarga elétrica e, posteriormente, mantido com o auxílio de um campo magnético oscilante, gerado por uma corrente elétrica que passa através de uma bobina de cobre, que por sua vez circunda a extremidade final da tocha. A tocha, de quartzo, consiste basicamente de três tubos concêntricos. No tubo central, passa o gás de arraste com a amostra, já nebulizada. No tubo intermediário, passa o gás auxiliar, responsável pela forma e manutenção do plasma. No tubo externo passa o gás refrigerante, destinado a evitar o superaquecimento da tocha.

A frequência de oscilação do plasma em sistemas comerciais é usualmente de 27 ou 40 MHz e a ionização do gás, que normalmente é o argônio, ocorre através da colisão entre os átomos, íons e elétrons. A amostra é introduzida numa região onde a temperatura do gás está em torno de aproximadamente 8000 K. Nesta temperatura, a maioria dos elementos químicos são ionizados.

A interface é responsável pela interligação do sistema de introdução de amostra e o sistema analisador. Nessa região, os íons formados no plasma são extraídos para a região de menor pressão (pré-vácuo) e arremessados para a região de alto vácuo. Na região de alto vácuo, encontram-se o cone primário e o secundário, responsáveis pela focalização do feixe iônico formado no plasma e pela transferência destes íons, a uma velocidade supersônica, ao sistema analisador. A função principal da interface é reduzir a pressão e a densidade do feixe, minimizando a perda de íons. Antes do sistema analisador, estão localizadas as lentes destinadas à focalização do feixe iônico. Essas lentes melhoram a sensibilidade e os limites de detecção do instrumento.

No sistema analisador magnético, o íon é disperso num campo magnético operando com uma voltagem máxima de aproximadamente 8 kV. A seguir, esses íons são novamente separados em função de sua energia no campo eletrostático. O sistema analisador assim composto abrange uma faixa de massas de 6 a 254 unidades de massa atômica.

O sistema de detecção é constituído por díodos de conversão e multiplicadores de elétrons secundários operando no modo analógico (corrente iônica maior do que de 10^7 contagens por segundo), ou de contagem de pulsos (corrente iônica menor ou igual a 10^7 contagens por segundo).

2.5 Calibração

Calibração, em química analítica, é a operação que determina a relação funcional entre os valores medidos (intensidade de sinal para uma dada posição, como por exemplo a massa atômica) e grandezas analíticas que caracterizam tipos de analitos e sua quantidade. A calibração inclui a escolha do modelo mais apropriado (a sua forma funcional), a estimativa dos parâmetros do modelo, bem como seus erros e sua validação.¹¹⁴

Três são os métodos analíticos possíveis de serem utilizados em instrumentos do tipo ICP-MS: a calibração externa, a adição de padrões e a diluição isotópica.

No método de adição de padrões (*“Standard Additions”*), a amostra é dividida em alíquotas iguais, às quais são adicionados quantidades crescentes de um reagente contendo o(s) elemento(s) sob investigação.

A diluição isotópica baseia-se na adição de uma quantidade conhecida de um isótopo enriquecido, chamado de traçador (*“spike”*), na amostra. Após o equilíbrio deste isótopo com o elemento de interesse na amostra, determina-se a razão de abundância isotópica alterada na solução.

O método da calibração externa diminui bastante o trabalho da preparação da amostra, mas sacrifica a incerteza das medidas. Nesse método (*“External Standard Calibration”*), as intensidades das correntes iônicas produzidas no detector para o elemento de interesse, subtraídas das correntes obtidas na solução de branco, em um grupo de soluções padrão elementares, são relacionadas à concentração conhecida do elemento nessas soluções padrão. A

utilização desse método em matrizes complexas conduz a resultados com precisões associadas às medições situadas entre 5 e 10 %.^{115, 131} Em contrapartida, o método de adição de padrões alcança precisões melhores do que 2 % e a diluição isotópica, melhores do que 1 %.¹¹⁶

As menores incertezas são obtidas através dos métodos da adição de padrões e diluição isotópica. Infelizmente, estes dois últimos métodos requerem consideráveis esforços na preparação da amostra, além da utilização da diluição isotópica nem sempre ser possível.

Como a maior parte da região do espectro de massas na qual serão efetuadas as medições para a determinação da concentração elementar das assinaturas de interesse é caracterizada por uma reduzida interferência espectral e por uma alta sensibilidade, as soluções de amostras de agulhas de pinheiro foram quantificadas em seu conteúdo elementar com o auxílio do método da calibração externa.

2.6 Padrão interno

Mesmo sendo capaz de processar amostras com uma concentração salina elevada (até 500 mg de cinzas.kg⁻¹), não significa que a intensidade do sinal obtido no instrumento, para cada um dos analitos, não sofra uma forte influência da matriz. As interferências da matriz são oriundas de materiais presentes na solução de amostra capazes de diminuir a intensidade do sinal medido. Este efeito pode ser atenuado através da diluição das amostras. Contudo, esse procedimento apresenta o inconveniente de aumentar a incerteza da medida, uma vez que a intensidade do sinal diminui proporcionalmente. Para a correção dos efeitos provocados pela matriz, recomenda-se a adoção da técnica de adição de padrão interno às soluções a serem analisadas.⁸²

Apesar do ICP-MS possuir a característica de obtenção de baixos limites de detecção, as questões relativas às interferências não-espectrais (efeitos da matriz) não devem ser menosprezadas. Um padrão interno deve atender aos

seguintes requisitos: seu conteúdo nas amostras deve ser desprezível, seu comportamento deve ser similar ao do elemento a ser analisado e deve apresentar apenas um isótopo. De uma forma geral, estas qualidades implicam no padrão interno utilizado possuir uma massa atômica o mais próximo possível do elemento a ser analisado. ¹¹⁷

Adicionalmente, o padrão interno mais adequado para compensar os efeitos produzidos pela matriz é aquele que apresenta potencial de ionização mais próximo possível ao do elemento que irá ser submetido ao procedimento de medição. Conseqüentemente, o melhor padrão interno para ser usado em medições de U seria o próprio U, caso fosse possível. Finalmente, deve-se evitar a utilização de padrões internos que produzam íons de dupla carga, uma vez que a sua formação é muito dependente das condições do plasma, que por sua vez variam com a característica da matriz.

Dentre as várias opções recomendadas para uso em matrizes biológicas e ambientais (¹¹⁵In, ¹⁵⁹Tr, ¹⁶⁵Ho, ¹⁹³Ir, ²⁰⁵Tl e ²⁰⁹Bi), três padrões internos foram avaliados, inicialmente determinando a intensidade da corrente iônica resultante do conteúdo endógeno de cada elemento existente em uma solução de amostra vegetal. As intensidade das correntes iônicas resultantes do ¹⁹³Ir foram as menores de todas, seguidas pelo ¹¹⁵In, com uma corrente iônica cerca de dez vezes superior e, finalmente, o ²⁰⁹Bi, apresentando uma corrente iônica com quase vinte vezes mais intensidade. Na realidade, trata-se de um resultado esperado, uma vez que a concentração média desses elementos encontrada em plantas segue essa mesma proporção. ¹¹⁸ O resultado prático deste conjunto de medições foi a adoção do ¹¹⁵In para atuar como padrão interno nas medições da concentração elementar dos elementos de massas atômicas baixas (até 150 u.m.a), e pelo ¹⁹³Ir nas demais.

2.7 Estimativa das incertezas associadas aos procedimentos de medição

Normalmente, o **resultado de uma medição** [VIM ¹¹⁹ 3.1] [†] ou do cálculo de uma grandeza representa somente uma aproximação, ou uma **estimativa** [ISO 3534-1 ¹²⁰, 2.51] [‡], do **valor** [VIM 1.18] do mensurando e, portanto, somente é completo quando acompanhado de uma declaração da incerteza associada.

2.7.1 Procedimento de medição e identificação das fontes de incerteza

A medição de uma grandeza é sempre iniciada através da identificação do mensurando, associado aos respectivos **método de medição** [VIM 2.4] e **procedimento de medição** [VIM 2.5].

Com o objetivo de identificar e analisar as possíveis fontes de incerteza nas **medições** [VIM 2.1] de **grandezas** [VIM 1.1] a serem avaliadas durante o desenvolvimento deste trabalho, os procedimentos adotados em cada etapa foram detalhados e estruturados de forma a garantir a máxima abrangência, evitando a duplicidade de fontes de incerteza. A estratégia adotada para avaliar a incerteza foi baseada na identificação da contribuição de cada componente sobre o **resultado final das medições**. Normalmente, este objetivo pode ser alcançado e, principalmente, melhor visualizado, através da utilização de *diagramas de causa e efeito*, também conhecidos como diagramas de Ishikawa ou de espinha de peixe. ¹²¹

[†] As definições dos termos metrológicos relevantes a este trabalho foram extraídas do “*International vocabulary of basic and general terms in metrology*” (VIM) e, a partir do item 2.7.1, quando utilizados pela primeira vez no texto, estarão impressos em negrito, sendo a cláusula na qual o termo está definido indicada entre colchetes.

[‡] As definições dos termos estatísticos básicos relevantes a este trabalho foram extraídas do “*International Organization for Standardization 3534-1*” (ISO 3534-1) e, a partir do item 2.7.1, quando utilizados pela primeira vez no texto, estarão impressos em negrito, sendo a cláusula na qual o termo está definido indicada entre colchetes.

2.7.2 Análise dos componentes da incerteza

Antes de combinar todas as contribuições de incerteza para a obtenção da incerteza global do mensurando, estas devem ser expressas na forma de incertezas padrão, ou seja, como **desvio padrão** [ISO 3534-1, 1.23, 2.34]. A incerteza padrão proveniente de *efeitos aleatórios* é, normalmente, estimada a partir de experimentos do tipo repetitivo, sendo sua estimativa quantificada em termos do desvio padrão dos valores medidos. Segundo recomendações do “*Working Group on the Statement of Uncertainties*”¹²², o método de avaliação de incerteza utilizado neste caso é denominado como sendo do **Tipo A**. O método de avaliação é considerado como sendo do **Tipo B** quando esta é realizada através de um julgamento científico, baseado em todas as informações possíveis sobre a variabilidade da grandeza medida.

Ambos os tipos de avaliação de incertezas são baseados em **distribuição de probabilidade** [ISO 3534-1, 1.3]. A **variância** [ISO 3534-1, 1.22 e 2.33] estatisticamente estimada, que caracteriza uma componente de incerteza obtida por avaliação do Tipo A é calculada a partir de uma **função de densidade de probabilidade** [ISO 3534-1, 1.5] derivada da observação de uma **distribuição de frequência** [ISO 3534-1, 2.15], enquanto que a estimada através de uma avaliação do Tipo B é resultado de uma função densidade de probabilidade baseada no grau de credibilidade de que um evento vá ocorrer, também chamada de **probabilidade** [ISO 3534-1, 1.1] subjetiva.

Torna-se, portanto, necessário quantificar cada fonte potencial de incerteza, através de sua medição direta, de sua estimativa a partir de dados experimentais obtidos previamente ou, então, através de sua dedução a partir de análises teóricas.

Define-se **mensurando** [VIM 2.6], genericamente denominado *Y*, como sendo uma **grandeza específica** [VIM 1.1, Nota 1] submetida a uma

medição. Na maioria dos casos, o mensurando não é medido diretamente, mas é determinado a partir de N outras grandezas X_i , através da função:

$$Y = f(X_1, X_2, \dots, X_N) \quad (7)$$

As grandezas X_i cuja incerteza é avaliada por um método Tipo A, das quais as grandezas Y dependem através da relação funcional f (Equação 7), podem também ser consideradas como sendo mensurandos e, conseqüentemente, dependerem de outras grandezas.

Para uma determinada **variável aleatória** [ISO 3534-1, 1.2] X_i , estimada por n observações independentes $X_{i,k}$, a **média aritmética** [ISO 3534-1, 2.26] \bar{X}_i , obtida através da equação,

$$\bar{X}_i = \frac{1}{n} \sum_{k=1}^n X_{i,k}, \quad (8)$$

é usada como a melhor estimativa x_i de sua **esperança** [ISO 3534-1, 1.18] ou *valor esperado*. A melhor estimativa y do mensurando Y é obtida, portanto, através da relação funcional:

$$y = f(x_1, x_2, \dots, x_N). \quad (9)$$

A **variância** [ISO 3534-1, 1.22, 2.33] experimental das observações $X_{i,k}$ representa uma estimativa da variância σ^2 da função de **distribuição de probabilidade** [ISO 3534-1, 1.3] de $X_{i,k}$ e é obtida através da relação:

$$s^2(X_{i,k}) = \frac{1}{n-1} \sum_{k=1}^n (X_{i,k} - \bar{X}_i)^2. \quad (10)$$

A raiz positiva de $s(X_{i,k})$, denominada **desvio padrão experimental** [VIM 3.8], 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:

$$s^2(\bar{X}_i) = \frac{s^2(X_{i,k})}{n}. \quad (11)$$

A variância experimental da média e a sua raiz quadrada positiva, o **desvio padrão experimental da média** [VIM 3.8, nota 2], quantificam o afastamento entre \bar{X}_i e seu valor esperado μ_{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 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 a 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 $\pm a$, 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, $x_i = (a_- + a_+)/2$. Considerando $2a = a_+ - a_-$, a variância estimada associada a essa grandeza é:¹²³

$$u^2(x_i) = \frac{a^2}{3}. \quad (12)$$

Portanto, a contribuição de incerteza decorrente desse tipo de grandeza necessita ser dividido por $\sqrt{3}$ para ser convertido 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: ¹²³

$$u_c^2(y) = \sum_{i=1}^N \left[\frac{\partial f}{\partial x_i} \right]^2 u^2(x_i), \quad (13)$$

onde f é a função estabelecida na Equação 9, página 46, 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 13 representa a chamada “*Lei de Propagação da Incerteza*”.

No caso particular em que a Equação 7, página 46, envolve apenas a soma ou a diferença de grandezas, isto é,

$$Y = k(X_1 + X_2 + \dots + X_N), \quad (14)$$

onde k é uma constante, a variância combinada é expressa por: ¹²¹

$$u_c^2(y) = k^2 \times \sum_{i=1}^N u^2(x_i). \quad (15)$$

No caso particular em que a função representada pela Equação 7, página 46, assume a forma dada pela relação:

$$Y = kX_1^{p_1} X_2^{p_2} \dots X_N^{p_N}, \quad (16)$$

onde os expoentes p_i são números conhecidos, positivos ou negativos, possuindo incertezas desprezíveis, a variância combinada é expressa por: ¹²³

$$\left[\frac{u_c(y)}{y} \right]^2 = k^2 \times \sum_{i=1}^N \left[\frac{p_i \times u_i(x_i)}{x_i} \right]^2. \quad (17)$$

Esta equação apresenta a mesma forma da Equação 15, página 49, apenas com as variâncias combinada $u_c^2(y)$ e estimada $u^2(x_i)$ expressas em termos relativos.

Apesar das incertezas combinadas $u_c(y)$, estimadas da forma descrita acima e associadas às grandezas, serem internacionalmente aceitas e utilizadas para expressar a incerteza do resultado de uma medição, em algumas situações é necessário fornecer uma estimativa de incerteza que defina um intervalo, no entorno do resultado de uma medição, com o qual espera-se abranger uma grande parcela da distribuição de valores que deveriam ser razoavelmente atribuídos ao mensurando.

A estimativa de incerteza que contempla essa necessidade é denominada *incerteza expandida*, e é representada por U . A incerteza expandida U é obtida através da multiplicação da incerteza combinada $u_c(y)$ por um *fator de abrangência* k .

$$U = ku_c(y). \quad (18)$$

Portanto, o resultado de uma medição é convenientemente expresso por $Y = y \pm U$. É importante salientar que os termos **intervalo de confiança** [ISO 3534-1, 2.57] e **nível de confiança** [ISO 3534-1, 2.58] somente são aplicáveis ao intervalo definido por U quando todas as componentes de incerteza que contribuem para $u_c(y)$ foram estimadas através do método de avaliação do Tipo A.

O valor do fator de abrangência k é escolhido com base no *nível da confiança* requerida para o intervalo $y - U$ até $y + U$. Em geral, é recomendado que k esteja situado na faixa entre 2 e 3. Para a obtenção do valor do fator de abrangência k que produza um intervalo correspondente a um determinado nível da confiança p , é necessário o conhecimento detalhado da distribuição de probabilidade caracterizada pelo resultado da medição e da respectiva incerteza padrão combinada. Para uma grandeza cujos valores medidos apresentam uma distribuição normal, o valor de $k = k_p$ que tenha uma *probabilidade de abrangência* ou, um nível da confiança p , pode ser facilmente calculado. A Tabela 7 apresenta os valores calculados para o fator de abrangência k_p , que produzem um intervalo tendo um nível da confiança p , para o caso de uma distribuição normal.

Como uma aproximação, em situações nas quais a distribuição de probabilidade caracterizada por y e $u_c(y)$ seja aproximadamente normal e o número de **graus de liberdade** [ISO 3534-1, 2.85] de $u_c(y)$ seja considerável (maior do que seis), pode-se assumir que, considerando $k = 2$, seja produzido um intervalo tendo um nível da confiança de aproximadamente 95 %.¹²¹

Tabela 7- Fatores de abrangência para diversos níveis da confiança

Nível da confiança p (%)	Fator de abrangência k_p
68,27	1
90	1,645
95	1,960
95,45	2
99	2,576
99,73	3

2.7.3 Sistemática adotada para a estimativa da incerteza

Para a estimativa da incerteza, é necessário um exame detalhado do procedimento de medição. A Figura 4 ¹²⁴ apresenta os passos envolvidos nessa atividade, utilizados durante o desenvolvimento deste trabalho.

2.8 Incertezas associadas aos padrões elementares

O método de calibração externa, a ser utilizado nas análises do tipo elementar, requer a medição de um conjunto de soluções padrão com concentrações dos analitos de interesse conhecidas. Essas soluções foram preparadas a partir de soluções padrão elementares com concentração certificada, adquiridas de um fornecedor comercial (Spex® Chemical, Metuchen, NJ, EUA). A concentração elementar de cada uma delas situa-se em torno de 1000 mg.kg⁻¹ com uma incerteza de ±0,5 % da quantidade declarada no certificado de análise.

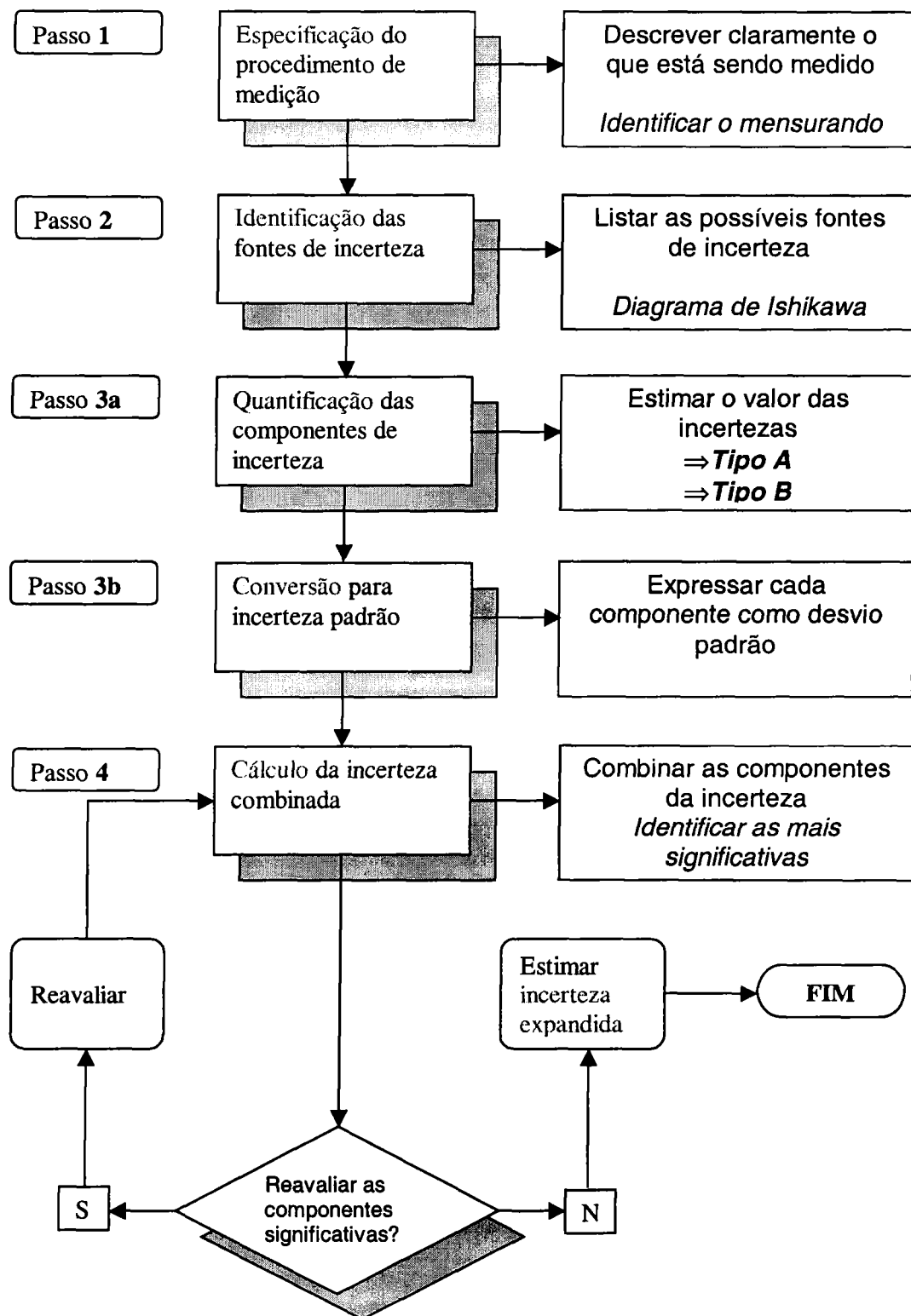


Figura 4- Sistemática adotada para a estimativa da incerteza da medição

2.8.1 Soluções padrão elementar intermediárias a 2,4 mg.kg⁻¹

2.8.1.1 Especificação do procedimento de medição

A Figura 5 apresenta as etapas constituintes do procedimento adotado para a preparação de 100 g de soluções de padrão elementar intermediárias na concentração de 2,4 mg.kg⁻¹

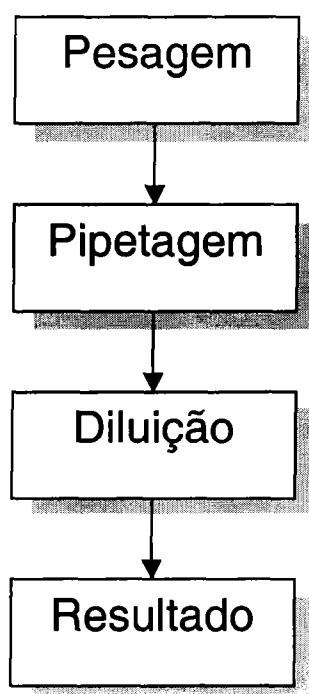


Figura 5- Preparação das soluções de padrão intermediárias de 2,4 mg.kg⁻¹

No caso da concentração dessas soluções, o mensurando é determinado através da relação:

$$C_{2,4\text{mg.kg}^{-1}} = \frac{C_{\text{Spex}} \times m_{\text{Spex}}}{m_{2,4\text{mg.kg}^{-1}}}, \quad (19)$$

onde $C_{2,4mg.kg^{-1}}$ é a concentração final desejada da solução padrão intermediária, C_{Spex} e m_{Spex} são, respectivamente, a concentração e a massa da solução padrão elementar Spex® adicionada no frasco de polipropileno, e $m_{2,4mg.kg^{-1}}$ é a massa final de solução obtida. O valor de $m_{2,4mg.kg^{-1}}$ é obtido por diferença entre a massa total, m_{total} , do frasco de polipropileno cheio de solução e a sua respectiva tara, m_{tara} .

2.8.1.2 Identificação das fontes de incerteza

Nesta etapa, procurou-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 Figura 6 apresenta o diagrama relativo à preparação das soluções padrão intermediárias.

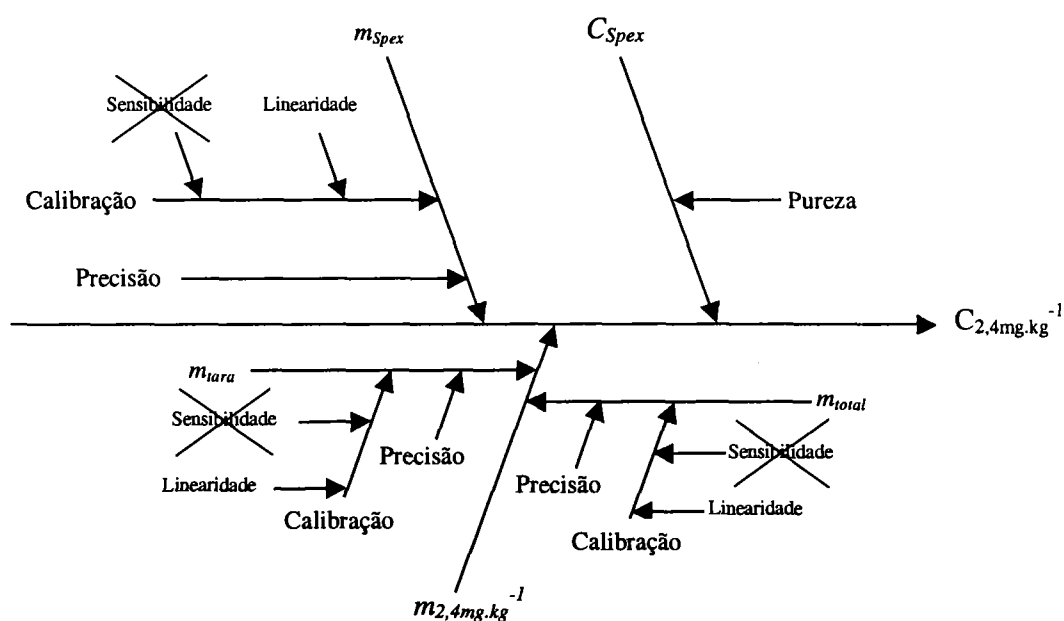


Figura 6- Diagrama de causa e efeito: solução intermediária de $2,4 \text{ mg.kg}^{-1}$

Nos três ramos principais, estão colocadas as três *grandezas de entrada* da equação que representa o mensurando. Nos ramos secundários, estão especificadas as fontes de incerteza associadas direta ou indiretamente a essas grandezas.

2.8.2 Soluções das curvas de calibração

Uma vez obtidas as soluções padrão intermediárias na concentração elementar de $2,4 \text{ mg.kg}^{-1}$, torna-se necessária uma nova diluição para a preparação de soluções padrão multielementares com valores de concentração próximos de 0,2, 0,5, 1,0, 5,0 e $10 \text{ } \mu\text{g.kg}^{-1}$. Essas cinco soluções foram utilizadas como **material de referência** [VIM 6.13] na construção das curvas de calibração dos analitos pesquisados neste trabalho.

A metodologia utilizada para a avaliação das incertezas associadas a cada etapa do processo de diluição da solução a $2,4 \text{ mg.kg}^{-1}$ é a mesma desenvolvida no Item 2.7.1.

As etapas do procedimento para a preparação de cerca de 100 g de solução de calibração são as mesmas apresentadas na Figura 5, sendo o mensurando determinado através da relação:

$$C_M = \frac{\bar{C}_{2,4 \text{ mg.kg}^{-1}} \times m_{2,4 \text{ mg.kg}^{-1}}}{m_M}, \quad (20)$$

onde C_M é a concentração final desejada de cada uma das cinco soluções padrão multielementares, $\bar{C}_{2,4 \text{ mg.kg}^{-1}}$ e $m_{2,4 \text{ mg.kg}^{-1}}$ são, respectivamente, a concentração e a massa da solução padrão intermediária a $2,4 \text{ mg.kg}^{-1}$

adicionada no frasco de polipropileno, e m_M é a massa final de solução padrão multielementar obtida.

As fontes de incerteza presentes neste procedimento de preparação e seus efeitos sobre o mensurando são os mesmos apresentados anteriormente na Figura 6.

2.9 Incertezas associadas aos padrões isotópicos

O método utilizado nas análises do tipo isotópica, com a finalidade de determinar a razão de abundância isotópica do urânio presente nas soluções de amostras, requer um conjunto de soluções padrão de urânio destinadas à determinação dos efeitos de **discriminação** [VIM 5.25] de massa para os diferentes isótopos. Esse conjunto de soluções padrão tem também o objetivo de permitir a calibração do espectrômetro de massas utilizado nas análises isotópicas.

2.9.1 Solução padrão isotópica a 860 mg.kg^{-1}

Neste caso, a concentração de urânio na solução padrão isotópica (o mensurando) é determinada através da relação:

$$C_{860 \text{ mg.kg}^{-1}} = \frac{3 \times m_{U_3O_8} \times F_U}{F_{U_3O_8} \times m_{860 \text{ mg.kg}^{-1}}}, \quad (21)$$

onde $C_{860 \text{ mg.kg}^{-1}}$ é a concentração final desejada da solução padrão isotópica, $m_{U_3O_8}$ é a massa do material de referência certificado dissolvido no frasco de

polipropileno, $F_{U_3O_8}$ e F_U são, respectivamente, a massa molecular do U_3O_8 e do U, e $m_{860mg.kg^{-1}}$ é a massa final de solução obtida.

Os valores de $m_{860mg.kg^{-1}}$ e $m_{U_3O_8}$ foram obtidos por diferença entre a massa total, m_{total} , do frasco de polipropileno com as respectivas alíquotas e a sua respectiva tara, m_{tara} .

A Figura 7 apresenta as etapas constituintes do procedimento adotado para a preparação dos 100 g de soluções padrão isotópicas na concentração de $860 mg.kg^{-1}$, a partir de uma alíquota sólida de U_3O_8 .

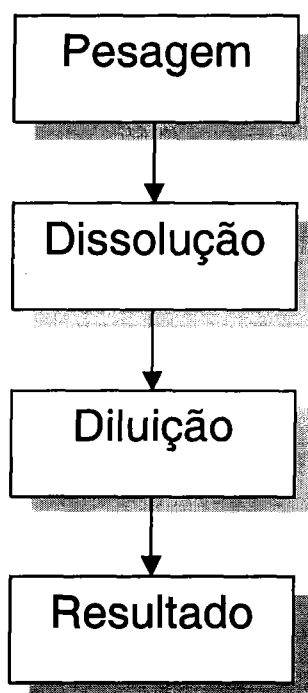


Figura 7- Preparação da solução padrão isotópica a $860 mg.kg^{-1}$

A identificação das maiores fontes de incerteza associadas aos procedimentos de medição utilizados foi feita através da elaboração de um

onde $C_{2,4mg.kg^{-1}}$ é a concentração final desejada da solução padrão isotópica, $C_{860mg.kg^{-1}}$ e $m_{860mg.kg^{-1}}$ são, respectivamente, a concentração e a massa da solução padrão isotópica a $860 mg.kg^{-1}$ adicionada no frasco de polipropileno e $m_{2,4mg.kg^{-1}}$ é a massa final de solução obtida.

As fontes de incerteza presentes neste procedimento de preparação e seus efeitos sobre o mensurando são os mesmos apresentados anteriormente na Figura 6.

2.9.3 Soluções padrão isotópicas de trabalho

A metodologia utilizada na avaliação das incertezas associadas a cada etapa do processo de diluição da solução padrão isotópica a $2,4 mg.kg^{-1}$ para a preparação de soluções padrão isotópicas de trabalho com valores de concentração próximos de $0,1, 0,2, 0,5$ e $1,0 \mu g.kg^{-1}$ é a mesma desenvolvida no Item 2.8.1.

As etapas do procedimento para a preparação de cerca de $100 g$ de solução padrão isotópica de trabalho são as mesmas apresentadas na Figura 5, sendo o mensurando determinado através da relação:

$$C_{U015,r} = \frac{C_{2,4mg.kg^{-1}} \times m_{2,4mg.kg^{-1}}}{m_{U015,r}}, \quad (23)$$

onde $C_{U015,r}$ é a concentração final desejada de cada uma das quatro soluções padrão isotópicas de trabalho, $C_{2,4mg.kg^{-1}}$ e $m_{2,4mg.kg^{-1}}$ são, respectivamente, a concentração e a massa da solução padrão isotópica a $2,4 mg.kg^{-1}$ adicionada no

frasco de polipropileno, e $m_{U015,r}$ é a massa final de solução padrão isotópica de trabalho obtida.

As fontes de incerteza presentes neste procedimento de preparação e seus efeitos sobre o mensurando são os mesmos apresentados anteriormente na Figura 6.

2.10 Incertezas associadas à medição da concentração elementar

2.10.1 Especificação do procedimento de medição

A Figura 9 apresenta as etapas do procedimento de medição utilizado na determinação da concentração elementar das assinaturas (Co, Ni, La, Ce, Sm, Th e U) pesquisadas nas soluções de amostras de agulhas de pinheiro.

O mensurando a ser determinado, a concentração elementar do analito na amostra de agulha de pinheiro seca C_i , em mg.kg^{-1} , é obtido através da Equação 24 para as soluções de amostras obtidas a partir do processamento das agulhas de pinheiro por digestão ácida assistida por microondas, e da Equação 25 para as obtidas por lixiviação ácida.

$$C_i = \frac{Cs_i \times m_{sol}}{R_i \times m_{seca}} \times 10^{-3}, \quad (24)$$

$$C_i = \frac{Cs_i \times m_{sol} \times m_{final}}{R_i \times m_{cal} \times m_{seca}} \times 10^{-3}, \quad (25)$$

onde Cs_i é o valor da concentração elementar do analito i ($i = \text{Co, Ni, La, Ce, Sm, Th e U}$), em $\mu\text{g.kg}^{-1}$, na solução de amostra, R_i é a taxa de recuperação obtida para o analito i , m_{sol} é a massa final de solução obtida após a etapa de

processamento, m_{seca} é a massa de agulhas de pinheiro seca processada, m_{cal} é a massa da alíquota de cinzas utilizada no processamento por lixiviação ácida, m_{final} é a massa final de cinzas obtidas após a etapa de calcinação de aproximadamente 10 g de agulhas de pinheiro secas.

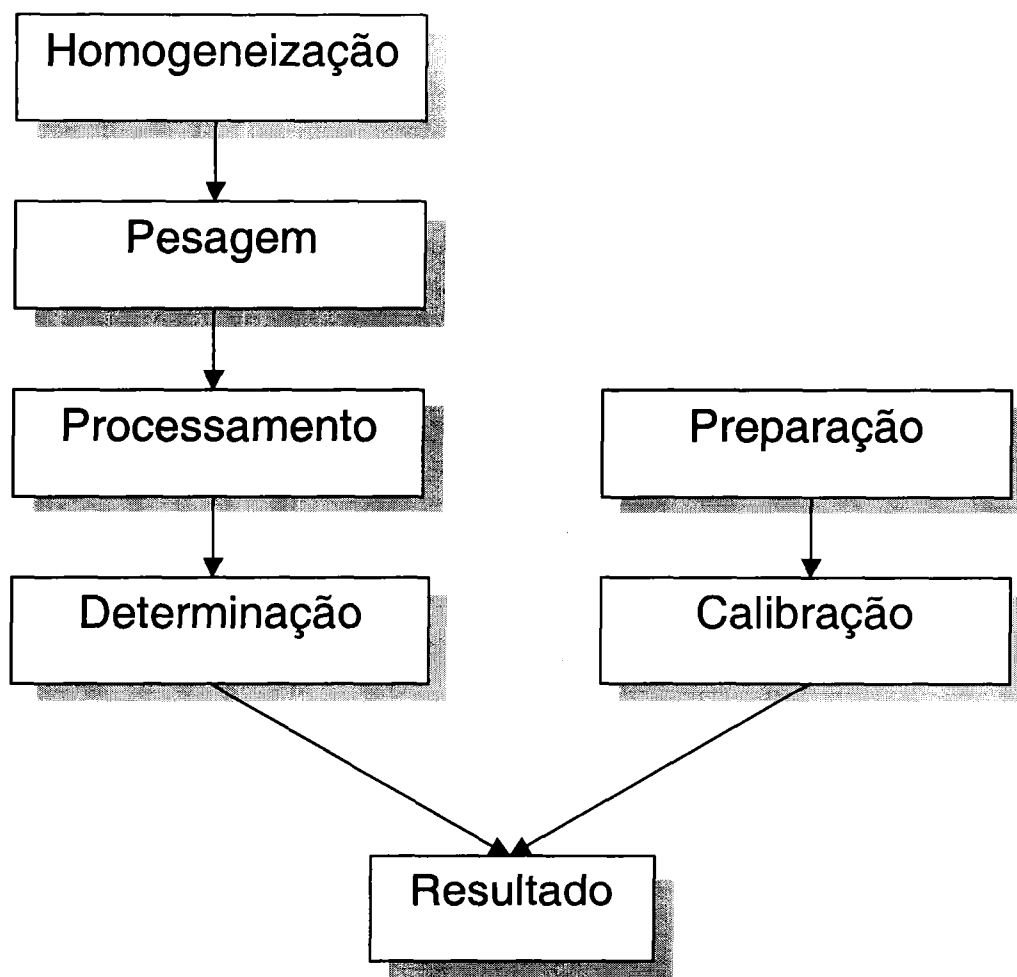


Figura 9- Medição da concentração elementar nas soluções de amostras

O valor resultante da medição da concentração elementar nas soluções de amostras de agulhas de pinheiro, preparadas a partir de qualquer um dos métodos de processamento empregados, é obtido a partir da relação:

$$Cs_i = \frac{I_i - L_i}{A_i}, \quad (26)$$

onde I_i é a intensidade da corrente iônica obtida, para o analito i , no instrumento de medição, L_i e A_i são, respectivamente, os coeficientes linear e angular obtidos a partir da função de calibração, também para o analito i .

2.10.2 Identificação e análise das fontes de incerteza

A Figura 10 apresenta um diagrama de causa e efeito, identificando as fontes de incerteza associadas ao processo de medição de soluções de amostras processadas por digestão ácida assistida por microondas (Equação 24, página 61).

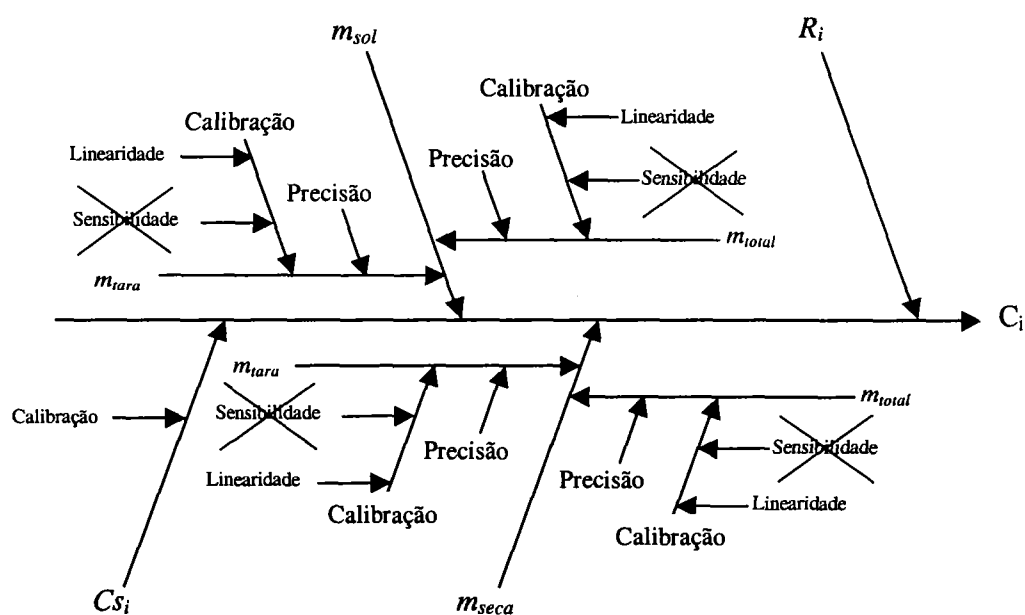


Figura 10- Diagrama de causa e efeito: determinação das concentrações elementares nas amostras

Um diagrama similar pode ser construído para a lixiviação ácida adicionando, à Figura 10, mais dois ramos principais, correspondentes às grandezas de entrada m_{final} e m_{cal} .

O instrumento foi calibrado observando-se as respostas y_i , correspondentes às diferentes quantidades do analito x_i , presente nas soluções padrão multielementares. A relação funcional obtida, denominada *função de calibração*¹¹⁴, apresentou, para todos os analitos, uma característica linear da forma:

$$y_i = L + Ax_i. \quad (27)$$

A concentração estimada do analito, x_i , obtida a partir da estimativa do mensurando, y_i , que é proveniente da observação da resposta fornecida pelo instrumento, é calculada através do inverso da função de calibração, ou *função de avaliação*:¹¹⁴

$$x_i = \frac{y_i - L}{A}. \quad (28)$$

Os valores dos parâmetros A e L são usualmente estimados através do ajuste dos mínimos quadrados. Considerando-se que a concentração elementar dos analitos presentes nas soluções padrão multielementares pode ser considerada como sendo exata e isenta de erro ou, em outras palavras, que as incertezas associadas aos valores de x_i são desprezíveis em comparação com as associadas a y_i , os parâmetros A e L podem ser estimados através um algoritmo de mínimos quadrados Gaussiano e, dado um conjunto de dados (x_i, y_i) , a incerteza $u(x_i, y)$ associada à grandeza x_i , proveniente da variabilidade aleatória de y , é dada por:^{114, 121}

$$u(x_j, y) = \frac{s_{yx}}{A} \sqrt{\frac{1}{n} + \frac{1}{m} + \frac{(y_i - \bar{y})^2}{A^2 Q_{xx}}}, \quad (29)$$

com um desvio padrão residual dado por,

$$s_{yx} = \sqrt{\frac{\sum_{j=1}^m (y_j - L - Ax_j)^2}{m-2}}, \quad (30)$$

sendo o somatório Q_{xx} dado por,

$$Q_{xx} = \sum_{j=1}^m (x_j - \bar{x})^2, \quad (31)$$

onde n é o número de medições realizadas na posição x_j , m é o número total de medições realizadas para a calibração do instrumento, \bar{y} é o valor médio de concentração das soluções padrão multielementares utilizadas na calibração e j é o índice correspondente ao número de medições realizadas para a obtenção da função de calibração.

2.11 Incertezas associadas às análises isotópicas de urânio

2.11.1 Especificação do procedimento de medição

Para a determinação das razões de abundância do ^{234}U : ^{238}U , ^{235}U : ^{238}U , e do ^{236}U : ^{238}U nas soluções de amostras de agulhas de pinheiro, foi seguido um procedimento cujas etapas estão apresentadas na Figura 11.

Para corrigir os efeitos da discriminação de massa, o fator de discriminação de massa foi calculado utilizando-se um material de referência certificado na composição isotópica. Uma solução de material de referência certificado isotopicamente (solução padrão isotópica de trabalho) foi utilizada para monitorar as possíveis variações do fator de discriminação de massa (K) no decorrer das análises.

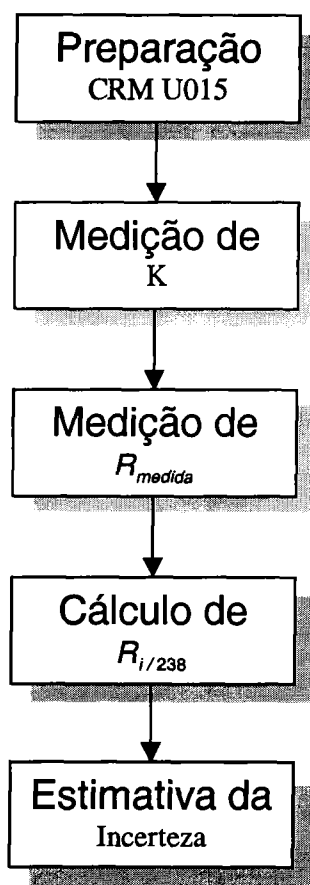


Figura 11- Medição da razão de abundância isotópica nas amostras

O mensurando a ser determinado, o valor da razão de abundância isotópica para o isótopo de interesse, $R_{i/238}$, para $i = 234, 235, 236$, foi obtido através da relação:

$$R_{i/238} = K \times R_{medida} \quad (32)$$

onde K é o fator de discriminação de massa e R_{medida} é o valor correspondente da razão de abundância isotópica obtida no instrumento, para o respectivo isótopo.

2.11.2 Identificação e análise das fontes de incerteza

Para a identificação das fontes de incerteza nesse processo de medição, foi elaborado um diagrama de causa e efeito, apresentado na Figura 12.

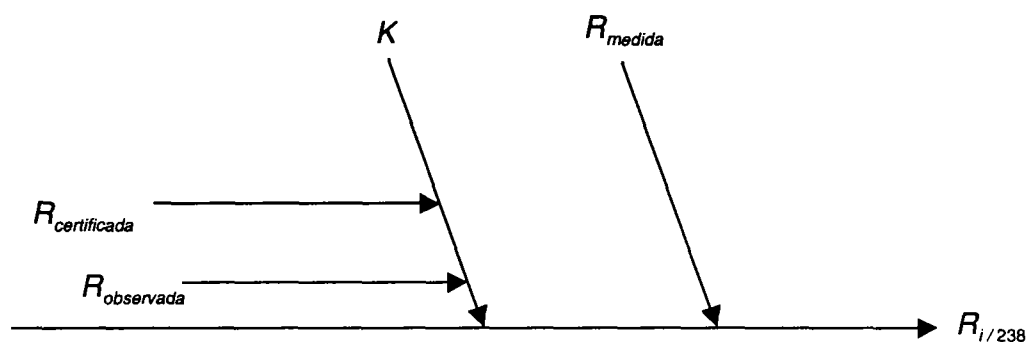


Figura 12- Diagrama de causa e efeito: determinação das razões de abundância isotópica nas amostras

3 METODOLOGIA

3.1 Seleção do bioindicador

Um exemplo de um sistema que apresenta alta eficiência de interceptação é a copa de uma floresta de coníferas.

Uma vez que estamos procurando pela indicação direta da deposição seca e úmida de elementos dispersos na atmosfera na forma de aerossóis, o uso de coníferas como bioindicador é considerado como uma boa alternativa. Além disto, essa espécie de organismo preenche quase todos os requisitos característicos de um bioindicador a ser utilizado neste trabalho, ou seja, é uniformemente distribuída na área a ser investigada, está presente em grandes quantidades, é facilmente identificável, a amostragem pode ser conduzida de uma maneira sistemática e é passível de ser analisada por métodos atualmente disponíveis.

A grande área superficial específica dos pinheiros lhes confere uma alta eficiência de remoção para particulados radioativos na forma de aerossóis existentes na atmosfera. Agulhas de pinheiro têm sido consideradas excelentes monitores de poluição atmosférica e indicadores de atividades nucleares.^{48, 49, 50, 51}

Portanto, o bioindicador selecionado para a realização deste trabalho foi o pinheiro ("*pinnus ellioti*"), apresentado na Figura 13. Essa conífera apresenta a maioria das características necessárias a um bioindicador, foi amplamente utilizada como indicador de atividades nucleares, suas agulhas apresentam uma alta área superficial, além de serem recobertas por uma resina de excelente capacidade aderente e, finalmente, encontram-se comercialmente

disponíveis padrões constituídos por esta matriz, o que facilita o controle dos processos de medição.



Figura 13- Pinheiro utilizado como bioindicador

3.2 Área de investigação

Com o objetivo de realizar um exercício prático da metodologia apresentada, amostras de agulhas de pinheiro foram coletadas em regiões próximas a um local onde urânio enriquecido é usualmente manipulado. A área escolhida está localizada dentro do campus da Cidade Universitária “Armando Salles de Oliveira”, na cidade de São Paulo.

3.2.1 Descrição da área

A Cidade Universitária possui aproximadamente 5,5 km² e as regiões próximas possuem características notadamente urbanas. Dentro de seus limites, podem ser encontradas a maioria das unidades educacionais da Universidade de São Paulo (USP), uma das maiores universidades da América Latina, e vários outros tipos de prédios administrativos, como bancos, correios e serviços de utilidade pública. Além disso, podem também ser encontrados nesta área instituições de pesquisas, como o Instituto de Pesquisas Tecnológicas de São Paulo (IPT), o Instituto Butantã, o Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN) e o Centro Tecnológico da Marinha em São Paulo (CTMSP). São justamente essas duas últimas instituições que apresentam locais onde urânio enriquecido é usualmente manipulado.^{125, 126}

Os eventuais pontos de emissão, identificados pela letra E na Figura 14, estão localizados em uma área que situa-se aproximadamente a 760 m acima do nível do mar, a 23°33' de latitude sul e 46°44' de longitude oeste do Meridiano de Greenwich.

3.2.2 Meteorologia da região

A região geológica sobre a qual a área urbana da cidade de São Paulo, com 5000 km², está localizada é chamada de Planalto Paulistano e situa-se de 715 a 900 m acima do nível do mar. Sua topografia complexa e sua relativa proximidade com o oceano, associados com uma intensa atividade humana, têm uma forte influência sobre as condições atmosféricas da Região Metropolitana de São Paulo (RMSP). Os movimentos do ar nesta área são ditados pela topografia local e pelos ventos marítimos.

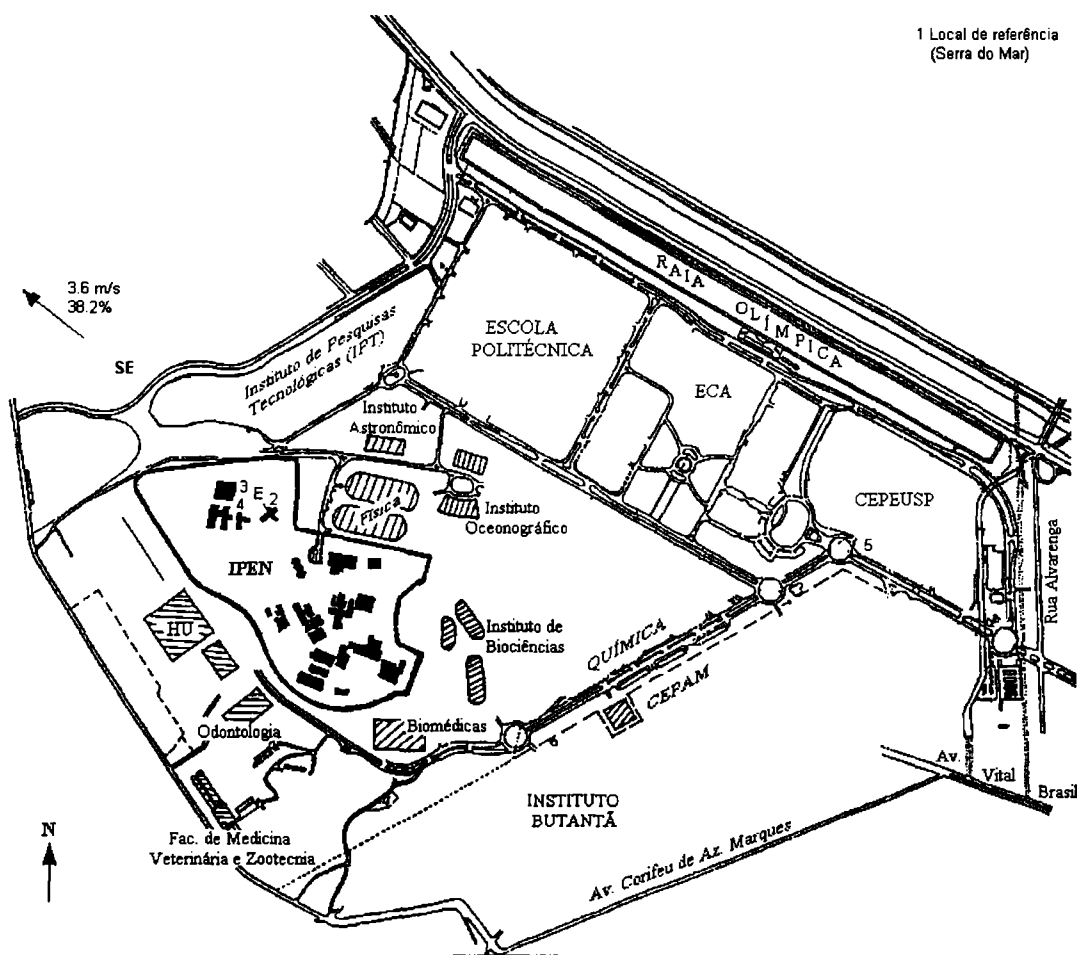


Figura 14- Cidade Universitária “Armando Salles de Oliveira”

Dados obtidos a partir da estação hidrometeorológica localizada dentro do campus da Cidade Universitária, latitude $23^{\circ}34' S$ e $46^{\circ}44' W$, numa altitude de 795 m, durante o período de 1977 a 1985 indicam ventos predominantes situados na direção de sudeste (SE), com uma freqüência de 38,2 % e velocidade de $3,6 \text{ m.s}^{-1}$. Os ventos menos predominantes sopram na direção de Este (E), com 12,6 % de probabilidade e $2,7 \text{ m.s}^{-1}$.

Uma avaliação dos dados relativos à distribuição da freqüência desses ventos na região durante o período anual revelam muito pouca variação em relação a esses parâmetros fornecidos.

A Tabela 8 apresenta os parâmetros meteorológicos obtidos nesta estação no ano de 1978. ¹²⁷ Foi considerado que existe uma similaridade no controle das influências sinóticas e micrometeorológicas na região e que esses dados podem ser representativos das condições observadas na área de investigação.

Tabela 8- Direção predominante dos ventos, em percentagem, obtidos na Cidade Universitária, em 1978

Mês	N	NE	E	SE	S	SW	W	NW	CALMO
JAN	10,4	2,6	5,2	28,9	28,1	1,2	3,3	15,7	4,6
FEV	7,7	2,9	11,0	41,0	14,5	3,5	5,1	11,2	3,1
MAR	7,2	6,0	9,9	36,0	17,3	2,9	6,4	11,6	2,8
ABR	3,1	3,0	9,2	54,8	13,2	0,5	3,3	10,4	2,7
MAI	5,4	1,5	8,6	38,6	11,2	2,8	5,8	23,5	2,7
JUN	10,3	5,3	8,3	35,8	6,0	2,4	1,9	26,7	3,1
JUL	7,7	6,0	9,7	34,8	8,4	3,0	2,1	26,9	1,4
AGO	5,5	4,4	14,7	37,8	17,7	1,8	2,4	14,0	1,5
SET	3,6	4,2	22,6	47,8	7,1	0,8	3,4	10,0	0,5
OUT	8,1	2,7	11,8	39,4	14,9	1,1	4,4	15,9	1,5
NOV	11,4	4,7	11,9	38,5	9,0	0,8	4,1	18,9	0,8
DEZ	9,5	3,0	6,6	32,6	17,9	1,1	5,0	23,2	1,1
MÉDIA	7,5	3,9	10,8	38,8	13,8	1,8	3,9	17,3	2,2
MAIOR	11,4	6,0	22,6	54,8	28,1	3,5	6,4	26,9	4,6
MENOR	3,1	1,5	5,2	28,9	6,0	0,5	1,9	10,0	0,5

3.3 Seleção dos pontos de amostragem

Em função das características meteorológicas da área de investigação, da localização física dos eventuais pontos de emissão de urânio de composição isotópica alterada e da disponibilidade dos bioindicadores na área, foram selecionados os locais de amostragem.

Para a comprovação da hipótese de que os pinheiros apresentam uma alta eficiência de remoção para particulados, foram geograficamente escolhidos os locais de amostragem de forma a apresentarem a maior ou a menor probabilidade de interceptação.

O critério de seleção envolveu a identificação de bioindicadores existentes em locais onde a probabilidade de encontrar alguma assinatura era maior, ou seja, na direção na qual os ventos sopram com a maior probabilidade e naquela onde sopram com a menor probabilidade. Também foi considerada a maior ou menor proximidade relativa ao eventual ponto de emissão, conforme pode ser identificado na Figura 14 e na Tabela 9.

Tabela 9- Locais de amostragem das amostras de agulhas de pinheiro

Local	Descrição	Distância (m)	Posição relativa
1	Referência (Serra do Mar)	200.000	-
2	IPEN, Estacionamento CTM-II ^a	20	SE
3	IPEN, ME, ^b frente	100	NW
4	IPEN, USIPA, ^c fundos	300	W
5	Rotatória CEPEUSP ^d	1950	E

a. Área de acesso ao CTMSP, unidade II.

b. Área frontal de acesso ao prédio do ME, Divisão de Caracterização Química.

c. Área dos fundos do prédio da Usina de Pastilhas.

d. Área frontal ao Centro de Práticas Esportivas da USP.

3.4 Assinaturas a serem pesquisadas

A determinação da razão de abundância isotópica do $^{235}\text{U}:$ ^{238}U em amostras de origem ambiental é a medida mais eficaz para a identificação de atividades de enriquecimento isotópico do urânio. Como informações adicionais, foram determinadas as razões de abundância isotópica do $^{236}\text{U}:$ ^{238}U e do $^{234}\text{U}:$ ^{238}U , que, de certa forma, podem contribuir, principalmente a primeira, para a identificação da existência de urânio antropogênico nos bioindicadores.

Paralelamente, com o objetivo de coletar informações relativas à intensidade da contaminação existente na área de investigação e apresentar o potencial do instrumento e do método utilizado na identificação e quantificação de elementos presentes em pequenas quantidades (traços) na matriz avaliada, foram realizadas, de uma maneira sistemática, medições das concentrações elementares dos seguintes elementos nas amostras coletadas: Co, Ni, La, Ce, Sm, Th, e U.

O critério utilizado na escolha destes elementos, considerados uma *assinatura de interesse*, procurou levar em consideração o tipo de material usualmente manipulado em instalações de enriquecimento isotópico. É importante salientar que a alteração de sua concentração elementar, identificada nos bioindicadores através dos processos de medição e avaliadas isoladamente, não constituem-se em uma evidência de que este elemento esteja sendo manuseado de maneira usual, especificamente nesta instalação. Resultados obtidos a partir da medição da concentração elementar destes elementos necessitam de informações adicionais, tais como um maior número de resultados oriundos de outros bioindicadores localizados em áreas próximas, e uma avaliação das possíveis vias de transferência destes elementos nos diversos compartimentos do ecossistema adjacente à instalação ou área investigada. Normalmente, para que ocorram inserções no ecossistema, há necessidade de uma intensa manipulação da assinatura de interesse e de que ela possa ser formada em um determinado estado físico/químico capaz de mover-se nos compartimentos do ecossistema. Portanto, para que uma determinada assinatura chegue a um bioindicador, é

necessária a existência de um material característico à atividade buscada, uma fonte de emissão e uma via de transferência.

Conforme mencionado na Introdução, um material típico empregado em instalações de enriquecimento isotópico de urânio por ultracentrifugação é o aço maraging. A Tabela 10 apresenta a composição típica de alguns desses aços.¹²⁸ Pode-se verificar que todos apresentam um alto percentual de Ni e Co. Desta forma, esses dois elementos foram incluídos na lista de assinaturas a serem pesquisadas nas amostras submetidas ao processo de medição.

Da mesma forma, ligas de Sm e Co são largamente utilizadas em imãs de alto desempenho, constituindo um item importante nos elementos de separação isotópica de urânio usados nas instalações de enriquecimento.¹²⁹ Quanto ao Ce e La, são elementos terras raras que normalmente são manipulados em grandes quantidades em instalações de purificação de Zr, destinado à produção de componentes utilizados na indústria nuclear.

O Th, por sua vez, é um elemento que usualmente está presente em atividades relacionadas com o ciclo do combustível nuclear, como por exemplo, na conversão do minério de urânio em hexafluoreto de urânio.

Tabela 10- Composição percentual nominal dos aços maraging comerciais

Tipo	Ni	Mo	Co	Ti	Al
18 Ni (200)	18	3,3	8,5	0,2	0,1
18 Ni (250)	18	5,0	8,5	0,4	0,1
18 Ni (300)	18	5,0	9,0	0,7	0,1
18 Ni (350)	18	4,2	12,5	1,6	0,1
18 Ni (Cast)	17	4,6	10,0	0,3	0,1
12-5-3 (180)	12	3,0	-	0,2	0,3

3.5 Amostragem e processamento

3.5.1 Amostragem

Uma vez selecionados os pinheiros nos locais de coleta indicados no Item 3.3, as amostras foram coletadas sempre na face voltada para a direção de sudeste, ou de noroeste, dependendo da sua localização geográfica. Este método garante a coleta das amostras localizadas sempre na direção favorável dos ventos predominantes, na área de investigação. Pinheiros situados em locais de coleta mais afastados do ponto de emissão foram amostrados sempre na face voltada para esse local.

A morfologia característica das agulhas de pinheiro permite uma identificação aproximada da sua idade. Agulhas curtas são mais jovens e, conseqüentemente agregam informações relativas a um passado muito recente. Agulhas longas são mais velhas e possuem a característica de conterem deposições sucessivas ao longo do tempo. A coleta das agulhas sempre procurou ser feita de forma a obter informações representativas do máximo de eventos de dispersões possível, ou seja, foram coletadas agulhas de maior idade.

Seguindo a sistemática adotada por Erikson e colaboradores,⁴⁹ a coleta das agulhas de pinheiro foi sempre realizada numa altura média de 2 metros acima do solo.

Para a coleta das agulhas de pinheiro, foram utilizadas luvas de poliestireno, descartadas logo após o uso. Preferencialmente, as agulhas foram destacadas de suas hastes e inseridas em uma bolsa plástica de polietileno, conforme pode ser visto na Figura 15. Imediatamente após a coleta, esta primeira bolsa foi inserida numa outra, de forma a garantir uma dupla contenção durante o transporte e armazenamento. O total de agulhas coletadas foi de aproximadamente 300 g por amostra. Normalmente as amostras foram processadas no mesmo dia da coleta. Na impossibilidade do seu processamento imediato, as amostras foram congeladas para uso posterior.



Figura 15- Agulhas de pinheiro utilizadas como bioindicadores

3.5.2 Processamento da amostra

Para promover a acessibilidade para medição das assinaturas de interesse, foram utilizados três métodos distintos de processamento das amostras constituídas por agulhas de pinheiro: a lavagem ácida assistida por ultra-som, a digestão ácida assistida por microondas e a lixiviação ácida.

Todos esses métodos de processamento produziram na sua última etapa, uma solução capaz de ser aspirada diretamente no sistema de introdução de amostras do instrumento utilizado. A matriz foi dissolvida em uma solução de ácido nítrico Suprapur®, na concentração média de 0,3 a 0,6 mol.kg⁻¹.

Para o controle do procedimento de medição, foi utilizado material de referência certificado de agulhas de pinheiro “*National Bureau of Standards Standard Reference Material 1575*” (NIST SRM 1575), e de urânio “*New Brunswick Laboratory Certified Reference Material U 015*” (NBL CRM U 015).

As soluções de branco foram processadas paralelamente às amostras.

A primeira etapa, a partir da qual foram tomadas alíquotas das amostras para serem submetidas aos três métodos de processamento, é a secagem.

3.5.2.1 Secagem

Cerca de 100 g de agulhas de pinheiro foram transferidas para dentro de um bécher que, posteriormente, foi coberto com uma placa de relógio e colocado dentro de uma estufa. As amostras foram mantidas dentro da estufa por um tempo suficiente para que não houvesse mais decréscimo de massa devido à perda de material volátil. A temperatura (110°C) e o tempo (48 horas) a que foram submetidas as amostras na estufa foram determinados a partir de avaliações da perda de massa em função da temperatura e do tempo de permanência na estufa, conforme pode ser visto na Figura 16.

O critério utilizado para a avaliação da constância de massa foi o da obtenção de uma diferença menor do que 0,05 g na pesagem de uma mesma amostra com intervalo de duração mínima de 6 horas de secagem. Este ponto foi alcançado após um período de 32 horas de secagem. Em função deste resultado e considerando uma margem de segurança, foi utilizado um período de 48 horas para a secagem das agulhas de pinheiro.

Conforme pode ser observado na Figura 16, após as primeiras 16 horas a temperatura deixa de ser uma variável relevante, dentro do intervalo de medição utilizado (80 a 120°C). O valor de 110°C foi escolhido como sendo a temperatura de secagem a ser utilizada nas agulhas de pinheiro.

O percentual de redução de massa obtido com esse procedimento de secagem, em cerca de 40 amostras de agulhas de pinheiro, foi de 38 %.

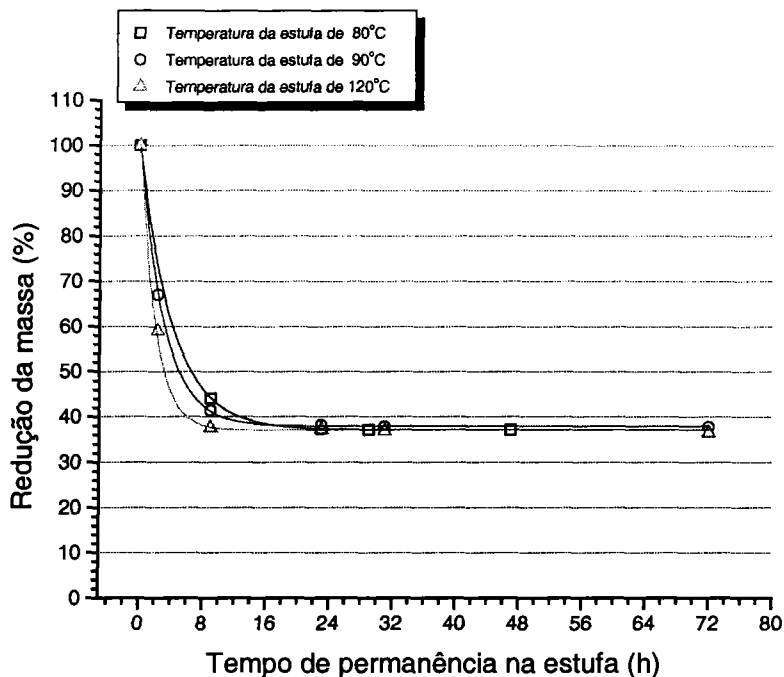


Figura 16- Redução de massa de agulhas de pinheiro em função da temperatura e do tempo de permanência na estufa

A incerteza de $\pm 0,05$ g foi transformada em incerteza padrão através da Equação 12, página 48, uma vez que neste caso o mensurando está sendo representado por uma distribuição retangular. Logo, $u(m_{estufa}) = 0,05/\sqrt{3} = 0,03$. Esta fonte de incerteza é independente dos valores obtidos nas medições das concentrações elementares obtidos. Existe, portanto, uma contribuição fixa à incerteza global obtida na concentração elementar de cada amostra.

O efeito, decorrente de pequenas variações na temperatura e no tempo de secagem no valor final obtido nas medições das concentrações elementares, foi desprezado.

Após o ciclo de secagem, as amostras secas foram transferidas para dentro de frascos plásticos de polietileno e armazenadas. Imediatamente

antes do uso, a alíquota a ser utilizada foi novamente seca, desta vez a 85°C por um período de 2 horas, e resfriada dentro de um dessecador.

3.5.2.2 Lavagem ácida assistida por ultra-som

Aproximadamente 10 g de agulhas de pinheiro secas foram pesadas e colocadas dentro de um bécher de Pyrex® com volume de 600 ml. A seguir, foram adicionados aproximadamente 200 g de ácido nítrico Suprapur®, na concentração de 0,29 mol.kg⁻¹. Os valores obtidos na medição da massa do bécher vazio, com a amostra e com o ácido foram registrados e a incerteza padrão correspondente foi estimada a partir dos dados de calibração da balança BG 400, apresentados na Tabela 13.

Na próxima etapa, o bécher contendo a amostra foi irradiado em um sistema de ultra-som (Thornton T14, Inpec Eletrônica LTDA, Vinhedo, SP) por 15 minutos, na temperatura de 25°C (não houve acréscimo na temperatura). No final do ciclo de irradiação, o sobrenadante foi transferido para frascos de armazenagem de polipropileno, estando pronto para ser submetido ao processo de medição com o instrumento. Imediatamente antes de serem introduzidas no sistema de introdução de amostras do instrumento, cerca de 10 g de amostra foram transferidos para um tubo de centrifuga de poliestireno e centrifugados durante 3 minutos, numa rotação de 3000 rotações por minuto (rpm).

3.5.2.3 Digestão ácida assistida por microondas

Após a secagem em um dessecador, cerca de 0,5 grama de agulhas de pinheiro secas foram transferidos para dentro de tubos de Teflon® pertencentes a um forno de microondas modelo MARS 5 (CEM Corporation, Matthews, NC, USA) e pesados, por diferença, na balança HR54. A seguir, foram adicionados 8,4 g de ácido nítrico Suprapur®. Os tubos foram fechados e

irradiados com um ciclo de 25 minutos no forno de microondas, na potência nominal de 630 W (4 frascos ou mais), ou 300 W (menos de 4 frascos), numa temperatura máxima de 150°C. Ao término do ciclo de irradiação, as amostras foram resfriadas à temperatura ambiente, transferidas para um frasco de polipropileno e diluídas a 125 g, com água. As medições da massa do frasco vazio e da massa final desses frascos contendo as soluções de amostras foram feitas na balança BG 400. As incertezas foram estimadas da maneira usual. A concentração média final resultante desta diluição, em ácido nítrico, foi de 0,6 mol.kg⁻¹ e, em material seco, 4000 mg (material seco).kg⁻¹ (solução).

Após a medição da massa do frasco vazio e antes da transferência da amostra solubilizada no frasco de Teflon®, foram adicionados ao frasco vazio aproximadamente 49 mg da solução padrão elementar de ¹¹⁵In e ¹⁹³Ir a 2,4 mg.kg⁻¹. A presença destes dois elementos dentro de todas as soluções, na concentração de 0,96 µg.kg⁻¹, tem por objetivo atuar como padrão interno durante o procedimento de medição da concentração elementar.

3.5.2.4 Lixiviação ácida

Aproximadamente 10 g de agulhas de pinheiro secas foram transferidas para dentro de um bécher de quartzo de volume 250 ml. A medição dessa massa foi realizada por diferença, na balança BG 400. O bécher foi coberto com uma placa, também de quartzo, e colocado em uma mufla por 12 horas na temperatura de 350°C. A seguir, a temperatura foi aumentada para 550°C por mais 24 horas. Após o resfriamento em um dessecador, a massa de cinza resultante foi medida por diferença e uma alíquota transferida para um bécher de Teflon® de volume 50 ml, previamente pesado na balança HR54. A quantidade de cinza depositada no bécher foi calculada por diferença. As incertezas associadas a cada uma dessas medições foi estimada da maneira usual.

Na próxima etapa do procedimento, foram adicionados ao bécher de Teflon® contendo a cinza resultante da calcinação, cerca de 15 g de ácido

clorídrico e de ácido nítrico Suprapur®. O bécher foi inserido no interior de um bloco de alumínio e o conjunto aquecido sobre uma placa aquecedora, por cerca de duas horas. A temperatura da superfície da placa aquecedora foi mantida em 150°C. No final deste período de aquecimento, restou aproximadamente a metade da quantidade inicial de solução no interior do bécher. A solução foi resfriada até a temperatura ambiente e o sobrenadante do bécher, transferido para dentro de dois tubos de centrifuga de poliestireno. As soluções foram centrifugadas por 3 minutos numa rotação não superior a 3000 rpm.

Enquanto a solução estava sendo centrifugada, o resíduo do bécher recebia cerca de 15 g de ácido nítrico Suprapur® na concentração de 8 mol.kg⁻¹ que, em seguida, foi aquecido numa temperatura compatível com o ponto de amolecimento dos tubos de centrifuga, sem contudo atingir o ponto de ebulição da solução resultante.

Após a centrifugação, o sobrenadante dos dois tubos de centrifuga foram transferidos para um bécher de Teflon® limpo, que foi colocado no interior do bloco de alumínio e evaporado, por cerca de 12 horas, até a secura.

A solução de ácido aquecida no primeiro bécher foi vigorosamente agitada e transferida para dentro dos dois tubos de centrifuga utilizados anteriormente e contendo os resíduos da primeira centrifugação. Os dois tubos foram novamente agitados, centrifugados a 3000 rpm sendo o sobrenadante transferido para dentro do segundo bécher que estava sendo aquecido.

Tendo sido evaporado até a secura, a amostra foi retomada com cerca de 5 g de ácido nítrico Suprapur®, 5 g de água purificada, aquecida e posteriormente transferida para um frasco de polipropileno previamente pesado na balança BG 400. A seguir, foi adicionada água purificada até aproximadamente 180 g totais de solução, que garantiu uma concentração de ácido nítrico de aproximadamente 0,3 mol.kg⁻¹, e de cinzas equivalente a 1000 mg.kg⁻¹. A medição da massa do frasco de polipropileno vazio e depois cheio foi também realizada na balança BG 400. As incertezas foram estimadas da maneira usual.

3.6 Controle da contaminação

Uma das maiores limitações no uso de técnicas sofisticadas ultrasensíveis é a garantia da manutenção da integridade da amostra, ou seja, a prevenção de sua contaminação a partir de materiais externos que possam conduzir a conclusões errôneas e, no caso de resultados utilizados em avaliações de enfoques de salvaguardas, a conclusões de impacto internacional.

Com o objetivo de reduzir os riscos de contaminação (de origem externa ou cruzada entre as amostras) durante todas as fases do processamento e medição das soluções de amostras obtidas a partir das agulhas de pinheiro, uma série de cuidados foram tomados. Medidas extremamente severas foram adotadas para garantir que materiais utilizados durante o procedimento de amostragem fossem suficientemente limpos e que todo o manuseio e processamento das amostras fossem conduzidos em ambientes mantidos em níveis de extraordinária limpeza.¹³⁰

Na ausência de um ambiente com controle ativo de material particulado, necessário para a execução deste trabalho, uma série de medidas alternativas foram adotadas.

A sala na qual encontra-se instalado o instrumento (HR-ICP-MS) teve todas as suas aberturas vedadas. O sistema de ar condicionado instalado não realizou trocas de ar com o exterior, limitando-se a uma circulação interna. Com o objetivo de suprir a demanda de ar exaurido através das capelas de fluxo laminar instaladas dentro da sala, foi aberta uma entrada de ar na porta do recinto, sobre a qual foram instalados filtros, com o objetivo de reter o material particulado.

A existência de uma antecâmara destinada à colocação de vestimenta de trabalho (avental, touca e sapatilhas), seguida de outra imediatamente antes da sala do instrumento, auxiliou na redução de eventual contaminação de origem externa. Apesar do uso de sapatilhas, a presença de

tapetes adesivos em ambas as antecâmaras reduziram mais ainda a possibilidade de introdução de material particulado na sala do instrumento.

Sobre o sistema de introdução de amostras do instrumento, foi instalada uma capela de fluxo laminar.

As soluções de amostras e de padrões foram manuseadas exclusivamente dentro de outras duas capelas de fluxo laminar, existentes dentro da sala. Todo o material limpo e utilizado (inclusive amostras e padrões) foi mantido dentro dessa sala, em armários cobertos por plásticos.

Para o manuseio das soluções de amostras e padrões, foram utilizadas luvas de poliestireno descartáveis. Luvas utilizadas no manuseio de frascos de soluções de padrões não foram utilizadas para manusear frascos de soluções de amostras e de branco, todos mantidos permanentemente dentro de sacos plásticos fechados e abertos somente no instante da manipulação.

Além dos cuidados com o ambiente no qual estarão as amostras e instrumentos necessários à condução do trabalho, todo o material utilizado para a manipulação das amostras e soluções derivadas deverá também estar sujeito a um controle rigoroso de qualidade e de limpeza.¹³¹

Todos estes cuidados contribuíram para a obtenção de soluções de “branco” com valores extremamente baixos. Para complementar as medidas necessárias para a garantia da qualidade do “branco” e, conseqüentemente, dos resultados finais obtidos, é importante envolver o analista nesta questão.¹³² O comportamento do analista durante a execução das atividades foi tão importante quanto as outras medidas citadas anteriormente.

Na execução deste trabalho, foram incorporados todos os aspectos relativos à garantia da qualidade dos resultados obtidos. Para a limpeza e remoção da contaminação do material empregado, foram, basicamente, utilizados dois métodos. O primeiro, mais brando, foi utilizado nas medições das concentrações elementares das assinaturas de interesse nas amostras de

agulhas de pinheiro. Na época do início do desenvolvimento deste trabalho, a literatura disponível apresentava procedimentos de limpeza não tão rigorosos, que foram, posteriormente, sendo melhorados e alterados para atender às exigências cada vez mais restritas em função do decréscimo, cada vez maior, da concentração dos analitos presentes nas amostras.^{133, 134}

No primeiro método utilizado, o desengraxamento com Extran alcalino foi realizado dentro de um recipiente plástico tampado, mantido permanentemente em uma capela mantida sob rigoroso grau de limpeza. Posteriormente, todo o material a ser limpo foi depositado dentro de um bécher de 4 l, colocado sobre uma placa aquecedora. As fases de lavagem foram sempre efetuadas dentro deste mesmo bécher, após transferir a solução ácida original para dentro de um recipiente plástico devidamente rotulado. Foram executadas três lavagens após cada fase de imersão com ácido. A água resultante foi descartada, no interior das capelas, para dentro de vasilhas plásticas que, posteriormente, foram cuidadosamente retiradas destas capelas e drenadas. As etapas adotadas neste procedimento de limpeza foram:

- remoção dos resíduos eventuais de amostras com água corrente;
- imersão em Extran alcalino durante um período de 1 a 7 dias;
- lavagem com água;
- imersão em ácido nítrico 4 mol.kg^{-1} por, no mínimo, 24 horas;
- lavagem com água;
- imersão em ácido nítrico Suprapur® $0,8 \text{ mol.kg}^{-1}$ por, no mínimo, 24 horas;
- lavagem com água;
- secagem, em estufa, à temperatura de $80 \text{ }^\circ\text{C}$, evitando a contaminação com poeira em suspensão presente no laboratório;
- armazenagem em sacos plásticos.

O segundo método, extremamente rigoroso, foi utilizado para preparar o material a ser utilizado tanto nas medições para a determinação da

concentração elementar como nas para a determinação da razão de abundância isotópica de urânio. A adoção desse segundo método foi decorrente dos problemas de contaminação identificados nas medições de razão de abundância isotópica de urânio. Uma série de resultados de medições tiveram que ser desprezados em função dessa contaminação. Neste período, já se dispunha de literatura atualizada referente aos problemas de contaminação existentes na determinação de elementos presentes nas amostras em baixas concentrações, e, principalmente, na determinação de razões de abundância isotópica de urânio em amostras de origem ambiental.^{135, 136} A sistemática seguida foi a mesma do primeiro método e as etapas adotadas nesse procedimento de limpeza foram:

- remoção dos resíduos eventuais de amostras com água corrente;
- imersão em Extran alcalino durante um período de 1 a 7 dias;
- lavagem com água;
- imersão em ácido nítrico 4 mol.kg⁻¹, elevação da temperatura até a fervura, manutenção no ácido por, no mínimo, 24 horas;
- lavagem com água;
- imersão em ácido nítrico 4 mol.kg⁻¹, elevação da temperatura até a fervura, manutenção no ácido por, no mínimo, 24 horas;
- lavagem com água;
- imersão em ácido nítrico Suprapur 0,8 mol.kg⁻¹ por, no mínimo, 24 horas;
- lavagem com água;
- secagem, em estufa, à temperatura de 80 °C, evitando a contaminação com poeira em suspensão presente no laboratório;
- armazenagem em sacos plásticos.

Para a verificação da eficácia dos dois métodos utilizados, foram limpos, com cada um dos métodos, um bécher de 600 ml, um frasco plástico de acondicionamento de amostras de 250 ml e um balão volumétrico de 25 ml. Todo o trabalho foi desenvolvido dentro de uma capela de fluxo laminar e a

manipulação do material foi feita com a utilização de luvas plásticas, reduzindo ao máximo o contato manual com o material envolvido.

A forma de avaliação desses métodos consistiu em deixar, por 24 horas, ácido nítrico $0,29 \text{ mol.kg}^{-1}$ dentro de cada um dos três recipientes limpos pelos dois métodos e, posteriormente, submeter essas soluções a um procedimento de medição com o ICP-MS, determinando a intensidade final das correntes iônicas obtidas para cada um dos elementos pesquisados.

Foram realizadas medições das intensidades das correntes iônicas para os seguintes elementos: In, Ce, Nd, Pb, Bi, Th e U. Os elementos In e Bi foram escolhidos por serem freqüentemente utilizados como padrões internos nas determinações elementares. Os elementos Ce e Nd representam o grupo dos elementos terras raras. O elemento Pb foi escolhido por estar sempre presente nos reagentes e nas soluções e ser de difícil remoção. A sua baixa intensidade em uma solução de branco é sinal de que materiais de boa qualidade foram empregados na sua manipulação. O Th e U representam os actinídeos e, principalmente o urânio, é o elemento fundamental desta avaliação.

As medições das intensidades das correntes iônicas dos elementos a serem monitorados foi realizada no instrumento operando em baixa resolução, utilizando-se o modo de varredura eletrostática (E-Scan), com variação da tensão de aceleração, mantendo-se constante a intensidade do campo magnético. O encaminhamento das soluções de amostra ao nebulizador do instrumento foi realizado com o auxílio de uma bomba peristáltica de quatro estágios (Perimax 1274, Petec GmbH, Erding, Alemanha).

Os resultados das medições da concentração elementar de urânio e dos demais elementos pesquisados, obtidos em quatro dos seis recipientes limpos através dos dois métodos, estão apresentados nas Figura 17 e Figura 18. A Figura 19 apresenta os resultados obtidos para o urânio nos seis frascos de polipropileno limpos.

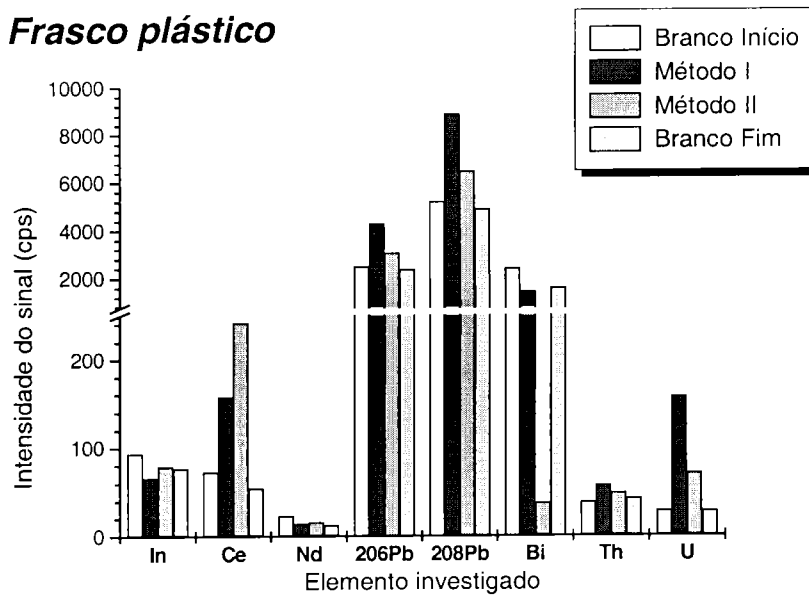
Frasco plástico

Figura 17- Intensidade das correntes iônicas obtidas no frasco plástico

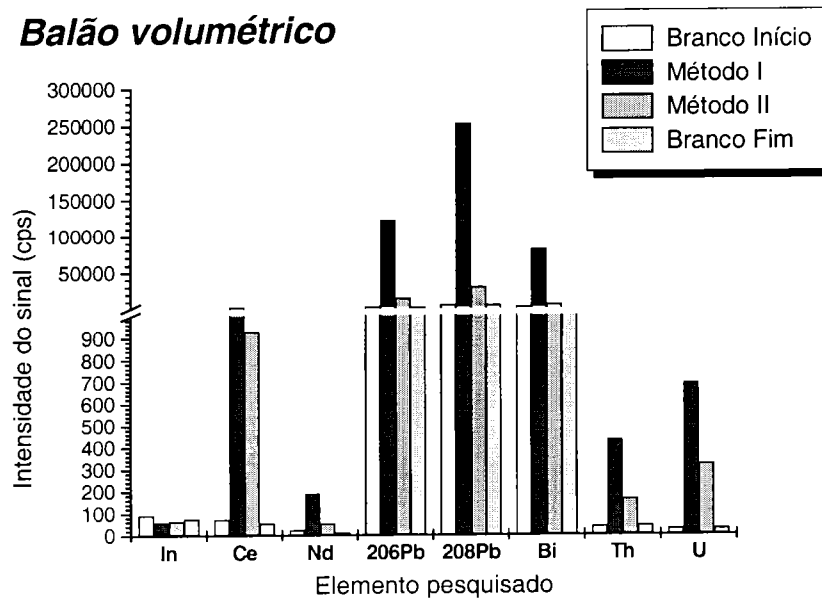
Balão volumétrico

Figura 18- Intensidade das correntes iônicas obtidas no balão volumétrico

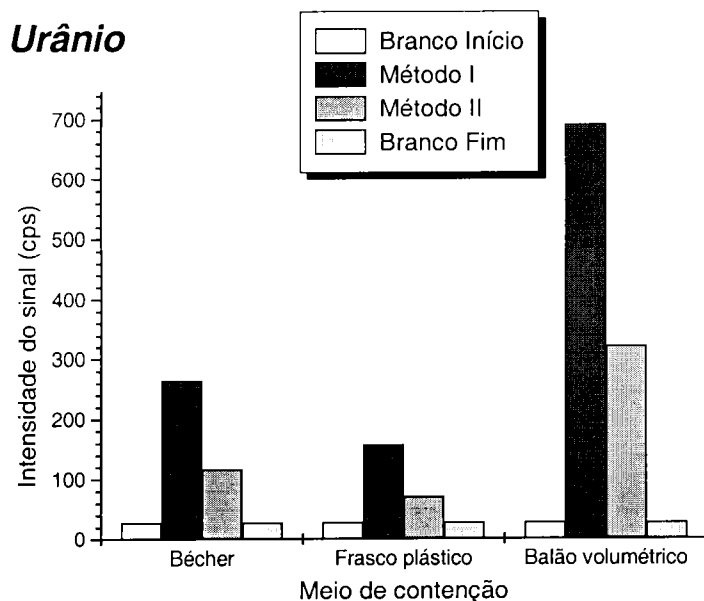


Figura 19- Intensidade das correntes iônicas correspondentes ao urânio, obtidas nos diversos meios de contenção avaliados

Pode-se concluir, com segurança, que o segundo método é muito mais eficaz. Os frascos plásticos foram facilmente limpos e se constituíram numa ótima opção para armazenagem das soluções de amostras e padrões.

Contudo, apesar do segundo método ter apresentado os melhores resultados, ele foi extremamente demorado, consumindo cerca de uma semana para cada bécher de 4 l manipulado. Pode ser considerado um fator decisivo no planejamento de experimentos que envolvam muitas amostras ou manipulem muitos frascos.

3.7 Preparação das soluções de padrões

Todas as soluções aspiradas no sistema de introdução de amostras do HR-ICP-MS estavam em meio nítrico, numa concentração média de $0,29 \text{ mol.kg}^{-1}$ de ácido nítrico em água.

Desta forma, em todas as etapas de diluição e como solução de branco dos padrões, foi utilizada uma solução preparada a partir da mistura de 28,00 g de ácido nítrico do tipo Suprapur® (Merk KgaA, Darmstadt, Alemanha) com 978,24 g de água com condutividade de 18 MΩ.cm, produzida em um sistema de purificação (Milli Q, Millipore, Molsheim, França).

Com a finalidade de reduzir ao máximo o efeito memória produzido através da aspiração de diversas soluções de conteúdo e composição distintas no equipamento, entre cada duas medições de amostra ou padrão executadas, foi realizada a aspiração alternada de uma solução de ácido nítrico de concentração equivalente a 0,98 mol.kg⁻¹ e de uma solução de ácido clorídrico de concentração equivalente a 0,99 mol.kg⁻¹, ambas preparadas a partir de ácido do tipo Suprapur® e água purificada.

As características destas soluções de ácidos preparadas encontram-se na Tabela 11. Na Tabela 12, estão apresentados os valores de concentração de impurezas presentes nos ácidos do tipo Suprapur®, conforme declarado nos respectivos certificados de análise fornecidos pelo fabricante.

Tabela 11- Característica das soluções de ácido tipo Suprapur® preparadas

	HNO ₃	HNO ₃	HCl
Massa molecular (g.mol ⁻¹)	63,02	63,02	36,47
Concentração do ácido (% peso)	65,60	65,60	31,30
Densidade do ácido (d_4^{20})	1,40	1,40	1,15
Densidade da água (d_4^{20})	0,99	0,99	0,99
Massa de ácido utilizada (g)	28,00	95,90	116,50
Massa de água utilizada (g)	978,24	929,83	897,08
Concentração da solução (% volume)	2,00	6,85	10,13
Concentração da solução (mol.dm ⁻³)	0,29	1,00	1,00
Concentração da solução (mol.kg ⁻¹)	0,29	0,98	0,99

Com o objetivo de eliminar a componente de **incerteza de medição** [VIM 3.9] proveniente do efeito da diferença entre a temperatura de **calibração** [VIM 6.11] dos frascos volumétricos e a temperatura de preparação das soluções derivadas dos **padrões** [VIM 6.1] de concentração certificada, todas as diluições foram realizadas em base gravimétrica.

Tabela 12- Concentração de impurezas declaradas dos ácidos do tipo Suprapur®

Elemento	HNO ₃ Lote B286941 (mg.kg ⁻¹)	HCl Lote B842518 (mg.kg ⁻¹)
Cr	< 0,001	< 0,001
Co	< 0,001	< 0,001
Ni	< 0,005	< 0,001
Cu	< 0,001	< 0,001
In	< 0,001	< 0,001
Pb	0,001	< 0,001
Bi	< 0,001	< 0,001
U	NC ^a	NC

a. Não consta.

3.7.1 Sistemas de pesagem utilizados

Para todas as pesagens realizadas na preparação de amostras e padrões com massas até 160 g, foi utilizada uma balança analítica modelo H54AR da Mettler (Mettler Instrumente AG., Zurich, Suíça). Para medições realizadas em massas até 400 g, foi utilizada uma balança analítica modelo BG 400 da Gehaka (Ind. e Com. Gehaka Ltda., SP, Brasil). As características destas balanças, fornecidas pelo fabricante, estão apresentadas na Tabela 13.

Tabela 13- Características das balança utilizadas

Modelo:	BG 400	H54AR
Número de série:		629514
Carga máxima:	400 g	170 g
Capacidade de carga:	-	160 g
Precisão da escala óptica:	$\pm 0,001$ g	$\pm 0,01$ mg
Reprodutibilidade (desvio padrão):	$\pm 0,002$ g	$\pm 0,01$ mg
Precisão do jogo de pesos-padrão incorporado:		$\pm 0,1$ mg

O **certificado de calibração** [VIM 6.11, Nota 3] da balança (n° 113/2000), emitido pelo “Instituto de pesos e medidas do Estado de São Paulo” (IPEM/SP), apresenta a relação entre as cargas aplicadas, as indicações obtidas e a correspondente incerteza de medição. Os resultados apresentados estão reproduzidos na Tabela 14.

Uma vez que a balança BG 400 não possui um certificado de calibração, as incertezas associadas às medições realizadas nesta balança foram estimadas a partir do dado de catálogo do fabricante, conforme apresenta a Tabela 13. Estes dados foram verificados de forma independente, através da utilização dos pesos padrão apresentados na Tabela 15.

O procedimento de pesagem utilizado neste trabalho envolveu sempre a execução de duas atividades imediatamente prévias às pesagens, em qualquer uma das faixas de interesse. A primeira, foi a verificação da calibração da balança através da utilização de pesos **padrão de verificação** [VIM 6.7, Nota 2], com características apresentadas na Tabela 15, transcritas do Laudo n° 589/94, fornecido pelo IPEM/SP. A segunda, foi a execução de uma seqüência de pesagens do peso padrão de verificação para a avaliação da incerteza oriunda da **repetibilidade** [VIM 3.6] imperfeita da balança utilizada, conforme descrito nos próximos itens.

Tabela 14- Certificado de calibração da balança H54AR

Carga aplicada (g)	Indicação da balança (g)	Incerteza de medição ^a ±(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 95 %.

Tabela 15- Características dos pesos padrão de verificação

Massa nominal (g)	Massa real (g)	Incerteza de verificação ±(g)
1	1,0026	0,0006
20	19,9924	0,0006
50	50,0035	0,0006
100	99,9865	0,0006
500	500,0200	0,0500

3.7.2 Micropipetas utilizadas nas diluições

Para a manipulação quantitativa de pequenas quantidades de soluções de amostras e padrões, foram utilizadas micropipetas modelo Finnpiette (Labsystems, Helsinki, Finlândia). As características fornecidas pelo fabricante encontram-se na Tabela 16.

Tabela 16- Características das micropipetas utilizadas

Identificação		Exatidão (±%)		Precisão (±%)	
Série	Faixa	Vol. mínimo	Vol. máximo	Vol. mínimo	Vol. máximo
C02735	5 – 40 µl	2,50	0,50	2,20	0,50
C08067	40 – 200 µl	1,10	0,40	0,80	0,40
B59434	200 – 1000 µl	0,60	0,30	0,90	0,30

3.7.3 Padrões utilizados nas análises elementares

Análises preliminares de soluções de amostras indicaram a presença dos analitos pesquisados em concentrações inferiores a 10 µg.kg⁻¹. Para o estabelecimento da função de calibração através da qual foram determinadas as concentrações elementares das assinaturas de interesse, foi preparado um conjunto de 5 soluções padrão contendo os analitos pesquisados nas concentrações de 0,2 a 10 µg.kg⁻¹.

Para a obtenção desse conjunto de soluções padrão, é necessária a diluição das soluções padrão elementares Spex® até uma

concentração intermediária, evitando, desta forma, a manipulação de quantidades de material muito pequenas, que resultariam em soluções finais com incertezas associadas muito elevadas. As soluções padrão elementares Spex® foram, então, diluídas até uma concentração intermediária de $2,4 \text{ mg.kg}^{-1}$. Foram preparados aproximadamente 100 g de solução padrão intermediária para cada solução padrão a ser obtida.

3.7.4 Padrões utilizados nas análises isotópicas

Essas soluções foram preparadas a partir de **materiais de referência certificados (CRM)** [VIM 6.14], na forma de U_3O_8 , com concentração isotópica certificada, adquiridos de um fornecedor comercial (New Brunswick Laboratory, Argonne, Illinois, EUA). Os valores apresentados no certificado de análise emitido pelo fornecedor encontra-se na Tabela 17. Esse certificado de análise não apresenta valores de incerteza relativos à pureza química do material, uma vez que não é prevista sua utilização como padrão químico.

Tabela 17- Certificado de análise isotópica do NBL CRM U015

	^{234}U	^{235}U	^{236}U	^{238}U
Percentagem atômica	0,00850	1,5323	0,0164	98,443
<i>Incerteza</i> ^a	$\pm 0,00009$	$\pm 0,0015$	$\pm 0,0001$	$\pm 0,002$
Percentagem em peso	0,00836	1,5132	0,0163	98,462

a. Incerteza declarada para um intervalo de confiança de 95 %.

A obtenção desse conjunto de soluções padrão isotópicas de trabalho envolve uma série de etapas. Inicialmente, é necessária a dissolução de uma alíquota do CRM U015 com ácido nítrico Suprapur® para, posteriormente,

ser diluída com água purificada até uma concentração aproximada de 1000 mg.kg⁻¹. A seguir, é necessária uma nova diluição até uma concentração intermediária de aproximadamente 2,4 mg.kg⁻¹. Foram preparados cerca de 100 g de cada uma destas duas soluções padrão isotópicas.

Análises preliminares de soluções de amostras revelaram a presença de urânio em concentrações inferiores a 1 µg.kg⁻¹ de forma que foram preparadas quatro soluções padrão isotópicas de trabalho nas concentrações de 0,1, 0,2, 0,5 e 1 µg.kg⁻¹, a partir da solução padrão isotópica intermediária de 2,4 mg.kg⁻¹.

4 ANÁLISE E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Os resultados das medições realizadas foram obtidos a partir das soluções de amostras e de materiais de referência certificados oriundos dos três métodos distintos de processamentos descritos no Item 3.5.2.

Esses resultados estão separados em função do método utilizado no procedimento de medição da grandeza a ser quantificada. A grandeza a ser medida no espectrômetro de massas é a intensidade da corrente iônica gerada no detector. O primeiro conjunto de resultados foi obtido com o objetivo de quantificar as assinaturas de interesse presentes em baixas concentrações nas soluções de amostras. Esta quantificação foi obtida a partir da correlação entre a intensidade da corrente iônica medida para um determinado elemento da assinatura de interesse presente em uma solução padrão elementar de concentração conhecida, e a corrente iônica gerada no detector pelo mesmo elemento presente na solução de amostra. Este procedimento de medição foi denominado "*medição da concentração elementar*" e o mensurando é a concentração de um determinado elemento na amostra. O segundo conjunto de resultados foi obtido com o objetivo de quantificar a razão de abundância isotópica dos isótopos de urânio presentes nas soluções. Neste caso, essa quantificação foi obtida sem a necessidade de um padrão de comparação, já que as medições são absolutas, realizadas comparando-se as intensidades das correntes iônicas produzidas por cada um dos isótopos de urânio. Este procedimento de medição foi denominado "*medição da razão de abundância isotópica*" e o mensurando é a razão de abundância isotópica dos isótopos ^{234}U , ^{235}U e ^{236}U em relação ao ^{238}U .

A mesma amostra foi sempre submetida aos dois procedimentos de medição. Nem sempre os valores dos mensurandos puderam ser considerados válidos, principalmente em função dos problemas de contaminação externa sofrida pelas soluções de amostras.

Independentemente do destino final (medição ou validação de processamento) da amostra ou da validade dos resultados obtidos nas medições, as amostras de agulhas de pinheiro foram sempre coletadas nos locais escolhidos como sendo pontos de coleta, estrategicamente (sob o ponto de vista geográfico e meteorológico) selecionados no entorno do ponto de emissão selecionado.

As medições foram realizadas com o objetivo de procurar identificar atividades correlacionadas com o enriquecimento isotópico de urânio. Logo, os resultados das medições subsidiam a identificação de material antropogênico nas amostras colhidas nos bioindicadores. Os resultados obtidos não têm o objetivo de medir a variação das assinaturas de interesse ao longo do tempo, ou seja, os pinheiros dos quais foram coletadas as agulhas não foram considerados como sendo biomonitores. Isto não significa que não possam atuar como tal.

4.1 *Medição da concentração elementar*

Inicialmente, foram realizados vários ensaios precursores, destinados a avaliar a eficiência dos métodos de processamento das amostra adotados e do comportamento do instrumento a ser utilizado nas análises frente às características das matrizes de origem vegetal a serem submetidas ao processo de medição.

4.1.1 Preparação dos padrões utilizados nas análises elementares

4.1.1.1 Soluções padrão elementar intermediárias a $2,4 \text{ mg.kg}^{-1}$

Uma vez identificadas e analisadas as principais fontes de incerteza associadas às etapas constituintes do procedimento de preparação das soluções padrão (Item 2.8.1), torna-se necessária a quantificação dessas

incertezas através da estimativa da incerteza padrão associada a cada grandeza avaliada e, posteriormente, da determinação das incertezas padrão combinada e expandida.

$$\underline{m_{2,4mg.kg^{-1}}}$$

Foram preparados aproximadamente 100 g de solução padrão intermediária para cada elemento a ser pesquisado. O procedimento de pesagem envolveu duas etapas: a pesagem do frasco de polipropileno vazio (m_{tara}) e cheio, após ter sido completado com ácido nítrico a $0,98 \text{ mol.kg}^{-1}$ até a massa total equivalente a 100 g líquidos (m_{total}). Cada uma dessas medições está sujeita à variabilidade decorrente de pesagens sucessivas e à incerteza de calibração da balança. A calibração propriamente dita possui duas fontes de incerteza: a sensibilidade e a linearidade da balança. Se as pesagens forem realizadas na mesma balança e num curto período de tempo, a sensibilidade pode ser desprezada.

A massa da solução intermediária do padrão elementar foi obtida através da diferença de pesagens, ou seja, através de duas medições independentes, realizadas na mesma balança, num período curto de tempo. Portanto, a contribuição da sensibilidade pode ser ignorada e a Tabela 18 apresenta o resultado das medições, para a solução de urânio (U).

Tabela 18- Medição da massa de solução intermediária padrão elementar de U

Descrição		Valor x_i (mg)
Massa do frasco com a solução (observada)	m_{total}	146.311,52
Massa do frasco de polipropileno (observada)	m_{tara}	46.086,64
Massa de solução (calculada)	$m_{2,4mg.kg^{-1}}$	100.224,88

Repetibilidade:

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 sempre determinada através de um conjunto de dez pesagens sucessivas de dois pesos padrão de verificação (Tabela 15), sendo um de massa próxima ao valor da tara (50 g) e o outro de massa próxima ao peso bruto (100 g). A seguir, a diferença D foi calculada para cada um dos $n = 10$ pares de medidas.

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 8, página 46. A melhor estimativa para a diferença entre as massas dos pesos padrão de verificação, foi, portanto $\bar{D} = 49.981,83$ mg.

Para a grandeza $X_1 = D$, a diferença obtida durante o processo de $n = 10$ pesagens independentes $X_{1,k} = D_k$, a incerteza padrão $u(x_1)$ de sua estimativa $x_1 = \bar{X}_1 = \bar{D}$ é $u(x_1) = s(\bar{X}_1) = s(\bar{D})$, com $s^2(\bar{D})$ dado pela Equação 11, página 47. Para os valores experimentais obtidos, resultou $u(x_1) = 0,008$ mg.

Calibração/linearidade:

O certificado de calibração da balança, resumido na Tabela 14, fornece um erro [VIM 3.10] de indicação equivalente a $\pm 0,42$ mg para a linearidade. Este valor é a diferença máxima 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 12, página 48. Logo,

$$u(x_2) = \frac{0,42}{\sqrt{3}} = 0,242 \text{ mg.} \quad (33)$$

Finalmente, as duas componentes de incerteza da medição de massa, a repetibilidade e a linearidade, necessitam ser combinadas para fornecer a incerteza padrão combinada $u_c(m_{2,4mg.kg^{-1}})$ da massa de solução padrão intermediária contida dentro dos frascos de polipropileno.

Essa combinação é feita através da Equação 15, página 49, onde a contribuição da repetibilidade foi levada em consideração apenas uma vez já que o desvio padrão das diferenças entre a tara e o peso bruto foi determinado diretamente. A contribuição da linearidade foi computada duas vezes, uma para a tara e outra para o peso bruto. Logo,

$$u_c(m_{2,4mg.kg^{-1}}) = \sqrt{0,008^2 + 2 \times 0,242^2} = 0,343 \text{ mg.} \quad (34)$$

C_{Spex}

A concentração das soluções padrão elementares Spex® utilizadas varia desde 996 mg.kg⁻¹ (Pb) até 1005 mg.kg⁻¹ (Co, Ni, Th). O certificado de análise de todas as soluções utilizadas declara uma incerteza igual a ±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 12, página 48. No caso do urânio, este valor foi obtido por:

$$u(C_{Spex}) = \frac{1003 \times 0,005}{\sqrt{3}} = 2,895 \text{ mg.kg}^{-1}. \quad (35)$$

$\underline{m_{Spex}}$

A adição de padrão elementar Spex® aos frascos de polipropileno, para diluição com ácido nítrico a $0,98 \text{ mol.kg}^{-1}$ até a concentração intermediária ($C_{2,4 \text{ mg.kg}^{-1}}$), foi feita com o auxílio de uma micropipeta de volume máximo equivalente a $1000 \mu\text{l}$. As características desta micropipeta, fornecidas pelo fabricante, encontram-se na Tabela 16. A massa de solução fornecida pela micropipeta está sujeita a duas fontes principais de incerteza: a repetibilidade da massa fornecida e a incerteza de calibração da micropipeta.

Repetibilidade da massa fornecida:

O uso de uma micropipeta para a manipulação de pequenas massas de solução, em geral, não garante o completo fornecimento/esgotamento de seu conteúdo. Para estimar a variabilidade de uma determinada quantidade fornecida pela micropipeta é necessário considerar as diversas faixas nas quais essa quantidade possa estar situada. Apesar do certificado de calibração da micropipeta utilizada (Tabela 16) fornecer um valor para a **precisão da medição** [ISO 3534-1, 3.14], [VIM 3.5, Nota 2] e, conseqüentemente, permitir a avaliação da incerteza associada à repetibilidade através de um método do Tipo B, neste trabalho a repetibilidade de um fornecimento equivalente a 240 mg foi verificada antecipadamente através de uma operação repetitiva de dez enchimentos, fornecimentos e pesagens sucessivas. O valor estimado da quantidade fornecida, calculado de acordo com a Equação 8, página 46, resultou $\bar{m}_{Spex} = 241,73 \text{ mg}$.

Desta forma, para a quantidade $X_1 = m_{Spex}$, para o processo de $n = 10$ pesagens independentes, a incerteza padrão $u(x_1)$ de sua estimativa $x_1 = \bar{X}_1 = \bar{m}_{Spex}$ é $u(x_1) = s(\bar{X}_1)$, com $s^2(\bar{X}_1)$ dado pela Equação 11, página 47. Para os valores experimentais obtidos, resultou $u(x_1) = 0,333 \text{ mg}$.

Calibração/Linearidade:

Os limites da **exatidão da medição** [VIM 3.5] da massa fornecida pela micropipeta utilizada também estão declarados no seu certificado de

calibração (Tabela 16). Contudo, neste trabalho, procurou-se determinar este valor de uma forma independente, através das operações utilizadas para a estimativa da repetibilidade. Para cargas aplicadas na balança utilizada até um limite máximo igual a 1 g, o certificado de calibração (Tabela 14) fornece um erro máximo de indicação igual a $\pm 0,12$ mg. Procedendo-se à 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 de concentração medidos dentro do intervalo fornecido, a incerteza padrão correspondente foi obtida através da Equação 12, página 48, resultando $u(x_2) = 0,12/\sqrt{3} = 0,069$ mg.

O valor encontrado para m_{Spex} foi 241,73 mg e, combinando as duas contribuições à incerteza $u(m_{Spex})$ da massa m_{Spex} através da Equação 15, página 49, resultou $u_c(m_{Spex}) = \sqrt{0,333^2 + 0,069^2} = 0,340$ mg.

Se, ao invés de determinar de uma forma independente as incertezas decorrentes da repetibilidade e da linearidade, tivéssemos utilizado os valores declarados pelo fabricante, conforme Tabela 16, na melhor das hipóteses, considerando uma distribuição retangular, teríamos:

$$u_c(m_{Spex}) = \sqrt{\left(\frac{0,725}{\sqrt{3}}\right)^2 + \left(\frac{0,725}{\sqrt{3}}\right)^2} = 0,591 \text{ mg}, \quad (36)$$

que é um valor 74 % superior ao obtido experimentalmente.

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 Tabela 19 apresenta os valores de todas as variáveis da Equação 19, página 54, suas incertezas padrão e suas incertezas padrão relativas para a solução padrão intermediária de urânio.

Tabela 19- Valores e incertezas da solução padrão intermediária de U

Descrição		Valor	Incerteza padrão	Incerteza padrão relativa
		x_i	$u(x_i)$	$u(x_i)/x_i$
Massa a 2,4 mg.kg ⁻¹	$m_{2,4\text{mg.kg}^{-1}}$	100.224,88 mg	0,343 mg	0,0000034
Concentração Spex	C_{Spex}	1003 mg.kg ⁻¹	2,895 mg.kg ⁻¹	0,0029
Massa padrão Spex	m_{Spex}	241,73 mg	0,340 mg	0,0014

Utilizando-se os valores apresentados na Tabela 19, a concentração da solução padrão intermediária de urânio obtida é $C_U = 2,42 \text{ mg.kg}^{-1}$.

Com o objetivo de combinar as incertezas associadas a cada um dos componentes da expressão multiplicativa dada pela Equação 19, página 54, torna-se necessária a utilização da Equação 17, página 50, apresentada anteriormente.

Utilizando-se, novamente, os valores apresentados na Tabela 19, a incerteza combinada da concentração da solução padrão intermediária de urânio é dada por:

$$u_c(C_U) = 2,42 \times \sqrt{0,0000034^2 + 0,0029^2 + 0,0014^2}, \quad (37)$$

$$u_c(C_U) = 2,42 \times 0,0032,$$

resultou $u_c(C_U) = 0,01 \text{ mg.kg}^{-1}$.

Portanto, a concentração da solução padrão intermediária de urânio, preparada a partir do padrão elementar Spex®, é $C_U = 2,42 \text{ mg.kg}^{-1}$ com uma incerteza padrão combinada $u_c(C_U) = 0,01 \text{ mg.kg}^{-1}$.

Finalmente, é possível examinar as contribuições relativas das diferentes grandezas de entrada na incerteza padrão combinada. A Figura 20 apresenta, através de um histograma das incertezas padrão relativas, a influência da incerteza de medição de cada grandeza de entrada na incerteza global, onde $C_{2,4 \text{ mg.kg}^{-1}}$ representa a incerteza padrão combinada relativa (0,0032) da concentração final obtida para a solução padrão intermediária.

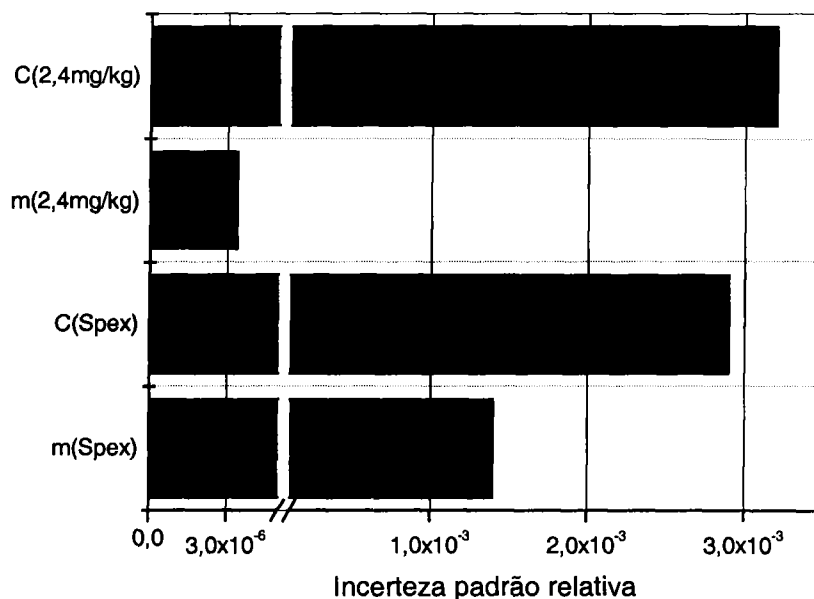


Figura 20- Contribuições das incertezas parciais na incerteza global da concentração da solução intermediária de U

A contribuição da incerteza associada à concentração do padrão elementar Spex® é a maior de todas, seguida, na mesma ordem de grandeza, pela da quantidade de padrão pipetado durante a diluição. A incerteza envolvida no processo de pesagem da solução final obtida praticamente não tem influência sobre a incerteza global obtida.

Procedimento similar foi adotado para o cálculo de todas as concentrações e estimativa das incertezas das soluções padrão intermediárias utilizadas.

4.1.1.2 Soluções das curvas de calibração

Para a quantificação da incerteza associada a esse processo de preparação, torna-se necessário expressar a incerteza associada a cada grandeza avaliada no Item 2.8.2 na forma de incerteza padrão.

m_M

As massas das soluções padrão multielementares foram obtidas por diferença de pesagens e encontram-se apresentadas na Tabela 20. Contribuíram na avaliação das incertezas associadas o efeito da repetibilidade e da linearidade da balança utilizada.

A contribuição da repetibilidade na incerteza desta medição foi determinada através do conjunto de dez pesagens sucessivas de dois pesos padrão de verificação: um de 20.000 mg (valor próximo à tara dos frascos de polipropileno utilizados) e outro de 100.000 mg (valor próximo ao peso bruto obtido). Utilizando-se a Equação 8, página 46, resultou um valor estimado para a diferença entre a pesagem dos dois pesos padrão igual a $\bar{D} = 79.991,83$ mg, com uma incerteza padrão obtida pela Equação 11, página 47, igual a $u(x_1) = 0,009$ mg.

A contribuição relativa à linearidade na medição das massas foi estimada a partir do certificado de calibração da balança, resumido na Tabela 14, que fornece um erro de indicação máximo equivalente a $\pm 0,42$ mg. Considerando-se uma distribuição do tipo retangular uma vez que não existem informações específicas sobre a distribuição dos valores de concentração medidos dentro do intervalo fornecido, a avaliação (do Tipo B) da incerteza padrão foi obtida com o auxílio da Equação 12, página 48, resultando $u(x_2) = 0,242$ mg.

A combinação destas duas componentes de incerteza, através da Equação 15, página 49, resultou $u_c(m_M) = 0,343$ mg.

$$\underline{\bar{C}}_{2,4\text{mg.kg}^{-1}}$$

A concentração final obtida para as soluções padrão intermediárias de cada elemento oscilou entre 2,40 e 2,42 mg.kg⁻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 $\bar{C}_{2,4\text{mg.kg}^{-1}}$ foi obtido através da média aritmética dos n valores independentes, através da Equação 8, página 46, tendo sido sua incerteza padrão estimada através da Equação 11, página 47, resultando $\bar{C}_{2,4\text{mg.kg}^{-1}} = 2,412$ mg.kg⁻¹, e $u(\bar{C}_{2,4\text{mg.kg}^{-1}}) = 0,002$ µg.kg⁻¹.

$$\underline{m}_{2,4\text{mg.kg}^{-1}}$$

Para a produção das cinco soluções padrão multielementares, foi necessário transferir, com uma micropipeta, quantidades equivalentes a aproximadamente 8, 20, 40, 200 e 340 mg de cada solução padrão intermediária para dentro de frascos de polipropileno para serem diluídas, com ácido nítrico a 0,98 mol.kg⁻¹, até um total de 100 g.

Independentemente dos valores declarados nos certificados de calibração das micropipetas de 40 e 1000 µl (Tabela 16), as incertezas associadas à repetibilidade e às quantidades fornecidas por elas foram estimadas através de um processo repetitivo de $n = 10$ pesagens independentes das

alíquotas fornecidas. As suas estimativas foram calculadas através da Equação 8, página 46, e as incertezas padrão associadas à repetibilidade, através da Equação 15, página 49. A contribuição à incerteza $u(m_{2,4\text{mg.kg}^{-1}})$ das massas fornecidas $m_{2,4\text{mg.kg}^{-1}}$ decorrente da linearidade da balança utilizada foi avaliada a partir do seu certificado de calibração (Tabela 14), que fornece um erro máximo de indicação igual a $\pm 0,12$ mg para cargas até 1 g. A avaliação da estimativa desta incerteza padrão é feita considerando-se uma distribuição retangular, com o auxílio da Equação 12, página 48. A combinação destas duas incertezas padrão foi feita através da Equação 15, página 49. Os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 20.

Os valores finais de concentração de cada uma das cinco soluções padrão multielementares foram obtidos através da Equação 20, página 56, e a estimativa da incerteza padrão associada a esta preparação, através da Equação 17, página 50. A compilação de todos esses resultados encontra-se na Tabela 20.

Tabela 20- Valores e incertezas das soluções padrão multielementares

$m_{2,4\text{mg.kg}^{-1}}$ ^a (mg)	$u(m_{2,4\text{mg.kg}^{-1}})$ ^b (mg)	m_M ^c (mg)	$u(m_M)$ ^d (mg)	C_M ^e ($\mu\text{g.kg}^{-1}$)	$u(C_M)$ ^f ($\mu\text{g.kg}^{-1}$)
341,43	0,950	105.333,15	0,343	7,82	0,023
203,22	0,743	103.298,11	0,343	4,75	0,018
40,10	0,881	100.776,67	0,343	0,96	0,021
19,77	0,693	100.328,82	0,343	0,48	0,017
7,99	0,388	100.209,56	0,343	0,19	0,009

- Massa de solução padrão intermediária transferida com a micropipeta.
- Incerteza associada à massa de solução padrão intermediária transferida.
- Massa final de solução padrão multielementar.
- Incerteza associada à massa final de solução padrão multielementar.
- Concentração final da solução padrão multielementar.
- Incerteza associada à concentração da solução padrão multielementar.

Novamente, é possível examinar as contribuições relativas das diferentes grandezas de entrada à incerteza padrão combinada. A Tabela 21 apresenta os valores de todas as variáveis da Equação 20, página 56, suas incertezas padrão e suas incertezas padrão relativas para a solução padrão multielementar a $7,82 \mu\text{g}.\text{kg}^{-1}$.

Tabela 21- Valores e incertezas da solução padrão multielementar de concentração $7,82 \mu\text{g}.\text{kg}^{-1}$

Descrição		Valor	Incerteza padrão	Incerteza padrão relativa
		x_i	$u(x_i)$	$u(x_i)/x_i$
Massa a $7,8 \mu\text{g}.\text{kg}^{-1}$	m_M	105.333,15 mg	0,343 mg	0,0000033
Concentração média	$\bar{C}_{2,4\text{mg}.\text{kg}^{-1}}$	2,41 $\text{mg}.\text{kg}^{-1}$	0,002 $\text{mg}.\text{kg}^{-1}$	0,0008
Massa transferida	$m_{2,4\text{mg}.\text{kg}^{-1}}$	341,43 mg	0,950 mg	0,0028

A Figura 21 apresenta, através de um histograma das incertezas padrão relativas, a influência da incerteza de medição de cada grandeza de entrada na incerteza global, onde C_M representa a incerteza padrão combinada relativa (0,0029) da concentração final obtida para a solução padrão multielementar a $7,82 \mu\text{g}.\text{kg}^{-1}$.

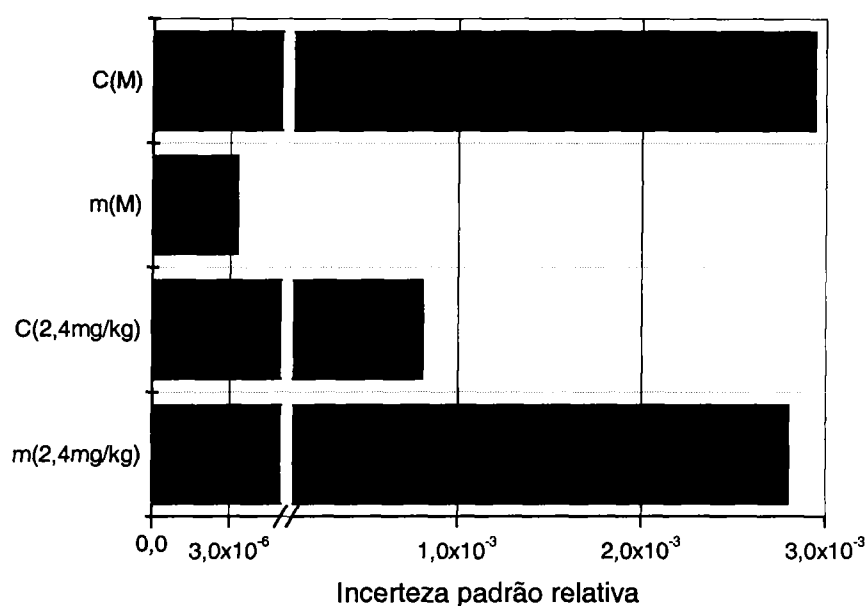


Figura 21- Contribuições das incertezas na solução padrão multielementar

A contribuição da incerteza associada à transferência das alíquotas de padrões intermediários predomina, seguida, na mesma ordem de grandeza, pela incerteza associada à concentração média das soluções padrão intermediárias. Novamente, a incerteza envolvida no processo de pesagem da solução final obtida, praticamente não tem influência sobre a incerteza global obtida.

Uma análise das Figura 20 e Figura 21 revela que qualquer melhoria que se pretenda inserir no procedimento de preparação das soluções padrão intermediária e multielementar, com o objetivo de diminuir a incerteza global obtida, deve estar relacionada com a transferência de pequenas quantidades de solução através do uso de micropipetas.

Os resultados finais do valor da concentração das soluções de padrão multielementar obtido e das correspondentes incertezas globais estimadas encontram-se apresentados na Tabela 22.

Tabela 22- Concentração das soluções padrão multielementares

Concentração C ($\mu\text{g.kg}^{-1}$)	Incerteza combinada $u_c(C)$ ($\mu\text{g.kg}^{-1}$)	Incerteza expandida ^a $U(C)$ ($\mu\text{g.kg}^{-1}$)
7,82	0,023	$\pm 0,05$
4,75	0,018	$\pm 0,04$
0,96	0,021	$\pm 0,04$
0,48	0,017	$\pm 0,03$
0,19	0,009	$\pm 0,02$

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

4.1.2 Otimização dos parâmetros do instrumento

A otimização dos parâmetros operacionais foi obtida através da análise do comportamento apresentado pelo instrumento em função da variação progressiva desses parâmetros avaliados. Na maioria das situações, um melhor comportamento está associado à maximização da intensidade das correntes iônicas obtidas no detector do instrumento. Para a realização do procedimento de otimização do instrumento, foi utilizada a solução padrão multielementar a $0,96 \mu\text{g.kg}^{-1}$.

O procedimento de otimização é obrigatório antes do início de qualquer seqüência de medição a ser efetuada no instrumento. Antes de iniciar as medições propriamente ditas, o equipamento deve ter sido ligado há pelo menos 30 minutos, com a finalidade de permitir uma estabilização das informações geradas no detector. A seguir, é necessário realizar uma maximização da intensidade da corrente iônica obtida no detector do instrumento. Esta maximização é obtida através do ajuste de uma série de parâmetros do instrumento, tais como focalização e deflexão do feixe iônico na direção "x" e "y",

forma do pico e fluxo do gás da amostra. Este último, é um parâmetro crítico na maximização e estabilização do sinal, uma vez que é responsável pelo tamanho da partícula obtida a partir da solução nebulizada.¹³⁷ Uma vez maximizada a intensidade da corrente iônica, torna-se necessária a calibração da escala de massas do instrumento, através do ajuste do conversor digital para analógico (“*analog to digital converter*”, ADC). A escala de massas é normalmente calibrada em toda a extensão da faixa de massas (6 a 254 unidades de massa atômica).

4.1.3 Procedimento de medição

Todas as medições das concentrações elementares foram realizadas no modo de varredura eletrostática (“*E-scan*”). A aquisição dos dados foi realizada sobre toda a região do pico, ou seja, numa extensão (“*Mass Window*”) equivalente a 100 % da largura total do pico. Considerando um conjunto de 20 amostragens (“*Samples per Peak*”) realizadas por toda a extensão do pico, na janela com uma extensão equivalente a 100 % deste total, são realizadas um total de 20 medições sobre o pico, conforme apresentado na Figura 22, para a solução multielementar a $0,96 \mu\text{g.kg}^{-1}$ e massas 232 e 238.

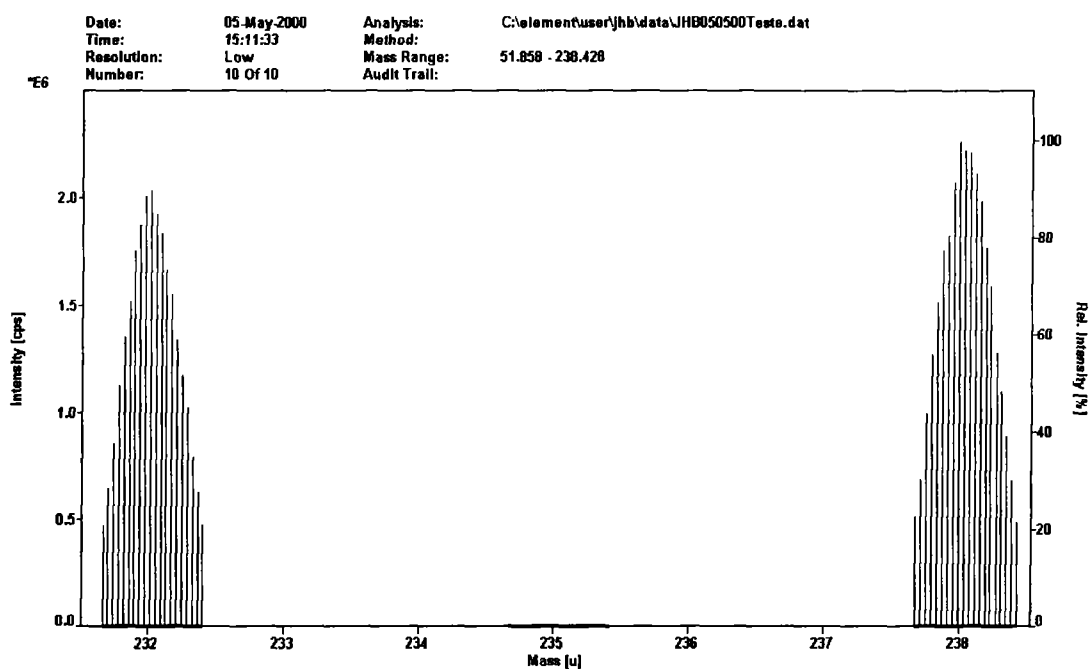


Figura 22- Áreas de integração relativas às massas 232 (Th) e 238 (U)

O tempo (“*Sample Time*” ou “*Dwell Time*”) estabelecido para a medição de cada isótopo, igual a 0,010 s, resultou num tempo de varredura (“*Segment Duration*” ou “*Scan Duration*”) igual a 0,200 s por isótopo, ou 1,6 segundos para a varredura completa dos 7 isótopos (“*Scan Time*”). Estes parâmetros, otimizados e utilizados em todas as análises, encontram-se resumidos na Tabela 23.

Tabela 23- Características do instrumento utilizado e parâmetros de medição otimizados para concentrações elementares

Instrumento	ELEMENT ICP-MS
Radio frequência	1253 W
Resolução	300
Vazão de argônio ^a	
Externa	14,29 l.min ⁻¹
Intermediária	1,45 l.min ⁻¹
Interna	1,25 l.min ⁻¹
Nebulizador	Meinhard
Câmara de nebulização (“ <i>Spray Chamber</i> ”)	Scott, refrigerada
Sensibilidade do instrumento para U	$2,2 \times 10^6$ íons.s ⁻¹ .µg ⁻¹ .kg
Limite de detecção para U	0,1 pg.g ⁻¹
Vazão de amostra ^a	1,0 ml.min ⁻¹
Tempo total da análise	14 s
Detector iônico	SEM (“ <i>Secondary electron multiplier</i> ”)
Modo de aquisição	Varredura eletrostática (“ <i>E-scan</i> ”)
Tempo de integração por isótopo	0,20 s
Janela de integração	100 % da largura do pico
Número de amostras por janela	20
Número de varreduras	10
Tempo de amostragem	0,010 s
Amostragens por pico	20

a. Valor otimizado a cada análise realizada.

O conjunto dos 7 isótopos foi amostrado 10 vezes, resultando num tempo total de análise de 14 segundos. O tempo total da análise foi otimizado de forma a obter-se o menor desvio padrão relativo fornecido pelo instrumento, para a solução padrão multielementar na concentração de 0,96 µg.kg⁻¹, conforme apresentado na Figura 23, para o In, Ir e U.

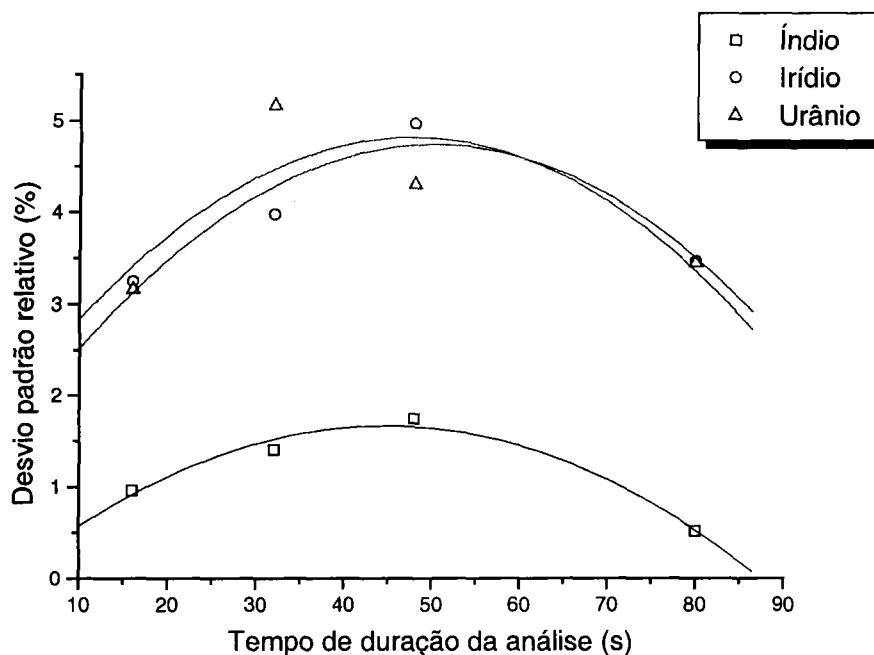


Figura 23- Desvio padrão relativo em função do tempo total da análise

4.1.4 Limite de detecção e sensibilidade

O limite de detecção (menor valor detectável) do instrumento para cada um dos elementos submetidos ao processo de medição, definido conforme recomendações da IUPAC,^{138, 139} foi determinado através da utilização do critério 2σ , onde " σ " representa o desvio padrão da intensidade das correntes iônicas obtidas na medição das soluções de branco.^{82, 96} Como solução de branco, foi utilizado ácido nítrico a $0,29 \text{ mol.kg}^{-1}$ e como padrão, a solução padrão multielementar a $0,96 \text{ } \mu\text{g.kg}^{-1}$. Os limites de detecção são função tanto da qualidade da solução de branco como da **sensibilidade** [VIM 5.10] de detecção do instrumento em relação aos diversos elementos submetidos ao processo de medição. Valores médios de sensibilidades e dos limites de detecção do instrumento, obtidos durante o período no qual foram realizadas as medições, encontram-se na Tabela 24.

Valores da mesma ordem de grandeza foram obtidos em instrumentos similares.^{54, 58, 108}

O limite de detecção instrumental é um parâmetro utilizado na comparação de instrumentos diferentes. Para expressar o valor da menor quantidade capaz de ser medida por um determinado instrumento, normalmente é usado o critério de 10σ , denominado Limite de Quantificação (mínimo valor quantificável).^{82, 139}

Tabela 24- Sensibilidades e limites de detecção do instrumento, observados durante o processo de medição

Elemento	Isótopo medido		Limite de detecção ^b (pg.g ⁻¹)	Sensibilidade x 10 ⁵ (ions.s ⁻¹ .µg ⁻¹ .kg)
	Massa	P ^a (%)		
Cobalto	⁵⁹ Co	100	1,6	1,7
Níquel	⁶⁰ Ni	26,23	18,8	1,1
Lantânio	¹³⁹ La	99,910	0,1	10,4
Cério	¹⁴⁰ Ce	88,450	0,1	9,6
Samário	¹⁴⁹ Sm	13,82	0,2	1,7
Tório	²³² Th	100	0,2	15,7
Urânio	²³⁸ U	99,2745	0,1	13,2

a. Abundância isotópica representativa (átomos %).³

b. Limites de detecção calculados com o nível de confiança de 95 %.

4.1.5 Estudo de recuperação por adição de padrão

Um ensaio de recuperação foi realizado com soluções de amostras submetidas à digestão ácida assistida por microondas e à lixiviação ácida. Foram adicionados às soluções de amostras processadas por digestão

ácida assistida por microondas (amostras do tipo A), fazendo-se uso das soluções padrão elementares na concentração de $2,4 \text{ mg.kg}^{-1}$, cerca de $1,0 \text{ mg.kg}^{-1}$ de cada um dos elementos a serem submetidos ao processo de medição de conteúdo elementar. Nas soluções de amostras processadas por lixiviação ácida (amostra do tipo B), a quantidade adicionada foi de $0,6 \text{ mg.kg}^{-1}$. A recuperação média de todos os elementos adicionados e submetidos ao processo de medição utilizando um padrão interno situou-se em torno de 90 % com uma incerteza média estimada de 5 %, como pode ser observado na Figura 24. As melhores recuperações foram obtidas nas soluções de amostras processadas por digestão ácida assistida por microondas. Os valores obtidos são compatíveis com os valores típicos, que situam-se entre 80-90 % para a lixiviação ácida e entre 83-99 % para a digestão ácida assistida por microondas.⁵⁹

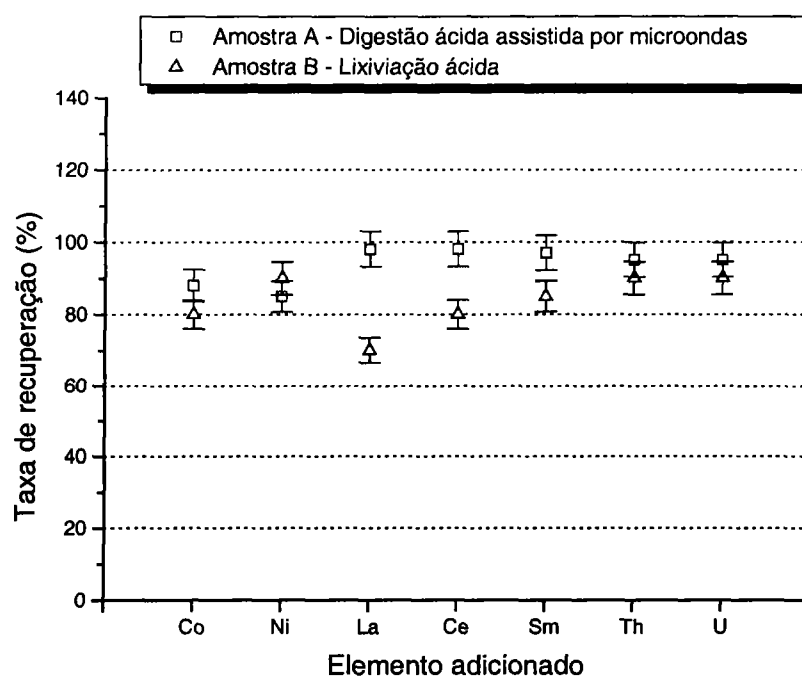


Figura 24- Recuperação de $1,0 \text{ mg.kg}^{-1}$ de cada elemento, adicionado à amostra A, e de $0,6 \text{ mg.kg}^{-1}$ adicionado à amostra B

4.1.6 Quantificação das incertezas

As medições de concentração elementar foram realizadas em soluções de amostras obtidas a partir dos três métodos de processamento das agulhas de pinheiro, conforme descrito no Item 2.10.

Nas soluções de amostras obtidas a partir da lavagem ácida das agulhas de pinheiro, são apresentados apenas os valores de concentração obtidos nas soluções, uma vez que não é possível realizar uma correlação única com a massa de agulhas de pinheiro secas submetidas ao processamento.

Todos os resultados de medição obtidos a partir das soluções de amostras foram corrigidos em relação aos fatores de recuperação obtidos em estudo de recuperação de adição de padrão, Item 4.1.5.

Antes da extração de uma alíquota de amostra de agulha de pinheiro, seca conforme procedimento descrito no Item 3.5.2.1, para ser submetida a qualquer um dos três métodos distintos de processamento, as amostras foram homogeneizadas. Após a homogeneização, a alíquota foi extraída, submetida a uma medição de peso e, posteriormente, processada. O processamento das amostras seguiu as etapas descritas no Item 3.5.2.2 a 3.5.2.4.

Uma vez obtida a solução da amostra, esta foi submetida a um procedimento de medição no instrumento, utilizando um método de calibração externa. Desta 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 no Item 2.10.2. A Figura 25 apresenta uma seqüência típica utilizada como método de análise da concentração elementar nas soluções de amostras.

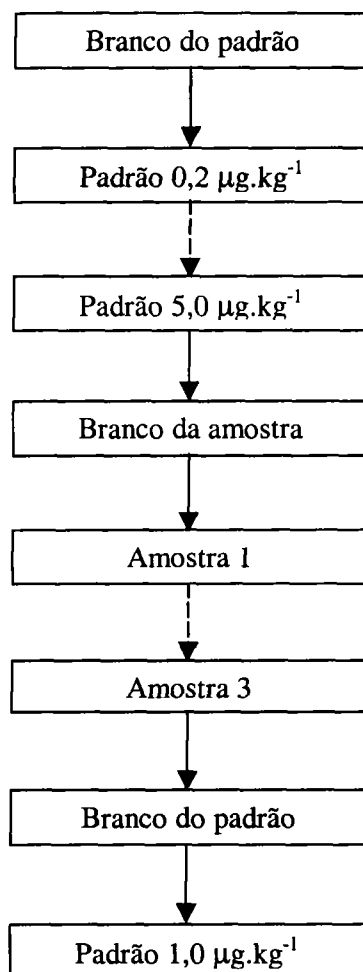


Figura 25- Método utilizado nas medições de concentração elementar

Para a quantificação da incerteza associada a esse processo de medição, torna-se necessário expressar a incerteza associada a cada grandeza avaliada no Item 2.10.2 na forma de incerteza padrão, conforme detalhado no Item 4.1.1.1.

$\underline{m_{seca}}$ e $\underline{m_{cal}}$

As massas das alíquotas de amostras de agulhas de pinheiro secas (m_{seca}) transferidas ao tubo de Teflon® do forno de microondas, e de cinzas (m_{cal}) transferidas ao bécher de Teflon® para serem lixiviadas, foram

obtidas por diferença de pesagens na balança Mettler (Tabela 13). Contribuíram, na avaliação das incertezas associadas, o efeito da repetibilidade e da linearidade da balança utilizada.

A contribuição da repetibilidade na incerteza dessas medições foi determinada através do conjunto de dez pesagens sucessivas de dois pesos padrão de verificação com massas próximas aos valores da tara e do peso bruto. Utilizando-se a Equação 8, página 46, determinou-se um valor estimado para a diferença de pesagens entre os dois pesos padrão de verificação, associado a uma incerteza padrão obtida pela Equação 11, página 47, igual a $u(x_1) = 0,010$ mg.

A contribuição relativa à linearidade na medição das massas foi estimada a partir do certificado de calibração da balança, resumido na Tabela 14, que fornece um erro de indicação máximo equivalente a $\pm 0,42$ mg. Considerando-se uma distribuição do tipo retangular, a avaliação (do Tipo B) da incerteza padrão foi obtida com o auxílio da Equação 12, página 48, resultando $u(x_2) = 0,242$ mg.

As duas componentes de incerteza da medição de massa, a repetibilidade e a linearidade, necessitam ser combinadas para fornecer a incerteza padrão combinada $u_c(m)$ da massa das alíquotas transferida aos respectivos frascos de reação.

Essa combinação é feita através da Equação 15, página 49, onde a contribuição da repetibilidade foi levada em consideração apenas uma vez, já que o desvio padrão das diferenças entre a tara e o peso bruto foi determinado diretamente. A contribuição da linearidade foi computada duas vezes, sendo uma para a tara e outra para o peso bruto, resultando $u_c(m) = 0,343$ mg.

Em todos os processos de medição dessas massas, a contribuição da sensibilidade na calibração foi desprezada e o valor da incerteza combinada, considerado constante.

m_{sol} e m_{final}

As massas da solução de amostra obtida após a diluição (m_{sol}) e de cinzas obtida após a calcinação das agulhas de pinheiro secas (m_{final}), foram obtidas por diferença de pesagens na balança Gehaka (Tabela 13). Contribuíram, na avaliação das incertezas associadas, o efeito da repetibilidade e da linearidade da balança utilizada.

As contribuições relativas à repetibilidade e à linearidade na medição das massas foi estimada a partir do manual de operação da balança, cujos dados estão reproduzidos na Tabela 13. O fabricante fornece, tanto para a contribuição da repetibilidade como da linearidade, um valor equivalente a $\pm 2,00$ mg. Considerando-se uma distribuição do tipo retangular, a avaliação (do Tipo B) da incerteza padrão foi obtida com o auxílio da Equação 12, página 48, resultando $u(x_1) = u(x_2) = 1,155$ mg.

As duas componentes de incerteza da medição de massa, a repetibilidade e a linearidade, necessitam ser combinadas para fornecer a incerteza padrão combinada $u_c(m)$ das massas das soluções e das cinzas obtidas.

A combinação dessas duas componentes de incerteza, através da Equação 15, página 49, resultou $u_c(m) = 2,000$ mg.

Em todos os processos de medição dessas massas, novamente, a contribuição da sensibilidade na calibração foi desprezada e o valor da incerteza combinada, considerado.

R_i

Estudos de recuperação por adição de padrão indicaram que a recuperação média, de todos os elementos adicionados e submetidos ao processo de medição utilizando um padrão interno, situou-se torno de 90 % (Item 4.1.5), com um desvio padrão experimental médio atribuído de 5 % para

todos os elementos. A incerteza padrão associada a esta grandeza será, então, $u(R_i) = 0,05$.

Todos os valores de concentração elementar obtidos através das Equações 24 e 25, página 61, tiveram o percentual de recuperação incluídos no resultado final e a respectiva incerteza incluída na estimativa da incerteza global obtida.

Cs_i

Valores de concentração elementar foram obtidos através de medições efetuadas nas soluções de amostras obtidas pelos três métodos de processamento utilizados. A concentração elementar de cada analito presente nas soluções de amostra foi calculada a partir de uma curva de calibração, preparada utilizando-se as soluções padrão multielementares cujas características encontram-se na Tabela 20. As incertezas estimadas desses valores foram obtidas a partir da Equação 29, página 65.

4.1.7 Resultados analíticos

Amostras de agulhas de pinheiro foram coletadas nos locais identificados pelos números 1 a 5, indicados na Figura 14. Amostras destinadas às análises foram processadas de acordo com os procedimentos descritos no Item 3.5.

Soluções de branco desempenham um papel de grande importância em medições de soluções de amostras nas quais os analitos de interesse encontram-se presentes em quantidades extremamente baixas. O desvio padrão obtido durante o processo de medição da solução de branco determina o limite de detecção e quantificação intrínseco ao procedimento de medição utilizado. Essas soluções foram agrupadas em duas categorias: a primeira fornece informações relativas ao background do instrumento utilizado, na região de interesse (no caso, na região da massa de interesse), a segunda,

contem informações relativas à contaminação provocada pelos reagentes, amostragens, preparação e manipulação da amostra.

Essas duas categorias de solução de branco foram usadas de maneira intensiva ao longo de todos os processos de medição, com o objetivo de acompanhar o estado da capacidade de medição do instrumento e compensar a presença de materiais oriundos de contaminação e interferentes agregados durante o processamento da amostra.

Com o objetivo de estabelecer um critério de controle da exatidão do processo de medição, foi processado paralelamente às amostras e às soluções de branco, um material de referência, certificado na sua composição elementar, obtido a partir de agulhas de pinheiro (NIST SRM 1575). A existência de um material de referência certificado, cuja matriz é exatamente igual à da amostra, representa uma ferramenta eficaz no monitoramento de todas as etapas do processamento da amostra e do procedimento de medição utilizado.

4.1.7.1 Material de referência certificado NIST SRM 1575

A repetibilidade dos procedimentos adotados com as amostras submetidas ao processamento por digestão ácida assistida por microondas e lixiviação ácida, obtida durante o período de realização das medições, pode ser verificada através dos resultados das medições efetuadas no material de referência certificado NIST SRM 1575, processado paralelamente às amostras.

Os resultados obtidos através das medições efetuadas no material de referência certificado, apresentados na Tabela 25, foram calculados a partir das Equações 24, 25, página 61, e 26, página 63.

Os valores de concentração elementar resultantes para cada elemento medido, relativos ao material de referência certificado, apresentados na Tabela 25, estão acompanhados do desvio padrão experimental relativo

percentual fornecido pelo instrumento durante o processo de medição. Esta Tabela apresenta, também, para comparação, alguns valores de concentração encontrados na literatura para estes elementos medidos no mesmo material de referência certificado. Os valores certificados apresentados estão acompanhados de um intervalo de confiança ($\pm a$) sem que tenha sido fornecido um nível de ou da confiança.

Tabela 25- Valores de concentração C , em mg.kg^{-1} de material seco, obtidos na análise do material de referência certificado NIST SRM 1575

E	Lixiviação		Microondas		Referências			
	C^a	$s(\%)^b$	C	$s(\%)$	NIST	Date, A. ⁹⁶	Gladney ¹⁴⁰	Machado ⁵⁵
Co	0,131	5	0,117	2	(0,1) ^c	0,0788	0,132	ND ^d
Ni	2,60	2	2,70	2	(3,5)	3,04	2,2	ND
La	0,170	5	0,170	4	(0,2)	ND	0,14	0,176 0,019 ^e
Ce	0,270	3	0,280	3	(0,4)	0,19	ND	0,367 0,018
Sm	0,040	3	0,030	6	ND	ND	ND	0,026 0,002
Th	0,024	4	0,041	3	0,037 0,003 ^f	ND	0,034	ND
U	0,0170	5	0,0220	3	0,020 0,004	ND	0,015	ND

- a. Concentração elementar relativa ao peso seco.
- b. Desvio padrão experimental percentual obtido para 10 aquisições.
- c. Valor indicativo, não certificado.
- d. Não determinado.
- e. Desvio padrão.
- f. Intervalo de confiança do valor certificado.

Os dois métodos de processamento utilizados no material de referência certificado produziram resultados de concentração compatíveis com os valores certificados e apresentados na literatura. Os valores obtidos para as

medições realizadas nas soluções oriundas do processamento por digestão ácida assistida por microondas apresentaram um desvio padrão experimental relativamente menor.

A Tabela 26 apresenta valores resultantes da medição de uma alíquota distinta do material de referência certificado processado por digestão ácida assistida por microondas e por lixiviação ácida, com as respectivas incertezas globais estimadas. Para o cálculo da concentração elementar, foram utilizadas as Equações 24, 25, página 61, e 26, página 63. Para a estimativa das incertezas associadas às medições, foi utilizada agora a sistemática descrita no Item 2.10.2. Essas estimativas foram obtidas considerando-se a medição de um conjunto de soluções padrão multielementares destinadas ao estabelecimento da função de calibração, e de três soluções de material de referência certificado, para a obtenção da concentração elementar.

A sistemática descrita no Item 2.10.2, destinada a estimar as componentes da incerteza associadas às medições das concentrações elementares do material de referência certificado, está exemplificada a seguir, para a medição da concentração de urânio na solução obtida a partir do processamento por digestão ácida assistida por microondas.

Tabela 26- Valores de concentração C , em mg.kg^{-1} de material seco, e das incertezas estimadas U , obtidos para o material de referência NIST SRM 1575

E	Lixiviação		Microondas		Referências			
	C^a	U^b	C	U	NIST	Date, A. ⁹⁶	Gladney ¹⁴⁰	Machado ⁵⁵
Co	0,13	0,02	0,12	0,01	(0,1) ^c	0,0788	0,132	ND ^d
Ni	2,3	0,3	3,1	0,4	(3,5)	3,04	2,2	ND
La	0,12	0,02	0,15	0,02	(0,2)	ND	0,14	0,176 0,019 ^e
Ce	0,24	0,03	0,22	0,02	(0,4)	0,19	ND	0,367 0,018
Sm	0,02	0,01	0,02	0,01	ND	ND	ND	0,026 0,002
Th	0,026	0,003	0,031	0,004	0,037 0,003 ^f	ND	0,034	ND
U	0,018	0,002	0,023	0,005	0,020 0,004	ND	0,015	ND

- a. Concentração elementar relativa ao peso seco.
b. Incerteza expandida resultante do produto da incerteza combinada por um fator de abrangência $k=2$, para um nível da confiança de aproximadamente 95 %.
c. Valor indicativo, não certificado.
d. Não determinado.
e. Desvio padrão.
f. Intervalo de confiança do valor certificado.

A Tabela 27 apresenta os valores de todas as variáveis da Equação 24, página 61, suas incertezas padrão e suas incertezas padrão relativas para a concentração de urânio medida em uma solução do material de referência certificado.

Tabela 27- Valores e incertezas da concentração de U medidas no material de referência certificado NIST SRM 1575

Descrição	Valor x_i	Incerteza padrão $u(x_i)$	Incerteza relativa $u(x_i)/x_i$
m_{sol}	250.034,00 mg	2,00 mg	0,000008
m_{seca}	514,040 mg	0,343 mg	0,000667
m_{estufa}	1000,00 mg	3,00 mg	0,003000
R_U	0,95	0,05	0,052632
Cs_U	0,045 $\mu\text{g.kg}^{-1}$	0,004 $\mu\text{g.kg}^{-1}$	0,088889

Utilizando-se os valores apresentados na Tabela 27, a concentração de urânio encontrada no material de referência certificado foi obtida através das Equações 24, página 61, e 26, página 63, resultando $0,023 \text{ mg.kg}^{-1}$.

Com o objetivo de combinar as incertezas associadas a cada um dos componentes da expressão dada pela Equação 24, página 61, tornou-se necessária a utilização da Equação 17, página 50, apresentada anteriormente. Utilizando-se, novamente, os valores apresentados na Tabela 27, a incerteza combinada da concentração de urânio resultou $0,0024 \text{ mg.kg}^{-1}$.

Portanto, a concentração de urânio resultante deste processo de medição no material de referência certificado NIST SRM 1575 resultou em $C_U = 0,023 \text{ mg.kg}^{-1}$, com uma incerteza padrão combinada $u_c(C_U) = 0,0024 \text{ mg.kg}^{-1}$.

A Figura 26 apresenta a influência da incerteza padrão relativa de cada grandeza de entrada na incerteza global de medição.

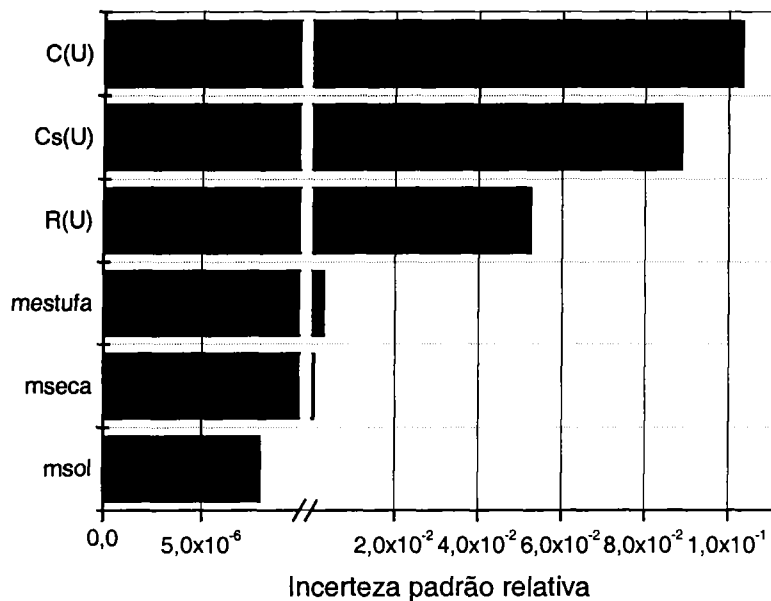


Figura 26- Contribuições das incertezas das grandezas de entrada na concentração de U medida no material de referência certificado NIST SRM 1575

A contribuição da incerteza associada ao cálculo da função inversa da função de calibração estabelecida no instrumento, através do conjunto de soluções padrão multielementares, predominou, seguida, na mesma ordem de grandeza, pela incerteza associada à taxa de recuperação do analito. As demais, são ordens de grandeza inferiores e praticamente não tiveram uma contribuição relevante na estimativa da incerteza global obtida.

O resultado final do valor da concentração de urânio medido no material de referência certificado e da incerteza global estimada encontram-se apresentados na Tabela 28.

Tabela 28- Concentração de urânio medida no padrão NIST SRM 1575

Concentração C (mg.kg ⁻¹)	Incerteza combinada $u_c(C)$ (mg.kg ⁻¹)	Incerteza expandida ^a $U(C)$ (mg.kg ⁻¹)
0,023	0,0024	±0,005

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

A Figura 27 apresenta a evolução dos resultados de concentração elementar do urânio, obtidos através de processos de medição realizados em soluções do material de referência certificado, processado por digestão ácida assistida por microondas e lixiviação ácida. Para que seja possível comparar as incertezas associadas tanto às medições como ao valor declarado constante do certificado, foi necessário transformar estas incertezas em uma forma compatível, que permita esta comparação.

Os resultados apresentados para as medições na Tabela 25 estão associados ao desvio padrão experimental, fornecido pelo instrumento durante o processo de medição realizado. A incerteza padrão, neste caso, é o próprio desvio padrão experimental.

Para que se possa comparar o desvio padrão fornecido pelo instrumento com a incerteza declarada (do Tipo B) pelo fornecedor do material de referência certificado, é necessário reduzir esta última à forma de incerteza padrão. Como o intervalo de confiança ($\pm 0,004$) fornecido no certificado não apresenta um nível de confiança, trata-se de uma distribuição de probabilidade do tipo retangular, e a incerteza padrão pode ser obtida através da aplicação da Equação 12, página 48, ou seja, dividindo o intervalo por $\sqrt{3}$.

Para o caso dos resultados apresentados na Tabela 26, o resultado obtido nas medições é apresentado na forma da incerteza expandida, ou seja, engloba todos os componentes da incerteza e pode, portanto, ser comparado diretamente com o valor da incerteza declarada pelo fornecedor no certificado, para a concentração do urânio presente no material de referência certificado.

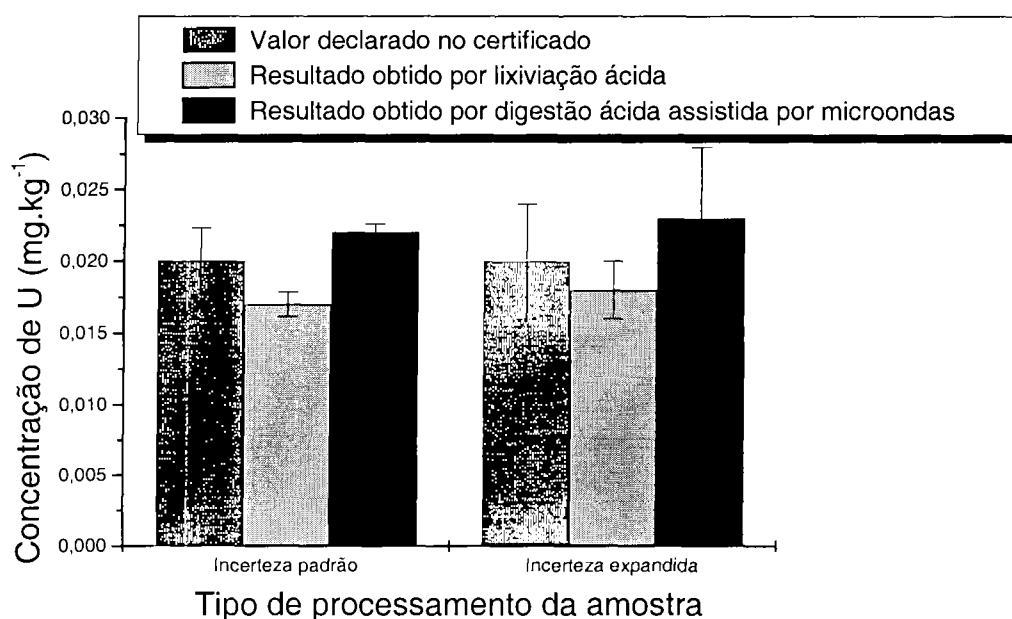


Figura 27- Valores de concentração de U e respectivas incertezas estimadas obtidas nos processos de medição e declarada pelo fornecedor do material de referência certificado NIST SRM 1575

A partir das informações apresentadas na Figura 27, pode-se verificar que os resultados obtidos em todas as medições realizadas no material de referência certificado estão contidos dentro do intervalo correspondente a duas vezes o desvio padrão experimental do valor certificado.

4.1.7.2 Amostras processadas pelo método de lavagem ácida assistida por ultra-som

As amostras processadas por lavagem ácida assistida por ultra-som foram originalmente destinadas ao processo de medição da razão de abundância isotópica de urânio. A concentração elementar nestas soluções é diretamente proporcional ao tempo de lavagem a que são submetidas as agulhas de pinheiro da amostra. Conforme descrito no Item 3.5.2.2, foi utilizado um tempo padrão de 15 minutos, tempo este estabelecido de forma que a concentração final dos analitos presentes na solução fosse suficiente para executar uma medição da razão de abundância isotópica de urânio. Conseqüentemente, todas as soluções destinadas à medição da razão de abundância isotópica de urânio tiveram, inicialmente, seu conteúdo elementar de urânio estimado através de uma análise elementar.

Uma vez que o tempo para a determinação do conteúdo elementar de urânio presente nas amostras submetidas ao processamento por lavagem ácida assistida por ultra-som é praticamente o mesmo utilizado para a determinação das demais assinaturas pesquisadas, procedeu-se a uma determinação de conteúdo elementar completa em todas as soluções de lavagem ácida assistida por ultra-som. As concentrações obtidas foram calculadas a partir da Equação 26, página 63.

A Tabela 29 apresenta os valores resultantes dos processos de medição realizados para a concentração elementar das assinaturas pesquisadas nas soluções de amostras processadas por lavagem ácida assistida por ultra-som, bem como as respectivas incertezas globais estimadas. Para a estimativa das incertezas, foi utilizada a sistemática descrita no Item 2.10.2. Estas estimativas foram obtidas considerando-se a medição de um conjunto de soluções padrão multielementares destinadas ao estabelecimento da função de calibração.

Tabela 29- Valores de concentração C , em $\mu\text{g.kg}^{-1}$, e das incertezas estimadas U , para as amostras submetidas à lavagem ácida assistida por ultra-som

Elemento	Local de coleta				
	1	2	3	4	5
Co	0,286 ^a 0,006 ^b	1,700 0,006	1,925 0,006	1,557 0,006	7,821 0,006
Ni	0,818 0,002	20,52 0,02	31,67 0,02	20,11 0,02	54,51 0,02
La	1,90 0,02	5,67 0,01	5,98 0,01	3,46 0,01	13,56 0,01
Ce	4,67 0,02	14,97 0,02	13,12 0,02	6,78 0,02	26,51 0,02
Sm	0,24 0,01	0,710 0,006	0,589 0,006	0,381 0,006	1,441 0,006
Th	0,026 0,006	0,43 0,02	0,31 0,02	0,26 0,02	0,49 0,02
U	0,108 0,002	0,324 0,008	0,383 0,008	0,276 0,008	0,566 0,008

- a. Concentração elementar na solução de amostra.
 b. Incerteza expandida resultante do produto da incerteza combinada por um fator de abrangência $k=2$, para um nível da confiança de aproximadamente 95 %.

Como pode ser observado, a concentração elementar das assinaturas pesquisadas nas soluções de amostras processadas por lavagem ácida assistida por ultra-som é muito baixa. Especificamente para o urânio, esta concentração varia de 0,1 a 0,6 $\mu\text{g.kg}^{-1}$. As amostras oriundas do local de coleta número 1 apresentam uma concentração elementar relativamente mais baixa que as demais, enquanto que as procedentes do local de coleta número 5, apresentam as maiores concentrações. Este resultado está relacionado com a quantidade de material depositado sobre a superfície das agulhas de pinheiro e que, indiretamente, relaciona-se também com a idade dessas agulhas. Enquanto que as primeiras amostras foram coletadas em um local ermo, afastado da influência das atividades urbana, as últimas foram coletadas junto à via de acesso à Cidade Universitária, local este submetido a uma forte influência das condições

de tráfego na área. Nenhuma informação adicional pode ser extraída dos resultados obtidos através deste tipo de processamento.

4.1.7.3 Amostras processadas por digestão ácida assistida por microondas

A Tabela 30 apresenta os resultados de medições obtidos para a concentração elementar das assinaturas pesquisadas nas soluções de amostras processadas por digestão ácida assistida por microondas, bem como as respectivas incertezas globais estimadas. Para a estimativa das incertezas, foi utilizada a sistemática descrita no Item 2.10.2. Estas estimativas foram obtidas considerando-se a medição de um conjunto de soluções padrão multielementares destinadas ao estabelecimento da função de calibração, e de três soluções de cada amostra para a obtenção da concentração elementar.

Tabela 30- Valores de concentração C , em mg.kg^{-1} de material seco, e das incertezas estimadas U , para as amostras submetidas à digestão ácida assistida por microondas

Elemento	Local de coleta				
	1	2	3	4	5
Co	0,106 ^a 0,006 ^b	0,19 0,02	0,31 0,04	0,29 0,03	0,49 0,06
Ni	0,37 0,04	1,1 0,1	2,9 0,4	5,5 0,7	3,1 0,4
La	0,087 0,009	0,82 0,04	0,46 0,05	0,43 0,04	0,59 0,06
Ce	0,21 0,02	3,9 0,2	1,2 0,1	0,87 0,09	1,3 0,1
Sm	0,011 0,007	0,16 0,02	0,045 0,006	0,033 0,005	0,062 0,007
Th	0,032 0,005	0,12 0,01	0,12 0,01	0,09 0,01	0,18 0,02
U	0,004 0,002	0,042 0,005	0,035 0,002	0,028 0,003	0,018 0,002

- a. Concentração elementar relativa ao peso seco.
 b. Incerteza expandida resultante do produto da incerteza combinada por um fator de abrangência $k=2$, para um nível da confiança de aproximadamente 95 %.

Uma grande vantagem decorrente do processamento de amostras por digestão ácida assistida por microondas é a possibilidade do processamento paralelo do material de referência certificado NIST SRM 1575, para cada conjunto de amostras inseridas no forno de microondas destinadas à irradiação. Isto é possível graças à pequena quantidade de material seco necessário neste método de processamento (cerca de 0,5 g) conforme descrito no Item 3.5.2.3. Desta forma o controle de todo o processamento foi possível, viabilizando o descarte de resultados de medições de conjuntos de amostras para as quais a concentração elementar obtida para o material de referência certificado apresentasse valores, ou incertezas, não compatíveis com os resultados apresentados na Tabela 26, ou seja, quando os resultados obtidos encontravam-se fora dos intervalos de confiança declarados pelo fornecedor do material de referência certificado.

A análise da Tabela 30, permite identificar um local de coleta no qual todas as concentrações elementares resultantes do processo de medição das amostras apresentam valores muito baixos (local de coleta número 1), e outro onde a maioria destas concentrações apresentam valores relativamente maiores (local de coleta número 5).

O local de coleta de amostras identificado através do número 1, na Figura 14, foi escolhido como uma referência, por estar localizado longe de atividades urbanas (na Serra do Mar) que pudessem ser responsabilizadas pela inserção antropogênica de algumas das assinaturas pesquisadas. A escolha foi bem sucedida sendo que as medições de todas as amostras colhidas nesse local apresentaram invariavelmente concentrações elementares da ordem de grandeza daquelas apresentadas na Tabela 30.

O local de coleta de amostras identificado através do número 5, apesar de afastado e localizado geograficamente em posição desfavorável relativamente aos ventos predominantes na área de investigação, apresentou, para as amostras de agulhas de pinheiro coletadas, resultados de concentração elementares bastante elevados para a maioria das assinaturas pesquisadas. Este fato está possivelmente relacionado com a posição deste local de coleta, que é justamente junto ao acesso à Cidade Universitária. Esperava-se encontrar, nos resultados das medições de amostras coletadas neste local, indícios de uma alta atividade urbana, sem contudo apresentar assinaturas relacionadas com o enriquecimento isotópico. De fato, o urânio estava presente nestas amostras em quantidades sempre inferiores àquelas resultantes do processo de medição efetuado em amostras oriundas dos demais locais de coleta, com exceção ao local de coleta de número 1, cujo conteúdo elementar é inferior inclusive ao do material de referência certificado. Já a concentração elementar do Co e Th presente nas amostras oriundas do local de coleta número 5 apresentam valores superiores àqueles obtidos nos demais locais de coleta. Uma justificativa plausível para este fato necessitaria uma investigação mais detalhada do comportamento destes dois elementos no ecossistema próximo a este local de coleta, bem como das atividades ali desenvolvidas.

Os resultados das medições nas amostras provenientes do local de coleta número 2 apresentaram valores relativamente mais elevados para o La, Ce, Sm e U. Este resultado era esperado, uma vez que este ponto de coleta foi escolhido justamente por situar-se muito próximo às instalações que manuseiam este tipo de material (cerca de 20 m), apesar de estar em situação desfavorável aos ventos predominantes na área. Ou seja, o bioindicador atuou de forma adequada, interceptando de maneira eficaz as inserções antropogênicas no ecossistema vizinho às instalações.

A presença de urânio nessas amostras em quantidades relativamente mais elevadas que as medidas nas amostras provenientes dos demais locais de coleta constitui um forte indício da manipulação deste elemento nas proximidades deste local de coleta. O mesmo pode ser dito dos elementos terras raras, cuja elevada concentração medida pode ser decorrente das inserções antropogênicas derivadas da presença de um laboratório de extração de terras raras, também localizado nas proximidades.

O urânio foi encontrado também em concentrações mais elevadas nos resultados das medições efetuadas nas amostras provenientes dos locais de coleta de número 3 e 4. Estes dois locais de coleta, apesar de geograficamente mais afastados, foram escolhidos por estarem situados na direção mais favorável dos ventos predominantes da área de investigação. Novamente, o bioindicador selecionado atuou de forma adequada, interceptando de maneira eficaz as inserções antropogênicas.

A Figura 28 apresenta, de forma gráfica, os resultados compilados na Tabela 30, para a concentração elementar do urânio. Pode-se constatar, mais claramente, a presença de urânio nas amostras coletadas nos locais 2, 3 e 4, em concentrações superiores às encontradas nos locais 1 e 5, que por sua vez são inferiores e da ordem de grandeza do valor encontrado no material de referência certificado NIST SRM 1575 (Tabela 28).

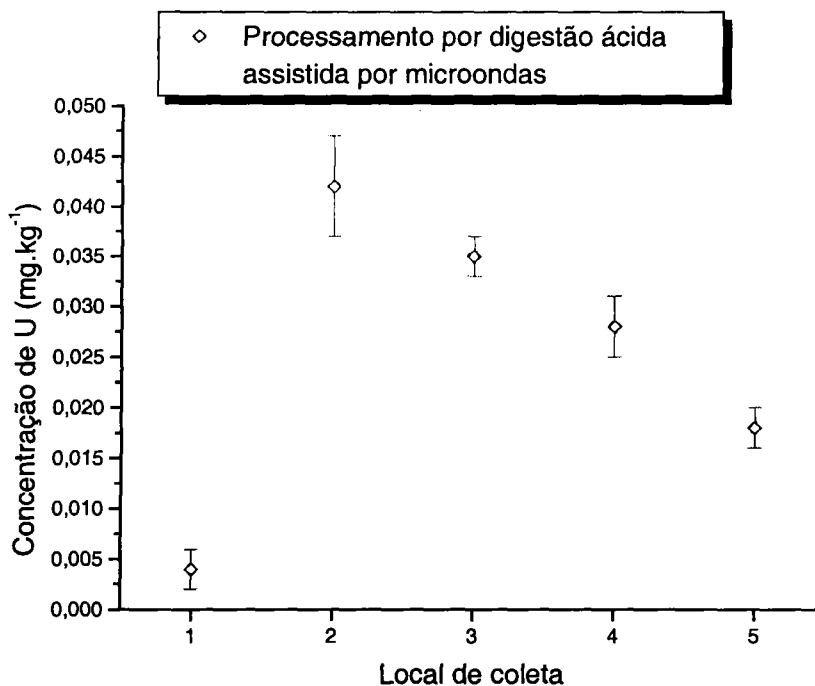


Figura 28- Concentrações elementares de urânio obtidas a partir das amostras submetidas ao processo de digestão ácida assistida por microondas

Quanto aos elementos metálicos (Co, e Ni), como já era esperado, nenhuma informação relevante pode ser extraída dos resultados das medições efetuadas nas amostras de agulhas de pinheiro. Para que fosse possível detectar algum indício da manipulação destes elementos, seria necessária uma intensa atividade fabril próxima aos locais de coleta de amostras, de forma que fosse possível transferir para o ecossistema inserções antropogênicas destas assinaturas. Ou seja, apesar do bioindicador interceptar estas assinaturas (a concentração elementar de Ni nas amostras oriundas do local de coleta número 4 é significativamente mais alta) e o instrumento ser capaz de medir variações deste elemento na matriz, os resultados obtidos neste estudo não permitem obter qualquer tipo de indício ou evidência relacionada com atividades de enriquecimento isotópico.

4.1.7.4 Amostras processadas por lixiviação ácida

A Tabela 31 apresenta os valores de medições obtidos para a concentração elementar das assinaturas pesquisadas nas soluções de amostras processadas por lixiviação ácida, bem como as respectivas incertezas globais estimadas. Para a estimativa das incertezas, foi utilizada a sistemática descrita no Item 2.10.2. Estas estimativas foram obtidas considerando-se a medição de um conjunto de soluções padrão multielementares destinadas ao estabelecimento da função de calibração.

Tabela 31- Valores de concentração C , em mg.kg^{-1} de material seco, e das incertezas estimadas U , para as amostras submetidas à lixiviação ácida

Elemento	Local de coleta				
	1	2	3	4	5
Co	0,11 ^a	0,21	0,28	0,23	0,49
	0,01 ^b	0,03	0,03	0,03	0,06
Ni	0,38	1,0	3,2	2,5	2,1
	0,04	0,1	0,3	0,3	0,2
La	0,09	0,77	0,54	0,55	0,62
	0,01	0,09	0,06	0,06	0,07
Ce	0,20	4,2	1,1	1,1	1,4
	0,02	0,5	0,1	0,1	0,2
Sm	0,012	0,18	0,037	0,034	0,065
	0,001	0,02	0,004	0,004	0,007
Th	0,027	0,09	0,11	0,072	0,01
	0,003	0,01	0,01	0,008	0,02
U	0,008	0,035	0,027	0,028	0,017
	0,003	0,004	0,003	0,004	0,003

- a. Concentração elementar relativa ao peso seco.
 b. Incerteza expandida resultante do produto da incerteza combinada por um fator de abrangência $k=2$, para um nível da confiança de aproximadamente 95 %.

Os valores apresentados na Tabela 31 são equivalentes aos apresentados na Tabela 30, ou seja, tanto para as amostras processadas por digestão ácida assistida por microondas como por lixiviação ácida, os resultados das medições produziram, para as assinaturas pesquisadas, valores de mesma concentração e incertezas estimadas de mesma ordem de grandeza.

4.1.8 Conclusões relativas às medições de concentração elementar

Os valores de concentração elementar, para as assinaturas pesquisadas, obtidos como resultado das medições das amostras de agulhas de pinheiro coletadas nos cinco locais dentro da área de investigação e submetidas aos dois métodos de processamento apresentam uma dispersão que poderia ser atribuída à heterogeneidade dos pinheiros dos quais foram removidas, decorrente das variações sazonais de seus processos fisiológicos e metabólicos. Variações deste tipo são influenciadas pelos fatores abióticos clássicos, tais como o solo, a luz, as precipitações pluviométricas e os ventos.

Esta conclusão seria válida para o caso de uma avaliação individual de cada um dos locais de coleta. Numa avaliação em conjunto, no qual os locais de coleta foram escolhidos de forma estratégica (tanto sob o ponto de vista geográfico como meteorológico), os valores de concentração elementar obtidos para as assinaturas pesquisadas nos bioindicadores escolhidos apresentaram um comportamento condizente com a expectativa relativa às suas inserções no ecossistema.

Especificamente para o urânio, os valores de concentração obtidos através dos resultados das medições nas soluções de amostras processadas tanto por digestão ácida assistida por microondas como por lixiviação ácida são mais elevados nos locais de coleta 2, 3 e 4. Estes resultados, apresentados na Figura 28, representam indícios de que nestas posições, localizadas dentro da área de investigação, este elemento é manipulado de tal

forma a alterar de forma inequívoca a sua concentração em bioindicadores localizados em pontos estratégicos.

Contudo, conforme foi mencionado no Item 3, este resultado não é o mais eficaz para a identificação de atividades de enriquecimento isotópico de urânio. No entanto, ele faz parte de um conjunto de indícios capazes de constituírem-se numa evidência irrefutável deste tipo de atividade.

Quanto aos resultados de concentração elementar obtidos para as demais assinaturas pesquisadas, principalmente para os terras raras, apesar de não contribuírem diretamente para o conjunto de indícios relativos ao enriquecimento isotópico, ficou demonstrada a viabilidade da utilização do bioindicador selecionado e da metodologia aplicada na identificação de inserções dessas assinaturas no ecossistema.

Os resultados das medições nas soluções de amostras obtidas por lavagem ácida assistida por ultra-som das agulhas de pinheiro não forneceram informações suficientes para que possam ser agregadas ao conjunto de indícios capazes de evidenciar atividades de enriquecimento isotópico. Contudo, o resultado da concentração elementar de urânio obtida através deste tipo de processamento auxilia a próxima etapa analítica, destinada à determinação das razões de abundância isotópica.

Os resultados das medições obtidos nas soluções de amostras processadas por digestão ácida assistida por microondas apresentaram uma maior confiabilidade, uma vez que foi possível processar, paralelamente a cada conjunto de amostra irradiado no forno de microondas, uma alíquota do material de referência certificado NIST SRM 1575.

No caso das amostras processadas por lixiviação ácida, este recurso não pode ser utilizado de forma sistemática, uma vez que são necessários cerca de 10 g de material de referência certificado para cada conjunto de amostras processado.

De todas as assinaturas investigadas, o urânio é o que apresenta a menor concentração elementar presente no bioindicador selecionado. Resultados de medições poderiam ser obtidos com maior precisão, principalmente nas soluções oriundas do processamento por digestão ácida assistida por microondas, através do emprego de métodos de processamentos que envolvam a concentração, purificação e separação do urânio presente nas soluções. Esses métodos não foram utilizados, uma vez que os resultados obtidos e as incertezas estimadas foram adequados aos propósitos deste trabalho, ou seja, permitiram concluir pela viabilidade da utilização de agulhas de pinheiro atuando como bioindicador desta assinatura.

A presença do urânio em baixas concentrações nas agulhas de pinheiro refletiu-se nas soluções de amostras obtidas. A Figura 29 apresenta os valores de concentração de urânio obtidos através do processo de medição realizado nas soluções de amostras processadas por digestão ácida assistida por microondas e por lixiviação ácida. A concentração destes elementos, e dos demais, é muito maior nas soluções obtidas através do processamento da amostra por lixiviação ácida.

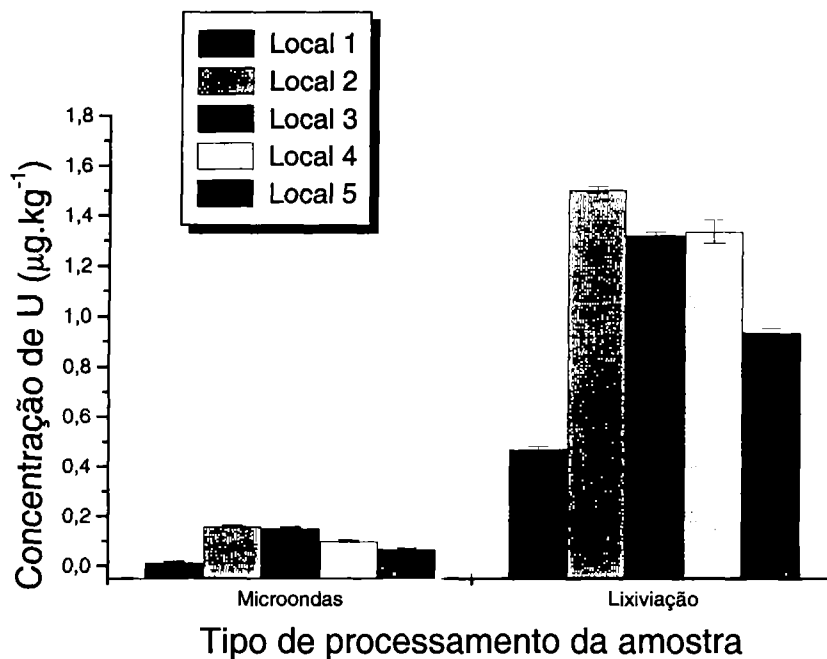


Figura 29- Concentração de U nas soluções de amostras processadas por digestão ácida assistida por microondas e por lixiviação ácida

Apesar do processamento das amostras por lixiviação ácida produzir soluções mais concentradas, as incertezas globais estimadas obtidas (Tabela 31) foram da mesma ordem de grandeza daquelas obtidas nas amostras processadas por digestão ácida assistida por microondas (Tabela 30).

Como conseqüência, o método de processamento mais adequado para a determinação da concentração elementar nas agulhas de pinheiro, é o de digestão ácida assistida por microondas. Este método de processamento demanda menos mão de obra (menos operações envolvidas), é menos suscetível à contaminação externa, mais rápido (demanda cerca de 40 minutos contra 4 dias da lixiviação ácida), mais seguro (envolve o manuseio de ácidos concentrados em frascos selados contra a evaporação aberta da lixiviação ácida) e menos dispendioso (demanda menos quantidades de insumos e materiais de referência certificados).

4.2 Análises isotópicas de urânio

Como pode ser observado no item anterior, a quantidade de urânio presente em amostras de origem ambiental é muito baixa. Nas soluções de amostras, quer sejam obtidas por lavagem ácida assistida por ultra-som, quer por digestão ácida assistida por microondas ou lixiviação ácida, sua concentração é sempre inferior a $2 \mu\text{g.kg}^{-1}$, chegando a $0,010 \mu\text{g.kg}^{-1}$. Para a realização de análises de razão de abundância isotópica de urânio nesses níveis de concentração, normalmente é requerido um processo de separação química e/ou concentração do analito. Contudo, adotando-se esta alternativa, a versatilidade do método por requerer baixos esforços para a preparação das amostras, é perdida. O grande mérito do método utilizado neste trabalho é, justamente, a obtenção de resultados com um nível de incerteza suficiente para que conclusões a cerca de atividades nucleares possam ser obtidas sem que sejam necessários grandes esforços para o processamento da amostra.

Outro fator a ser considerado na análise isotópica de amostras do tipo que estão sendo utilizadas neste trabalho, é o efeito que a matriz exerce sobre a estabilidade do plasma. Enquanto nas análises do tipo elementar a janela de massas utilizada era de 100 a 120 %, nas análises isotópicas esta janela é reduzida a um máximo de 5 %, para que não seja perdido muito tempo durante a contagem realizada pelo detector em uma determinada massa, durante o processo de varredura. Nestes casos, pequenas flutuações no plasma podem interferir de forma considerável na precisão interna da medida obtida. Este problema seria minimizado através da utilização de um ICP-MS dotado de multicoletores, conforme citado no Item 2.3.1. Nestes casos, os íons são coletados simultaneamente em coletores independentes.

A precisão interna obtida nas medições de razão de abundância isotópica é função da intensidade da corrente iônica gerada no detector do instrumento. Quanto menor a concentração de urânio presente na solução a ser medida, menor a corrente iônica gerada e, conseqüentemente, menos preciso é o resultado. Em estudos realizados nesse instrumento, através da medição da

razão de abundância isotópica do $^{235}\text{U}:$ ^{238}U em soluções de material de referência certificado NBS 500, com $R_{\text{cert}}=0,9997$, foram obtidos valores de precisão interna, expressos na forma do desvio padrão relativo, que variam de 0,1 % a 9 % para concentrações de urânio variando de 7000 a 7 ng.l^{-1} .¹⁴¹

A Figura 30 apresenta os valores obtidos para medições realizadas em soluções padrão isotópicas de trabalho, com razão de abundância isotópica $^{235}\text{U}:$ ^{238}U certificada igual a 0,015565, em várias concentrações. Foram obtidos valores de desvio padrão experimental relativo situados entre 0,26 e 0,62 %, indicando que, os resultados fornecidos pelo instrumento são bastante precisos em soluções padrão isotópicas com concentrações de urânio variando entre 0,10 a 0,94 $\mu\text{g.kg}^{-1}$.

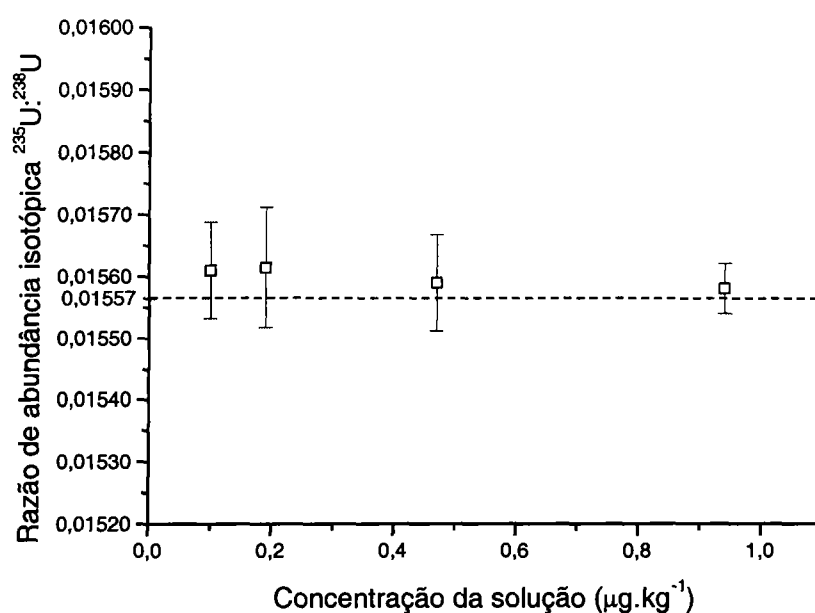


Figura 30- Razões de abundância isotópica do $^{235}\text{U}:$ ^{238}U para diferentes concentrações de urânio na solução

4.2.1 Preparação dos padrões utilizados nas análises isotópicas

4.2.1.1 Solução padrão isotópica a 860 mg.kg⁻¹

Aproximadamente 100 mg de U₃O₈ foram pesados dentro de um frasco de polipropileno e dissolvidos com 2,8 g de ácido nítrico Suprapur®. O tempo da reação de dissolução foi de aproximadamente 24 horas, no final das quais foram adicionados 100,8 g de água purificada. A concentração ácida da solução obtida foi de 0,29 mol.kg⁻¹.

Para a quantificação da incerteza associada a este processo de preparação, torna-se necessário expressar a incerteza associada a cada grandeza avaliada na forma de incerteza padrão.

$$\underline{m_{U_3O_8}}$$

A massa de U₃O₈ necessária para a obtenção da solução padrão isotópica na concentração de 860 mg.kg⁻¹, em urânio, foi obtida por diferença de pesagens. Contribuíram, na avaliação das incertezas associadas, o efeito da repetibilidade e da linearidade da balança utilizada e os resultados das medições, para a massa de U₃O₈, encontram-se na Tabela 32.

Tabela 32- Medição da massa de U₃O₈

Descrição		Valor x_i (mg)
Massa do frasco com U ₃ O ₈ (observada)	m_{total}	20.109,50
Massa do frasco vazio (observada)	m_{tara}	20.006,99
Massa de U ₃ O ₈ (calculada)	$m_{U_3O_8}$	102,51

A contribuição da repetibilidade na incerteza desta medição foi determinada através do conjunto de dez pesagens sucessivas de dois pesos padrão de verificação. Utilizando-se a Equação 8, página 46, resultou um valor estimado para a diferença de pesagens igual a $\bar{D} = 79.982,50$ mg, com uma incerteza padrão obtida pela Equação 11, página 47, igual a $u(x_1) = 0,012$ mg.

A contribuição relativa à linearidade na medição das massas foi estimada a partir do certificado de calibração da balança, resumido na Tabela 14, que fornece um erro de indicação máximo equivalente a $\pm 0,22$ mg para cargas aplicadas na balança até um limite máximo igual a 20.000 mg. Considerando-se uma distribuição do tipo retangular, a avaliação (do Tipo B) da incerteza padrão foi obtida com o auxílio da Equação 12, página 48, resultando $u(x_2) = 0,127$ mg.

A combinação destas duas componentes de incerteza, através da Equação 15, página 49, resultou $u_c(m_{U_3O_8}) = 0,180$ mg.

$F_{U_3O_8}$ e F_U

O óxido de urânio possui a fórmula empírica dada por U_3O_8 . A incerteza relativa ao peso molecular do composto pode ser determinada combinando a incerteza relativa ao peso atômico dos seus elementos constituintes. Uma tabela dos pesos atômicos dos elementos e uma estimativa de suas incertezas é publicada bienalmente pela “*International Union of Pure and Applied Chemistry*” (IUPAC).¹⁴²

A Tabela 33 apresenta os pesos atômicos e as incertezas declaradas na tabela da IUPAC, para os elementos constituintes do U_3O_8 .

Tabela 33- Pesos atômicos do U e O com as respectivas incertezas padrão

Elemento	Peso atômico x_i	Incerteza declarada	Incerteza padrão $u(x_i)$
U	238,0289	$\pm 0,0001$	0,000058
O	15,9994	$\pm 0,0003$	0,00017

As contribuições de cada elemento na massa molecular do composto e das respectivas incertezas estão indicadas na Tabela 34.

Tabela 34- Contribuições individuais à incerteza da massa molecular do U_3O_8

Elemento	Cálculo	Resultado	Incerteza padrão
U	3 x 238,0289	714,0867	0,000173
O	8 x 15,9994	127,9952	0,00139

As incertezas padrão dos elementos foram estimadas considerando-se uma distribuição retangular. Os valores foram obtidos a partir das incertezas declaradas e da Equação 12, página 48, resultando $u(F_U) = 0,000058$ mg.

A massa molecular do U_3O_8 é, portanto, calculada a partir da soma dos resultados obtidos na Tabela 34, para cada elemento constituinte da fórmula empírica, resultando $F_{U_3O_8} = 842,0819$ mg.mol⁻¹.

Como este resultado foi obtido através da soma de dois valores independentes, a incerteza padrão combinada correspondente foi obtida através da Equação 15, página 49. Logo,

$$u(F_{U_3O_8}) = \sqrt{0,000173^2 + 0,00139^2} = 0,00140 \text{ mg.mol}^{-1} \quad (38)$$

$m_{860 \text{ mg.kg}^{-1}}$

A massa final da solução padrão isotópica na concentração de 860 mg.kg⁻¹, em urânio, foi obtida também por diferença de pesagens. Contribuíram na avaliação das incertezas associadas o efeito da repetibilidade e da linearidade da balança utilizada e os resultados das medições, encontram-se na Tabela 35.

Tabela 35- Medição da massa de solução padrão isotópica a 860 mg.kg⁻¹

Descrição		Valor x_i (mg)
Massa do frasco com a solução (observada)	m_{total}	120.989,89
Massa do frasco vazio (observada)	m_{tara}	20.006,99
Massa de solução (calculada)	$m_{860 \text{ mg.kg}^{-1}}$	100.982,91

Uma avaliação das incertezas padrão análoga à utilizada para a massa do material de referência certificado resultou, para a massa da solução a 860 mg.kg⁻¹, numa contribuição da repetibilidade igual a $u(x_1) = 0,012$ mg e da linearidade igual a $u(x_2) = 0,242$ mg.

A combinação destas duas componentes de incerteza, através da Equação 15, página 49, resultou $u_c(m_{860\text{mg.kg}^{-1}}) = 0,343 \text{ mg}$.

A Tabela 36 apresenta os valores de todas as variáveis da Equação 21, página 57, suas incertezas padrão e suas incertezas padrão relativas para a solução padrão isotópica a 860 mg.kg^{-1} .

Tabela 36- Valores e incertezas da solução padrão isotópica a 860 mg.kg^{-1}

Descrição	Valor x_i	Incerteza padrão $u(x_i)$	Incerteza relativa $u(x_i)/x_i$
$m_{860\text{mg.kg}^{-1}}$	100.982,91 mg	0,343 mg	0,0000034
$F_{U_3O_8}$	842,0819 mg.mol^{-1}	0,0014 mg.mol^{-1}	0,0000017
F_U	238,0289 mg.mol^{-1}	0,000058 mg.mol^{-1}	0,00000024
$m_{U_3O_8}$	102,51 mg	0,180 mg	0,0018

Utilizando-se os valores apresentados na Tabela 36, a concentração da solução padrão isotópica obtida é $C_{860\text{mg.kg}^{-1}} = 860,87 \text{ mg.kg}^{-1}$.

Com o objetivo de combinar as incertezas associadas a cada um dos componentes da expressão multiplicativa dada pela Equação 21, página 57, torna-se necessária a utilização da Equação 17, página 50, apresentada anteriormente.

Utilizando-se, novamente, os valores apresentados na Tabela 36, a incerteza combinada da concentração da solução padrão isotópica é dada por:

$$u_c(C_{860\text{mg.kg}^{-1}}) = C_{860\text{mg.kg}^{-1}} \times \sqrt{\sum_{i=1}^4 \left[\frac{u_i(x_i)}{x_i} \right]^2}, \quad (39)$$

$$\sqrt{\sum_{i=1}^4 \left[\frac{u_i(x_i)}{x_i} \right]^2} = \sqrt{(3,4 \times 10^{-6})^2 + (1,7 \times 10^{-6})^2 + (2,4 \times 10^{-7})^2 + (1,8 \times 10^{-3})^2},$$

$$u_c(C_{860\text{mg.kg}^{-1}}) = 860,87 \times 0,00176,$$

resultou $u_c(C_{860\text{mg.kg}^{-1}}) = 1,512 \text{ mg.kg}^{-1}$.

Portanto, a concentração da solução padrão isotópica, preparada a partir do material de referência certificado NBL CRM U015, é $C_{860\text{mg.kg}^{-1}} = 860,87 \text{ mg.kg}^{-1}$ com uma incerteza padrão combinada $u_c(C_{860\text{mg.kg}^{-1}}) = 1,512 \text{ mg.kg}^{-1}$.

A influência de cada contribuição pode ser facilmente visualizada através de um histograma das incertezas padrão relativas, conforme Figura 31.

A contribuição da incerteza associada à medição da massa do material de referência certificado NBL CRM U015 é a maior de todas. As demais, são ordens de grandeza inferiores e praticamente não tiveram uma contribuição relevante na estimativa da incerteza global obtida. Isto significa que para reduzir a incerteza global, deve-se reduzir a incerteza combinada associada à etapa do procedimento relacionada com a pesagem do material de referência certificado.

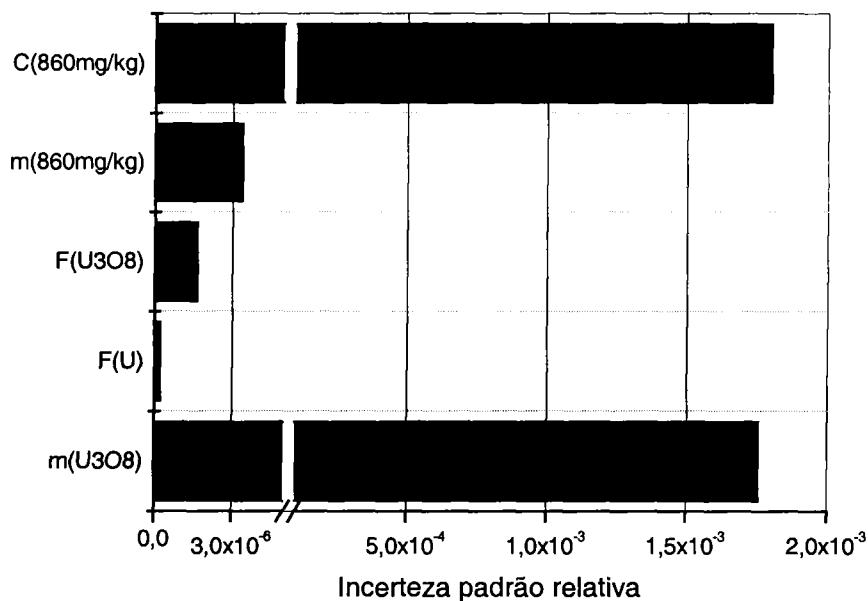


Figura 31- Contribuições das incertezas na solução padrão isotópica a 860 mg.kg^{-1}

O resultado final do valor da concentração da solução padrão isotópica a 860 mg.kg^{-1} obtido e da incerteza global estimada encontram-se na Tabela 37.

Tabela 37- Concentração da solução padrão a 860 mg.kg^{-1} produzida

Concentração C (mg.kg^{-1})	Incerteza combinada $u_c(C)$ (mg.kg^{-1})	Incerteza expandida ^a $U(C)$ (mg.kg^{-1})
861	1,51	± 3

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

4.2.1.2 Solução padrão isotópica a 2,4 mg.kg⁻¹

Uma vez obtida a solução padrão isotópica na concentração de 860 mg.kg⁻¹, em urânio, torna-se necessária uma nova diluição para a preparação da solução padrão isotópica a 2,4 mg.kg⁻¹.

A Tabela 38 apresenta os valores de todas as variáveis da Equação 22, página 59, e suas incertezas padrão e padrão relativas estimadas para a solução padrão isotópica a 2,4 mg.kg⁻¹.

Tabela 38- Valores e incertezas da solução padrão isotópica a 2,4 mg.kg⁻¹

Descrição		Valor	Incerteza padrão	Incerteza padrão relativa
		x_i	$u(x_i)$	$u(x_i)/x_i$
Massa a 2,4 mg.kg ⁻¹	$m_{2,4\text{mg.kg}^{-1}}$	100.681,80 mg	0,343 mg	0,0000034
C a 860 mg.kg ⁻¹	$C_{860\text{mg.kg}^{-1}}$	860,87 mg.kg ⁻¹	1,512 mg.kg ⁻¹	0,0018
Massa transferida	$m_{860\text{mg.kg}^{-1}}$	281,14 mg	1,226 mg	0,0044

Utilizando-se os valores apresentados na Tabela 38, a concentração da solução padrão isotópica obtida é $C_{2,4\text{mg.kg}^{-1}} = 2,40 \text{ mg.kg}^{-1}$.

Com o objetivo de combinar as incertezas associadas a cada um dos componentes da expressão multiplicativa dada pela Equação 22, página 59, torna-se necessária a utilização da Equação 17, página 50, apresentada anteriormente.

Utilizando-se, novamente, os valores apresentados na Tabela 36, a incerteza combinada da concentração da solução padrão isotópica é dada por:

$$u_c(C_{2,4\text{mg.kg}^{-1}}) = 2,40 \times \sqrt{0,0000034^2 + 0,0018^2 + 0,0044^2}, \quad (40)$$

$$u_c(C_U) = 2,40 \times 0,0047,$$

resultou $u_c(C_U) = 0,011 \text{ mg.kg}^{-1}$.

Portanto, a concentração da solução padrão isotópica a $2,4 \text{ mg.kg}^{-1}$, preparada a partir da solução padrão a 860 mg.kg^{-1} , é $C_{2,4\text{mg.kg}^{-1}} = 2,40 \text{ mg.kg}^{-1}$ com uma incerteza padrão combinada $u_c(C_{2,4\text{mg.kg}^{-1}}) = 0,011 \text{ mg.kg}^{-1}$.

O resultado final do valor da concentração da solução padrão isotópica a $2,4 \text{ mg.kg}^{-1}$ obtido e da incerteza global estimada encontra-se apresentado na Tabela 39.

Tabela 39- Concentração da solução padrão a $2,4 \text{ mg.kg}^{-1}$ produzida

Concentração C (mg.kg^{-1})	Incerteza combinada $u_c(C)$ (mg.kg^{-1})	Incerteza expandida ^a $U(C)$ (mg.kg^{-1})
2,40	0,011	$\pm 0,02$

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

4.2.1.3 Soluções padrão isotópicas de trabalho

Os valores finais de concentração de cada uma das quatro soluções padrão isotópicas de trabalho foram obtidos através da Equação 23,

página 60, e a estimativa da incerteza padrão associada a esta preparação, através da Equação 17, página 50. A compilação de todos esses resultados encontra-se na Tabela 40.

Tabela 40- Valores e incertezas das soluções padrão isotópicas de trabalho

$m_{2,4\text{mg.kg}^{-1}}$ (mg)	$u(m_{2,4\text{mg.kg}^{-1}})$ (mg)	$m_{U015\tau}$ (mg)	$u(m_{U015\tau})$ (mg)	$C_{U015\tau}$ ($\mu\text{g.kg}^{-1}$)	$u(C_{U015\tau})$ ($\mu\text{g.kg}^{-1}$)
40,05	0,927	102.796,32	0,343	0,94	0,022
20,09	0,384	102.726,86	0,343	0,47	0,009
8,19	0,086	102.920,82	0,343	0,19	0,002
4,26	0,110	102.806,82	0,343	0,10	0,003

Os resultados finais do valor da concentração das soluções padrão isotópicas obtidas a partir do material de referência certificado NBL CRM U015 e das correspondentes incertezas globais estimadas encontram-se apresentados na Tabela 41.

Tabela 41- Concentração das soluções padrão isotópicas de trabalho

Concentração C ($\mu\text{g.kg}^{-1}$)	Incerteza combinada $u_c(C)$ ($\mu\text{g.kg}^{-1}$)	Incerteza expandida ^a $U(C)$ ($\mu\text{g.kg}^{-1}$)
0,94	0,022	$\pm 0,05$
0,47	0,009	$\pm 0,02$
0,190	0,002	$\pm 0,005$
0,100	0,003	$\pm 0,005$

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

4.2.2 Efeitos de memória no instrumento

Como resultado de sua alta sensibilidade e baixo background, o instrumento utilizado é muito suscetível aos efeitos de memória. Principalmente no caso das análises isotópicas, quando razões de abundância isotópica são determinadas a partir de soluções contendo urânio na concentração de algumas nanogramas por quilo de solução, é necessário ter o máximo cuidado ao planejar e realizar as análises.

Além dos cuidados com a contaminação do material utilizado para manusear amostras e padrões, torna-se necessário descontaminar, condicionar e lavar o sistema de introdução de amostras do instrumento. Assim sendo, durante o processo de medição, adotou-se a sistemática de aspirar, entre cada solução de amostra ou material de referência certificado, uma solução de ácido nítrico e ácido clorídrico na concentração de 1 mol.kg^{-1} , por um período de tempo nunca inferior a 90 s.

A adoção desta sistemática garantiu uma considerável redução do nível de contaminação do sistema de introdução de amostras, resultando numa melhoria na incerteza associada às medidas.

4.2.3 Otimização dos parâmetros do instrumento

Em um ICP-MS, para a obtenção de resultados de razão de abundância isotópica com baixas incertezas associadas, é necessária uma calibração de massas exata, uma otimização do perfil do pico obtido e uma alta estabilidade do sistema de transporte de amostras.

Medições de razão de abundância isotópica são normalmente realizadas em analisadores de setor magnético. Nesses analisadores, são produzidos picos de forma trapezoidal com um platô de mais de 30 % da largura total do pico. Este platô delimita uma região do pico na qual a abundância iônica

pode ser medida de uma forma mais representativa. Medições da população iônica realizadas sobre a totalidade do perfil do pico normalmente não são tão precisas, uma vez que a simetria apresentada nem sempre é total e, conseqüentemente, a integração realizada ao longo de seu contorno é difícil de ser realizada, produzindo resultados de qualidade inferior.

A medição precisa da razão de abundância isotópica é realizada, normalmente, no centro do pico trapezoidal, numa pequena parte da região central do seu platô. São necessários picos de conformação trapezoidal e com posicionamento preciso na região da massa de interesse.

Sistemas de transporte de amostras, bombas peristálticas, nebulizadores e câmaras de nebulização normalmente são otimizados para medições de concentração, e não para medições de razão de abundância isotópica. Este conjunto de equipamentos que compõe o sistema de introdução de amostras é o principal responsável pela instabilidade do sinal produzido.¹⁴³ Portanto, antes de cada análise isotópica, é fundamental a otimização do sistema de transporte de amostras, de forma a obter-se a máxima estabilidade possível.

Antes de iniciar as medições propriamente ditas, o instrumento deve ter sido ligado há pelo menos 30 minutos. A seguir é necessário a realização de uma calibração de massa e maximizar a intensidade do sinal obtido no detector do instrumento. Esta maximização é obtida através do ajuste de um série de parâmetros do instrumento tais como: focalização e deflexão do feixe iônico na direção "x" e "y", forma do pico e fluxo do gás na amostra. Este último é um parâmetro crítico na maximização e estabilização do sinal, uma vez que é responsável pelo tamanho da partícula obtida a partir da solução nebulizada.¹⁴⁴

4.2.3.1 Determinação do tempo morto

Com o objetivo de determinar o tempo morto do instrumento utilizado, foram realizadas medições em 3 soluções padrão isotópicas de trabalho contendo diferentes concentrações de urânio, conforme uma metodologia proposta por Russ III.¹⁴⁴ Foram determinadas as razões de abundância isotópica do $^{235}\text{U}:$ ^{238}U nas soluções padrão isotópicas de trabalho em diferentes concentrações de urânio, tendo sido tomada a precaução de desabilitar a correção automática para o tempo morto do instrumento. Para cada uma das soluções padrão isotópicas de trabalho, a razão de abundância isotópica normalizada foi relacionada a diferentes valores de tempo morto pré estabelecidos e utilizados nas medições. A Figura 32 apresenta a relação entre a razão de abundância isotópica do $^{235}\text{U}:$ ^{238}U medida (R_{med}), normalizada em relação ao valor certificado (R_{cert}), e os valores de tempo morto aplicados ao detector para três soluções padrão isotópicas de trabalho, com concentrações de urânio de 0,10, 0,19 e 0,47 $\mu\text{g.kg}^{-1}$. Para os dados apresentados na Figura 32, o melhor ajuste obtido equivale a um tempo morto de 21 ns, que corresponde ao ponto de intercessão de todas as curvas. O valor obtido é equivalente ao encontrado por outros pesquisadores em instrumento similar.^{75, 87} Especificamente para o instrumento com as características do utilizado nas medições, o tempo morto é independente da massa atômica do analito medido.¹⁴⁵

Adicionalmente, a ordenada “y” correspondente ao ponto de intersecção das retas permite uma estimativa do fator de discriminação de massa, que no presente caso resultou em 1,0074. Valores medidos do fator de discriminação de massa serão apresentados na Tabela 42.

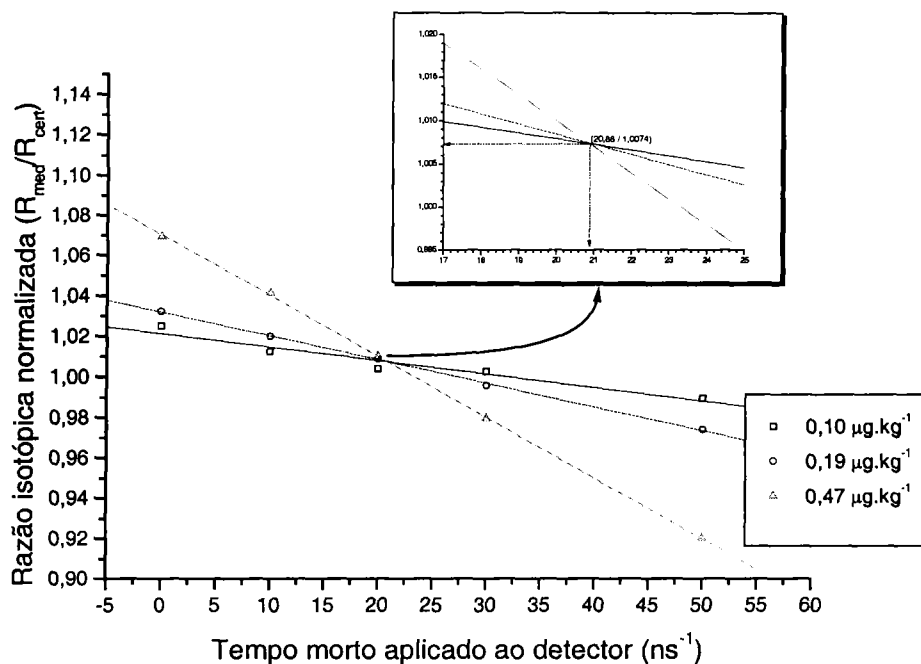


Figura 32- Determinação do tempo morto do instrumento

4.2.3.2 Determinação do fator de discriminação de massa

Uma vez que na determinação das razões de abundância isotópica das amostras foi utilizado o método da correção externa para compensar os efeitos produzidos pela discriminação de massa no instrumento, foram realizadas medições da razão de abundância isotópica do $^{235}\text{U}:$ ^{238}U na solução padrão isotópica de trabalho de concentração de $0,94 \mu\text{g.kg}^{-1}$, imediatamente antes e após cada conjunto de medições realizadas no instrumento. Desta forma, pode-se acompanhar a variação do fator de discriminação de massa ao longo do período de execução da análise e durante o período de utilização do instrumento.

Durante o período de execução de um conjunto de medições em amostras, cuja duração foi de 10 horas, foram realizadas 5 medições da razão de

abundância isotópica da solução padrão isotópica de trabalho espaçadas de 2 horas entre si. Os resultados obtidos encontram-se na Tabela 42. Os valores de desvio padrão obtidos nas medições das razões de abundância isotópica no instrumento estão apresentados na forma relativa percentual.

Tabela 42- Fatores de discriminação de massa obtidos para os isótopos de urânio

Medição	$^{234}\text{U}.$ ^{238}U	$s(R_i)$ ^a (%)	$^{235}\text{U}.$ ^{238}U	$s(R_i)$ (%)	$^{236}\text{U}.$ ^{238}U	$s(R_i)$ (%)
1	0,0000870	2,97	0,015356	0,26	0,0001695	3,06
2	0,0000855	3,92	0,015366	0,46	0,0001674	2,28
3	0,0000865	2,85	0,015463	0,61	0,0001707	2,60
4	0,0000848	3,98	0,015493	0,50	0,0001708	1,97
5	0,0000843	4,17	0,015487	0,48	0,0001689	3,10
\bar{R}_i ^b	0,0000856		0,015433		0,0001695	
$s(\bar{R}_i)$ ^c	0,0000005		0,000030		0,0000006	
$s(\bar{R}_i)$ (%) ^d	0,58		0,19		0,37	
NBL ^e	0,0000863		0,015565		0,0001666	
$u(x_i)$ ^f	0,0000005		0,000008		0,0000005	
K ^g	1,0084		1,0086		0,9829	
ε_{pot} ^h	0,0020		0,0028		-0,0085	

- a. Desvio padrão experimental (Equação 11, página 47), relativo percentual.
 b. Média aritmética (Equação 8, página 46).
 c. Desvio padrão experimental da média (Equação 11, página 47).
 d. Desvio padrão experimental da média, relativo percentual.
 e. Valor certificado do material de referência certificado, NBL CRM U015A.
 f. Incerteza padrão calculada a partir do certificado.
 g. Fator de discriminação de massa.
 h. Fator de discriminação de massa, por unidade de massa (Equação 5, página 37).

Como pode ser verificado na Tabela 42, os valores do fator de discriminação de massa obtidos são muito pequenos (menores do que 1 %), mas não desprezíveis. Valores tão baixos são possíveis graças ao alto potencial de aceleração presente em instrumentos dotados de setor magnético (cerca de 8 kV), como no caso do ELEMENT. Este alto potencial de aceleração presente nesses instrumentos reduz a influência do efeito espaço-carga sobre a discriminação de massa. Diferenças nos potenciais de aceleração existentes em diferentes tipos de ICP-MS são, conseqüentemente, os principais responsáveis pelo fato desses instrumentos apresentarem diferentes discriminações de massa para o mesmo isótopo analisado. Resultados da mesma ordem de grandeza para o fator de discriminação de massa foram obtidos em medições realizadas em instrumentos dotados de setor magnético.^{101, 102, 141}

O valor do fator de discriminação de massa se mantém praticamente constante durante o período de realização de uma análise. Contudo, durante longos intervalos de tempo, seu valor pode sofrer pequenas alterações devido às variações das condições operacionais do instrumento utilizado. A Figura 33 apresenta valores do fator de discriminação de massa obtidos para a razão de abundância isotópica $^{235}\text{U} : ^{238}\text{U}$ durante o período de um ano de utilização do instrumento. Considerando que a distribuição de probabilidade caracterizada pelos resultados das medições da razão de abundância isotópica e pelo cálculo dos fatores de discriminação de massa seja aproximadamente normal, pode-se afirmar com um nível da confiança de 95 % que as variações relativas do fator de discriminação de massa no instrumento foram menores do que 0,8 % ao longo de um ano.

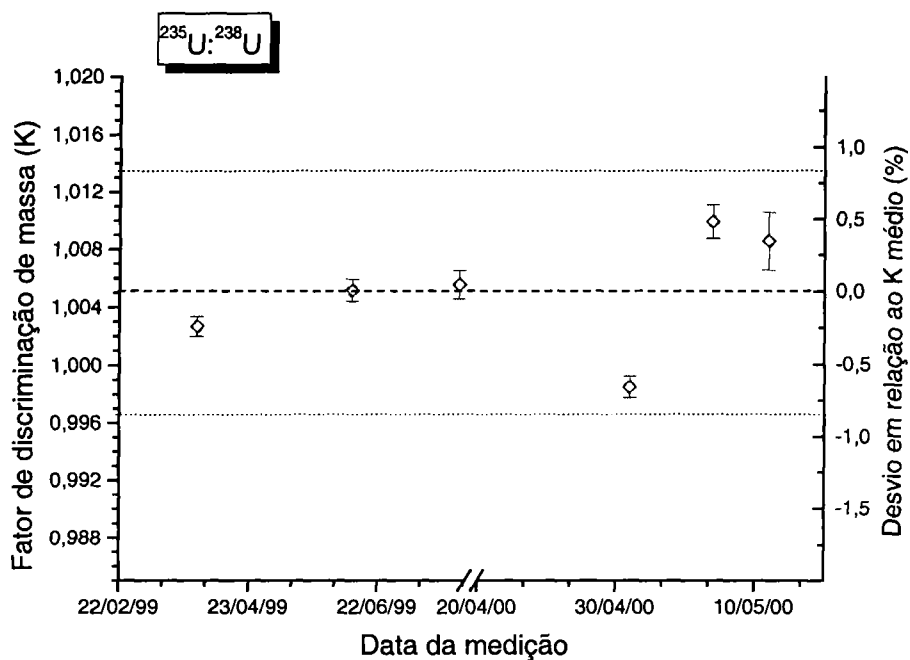


Figura 33- Variação do fator de discriminação de massa K, para a razão $^{235}\text{U}:^{238}\text{U}$

4.2.4 Procedimento de medição

Com o objetivo de obter as melhores condições operacionais do instrumento, todos os parâmetros que influenciam as medições de razão de abundância isotópica foram cuidadosamente otimizados em relação o urânio.

Para reduzir a flutuação da intensidade da corrente iônica obtida no detector decorrente da instabilidade da tocha e do sistema de introdução de amostras, a velocidade de varredura sobre as massas a serem medidas deve ser a mais alta possível.

Como todas as medições foram realizadas no modo de varredura eletrostática (“E-scan”), o magneto (“Magnet Mass”) é mantido estacionário no isótopo mais leve a ser medido, ^{234}U , enquanto que a tensão de aceleração é reduzida para alcançar os isótopos mais pesados (^{235}U , ^{236}U , ^{238}U). O período de

inatividade do magneto (*“Settling Time”*), antes de iniciar a varredura, é colocado no valor mais baixo permitido pelo programa do instrumento, ou seja, em 0,001 s. A aquisição dos dados é realizada sobre o platô da região trapezoidal do pico, numa extensão (*“Mass Window”*) equivalente a 5 % de sua largura total. Considerando um conjunto de 300 amostragens (*“Samples per Peak”*) realizadas por toda a extensão do pico, na janela com uma extensão equivalente a 5 % desse total são realizadas um total de 15 medições sobre o platô, conforme mostra a Figura 34.

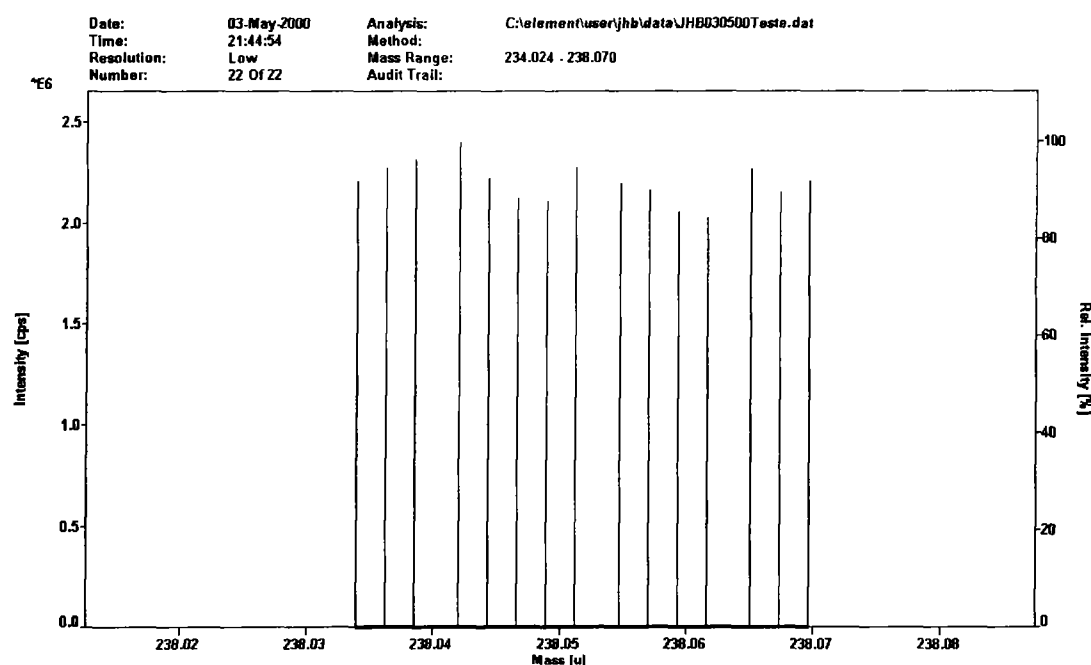


Figura 34- Número de medições realizadas sobre o platô do pico do ^{238}U

O tempo (*“Sample Time”* ou *“Dwell Time”*) estabelecido para a medição de cada isótopo, igual a 0,010 s, resultou num tempo de varredura (*“Segment Duration”* ou *“Scan Duration”*) igual a 0,150 s por isótopo, ou 0,6 segundos para a varredura completa dos 4 isótopos (*“Scan Time”*). As características do instrumento utilizado e os parâmetros de medição otimizados para os isótopos de urânio estão apresentados na Tabela 43.

Tabela 43- Características do instrumento utilizado e parâmetros de medição otimizados para os isótopos de urânio

Instrumento	ELEMENT ICP-MS
Resolução	300
Nebulizador	Meinhard
Câmara de nebulização (“ <i>Spray Chamber</i> ”)	Scott, refrigerada
Sensibilidade do instrumento para U	$2,2 \times 10^6$ íons.s ⁻¹ .µg ⁻¹ .kg
Limite de detecção para U	0,1 pg.g ⁻¹
Vazão de amostra ^a	1,0 ml.min ⁻¹
Tempo total da análise	6 min
Detector iônico	SEM (“ <i>Secondary electron multiplier</i> ”)
Correção para o tempo morto	21 ns
Modo de aquisição	Varredura eletrostática (“ <i>E-scan</i> ”)
Faixa de massa	234-238
Tempo de integração por isótopo	0,15 s
Janela de integração	5 % da largura do pico
Número de amostras por janela	15
Número de varreduras	600
Número de isótopos medidos	4
Tempo de residência do magneto	0,001 s
Tempo de amostragem	0,010 s
Amostragens por pico	300
Fator de discriminação de massa típico	1,01

a. Valor otimizado a cada análise realizada.

O conjunto dos 4 isótopos foi amostrado 600 vezes, resultando num tempo total de análise de 6 minutos. O tempo total da análise foi otimizado de forma a obter-se o menor desvio padrão relativo, fornecido pelo instrumento, para a solução padrão isotópica de trabalho na concentração de $0,94 \mu\text{g.kg}^{-1}$, conforme pode ser visto na Figura 35.

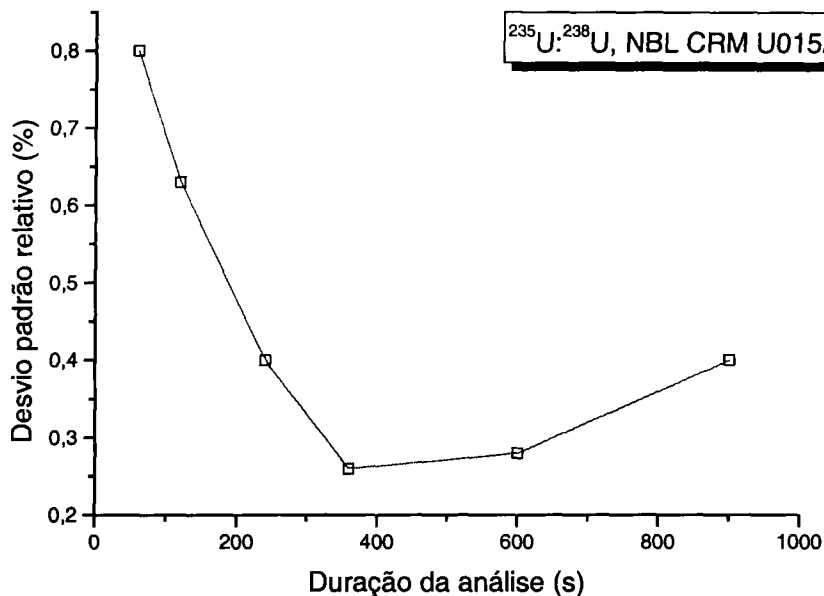


Figura 35- Desvio padrão relativo obtido em função da duração da análise

4.2.5 Quantificação das incertezas

As medições das razões de abundância isotópica de urânio foram realizadas nos três tipos de soluções obtidas a partir do processamento das agulhas de pinheiro.

A concentração de urânio presente nas soluções de amostras destinadas à determinação das razões de abundância isotópica de urânio variou muito, principalmente em função do local de coleta da amostra e do tipo de processamento a que foi submetida. Nas soluções de amostras submetidas ao processo de lavagem ácida assistida por ultra-som, o urânio estava presente em concentrações de 0,01 a 0,10 $\mu\text{g.kg}^{-1}$ de solução. Soluções de amostras resultantes da digestão ácida assistida por microondas continham urânio em concentração que variavam de 0,05 a 1,00 $\mu\text{g.kg}^{-1}$ de solução. Soluções de amostras que apresentavam a maior concentração de urânio foram as oriundas do processo de lixiviação ácida. Nestes casos, a concentração de urânio variou de 0,80 a 3,50 $\mu\text{g.kg}^{-1}$ de solução. Adicionalmente, amostras oriundas de locais

nos quais a concentração de poluentes atmosféricos é maior, apresentaram invariavelmente uma maior concentração de urânio na solução de amostra.

Todos os valores de medições foram corrigidos em relação ao tempo morto do detector e da discriminação de massa relativa à solução padrão isotópica NBL CRM U015, na concentração de $0,94 \mu\text{g.kg}^{-1}$. Todas as medições foram realizadas em condições otimizadas para o instrumento, conforme descrito anteriormente.

Uma seqüência típica utilizada como método de análise de razão de abundância isotópica nas amostras é apresentada na Figura 36.

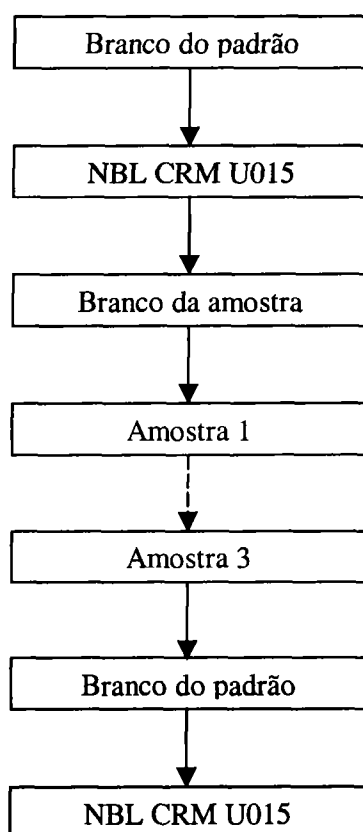


Figura 36- Método utilizado nas medições de razão de abundância isotópica de urânio

As medições do branco do padrão (ácido nítrico 0,29 mol.kg⁻¹) foram utilizadas não só para corrigir as medições posteriores, como também para monitorar a qualidade do branco através da intensidade da corrente iônica obtida. A passagem para o próximo passo da seqüência da análise somente ocorreu após a certificação de que a intensidade da corrente iônica obtida no branco, para o isótopo ²³⁸U, havia retornado aos valores iniciais.

Para a quantificação da incerteza associada a este processo de medição, tornou-se necessário expressar a incerteza associada a cada grandeza avaliada no Item 2.11 na forma de incerteza padrão.

K

O valor de K é obtido através da Equação 32, página 66. Para estimar o valor da incerteza de K é necessário, inicialmente, identificar, no certificado de análise isotópica do material de referência, qual a incerteza declarada (neste caso avaliada como sendo do Tipo B) para a grandeza certificada. A Tabela 17 apresenta estes valores de incerteza como tendo sido declarados com um nível de confiança de 95 %. Neste caso, para converter uma incerteza declarada com um nível de confiabilidade de 95 % em incerteza padrão, dividiu-se o valor declarado por 1,96. O resultado dos cálculos para a obtenção dos valores de incertezas padrão, obtidos em percentagem atômica, encontram-se na Tabela 44.

Tabela 44- Incertezas declaradas e padrão, do material de referência certificado NIST CRM U015

Isótopo	Percentagem atômica x_i	Incerteza declarada	Incerteza padrão $u(x_i)$
²³⁴ U	0,00850	±0,00009	0,00005
²³⁵ U	1,5323	±0,0015	0,0008
²³⁶ U	0,0164	±0,0001	0,0001
²³⁸ U	98,443	±0,002	0,0001

Para a obtenção dos valores das incertezas combinadas estimadas para as razões de abundância isotópica $R_{certificada}$, utilizou-se os valores das incertezas padrão calculados na Tabela 44, e a Equação 17, página 50. Os resultados obtidos encontram-se na Tabela 45.

Tabela 45- Incertezas nas razões de abundância isotópica certificadas do material de referência certificado NIST CRM U015

${}^iU/{}^{238}U$	Razão de abundância $R_{certificada}$	Incerteza combinada $u_c(R_{certificada})$
${}^{234}U/{}^{238}U$	0,0000863	0,0000005
${}^{235}U/{}^{238}U$	0,015565	0,0000008
${}^{236}U/{}^{238}U$	0,0001666	0,0000005

O instrumento de medição utilizado fornece valores da razão de abundância isotópica $R_{observado}$, associados aos respectivos desvios padrão relativos. Neste caso, o valor do desvio padrão foi utilizado diretamente como sendo o valor da incerteza padrão.

Especificamente para o caso da primeira medição apresentada na Tabela 42, a incerteza global estimada a partir da razão ${}^{235}U:{}^{238}U$ para o valor de K, obtida a partir da Equação 17, página 50, resultou:

$$u_c(K) = \frac{0,015565}{0,015356} \times \sqrt{\left(\frac{0,000008}{0,015565}\right)^2 + (0,0026)^2} = 0,002691. \quad (41)$$

Uma análise da Equação 41, página 167, indica claramente que a contribuição da incerteza associada ao material de referência certificado para a incerteza global de K é insignificante se comparada com a contribuição de $R_{\text{observado}}$.

R_{medida}

O instrumento de medição utilizado fornece valores da razão de abundância isotópica $R_{\text{observado}}$ das amostras analisadas, associados aos respectivos desvios padrão relativos. Neste caso, o valor do desvio padrão foi utilizado diretamente como sendo o valor da incerteza padrão.

4.2.6 Resultados analíticos

Os valores finais de cada uma das razões de abundância isotópica $^{234}\text{U}:^{238}\text{U}$, $^{235}\text{U}:^{238}\text{U}$ e $^{236}\text{U}:^{238}\text{U}$ resultantes das medições de cada amostra analisada foram obtidos através da Equação 32, página 66, e a estimativa da incerteza padrão associada a essas medições, através da Equação 17, página 50. Cada um desses valores apresentados é o resultado da média de três análises independentes da mesma amostra. Com o objetivo de minimizar erros de arredondamento efetuado a partir dos dados apresentados, em alguns casos, o número de dígitos utilizado pode ser maior do que seria o apropriado. Os valores obtidos para a razão de abundância isotópica $^{236}\text{U}:^{238}\text{U}$, apresentaram-se, na maioria das soluções de amostras, abaixo do limite de detecção do instrumento.

Os resultados apresentados abrangem um conjunto restrito de pontos de coleta de amostras (pontos 1, 2, 3, 4 e 5), escolhidos de forma a caracterizar a aplicabilidade do procedimento utilizado como ferramenta na identificação de atividades de enriquecimento isotópico de urânio.

4.2.6.1 Amostras processadas pelo método de lavagem ácida assistida por ultra-som

Os resultados das análises das razões de abundância isotópica nas soluções das amostras obtidas a partir da lavagem das agulhas de pinheiro com uma solução de ácido nítrico na concentração de $0,29 \text{ mol.kg}^{-1}$ encontram-se nas Tabela 46 e Tabela 47. Nestas tabelas, não existem informações relativas ao padrão elementar SRM 1575, uma vez que não foi possível realizar o procedimento de lavagem com o padrão, devido à grande quantidade de material (cerca de 10 g) necessária em cada operação realizada.

Tabela 46- Razões de abundância isotópica $^{234}\text{U}:^{238}\text{U}$ obtidas nas amostras submetidas ao processo de lavagem ácida assistida por ultra-som e respectivas incertezas estimadas

Local	$^{234}\text{U}:^{238}\text{U}$	$u_c(^{234}\text{U}:^{238}\text{U})$	$U(^{234}\text{U}:^{238}\text{U})^a$	$U(\%)$
1	0,00006	0,0000134	$\pm 0,00003$	± 50
2	0,000063	0,0000043	$\pm 0,000009$	± 14
3	0,00008	0,0000059	$\pm 0,00001$	± 12
4	0,00007	0,0000066	$\pm 0,00001$	± 14
5	0,000060	0,0000047	$\pm 0,000009$	± 15

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

Dentre as soluções obtidas através dos três métodos de processamento a que foram submetidas as amostras de agulhas de pinheiro, aquelas correspondentes ao método de lavagem ácida assistida por ultra-som foram as que melhor comportamento apresentaram durante todas as análises realizadas. Este melhor comportamento traduziu-se em um baixo efeito de memória no instrumento, reduzindo o tempo de limpeza entre a introdução de uma e outra amostra em cerca de 50 %, com uma incerteza associada aos

valores de razão de abundância isotópica comparável aos apresentados pelas soluções oriundas do processamento da amostra por lixiviação ácida.

Tabela 47- Razões de abundância isotópica $^{235}\text{U}:$ ^{238}U obtidas nas amostras submetidas ao processo de lavagem ácida assistida por ultra-som e respectivas incertezas estimadas

Local	$^{235}\text{U}:$ ^{238}U	$u_c(^{235}\text{U}:$ $^{238}\text{U})$	$U(^{235}\text{U}:$ $^{238}\text{U})^a$	$U(\%)$
1	0,0074	0,000123	$\pm 0,0002$	$\pm 2,7$
2	0,0077	0,000075	$\pm 0,0002$	$\pm 2,6$
3	0,0092	0,000077	$\pm 0,0002$	$\pm 2,2$
4	0,0084	0,000073	$\pm 0,0001$	$\pm 1,2$
5	0,0073	0,000050	$\pm 0,0001$	$\pm 1,4$

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

Em contrapartida, são justamente essas as soluções de amostras mais susceptíveis aos efeitos de contaminação externa. A quantidade de urânio presente nessas soluções é muito baixa, o que faz com que a presença de pequenas quantidades deste elemento, oriundo de qualquer meio de contenção ou manipulação, seja capaz de alterar significativamente o conteúdo isotópico da amostra.

Devido à baixa quantidade de urânio presente nessas amostras, foi impossível obter resultados referentes à medição da razão de abundância isotópica $^{236}\text{U}:$ ^{238}U . Nesse caso, realizando uma avaliação isolada, não se pode excluir a possibilidade deste fato ser resultado da ausência do ^{236}U nas amostras analisadas.

A Tabela 48 apresenta, de forma semiquantitativa, isto é, sem as incertezas associadas, os valores das intensidades das correntes iônicas obtidas

para cada um dos isótopos medidos em duas soluções de amostra, que resultaram em um baixo e em um alto conteúdo elementar de urânio. Para efeito de comparação, a intensidade das correntes iônicas produzidas pela solução padrão isotópica de trabalho a $0,94 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$, utilizada para a correção da discriminação de massa, estão também relacionadas.

Tabela 48- Intensidade das correntes iônicas obtidas nas soluções de amostras submetidas ao processamento de lavagem ácida assistida por ultra-som

Isótopo	Intensidade da corrente iônica (ions.s ⁻¹)		
	Local de coleta		
	1	5	NIST CRM U015
²³⁴ U	7,2	66,1	134,5
²³⁵ U	817,3	8038,9	24509,7
²³⁶ U	2,7	14,0	271,0
²³⁸ U	109181,8	1111408,4	1581747,4
Concentração ($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)	0,06	0,66	0,94

As Tabela 46 e Tabela 47 apresentam os resultados das medições das razões de abundância isotópica obtidos, associados às respectivas incertezas expandidas U , conforme definido no Item 2.7.2, e representam o nível da confiança atribuído aos resultados obtidos. Neste caso, foi utilizado um fator de abrangência $k=2$, que equivale a um nível da confiança de aproximadamente 95 %.

A Figura 37 apresenta, de forma gráfica, os resultados compilados na Tabela 46 para a razão de abundância isotópica $^{235}\text{U}:^{238}\text{U}$. A linha tracejada

corresponde à indicação da razão de abundância isotópica natural, conforme valor declarado pela IUPAC. ³ Existe também a indicação que permite verificar de quanto, percentualmente, diverge o valor obtido na medição, do valor declarado.

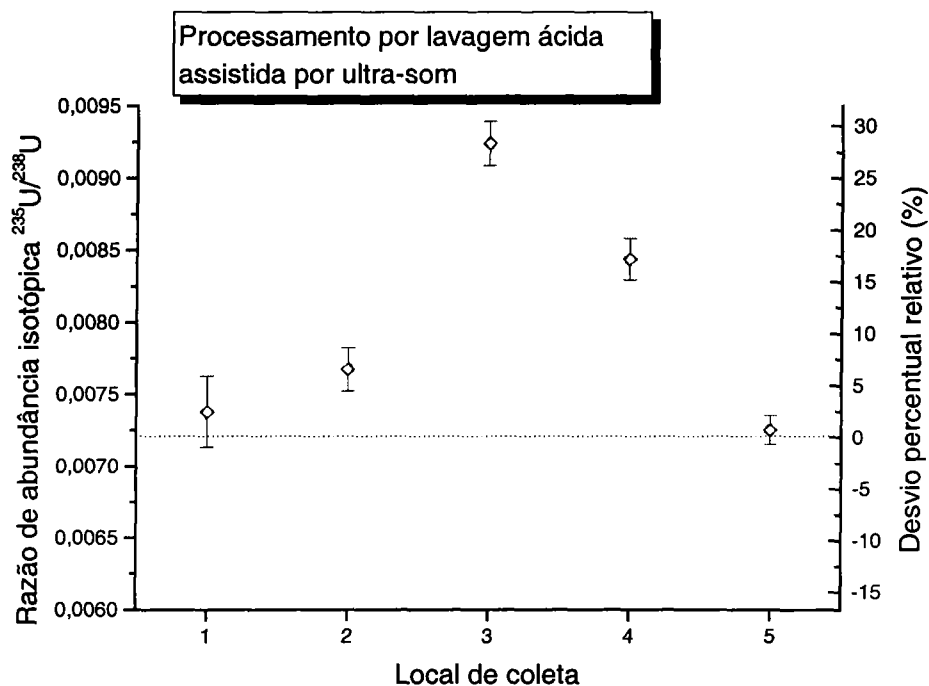


Figura 37- Razões de abundância isotópica obtidas a partir das amostras submetidas ao processo de lavagem ácida assistida por ultra-som e respectivas incertezas estimadas

Os resultados apresentados permitem concluir que as soluções de amostras correspondentes aos locais de coleta 1 e 5 podem ser consideradas como tendo razão de abundância isotópica equivalente a material de origem natural. Já as soluções de amostras correspondentes aos locais 2 a 4, indicam uma variação nesta razão. Conclusões análogas podem ser obtidas para a razão $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$.

4.2.6.2 Amostras processadas pelo método de digestão ácida assistida por microondas

Os resultados das análises das razões de abundância isotópica nas soluções das amostras obtidas, a partir da digestão ácida assistida por microondas das agulhas de pinheiro, encontram-se na Tabela 49 e Tabela 50.

Tabela 49- Razões de abundância isotópica $^{234}\text{U}:$ ^{238}U obtidas nas amostras submetidas ao processo de digestão ácida assistida por microondas e respectivas incertezas estimadas

Local	$^{234}\text{U}:$ ^{238}U	$u_c(^{234}\text{U}:$ $^{238}\text{U})$	$U(^{234}\text{U}:$ $^{238}\text{U})^a$	$U(\%)$
1	0,00006	0,0000186	$\pm 0,00006$	± 100
2	0,00007	0,0000061	$\pm 0,00002$	± 28
3	0,00008	0,0000071	$\pm 0,00002$	± 28
4	0,00014	0,0000111	$\pm 0,00003$	± 21
5	0,00007	0,0000079	$\pm 0,00002$	± 28
SRM 1575	0,00007	0,0000102	$\pm 0,00003$	± 42

a. Resultante do produto da incerteza combinada por um fator de abrangência $k=3$, para um nível da confiança de aproximadamente 99,73 %.

Dentre as soluções obtidas através dos três métodos de processamento a que foram submetidas as amostras de agulhas de pinheiro, aquelas correspondentes à digestão ácida assistida por microondas foram as que pior comportamento apresentaram durante todas as análises realizadas. A introdução dessas soluções no instrumento produziram uma maior instabilidade no plasma fruto da grande quantidade de material orgânico dissolvido, que teve como resultado uma maior incerteza associada aos resultados. Além disso, a dispersão dos valores de incerteza obtidos foi maior para esse método de

processamento do que para os demais. Como, para as medições de razão de abundância isotópica, é requerida uma maior estabilidade do sinal (apenas 5 % do pico é amostrado) e as análises têm maior duração (6 minutos), este tipo de comportamento foi detectado apenas nesse tipo de medição, não tendo sido observado nas medições elementares.

Tabela 50- Razões de abundância isotópica $^{235}\text{U}:^{238}\text{U}$ obtidas nas amostras submetidas ao processo de digestão ácida assistida por microondas e respectivas incertezas estimadas

Local	$^{235}\text{U}:^{238}\text{U}$	$u_c(^{235}\text{U}:^{238}\text{U})$	$U(^{235}\text{U}:^{238}\text{U})^a$	$U(\%)$
1	0,0077	0,000253	$\pm 0,0008$	$\pm 10,4$
2	0,0074	0,000068	$\pm 0,0002$	$\pm 2,7$
3	0,0090	0,000107	$\pm 0,0003$	$\pm 3,3$
4	0,0197	0,000116	$\pm 0,0003$	$\pm 1,5$
5	0,0072	0,000083	$\pm 0,0002$	$\pm 2,8$
SRM 1575	0,0077	0,000114	$\pm 0,0003$	$\pm 3,9$

a. Resultante do produto da incerteza combinada por um fator de abrangência $k=3$, para um nível da confiança de aproximadamente 99,73 %.

Novamente, essas soluções de amostras são muito susceptíveis aos efeitos de contaminação externa. Adicionalmente ao procedimento de limpeza adotado para todo o material utilizado na manipulação de amostras e soluções de amostras, os tubos e tampas de Teflon® utilizados na digestão de amostras foram limpos em uma etapa adicional, situada antes da imersão final no ácido nítrico Suprapur® a $0,8 \text{ mol.kg}^{-1}$. Os tubos utilizados foram cuidadosamente montados no forno de microondas e submetidos ao mesmo tratamento que as amostras reais, colocando-se em seu interior cerca de 10 g de ácido nítrico Suprapur® concentrado no lugar das amostras. O resultado final do branco obtido foi muito bom e pode ser avaliado através da Figura 38, que apresenta a intensidade das

correntes iônicas obtidas para o ^{235}U e para o ^{238}U nos três tipos de solução de branco obtidas utilizando os três métodos de processamento de amostra distintos. Para efeito de comparação, estão apresentados, também nessa Figura, os valores obtidos para a solução de background (ácido nítrico na concentração de $0,29 \text{ mol.kg}^{-1}$) utilizada para avaliar as condições de limpeza do instrumento e para a solução padrão isotópica de trabalho a $0,94 \text{ }\mu\text{g.kg}^{-1}$, utilizada para a correção da discriminação de massa. Esta última solução permite também avaliar a sensibilidade do instrumento utilizado.

Uma vez que a quantidade máxima de amostra orgânica possível de ser utilizada no forno de microondas é de 0,5 g, a solução final resultante, com uma concentração em ácido nítrico equivalente a $0,6 \text{ mol.kg}^{-1}$, apresenta uma concentração de urânio muito baixa. Portanto, essas soluções possuem sérias desvantagens na utilização como matrizes para determinação de razões de abundância isotópica: possuem baixo teor de urânio e apresentam um branco significativamente mais alto, conforme pode ser visto na Figura 38, apesar de todos os cuidados tomados.

A Tabela 51 apresenta, de forma semiquantitativa, isto é, sem as incertezas associadas, os valores das intensidades das correntes iônicas obtidas para cada um dos isótopos medidos em duas soluções de amostra que resultaram em um baixo e em um alto conteúdo elementar de urânio. Para efeito de comparação, a intensidade das correntes iônicas produzidas pela solução padrão isotópica de trabalho a $0,94 \text{ }\mu\text{g.kg}^{-1}$, utilizada para a correção da discriminação de massa, estão também relacionadas.

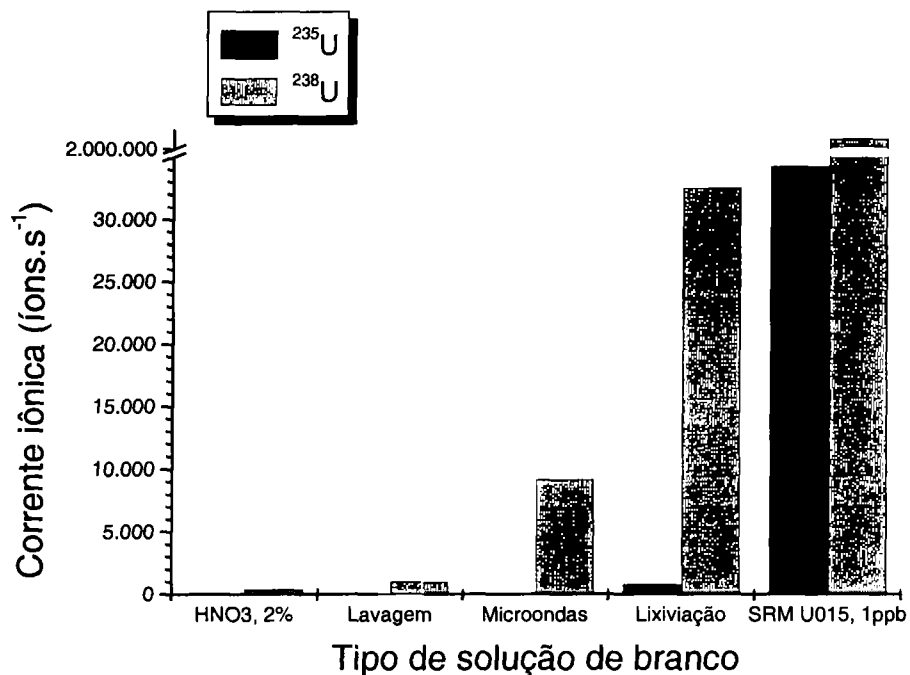


Figura 38- Comparação da qualidade do branco obtido nos três métodos de processamento da amostra

Tabela 51- Intensidade das correntes iônicas obtidas nas soluções de amostras submetidas ao processamento de microondas

Isótopo	Intensidade da corrente iônica (ions.s ⁻¹)		
	Local de coleta		
	1	5	NIST CRM U015
²³⁴ U	3,7	18,6	131,9
²³⁵ U	377,3	1683,3	23254,4
²³⁶ U	4,1	11,3	257,2
²³⁸ U	48687,7	232176,3	1514250,5
Concentração (μg.kg ⁻¹)	0,03	0,14	0,94

Os valores apresentados na Tabela 48 não podem ser diretamente comparados quantitativamente aos da Tabela 51. Soluções provenientes dos mesmos locais de coleta deveriam apresentar intensidades de correntes iônicas similares. Esta consideração não é válida, uma vez que os valores da primeira foram obtidos através da lavagem ácida assistida por ultra-som de cerca de 10 g de agulhas de pinheiro secas, enquanto que os da segunda, foram obtidos através da digestão de cerca de 0,5 g de agulhas de pinheiro, ou seja, são oriundas de processos completamente distintos. Contudo, é válido comparar e concluir que as soluções obtidas através do processamento por microondas apresentam menores teores de urânio, com maiores teores de urânio nas soluções de branco do que os apresentados no processamento por simples lavagem.

A Tabela 49 e Tabela 50 apresentam os resultados das medições das razões de abundância isotópica obtidos, associados às respectivas incertezas expandidas U , conforme definido no Item 2.7.2, e representam o nível da confiança atribuído aos resultados obtidos. Desta vez, foi utilizado um fator de abrangência $k=3$, que equivale a um nível da confiança de aproximadamente 99,73 %.

A Figura 39 apresenta, de forma gráfica, os resultados compilados na Tabela 50, para a razão de abundância isotópica $^{235}\text{U}.$ ^{238}U .

Apesar dos problemas apresentados nas medições efetuadas nas soluções de amostras obtidas a partir do processamento por digestão ácida assistida por microondas, as conclusões extraídas da análise dos resultados obtidos são idênticas às obtidas através do processamento por lavagem ácida assistida por ultra-som. Adicionalmente, o material de referência SRM 1575 foi submetido ao mesmo processamento e mesmo procedimento de medição, resultando em valores de razão de abundância isotópica $^{235}\text{U}.$ ^{238}U equivalentes aos de materiais de composição isotópica natural. A utilização deste material de referência nas medições de razão de abundância isotópica de urânio, quando possível, tem a vantagem de servir como monitor de todo o processo. Apesar de não possuir as razões de abundância isotópica de urânio certificadas, pode-se

assumir um valor muito próximo ao de composição isotópica natural. Além disso, possui a vantagem de ter exatamente a mesma matriz que as amostras de agulhas de pinheiro processadas. Desta forma, os efeitos de matriz presentes nas amostras estarão também presentes neste material certificado.

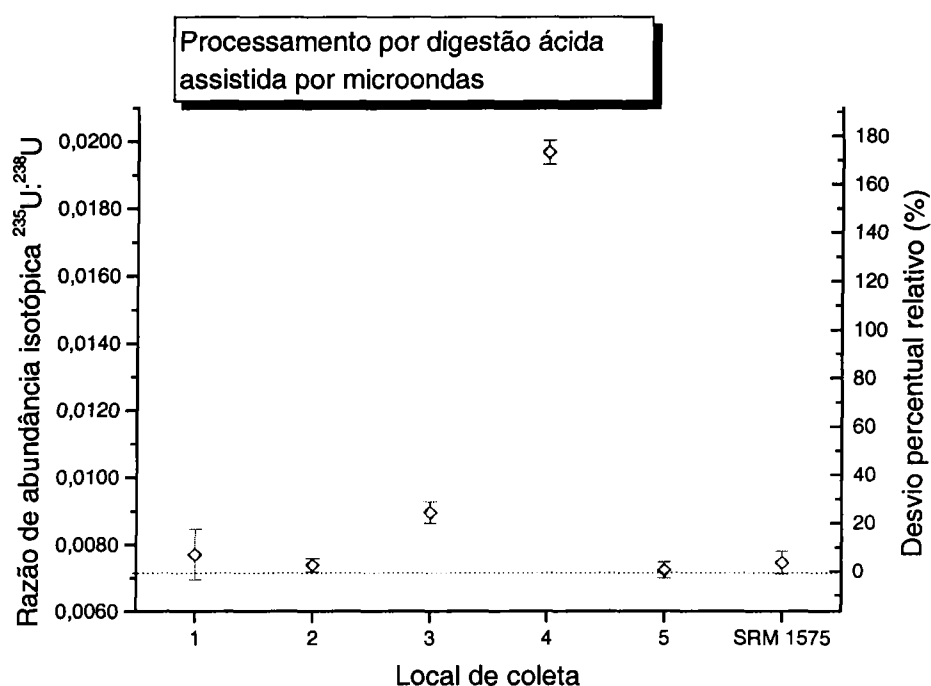


Figura 39- Razões de abundância isotópica obtidas a partir das amostras submetidas ao processo de digestão ácida assistida por microondas e respectivas incertezas estimadas

4.2.6.3 Amostras processadas por lixiviação ácida

Os resultados das análises das razões de abundância isotópica nas soluções das amostras obtidas, a partir da lixiviação ácida das agulhas de pinheiro, encontram-se nas Tabela 52 e Tabela 53.

As soluções oriundas do processamento por lixiviação ácida tiveram um ótimo desempenho nas medições de razão de abundância isotópica, apresentando as mais baixas incertezas associadas aos resultados. Além disso, o desvio padrão experimental da média foi também o menor de todos: 5,7 para a razão $^{235}\text{U}:$ ^{238}U obtido neste método de processamento, contra 27,1 obtido para a digestão ácida assistida por microondas e 11,8 obtido para a lavagem ácida assistida por ultra-som. Isto deve-se, principalmente, à qualidade da solução final preparada, isenta de orgânicos, e à intensidade das correntes iônicas obtidas a partir dessas soluções.

Tabela 52- Razões de abundância isotópica $^{234}\text{U}:$ ^{238}U obtidas nas amostras submetidas ao processo de lixiviação ácida e respectivas incertezas estimadas

Local	$^{234}\text{U}:$ ^{238}U	$u_c(^{234}\text{U}:$ $^{238}\text{U})$	$U(^{234}\text{U}:$ $^{238}\text{U})^a$	$U(\%)$
1	0,000066	0,0000042	$\pm 0,000008$	$\pm 12,1$
2	0,000066	0,0000030	$\pm 0,000006$	$\pm 9,1$
3	0,000076	0,0000033	$\pm 0,000007$	$\pm 9,2$
4	0,000088	0,0000029	$\pm 0,000006$	$\pm 6,8$
5	0,000073	0,0000030	$\pm 0,000006$	$\pm 8,2$
SRM 1575	0,00006	0,0000063	$\pm 0,00001$	$\pm 16,6$

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

Por outro lado, este método de processamento de amostras apresenta duas desvantagens. A primeira é o tempo extremamente longo de processamento da amostra. São necessários cerca de 4 dias consecutivos por amostra. A segunda é a grande quantidade de urânio presente na solução de branco, conforme pode ser constatado na Figura 38. Esta desvantagem, contudo, passa a ser irrelevante frente à quantidade de urânio presente nas soluções finais

preparadas, garantindo uma intensidade de corrente iônica suficiente para a obtenção de resultados com incertezas associadas menores. Além disso, como a quantidade de urânio presente na solução final preparada é grande, a quantidade presente na solução de branco é insuficiente para alterar, de uma forma mensurável, a composição isotópica final da mistura.

Tabela 53- Razões de abundância isotópica $^{235}\text{U}:^{238}\text{U}$ obtidas nas amostras submetidas ao processo de lixiviação ácida e respectivas incertezas estimadas

Local	$^{235}\text{U}:^{238}\text{U}$	$u_c(^{235}\text{U}:^{238}\text{U})$	$U(^{235}\text{U}:^{238}\text{U})^a$	$U(\%)$
1	0,0072	0,000056	$\pm 0,0001$	$\pm 1,4$
2	0,0072	0,000062	$\pm 0,0001$	$\pm 1,4$
3	0,0079	0,000056	$\pm 0,0001$	$\pm 1,3$
4	0,0101	0,000089	$\pm 0,0002$	$\pm 1,9$
5	0,0072	0,000057	$\pm 0,0001$	$\pm 1,4$
SRM 1575	0,0073	0,000079	$\pm 0,0002$	$\pm 2,7$

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

A quantidade relativamente maior de urânio presente na solução final preparada por lixiviação ácida é fruto da grande quantidade de manipulações a que são submetidas as amostras, conforme descreve o Item 3.5.2.4. Além de agregar o urânio de cada recipiente para o qual a solução é transferida, um grande número de operações com a amostra facilita a contaminação. Como já foi mencionado, este fato é contrabalançado pela concentração do urânio presente nas soluções finais de amostras.

A Tabela 54 apresenta, de forma semiquantitativa, isto é, sem as incertezas associadas, os valores das intensidades das correntes iônicas obtidas

para cada um dos isótopos medidos em duas soluções de amostra que resultaram em um baixo e em um alto conteúdo elementar de urânio.

Tabela 54- Intensidade das correntes iônicas obtidas nas soluções de amostras submetidas ao processamento por lixiviação ácida

Isótopo	Intensidade da corrente iônica (íons.s ⁻¹)		
	Local de coleta		
	1	5	NIST CRM U015
²³⁴ U	74,8	182,8	174,1
²³⁵ U	8135,2	18246,7	31095,0
²³⁶ U	10,7	38,7	343,5
²³⁸ U	1060100,6	2475333,2	2010871,3
Concentração (μg.kg ⁻¹)	0,50	1,16	0,94

Comparando-se estes valores aos correspondentes aos métodos de processamento anteriores, observa-se que os valores obtidos para a concentração são maiores. Este fato contribui para a diminuição da incerteza associada aos valores de razão de abundância isotópica obtidos nas medições.

A Figura 40 apresenta, de forma gráfica, os resultados compilados na Tabela 53, para a razão de abundância isotópica ²³⁵U:²³⁸U.

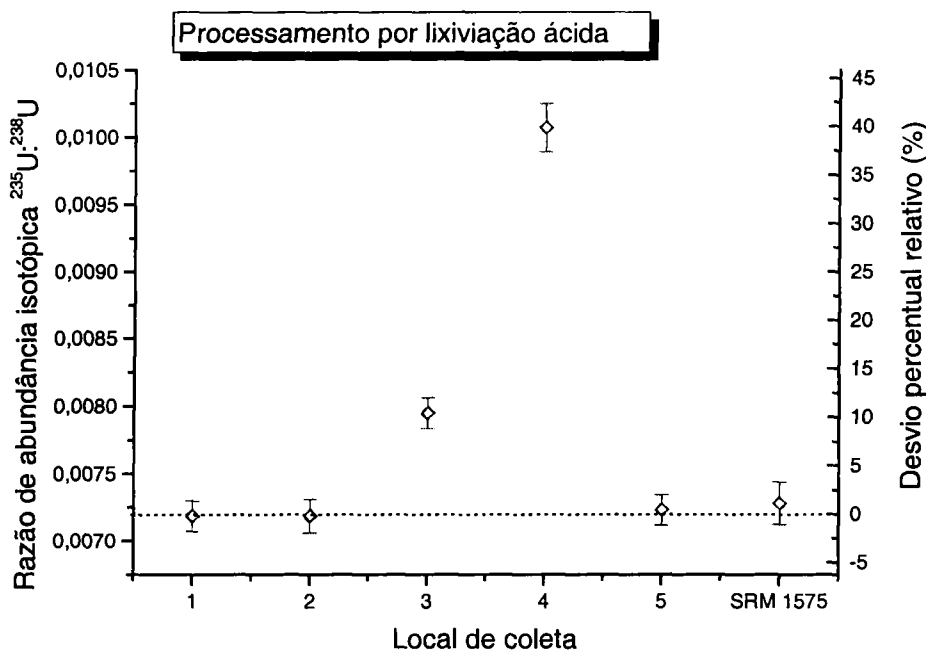


Figura 40- Razões de abundância isotópica obtidas a partir das amostras submetidas ao processo de lixiviação ácida e respectivas incertezas estimadas

As conclusões obtidas através destes resultados estão em concordância com as estabelecidas anteriormente. A única diferença a ser constatada diz respeito ao resultado da medição da solução de amostra obtida a partir de agulhas de pinheiro oriundas do local de coleta de número 2. O resultado obtido a partir deste método de processamento conduziu a um valor de razão de abundância isotópica, como sendo de urânio de origem natural. Este resultado é conseqüência da pequena quantidade de urânio depositado externamente sobre as agulhas de pinheiro que, quando misturado àquele incorporado na agulha, não é capaz de alterar de forma mensurável a composição deste último. Ou seja, o valor obtido a partir da lavagem superficial das agulhas de pinheiro fornece uma informação relativa a uma pequena deposição de urânio que, quando incorporado ao já agregado, mascara a informação final. Já no processamento por microondas, esta conclusão estava no limite da incerteza associada ao valor dessa medição.

4.2.7 Conclusões relativas às análises isotópicas

Os resultados obtidos nas medições nas soluções de amostras de agulhas de pinheiro coletadas em cinco locais distintos, cada um deles localizado geograficamente em posição mais ou menos favorável à apresentação dos efeitos de atividades capazes de alterar a composição isotópica do urânio presente, resultaram em conclusões inequívocas que respaldam a estratégia adotada na coleta das amostras.

O processamento dessas amostras por digestão ácida assistida por microondas, apesar de fornecer resultados similares aos obtidos através dos outros dois métodos de processamento, não se mostrou adequado para a determinação da razão de abundância isotópica de urânio em amostras de agulhas de pinheiro, uma vez que as soluções resultantes apresentam um baixo teor de urânio, apresentam um branco significativamente mais alto e, em função da grande quantidade de material orgânico dissolvido, conduzem a incertezas de medição maiores, decorrentes da instabilidade gerada no plasma.

O processamento dessas amostra por lixiviação ácida produziu soluções de amostras cujos valores de razão de abundância isotópica para o urânio apresentaram os menores valores de incerteza associados. Trata-se, porém, de um método que demanda muita mão de obra (muitas operações envolvidas), muito tempo (cerca de 4 dias por amostra) e manuseio de produtos químicos em condições agressivas (manuseio de ácidos nítrico e clorídrico concentrados na temperatura de ebulição, em frascos abertos).

O processamento dessas amostras por lavagem ácida assistida por ultra-som resultou em soluções cujos resultados das medições das razões de abundância isotópica de urânio foram idênticos aos demais e com incertezas associadas aos valores obtidos menores do que os correspondentes às soluções de amostras processadas por digestão ácida assistida por microondas. Este método de processamento é o mais rápido dos três, resultando num tempo máximo de 20 minutos por amostra processada. Além disso, requer uma

quantidade mínima de insumos, tanto de produtos químicos (utiliza apenas ácido nítrico na concentração de $0,29 \text{ mol.kg}^{-1}$), como de material de contenção (utiliza apenas um bécher). Trata-se, portanto, de um método de processamento extremamente simples, que resulta em conclusões confiáveis, desde que tomadas as precauções mencionadas quanto à limpeza do material empregado. Este é um inconveniente deste método de processamento de amostra: apresenta um alto risco de contaminação por urânio da amostra processada.

Os resultados da razão de abundância isotópica $^{234}\text{U}:$ ^{238}U nas soluções de amostras obtidas através dos três métodos de processamento distintos não forneceram nenhuma informação adicional nem diferente das obtidas através da razão $^{235}\text{U}:$ ^{238}U . O desvio padrão experimental associado aos valores obtidos nas medições, em termos percentuais, são menores do que 1 % na razão $^{235}\text{U}:$ ^{238}U e menores do que 10 % na razão $^{234}\text{U}:$ ^{238}U . Ou seja, os resultados obtidos para a razão $^{235}\text{U}:$ ^{238}U apresentam incertezas menores. A Figura 41 apresenta os valores da razão de abundância isotópica $^{234}\text{U}:$ ^{238}U obtidos nas medições das soluções obtidas através dos três métodos de processamento. Pode-se observar que os resultados das medições obtidos para o local de coleta de número 4 apresentam uma discrepância. Foram obtidos resultados relativamente diferentes para a razão de abundância isotópica $^{234}\text{U}:$ ^{238}U em cada um dos métodos de processamento da amostra. Essa diferença pode estar associada ao fato de, eventualmente, terem sido utilizadas agulhas de tamanhos (e idades) diferentes, o que estaria associado a uma assinatura correspondente à manipulação de urânio de procedências diferentes.

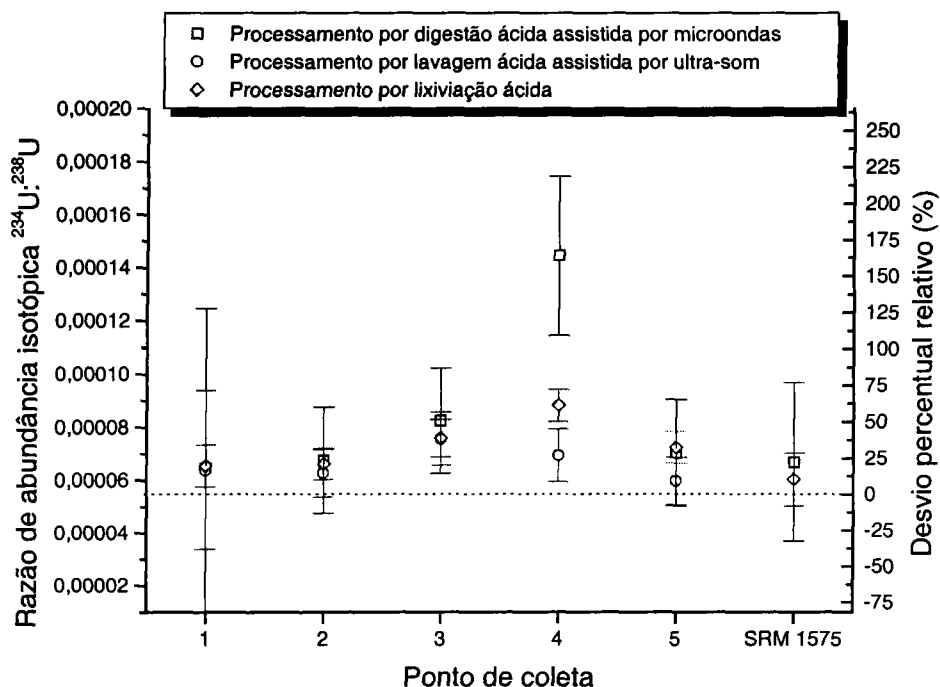


Figura 41- Razões de abundância isotópica $^{234}\text{U}:$ ^{238}U obtidas nas soluções de amostras submetidas aos três métodos de processamento

Na quase totalidade dos tipos de soluções de amostras obtidos não foi possível determinar a razão de abundância isotópica de urânio $^{236}\text{U}:$ ^{238}U . Não se trata de uma deficiência da instrumentação utilizada uma vez que, nas soluções padrão isotópicas de trabalho, foi possível medir esta razão normalmente. Além disso, o isótopo ^{234}U estava presente no padrão em quantidade equivalente à metade da de ^{236}U e, mesmo assim, foi possível medi-la com fator de discriminação de massa próximo da unidade. As únicas exceções, foram algumas soluções de amostras obtidas através do processamento por lixiviação ácida, uma vez que, nesses casos, como pode ser verificado na Tabela 54, em algumas das soluções de amostras, as intensidades das correntes iônicas geradas apresentaram valores de algumas dezenas de íons por segundo. Mesmo assim, os valores das razões de abundância isotópica obtidos foram sempre baixos, inferiores aos valores obtidos para a razão $^{234}\text{U}:$ ^{238}U . Destas exceções, a mais importante são os valores das medições obtidos das poucas soluções material de referência SRM 1575 realizadas. Como a redução de massa que

ocorre durante a calcinação é muito grande (cerca de 10 g de agulhas de pinheiro secas resultam 0,2 g de cinzas), foram produzidas poucas soluções deste material de referência. A Figura 42 apresenta os valores de razão de abundância isotópica $^{236}\text{U}:$ ^{238}U obtidos em algumas soluções de amostras e do material de referência. As incertezas associadas foram estimadas pelo procedimento usual, considerando um fator de abrangência de $k=2$.

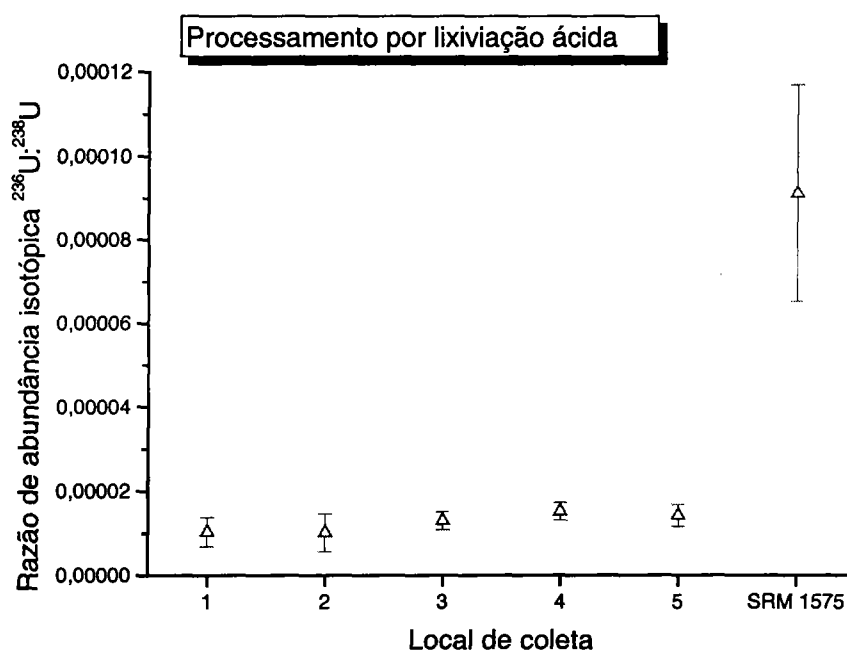


Figura 42- Razões de abundância isotópica $^{236}\text{U}:$ ^{238}U obtidas nas soluções de amostras processadas por lixiviação ácida

Pode-se concluir, com segurança, que as soluções de amostras processadas não continham o isótopo ^{236}U . O mesmo não pode ser dito com relação às soluções do material de referência, onde as quantidades presentes deste isótopo são mensuráveis. A sua presença no material de referência decorre, provavelmente, do fato deste isótopo ter sido manuseado de forma muito mais intensa no hemisfério norte do que no sul.

5 CONCLUSÕES

A manipulação de UF₆ em instalações de enriquecimento isotópico de urânio, apesar de realizada em sistemas altamente estanques e em condições sub-atmosféricas, requer a utilização de sistemas de lavagem de gases que, não sendo 100 % eficientes, propiciam a inserção urânio antropogênico no meio ambiente.

Neste trabalho, verificou-se que, apesar da pequena quantidade de urânio antropogênico inserida no meio ambiente por essas instalações, a utilização de pinheiros atuando como bioindicadores permitiu interceptar de maneira eficiente a assinatura de interesse, comprovando a potencialidade destas árvores na atuação como amostradores biológicos graças, principalmente, a morfologia característica de suas folhas.

A metodologia apresentada comprovou, de uma forma inédita, eficaz e simples, a possibilidade de identificação de atividades relacionadas com o enriquecimento isotópico de urânio através da medição da razão de abundância isotópica do urânio, com um HR-ICP-MS, em soluções ácidas oriundas da lavagem de agulhas de pinheiro, que atuaram como um bioindicador.

Da mesma forma, foi possível verificar que a existência de um composto de urânio de propriedades físicas e químicas bastante peculiares (UF₆), utilizado de forma massiva em instalações de enriquecimento isotópico de urânio, disponibiliza uma assinatura inequívoca e característica (a razão ²³⁵U:²³⁸U) deste tipo de atividade, no ecossistema adjacente.

A utilização da técnica de HR-ICP-MS como ferramenta analítica destinada a identificar e quantificar estas assinaturas presentes nas matrizes de origem vegetal, em concentrações inferiores a 1 µg.kg⁻¹, representa uma

contribuição significativa num segmento analítico até hoje consagrado aos espectrômetros de massas por termoionização.

Duas atividades subsidiaram de forma decisiva o êxito deste trabalho, sem as quais não teria sido possível a obtenção de resultados capazes de evidenciar de forma inequívoca, a existência de urânio de composição isotópica diferente da natural nas agulhas de pinheiro. São elas:

1- o rigoroso controle da contaminação em todas as etapas da metodologia empregada, desde a limpeza de absolutamente todo o material utilizado, passando pela coleta das amostras e finalizando com o procedimento de medição das soluções finais obtidas. Foi necessário virtualmente “pensar branco” e trabalhar em condições “quimicamente assépticas”;

2- a avaliação e a estimativa, de uma forma detalhada, das incertezas associadas aos resultados das medições realizadas em cada etapa dos procedimentos utilizados, obtendo com a maior confiabilidade possível a incerteza global estimada associada aos resultados finais das medições realizadas nas assinaturas pesquisadas.

Apesar da importância que foi evidenciada durante a condução deste trabalho, principalmente no tocante à estimativa das incertezas associadas aos resultados das medições obtidas, a grande maioria das informações e dos trabalhos disponibilizados na literatura atual não fazem uso destes recursos para a obtenção e apresentação de seus resultados. Frequentemente o desvio padrão experimental obtido durante os procedimentos de medição é apresentado como sendo a incerteza global dos valores medidos. Esta prática superestima a qualidade dos resultados das medições, não incorporando a influência da incerteza associada às diversas grandezas de entrada na incerteza associada ao resultado final.

Uma vez que o instrumento está sendo utilizado próximo ao seu limite de detecção, é de grande importância a minimização das incertezas envolvidas durante todo o processamento e medição das soluções de amostras. Nesse sentido, é imprescindível o conhecimento das principais fontes de incerteza e sua influência na incerteza global da medição.

A sistemática utilizada neste trabalho para estimar as incertezas associadas aos resultados apresentados, existente e publicada há quase uma década pelos órgãos normativos e raramente utilizada, representa uma contribuição significativa na compreensão e avaliação da qualidade dos resultados obtidos através dos processos de medição utilizados.

Os resultados apresentados neste trabalho comprovam a possibilidade da substituição dos tradicionais métodos de digestão ácida assistida por microondas e lixiviação ácida utilizados para processar este tipo de amostra, por um método extremamente simples, rápido e eficaz capaz de fornecer resultados com a mesma qualidade.

A possibilidade de identificação e quantificação de urânio antropogênico existente nas agulhas de pinheiro utilizadas como bioindicadores, através de uma simples lavagem ácida destas amostras, representa uma contribuição inédita na área de monitoração ambiental.

O trabalho apresentado representa também uma contribuição na área de salvaguardas, comprovando a viabilidade técnica e apresentando uma sistemática capaz de fornecer, através da utilização da monitoração ambiental, indícios e evidências da manipulação de urânio enriquecido em determinadas áreas, fato este que está intimamente relacionado com atividades de enriquecimento isotópico.

Paralelamente ao desenvolvimento de uma metodologia capaz de identificar e quantificar urânio antropogênico nas agulhas de pinheiro através da medição da razão de abundância isotópica, ficou demonstrada a potencialidade do instrumento, um HR-ICP-MS, e da metodologia desenvolvida, na

determinação de elementos presentes em baixas quantidades em amostras de origem ambiental.

Apesar de não ser a assinatura mais adequada para a identificação de atividades de enriquecimento isotópico, as medições de concentração elementar nas amostras de agulhas de pinheiro forneceram informações compatíveis com a conclusão final do trabalho e podem, portanto, constituir-se em indícios e evidências para uma eventual campanha de identificação de atividades deste tipo para fins de salvaguardas.

Adicionalmente, a metodologia apresentada pode perfeitamente ser utilizada na identificação e quantificação de outros tipos de elementos de interesse não necessariamente pertencentes à atividade relacionadas com o ciclo do combustível nuclear, capazes de introduzir no ecossistema através de vias de transferência específicas assinaturas em determinados tipos de bioindicadores ou biomonitores.

Como proposta de continuidade deste trabalho, poderia ser investigada a utilização dos pinheiros como biomonitores, além de bioindicadores. Nesse caso, seria necessário o estabelecimento de um procedimento estatístico de coleta (considerando os aspectos meteorológicos dos locais de coleta), de forma a obter-se o monitoramento da assinatura de interesse ao longo de determinados períodos de tempo e sob condições meteorológicas distintas.

Outra proposta de atividade futura poderia incluir a avaliação do comportamento da assinatura de interesse em amostras de agulhas de pinheiro de tamanhos distintos. Os resultados das medições assim obtidos poderiam ser correlacionados a eventos significativos ocorridos nas instalações de enriquecimento isotópico de urânio, em épocas distintas.

Uma vez que a razão de abundância isotópica $^{234}\text{U}.$ ^{235}U representa uma espécie de impressão digital do urânio manipulado nas instalações de enriquecimento isotópico de urânio, o seu monitoramento poderia

ser utilizado como uma tentativa de correlacionar tipos distintos de materiais processados em diversos períodos de operação dessas instalações.

Adicionalmente, trabalhos futuros poderiam visar a melhoria dos métodos de processamento de maneira a aumentar a acessibilidade do urânio nas amostras, reduzindo o teor de carbono presente nas soluções e reduzindo, também, a manipulação da própria amostra, o que implicaria numa diminuição da probabilidade de contaminação externa, numa redução do tempo de preparação da amostra e na redução das incertezas associadas aos resultados das medições.

Finalmente, caso haja necessidade de análise de um número significativo de amostras de agulhas de pinheiro através do método da lavagem ácida assistida por ultra-som, poderia ser investigada a possibilidade de conectar diretamente um dispositivo de lavagem ao sistema de introdução de amostras do HR-ICP-MS. Novamente, essa sistemática estaria evitando a manipulação excessiva das amostras, reduzindo o tempo de análise e a probabilidade de contaminação.

APÊNDICE – Planilhas de dados

LAVAGEM

Local de Coleta	Amostras	Intensidade do sinal, I (cps)			Razão de abundância, R_{med}	
		^{234}U	^{235}U	^{238}U	$^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$	$^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$
Serra IPEN ME IPEN USP	1	7,2	817,3	2,7	0,00006272	0,00734640
	2	39,3	4845,7	11,1	0,00006160	0,00763729
	3	53,8	6604,9	19,1	0,00007437	0,00919763
	4	35,8	4392,7	12,3	0,00006819	0,00840064
	5	66,1	8038,9	14,0	0,00005871	0,00721965

 $^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$
 0,00001596
 0,00001597
 0,00002147
 0,00001619
 0,00000886

LAVAGEM

Local de Coleta	Amostras	Desvio padrão experimental, s			Desvio padrão experimental, s (%)		
		$^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$	$^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$	$^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$	$^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$	$^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$	$^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$
Serra	1	0,00001293	0,00011685	0,00000994	20,62%	1,59%	62,28%
IPEN	2	0,00000336	0,00006404	0,00000257	5,45%	0,84%	16,09%
ME	3	0,00000498	0,00006116	0,00000192	6,70%	0,66%	8,94%
IPEN	4	0,00000590	0,00005848	0,00000274	8,65%	0,70%	16,92%
USP	5	0,00000401	0,00003460	0,00000306	6,83%	0,48%	34,54%

MICROONDAS

Local de Coleta	Amostras	Intensidade do sinal, I (cps)			Razão de abundância, R_{med}	
		^{234}U	^{235}U	^{236}U	$^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$	$^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$
Serra IPEN	1	3,7	377,3	4,1	0,00006520	0,00759958
	2	25,9	2776,3	3,3	0,00006746	0,00000702
ME IPEN	3	30,7	3268,9	8,2	0,00008237	0,00888643
	4	30,3	3973,2	19,7	0,00014562	0,01941002
USP Pine	5	22,9	2285,2	3,4	0,00007038	0,00718045
	PN	5,8	611,9	5,8	0,00006667	0,00754770

MICROONDAS

Local de Coleta	Amostras	$^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$	$^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$	$^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$	$^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$	$^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$	$^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$
<i>Serra</i>	1	0,00001867	0,00024900	0,000003870	28,63%	3,28%	54,17%
<i>IPEN</i>	2	0,00000570	0,00005390	0,00000193	8,45%	0,74%	27,49%
<i>ME</i>	3	0,00000660	0,00009336	0,00000264	8,01%	1,05%	12,35%
<i>IPEN</i>	4	0,00001033	0,00010311	0,00001088	7,09%	0,53%	12,16%
<i>USP</i>	5	0,00000759	0,00007106	0,00000153	10,78%	0,99%	16,85%
<i>Pine</i>	PN	0,00001571	0,00020027	0,00002460	23,56%	2,65%	41,17%

LIXIVIAÇÃO

Local de Coleta	Amostras	Intensidade do sinal, I (cps)			Razão de abundância, R_{med}	
		^{234}U	^{235}U	^{236}U	$^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$	$^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$
Serra	1	64,1	7103,6	12,7	0,00006528	0,00712944
IPEN	2	208,3	22557,7	35,6	0,00006631	0,00713753
ME	3	207,7	21713,2	38,5	0,00007604	0,00789704
IPEN	4	213,0	24312,5	80,7	0,00008840	0,01000448
USP	5	182,8	18246,7	38,7	0,00007264	0,00718259
Pine	PN	79,6	9624,3	122,1	0,00005921	0,00728699

LIXIVIAÇÃO

Local de Coleta	Amostras	Desvio padrão experimental, s		Desvio padrão experimental, s (%)				
		$^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$	$^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$	$^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$	$^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$			
Serra IPEN ME IPEN USP Pine	1	0,00000384	0,00003608	0,00000177	0,00000177	5,88%	0,51%	16,67%
	2	0,00000230	0,00004434	0,00000228	0,00000228	3,47%	0,62%	21,94%
	3	0,00000247	0,00002890	0,00000104	0,00000104	3,25%	0,37%	7,84%
	4	0,00000144	0,00006501	0,00000070	0,00000070	1,63%	0,65%	2,17%
	5	0,00000222	0,00003648	0,00000130	0,00000130	3,06%	0,51%	8,93%
	PN	0,00000302	0,00005531	0,00001302	0,00001302	5,10%	0,76%	13,93%

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

-
- 1 - MYASOEDOV, B. F.; PAVLOTSKAYA, F. I. Measurement of radioactive nuclides in the environment. *Analyst*, v. 114, p. 255-263, 1989.
 - 2 - EISENBUD, M. *Environmental Radioactivity*. New York: Academic Press, 1973.
 - 3 - IUPAC. Commission on atomic weights and isotopic abundance's. Isotopic composition of the elements 1997 (Technical report). In: 1998, Pure and Applied Chemistry, v. 70, p. 217-235.
 - 4 - BOU-RABEE, F. Estimating the concentration of uranium in some environmental samples in Kuwait after the 1991 Gulf War. *Applied Radiat. Isot.*, v. 46, n. 4, p. 217-220, 1995.
 - 5 - ALONSO, M. ; ZALESKI, P. Nuclear Proliferation: past, present, and future. *Perspective in Energy*, v. 2, p. 439-457, 1992-1993.
 - 6 - URANIUM INSTITUTE. *Civil nuclear energy and the proliferation of nuclear weapons*. Apr. 1990.
 - 7 - IAEA SAFEGUARDS: IMPLEMENTATION AT NUCLEAR FUEL CYCLE FACILITIES, *IAEA Bulletin*, Vienna, 1985.

-
- 8 - FISCHER, D.; SANDERS, B.; SCHEINMAN, L.; BUNN, G. A new nuclear triad: The non – proliferation of nuclear weapons, International verification and the International Atomic Energy Agency. Southampton: Programme for promoting nuclear non – proliferation, Sept. 1992. (PPNN Study Three).
- 9 - DONOHUE, D. L. ; ZAISLER, R. Behind the scenes: scientific analysis of samples from nuclear inspections in Iraq. *IAEA Bulletin*, v. 1, p. 25, 1992.
- 10- BELEW, W. L.; CARTER, J. A.; SMITH, D. H.; WALKER, R. L. ***Detection of Uranium Enrichment Activities using Environmental Monitoring Techniques***. Oak Ridge: Martin Marietta Energy Systems, Inc, March 1993.
- 11- SIMPSON, J. Nuclear non – proliferation: the evolving context. In: URANIUM INSTITUTE ANNUAL SYMPOSIUM, 1992, London. ***Proceedings...*** London: UI, p. 191-204.
- 12- ØLGAARD, P. L. The Risk of Nuclear Weapons Proliferation. ***Technical University of Denmark***, January 1994.
- 13- REISS, M. Nuclear rollback decisions: future lessons? ***Arms Control Today***, p. 10-15, August 1995.
- 14- DERON, S. ; DONOHUE, D. ; BAGLIANO, G. ; KUHN, E. ; SIRISENA, K. The IAEA's Analytical Capabilities for Safeguards. In: IAEA's SAFEGUARDS SYMPOSIUM, March 1994, Vienna. ***Proceedings...*** Vienna: IAEA, p. 717-738.
- 15- INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. ***Report to the Director General on the 36th Series of SAGSI Meetings***. Vienna: 1993.

-
- 16- INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY BOARD OF GOVERNORS.
Strengthening the effectiveness and improving the efficiency of the safeguards system. Vienna: June, 1993. (GOV/2657).
- 17- INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY BOARD OF GOVERNORS.
Strengthening the effectiveness and improving the efficiency of the safeguards system. Vienna: December, 1993. (GOV/2698).
- 18- INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY BOARD OF GOVERNORS.
Strengthening the effectiveness and improving the efficiency of the safeguards system. Vienna: February 21, 1995. (GOV/2784).
- 19- INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY BOARD OF GOVERNORS.
Strengthening the effectiveness and improving the efficiency of the safeguards system. Vienna: May 12, 1995. (GOV/2807).
- 20- POUCHKAREV, V.; KUHN, E.; RUNDQUIST, D. E. Strengthening Safeguards: Progress in R&D. In: ***IAEA Year Book 1994.*** Vienna: Austria, 1994, p. E11.
- 21- KUHN, E., New detection Techniques, IAEA SEMINAR ON VERIFYING NUCLEAR NON-PROLIFERATION AND DISARMAMENT PLEDGES: FUTURE DIRECTIONS FOR THE IAEA SAFEGUARDS, December 1995, Vienna. ***Proceedings ...***Vienna: IAEA, 1995.
- 22- INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY BOARD OF GOVERNORS.
Model Protocol Additional to the Agreement(s) between State(s) and the International Atomic Energy Agency for the application of safeguards. September, 1997. (INFCIRC/540 - Corrected).

-
- 23- THE IAEA SAFEGUARDS SYSTEM MOVES INTO THE 21ST CENTURY.
IAEA Bulletin. Vienna: 1999, v. 41, n. 4, p. S1-S20.
- 24- STRENGTHENING THE SAFEGUARDS SYSTEMS. *IAEA Bulletin*.
Vienna: 1994. v. 1, p. 46.
- 25- IMPROVING TECHNICAL CAPABILITIES. *IAEA Bulletin*. Vienna: 1994,
v. 3, p. 10.
- 26- PELLAUD, B. Safeguards in transition: status, challenges, and opportunities.
IAEA Bulletin. Vienna: 1994, v. 3, p. 2.
- 27- HOOPER, R. IAEA development programme for a strengthened and more
cost effective safeguards system. In: IAEA's SAFEGUARDS
SYMPOSIUM, March 1994, Vienna. *Proceedings...* Vienna: IAEA,
p. 255-269.
- 28- ROONEY, J. M. Technologies for detection of undeclared facilities.
In: IAEA's SAFEGUARDS SYMPOSIUM, March 1994, Vienna.
Proceedings... Vienna: IAEA, p. 403-409.
- 29- DONOHUE, D. L.; ZEISLER, R. Analytical chemistry in the aftermath of the
Gulf War. *Analytical Chemistry*, v. 65, p. 359-368, 1993.
- 30- DONOHUE, D.; DERON, S.; KUNH, E. Environmental monitoring &
safeguards: reinforcing analytical capabilities. *IAEA Bulletin*. Vienna:
1994, v. 3, p. 20.

-
- 31- PERKINS, R. W.; WOGMAN, N. A. Radionuclide analysis techniques for safeguards. In: IAEA's SAFEGUARDS SYMPOSIUM, March 1994, Vienna. *Proceedings...* Vienna: IAEA, p. 465-474.
- 32- MARKERT, B. Instrument multielement analysis of environmental samples. In: PROST, R. (Eds). *Contaminated Soils*. 3rd INTERNATIONAL CONFERENCE ON THE BIOGEOCHEMISTRY OF TRACE ELEMENTS, May 1995, Paris. *Proceedings...* Paris: INRA, n. 85.
- 33- WTOROVA, V. N.; MARKERT, B. Multi element analysis of plants of the forest ecosystems in eastern Europe. *Biology Bulletin*, v.22, n. 4, p. 371-377, 1995.
- 34- MARKERT, B. *Instrumental element and multi element analysis of plant samples: Methods and applications*. New York, N.Y.: John Wiley, 1996.
- 35- MARKERT, B. Instrumental multi-element analysis in plant materials, a modern method in environmental chemistry and tropical systems research. In: WASSERMANN, J. C.; SILVA-FILHO, E. V.; VILLAS-BOAS, R. (Eds). *Environmental Geochemistry in the Tropics*. Springer Press, Berlin, Heidelberg, N.Y.: 1998. v. 72: Lectures Notes in Earth Science. p. 75-95.
- 36- BOOMER, D. W.; POWELL, M. J. Determination of Uranium in environmental samples using inductively coupled plasma mass spectrometry. *Analytical Chemistry*, v. 59, p. 2810-2813, 1987.
- 37- BUNZL, K.; KRETNER, R.; SZELES, M.; WINKLER, R. Transect survey of ^{238}U , ^{228}Ra , ^{226}Ra , ^{210}Pb , ^{137}Cs and ^{40}K in a agricultural soil near an exhaust ventilating shaft of a uranium mine. *The Science of the Total Environment*, v. 149, p. 225-232, 1994.

-
- 38- MAZZILLI, B.; CAMARGO, I. M. C. Determination of uranium and thorium isotopes in mineral spring waters. *Journal of Radioanalytical Nuclear Chemistry Letters*, v. 212, n. 4, p. 251-258, 1996.
- 39- YUKAWA, M.; WATANABE, Y.; NISHIMURA, Y.; GUO, Y.; YONGRU, Z.; LU, H.; ZHANG, W.; WEI, L.; TAO, Z. Determination of U and Th in soil and plants obtained from a high natural radiation area in China using ICP-MS and γ -counting. *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, v. 363, p. 760-766, 1999.
- 40- PROHASKA, T.; HANN, S.; LATKOCKY, C.; STINGEDER, G. Determination of rare earth elements U and Th in environmental samples by inductively coupled plasma double focusing sectorfield mass spectrometry (ICP-SMS). *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, v. 14, p. 1-8, 1999.
- 41- SVOBODA, L.; ZIMMERMANNOVÁ, K.; KALAC, P. Concentrations of mercury, cadmium, lead and copper in fruiting bodies of edible mushrooms in an emission area of a copper smelter and a mercury smelter, *The Science of the Total Environment*, v. 246, p. 61-67, 2000.
- 42- THOMPSON, J.; WARD, N. I. The elemental composition of herbal remedies: analysis by ICP-MS and FAAS. *Journal of Micronutrient Analysis*, v. 6, p. 85-86, 1989.
- 43- MARKERT, B. *Plants as biomonitors-indicators for heavy metals in the terrestrial environment*. Weinheim: VCH, p.70, 1993.
- 44- MARKERT, B.; WTOROVA, V. N. Concentration cadasters of chemical elements in plants of Eastern European forest ecosystems. *Biology Bulletin*, v. 22, n. 5, p. 453-460, 1995.

-
- 45- MARKERT, B.; WECKERT, V. Use of *Polytrichum Formosum* (moss) as a passive biomonitor for heavy metal pollution (cadmium, copper, lead and zinc). *The science of the total environment*, v. 86, p. 289-294, 1989.
- 46- MARKERT, B. Time-and-site integrated long term biomonitoring of chemical elements by means of mosses. *Toxicological and Environmental Chemistry*, v. 40, p. 43-56, 1993.
- 47- ANDERSON, P.; DAVIDSON, C. M.; LITTLEJOHN, D.; URE, A. M.; SHAND, C. A., CHESCHIRE, M. V. The determination of caesium and silver in soil and fungal fruiting bodies by electrothermal atomic absorption spectrometry. *Analytica Chimica Acta*, v. 327, p. 53-60, 1996.
- 48- NICHOLSON, K. W.; ROSE, C. L.; GARLAND, J. A.; MCKAY, W. A.; POMEROY, I.R. *Environmental sampling for detection of undeclared nuclear activities*. Oxfordshire: AEA Technology Consultancy Services, Feb. 1994. (SRDP R217).
- 49- ERIKSON, G.; JENSON, S.; KYLIN, H.; STRACHAN, W. The pine needle as a monitor of atmospheric pollution. *Nature*, v. 341, p. 42-44, 1989.
- 50- KUHN, E.; HOOPER, R.; DONOHUE, D. Application of environmental monitoring to IAEA safeguards. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON ENVIRONMENTAL IMPACT OF RADIOACTIVE RELEASES, May 1995, Vienna. *Proceedings...* Vienna: IAEA, p. 35-43.
- 51- KURCZYNSKA, E. U.; DMUCHOWSKI, W.; WLOCH, W.; BYTNEROWICZ, A. The influence of air pollutants on needles and stems of Scots Pine (*Pinus Sylvestris* L.) trees. *Environmental pollution*, v. 98, n. 3, p. 325-334, 1997.

-
- 52- GHODS-ESPHAHANI, A.; VESELSKY, J. C.; ZEPEDA, E.; PEIRIS, M. A. R. K. Determination of Uranium in biological materials by laser fluorimetry. *Radiochimica Acta*, v. 50, p. 155-158, 1990.
- 53- ZOOK, A. C.; COLLINS, L. H. *Application of a direct method for the determination of trace uranium in safeguards samples by pulsed laser fluorimetry*. Argonne: U. S. Department of Energy, NBL, 1980.
- 54- MOENS, L.; DAMS, R. NAA and ICP-MS: A comparison between two methods for trace and ultra-trace element analysis. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, v. 192, p. 29-38, 1995.
- 55- MACHADO Jr., C. N.; MARIA, S. P.; SAIKI, M.; FIGUEIREDO, A. M. G. Determination of rare earth elements in the biological reference materials Pine Needles and Spruce Needles by neutron activation analysis. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, vol. 233, n. 1-2, p. 59-61, 1998.
- 56- BENZO, Z. A.; FERNANDEZ, R. M.; CARRION, N.; ELJURI, E. Determination of Cu, Zn, Fe and Mn in slurries of ashed plant tissue by Atomic Absorption Spectrometry. *Atomic Spectroscopy*, v. 9, n. 3, p. 87-92, 1988.
- 57- SHIRAISHI, K. ; YOSHIMIZU, K. ; IGARASHI, Y. ; MASUDA, K. Determination of thorium and uranium in total diet samples by inductively coupled mass spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, v. 6, p. 335-338, June 1991.

-
- 58- BECKER, J. S.; DIETZE, H. J. Double focusing sector field Inductively coupled plasma mass spectrometry for highly sensitive multi-element and isotopic analysis. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, v. 12, p. 881-889, 1997.
- 59- ALVARADO, J. S.; NEAL, T. J.; SMITH, L. L.; ERICKSON, M. D. Microwave dissolution of plant tissue and the subsequent determination of trace lanthanide and actinide elements by inductively coupled plasma-mass spectrometry. *Analytica Chimica Acta*, v. 322, p. 11-20, 1996.
- 60- HOUK, F. S. Safeguards for enhanced confidence in the absence of undeclared nuclear activities. In: IAEA's SAFEGUARDS SYMPOSIUM, March 1994, Vienna. *Proceedings...* Vienna: IAEA, p. 719-727.
- 61- SWINDLE, D. W.; HOLCOMBE, L. J.; HAMILTON, A. L. Application of commercial environmental measurement and analysis techniques for the monitoring and detection of nuclear fuel cycle activities. In: IAEA's SAFEGUARDS SYMPOSIUM, March 1994, Vienna. *Proceedings...* Vienna: IAEA, p. 453-464.
- 62- WOGMAN, N. A.; PERKINS, R. W.; HOLDREN, G. R. Environmental sampling and analysis as a safeguards tool. In: IAEA's SAFEGUARDS SYMPOSIUM, March 1994, Vienna. *Proceedings...* Vienna: IAEA, p. 443-452.
- 63- ANDREW G. Prospects for environmental monitoring in international safeguards. In: IAEA's SAFEGUARDS SYMPOSIUM, March 1994, Vienna. *Proceedings...* Vienna: IAEA, p. 419-427.

-
- 64- CARLSON, J.; BARDSLEY, J.; HILL, J. Trials in Australia related to the assurance of the absence of significant undeclared nuclear activities. In: IAEA's SAFEGUARDS SYMPOSIUM, March 1994, Vienna. *Proceedings...* Vienna: IAEA, p. 290-293.
- 65- PELLAUD, B.; HOOPER, R. IAEA safeguards in the 1990s: building from experience. *IAEA Bulletin*. Vienna: 1995, v. 1, p. 14-20.
- 66- INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY BOARD OF GOVERNORS. *Agreement of 13 December 1991 between the Republic of Argentina, the Federative Republic of Brazil, the Brazilian-Argentine Agency for Accounting and Control of nuclear materials and the International Atomic Energy Agency for the application of safeguards*. March, 1994. (INFCIRC/435).
- 67- TECHNOLOGY AND SOCIETY, International Safeguards for Centrifuge facilities: Approaches to and Techniques for the Surveillance of Nuclear Material and the International Hexapartite Project. Programme Group Jül-Spez-216, August 1983.
- 68- BETTI, M.; GIANNARELLI, S.; LEFÈVRE, O.; WALKER, C. T.; KOCH, L. *Detection of nuclear signatures in soil and sediment samples*. Karlsruhe: Institute for Transuranium Elements.
- 69- GRESLEY, J. A. B. Enriching recycled uranium. *Atom*, p. 13-16, March 1989.
- 70- KNIEF, R. A. *Nuclear Engineering: Theory and technology of commercial nuclear power*. 2nd. ed. Washington: Hemisphere, 1992, p. 38-40.

-
- 71- COWAN, A., G. A natural fission reactor. *Scientific American*, v. 235, n. 1, p. 36-47, July 1976.
- 72- LIMA, F. W.; VASCONCELLOS, M. B. A.; ARMELIN, M. J. A.; FULFARO, R.; FULFARO, V. J.; NEVES, B. B. B. Search for an "Öklo Phenomenon" in the northeastern regions of Brazil. A tentative contribution to the continental-drift theory. *Journal of Radioanalytical Chemistry*, v. 71, n. 1-2, p. 311-322, 1982.
- 73- EFURD, D. W.; ROKOP, D. J. *Isotopic signatures by bulk analyses*. Los Alamos: Los Alamos National Laboratory.
- 74- DONOHUE, D. L. Strengthening IAEA safeguards through environmental sampling and analysis. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 271-273, p. 11-18, 1998.
- 75- LATKOCZY C.; PROHASKA, T.; STINGEDER, G.; TESCHLER-NICOLA, M. Strontium isotope ratio measurements in prehistoric human bone samples by means of high-resolution inductively coupled plasma mass spectrometry (HR-ICP-MS). *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, v. 13, p. 561-566, 1998.
- 76- KUHN, E. Environmental Monitoring for Safeguards Applications. In: 36th. ANNUAL MEETING OF THE INSTITUTE OF NUCLEAR MATERIALS MANEGMENT, Vol. XXIV, July 1995, Palm Desert, California, *Proceedings...*p. 1216.
- 77- BARCI, G.; DALMASSO, J.; ARDISSON, G. Chernobyl fallout measurements in some Mediterranean biota. *Scientific Total Environment*, v. 70, p. 373-387, 1988.

-
- 78- THOMPSON, M.; RAMSEY, M. H. Quality concepts and practices applied to sampling - An exploratory study. *Analyst*, v. 120, p. 261, 1995.
- 79- RAMSEY, M. H.; ARGYRAKI, A.; THOMPSON, M. Estimation of sampling bias between different sampling protocols on contaminated land. *Analyst*, v. 120, p. 1353-1356, May 1995.
- 80- AMERICAN CHEMICAL SOCIETY COMMITTEE ON ENVIRONMENTAL IMPROVMENT. *Analytical Chemistry*, v. 55, p. 2210-2218, 1983.
- 81- WENT, R.H.; FASSEL, V.A. Inductively coupled plasma spectrometric excitation source. *Analytical Chemistry*, v. 37, p. 920-922, 1965.
- 82- JARVIS, K. E.; GRAY, A. L.; HOUK, R. S. *Handbook of inductively coupled plasma mass spectrometry*. London: Blackie, 1992.
- 83- DOUGLAS, D. J.; FRENCH, J. B. An improved interface for ICP-MS. *Spectrochimica Acta*, v. 41B, p. 197-204, 1986.
- 84- HOUK, R. S.; SCHOER, J. K.; CRAIN, J. S. Plasma potential measurements for ICP-MS with a centre-tapped load coil. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, v. 2, p. 283-286, 1987.
- 85- GRAY, A. L. The ICP as an ion source – origins, achievements and prospects. *Spectrochimica Acta*, v. 41B, p. 10-12, p. 1525-1537, 1985.
- 86- KIM, C. K.; SEKI, R.; MORITA, S.; YAMASAKI, S.; TSUMURA, A.; TAKAKU, Y.; IGARASHI, Y.; YAMAMOTO, M. Application of a High Resolution Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometer to the measurement of long-lived radionuclides. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, v. 6, p. 205-209, April 1991.

-
- 87- KERL, W.; BECKER, J. S.; DIETZE, J.; DANNECKER, W. Isotopic and ultratrace analysis of uranium by double-focusing sector field ICP mass spectrometry. *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, v. 359, p. 407-409, 1997.
- 88- TOOLE, J.; MCKAY, K.; BAXTER, M. Determination of Uranium in marine sediment pore water by isotope dilution inductively coupled plasma mass spectrometry. *Analytica Chimica Acta*, v. 245, p. 83-88, 1991.
- 89- ALONSO, J. I. G.. Determination of fission products and actinides by inductively coupled plasma mass spectrometry using isotope dilution analysis: a study of random and systematic errors. *Analytica Chimica Acta*, v. 312, p. 57-78, 1995.
- 90- GWIAZDA R.; WOOLANRD, D.; SMITH D. Improved lead isotope ratio measurements in environmental and biological samples with a double focusing magnetic sector inductively coupled plasma mass spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, v. 13, p. 1233-1238, 1998.
- 91- MIYAZAKI, A.; REIMER, R. A. Determination of lead isotope ratios and concentrations in sea-water by inductively coupled plasma mass spectrometry after preconcentration using Chelex-100. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, v. 8, p. 449-452, 1993.
- 92- RUSS III, G. P.; BAZAN, J. M. Determination of concentration and isotopic composition of uranium in environmental air filters. In: MORROW, R. W.; CRAIN, J. S. (Eds), AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Applications of inductively coupled plasma-mass spectrometry to radionuclide determination (ASTM STP 1291), West Conshohocken, p. 131-140, 1995.

-
- 93- WALDER, A.J.; PLATZNER, I.; FREEDMAN, P. A. J. Isotope ratio measurement of lead, neodymium and neodymium-samarium mixtures, hafnium and hafnium-lutetium mixtures with a double focusing multiple collector inductively coupled plasma mass spectrometer. ***Journal of Analytical Atomic Spectrometry***, v. 8, p. 19-23, 1993.
- 94- CATTERICK, T.; FAIRMAN, B.; HARRINGTON, C. Structured approach to achieving high accuracy measurements with isotope dilution inductively coupled plasma mass spectrometry. ***Journal of Analytical Atomic Spectrometry***, v. 13, p. 1009-1013, 1998.
- 95- RUSS III, G. P.; BAZAN, J. M. Isotope ratio measurement with an inductively coupled plasma source mass spectrometer. ***Spectrochimica Acta***, v. 42B, p. 49-62, 1987.
- 96- DATE, A. R.; GRAY, A. L. ***Applications of inductively coupled plasma mass spectrometry***. London: Blackie, 1989.
- 97- KETTERER, M. E. Verification of a correction procedure for measurement of lead isotope ratios by inductively coupled plasma mass spectrometry. ***Journal of Analytical Atomic Spectrometry***, v. 6, p. 439-443, 1991.
- 98- VANHAECKE, F.; MOENS, L.; DAMS, R.; PAPADAKIS, I.; TAYLOR, P. Applicability of high-resolution ICP-Mass spectrometry for isotope ratio measurements. ***Analytical Chemistry***, v. 68, n. 3, p. 567-569, 1996.
- 99- VANHAECKE, F.; MOENS, L.; DAMS, R. Precise measurement of isotope ratio with a double-focusing magnetic sector ICP mass spectrometer. ***Analytical Chemistry***, v. 69, n. 2, p. 268-273, 1997.

-
- 100- HEUMANN, K. G.; GALLUS, S. M.; RADLINGER, G.; VOGL, J. Precision and accuracy in isotope ratio measurements by plasma source mass spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, v. 13, p. 1001-1008, 1998.
- 101- WALDER, A.J.; FREEDMAN, P. A. Isotopic ratio measurement using a double focusing magnetic sector mass analyzer with an inductively coupled plasma as an ion source. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, v. 7, p. 571-575, 1992.
- 102- WALDER, A.J.; KOLLER, D.; REED, N. M.; HUTTON, R. C.; FREEDMAN, P. A. Isotope ratio measurement by inductively coupled plasma multiple collector mass spectrometry incorporating a high efficiency nebulization system. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, v. 8, p. 1037-1041, 1993.
- 103- HIRATA, T. Lead isotopic analysis of NIST Standard Reference Material using multiple collector inductively coupled plasma mass spectrometry coupled with a modified external correction method for mass discrimination effect. *Analyst*, v. 121, p. 1407-1411, 1996.
- 104- van HEUZEN, A. A.; HOEKSTRA, T.; van WINGERDEN, B. Precision and accuracy attainable with isotope dilution analysis applied to inductively coupled plasma mass spectrometry: theory and experiments. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, v. 4, p. 483-489, 1989.
- 105- GILLSON, G. R.; DOUGLAS, D. J.; FULFORD, J. E.; HALLIGAN, K. W.; TANNER, S. D. Nonspectroscopic interelement interferences in inductively coupled plasma spectrometry. *Analytical Chemistry*, v.60, p. 1472-1473, 1988.

-
- 106- TAYLOR, P. D. P.; DE BIÈVRE, P.; WALDER, A. J.; ENTWISTLE, A.
Validation of the analytical linearity and mass discrimination correction model exhibited by a multiple collector inductively coupled plasma mass spectrometer by means of a set of synthetic uranium isotope mixtures. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, v. 10, p. 395-398, 1995.
- 107- BEGLEY, I. S.; SHARP, B. L. Characterization and correction of instrumental bias in inductively coupled plasma quadrupole mass spectrometry for accurate measurement of lead isotope ratios. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, v. 12, p. 395-402, 1997.
- 108- MOENS, L.; VANHAECKE, J. R.; DAMS, R. Some figures of merit of a new double focusing inductively coupled plasma mass spectrometer. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, v. 10, p. 569-574, 1995.
- 109- MOENS, L.; JAKUBOWSKI, N. Double focusing mass spectrometers in ICP-MS. *Analytical Chemistry*, v. 70, p. 251A-256A, 1998.
- 110- BECKER, J.; DIETZE, H. Ultra trace and precise isotope analysis by double-focusing field Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, v. 12, p. 881-889, 1995.
- 111- HOUK, R. S.; Supression of analyte signal of various concomitant salt in Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry. *Analytical Chemistry*, v. 58, p. 20-28, 1986.
- 112- FASEL, V. A.; BEAR, B. R. Ultrasonic nebulization of liquid samples for analytical inductively coupled plasma-atomic spectroscopy: an update. *Spectrochimica Acta*, v. 41B, n. 10, p. 1089-1113, 1986.

-
- 113- MC LEON, J. A.; MINNICH, M. G.; IACOM, L. A.; LUI, H.; MONTASER, A. Nebulizer diagnostics: fundamental parameters, challenges and techniques on the horizon. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, v. 13, p. 829-842, 1998.
- 114- IUPAC. Guideline for calibration in analytical chemistry – Part 1. Fundamentals and single component calibration. In: 1998, Pure and Applied Chemistry, vol. 70, p. 993-1014.
- 115- TOWNSEND, A. T.; MILLER, K. A.; Mc LEAN, S.; ALDOUS, S. The determination of copper, zinc, cadmium and lead in urine by high resolution ICP-MS. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, v. 13, p. 1213-1219, 1998.
- 116- CHEATHAM, M. M.; SANGREY, W. F.; WHITE, W. M. Sources of error in external calibration ICP-MS analysis of geological samples and an improved non-linear drift correction procedure. *Spectrochimica Acta*, v. 48B, p. E487-E506, 1993.
- 117- IGARASHI, Y.; KAWAMURA, H.; SHIRAIISHI, K. Determination of Thorium and Uranium in Biological samples by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry Using Internal Standardization. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, vol. 4, p. 571-576, October, 1989.
- 118- MARKERT, B. Element concentration cadasters in ecosystems. In: 25th GENERAL ASSEMBLY OF IUUBS IN PARIS, September 1994, Paris. *Progress report*.
- 119- INTERNATIONAL ORGANIZATION OF STANDARDIZATION. *International vocabulary of basic and general terms in metrology*. 2nd ed. Geneva, Switzerland 1993

-
- 120- INTERNATIONAL ORGANIZATION OF STANDARDIZATION. **Statistics-Vocabulary and symbols – Part 1: Probability and general statistical terms**. Geneva, Switzerland 1993
- 121- EURACHEM. **Quantifying uncertainty in analytical measurement**. Helsinki, 1999.
- 122- GIACCOMO, P. Recommendations of Working Group and CIPM: A.1 Recommendation INC-1 (1980). **Metrologia**, v. 17, p. 73-74, 1981.
- 123- INTERNATIONAL ORGANIZATION OF STANDARDIZATION. **Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement**. 1st ed. Geneva, Switzerland 1993.
- 124- ELLISON, S. L. R.; WILLIAMS, A. Measurement uncertainty and its implications for collaborative study method validation and method performance parameters. **Accreditation and Quality Assurance**, v. 3, p. 6-10, 1998.
- 125- GIURLANI, S. O presente da Marinha. **Brasil Nuclear**, n. 7, p. 4-7, 1995.
- 126- GIURLANI, S. O Brasil enriquece urânio que enriquece o Brasil. **Brasil Nuclear**, n. 16, p. 8-13, 1998.
- 127- BOLETIM HIDROMETEOROLÓGICO, n. 8-16, 1974-1986, Estação Hidrometeorológica da Cidade Universitária, São Paulo: Departamento de águas e energia elétrica (DAEE).

-
- 128- AMERICAN SOCIETY FOR METALS. *Metals Handbook*, v. 1, 9Ed, p. 447, 1978.
- 129- CAMPOS, M. F.; LANDGRAF, F. J. G. On the microstructure of SmCo₅ magnets. 14th. International Workshop in Rare-Earth magnets and their applications, September 1996, São Paulo, Brazil. ***Proceedings...*** São Paulo: Word Scientific, 1996. p. 321-338.
- 130- SWINDLE, D. W.; WEBB, W. C.; DERON, S.; DONOHUE, D. L.; KUHN, E.; PERRIN, R. E. A class 100 clean laboratory for environmental sample management at the Seibersdorf analytical laboratory. In: 36th. ANNUAL MEETING OF THE INSTITUTE OF NUCLEAR MATERIALS MANAGEMENT, Vol. XXIV, July 1995, Palm Desert, California, ***Proceedings...***p. 1228.
- 131- CADDIA, M.; IVERSEN, B. S. Determination of uranium in urine by inductively coupled plasma mass spectrometry with pneumatic nebulization. ***Journal of Analytical Atomic Spectrometry***, v. 13, p. 309-313, 1998.
- 132- MURPHY, T. J. The role of the analytical blank in accurate trace analysis. In: 7th. IMR SYMPOSIUM, October 1974, Gaithersburg. ***Proceedings...*** Gaithersburg: NBS, 1976. p. 509-539.
- 133- OAK RIDGE NATIONAL LABORATORY. R. L. Walker, D. H. Smith, H. S. McKown, H. C. Smith, J. A. Carter. ***Resin beads as a sample acquisition and loading medium for mass spectrometric analysis***. September 1985. (ORNL/TM-5505/R1).

-
- 134- OAK RIDGE NATIONAL LABORATORY STANDARD OPERATION PROCEDURE. D. H. Smith. ***Extraction of uranium from solid samples for spectrometric analysis***. October 21, 1998. (Procedure number CASD-AM-TRL-0001).
- 135- CTS ANALYTICAL CHEMISTRY PROCEDURE. ***Cleaning laboratory glassware***. August 07, 1997. (Procedure number OC-19, R.01).
- 136- SMITH, H. D. ***Mass spectrometric analysis of low-level uranium samples***. Rio de Janeiro: ABACC, June 1998.
- 137- ALONSO, J. I. G.; SENA, F.; ARBORE, P.; BETTI, M.; KOCH, L. ***Journal of Analytical Atomic Spectrometry***, v. 10, p. 381, 1995.
- 138- ANALYTICAL METHODS COMMITTEE, Recommendations of the definition, estimation and use of the detection limit. ***Analyst***, v. 112, p.199-204, 1987.
- 139- IUPAC. Nomenclature in evaluation of analytical methods, including detection and quantification capabilities (IUPAC Recommendations 1995). In: 1995, Pure and Applied Chemistry, vol. 67, p. 1699-1723.
- 140- GLADNEY, E. Elemental concentrations in NBS biological and environmental Standard Reference Materials. ***Analytica Chimica Acta***, vol. 118, p. 385-396, 1980
- 141- FURUSAWA, H. A.; SARKIS, J. E. S.; KAKAZU, M., H.; RODRIGUES, C. Uranium isotopic analysis by using a sector field inductively coupled plasma mass spectrometer. ***Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry***, v. 242, n. 3, p. 647-651, 1999.

-
- 142- IUPAC. History of the recommended atomic-weight values from 1882 to 1997: A comparison of differences from current values to the estimated uncertainties of earlier values (Technical Report). In: 1998, Pure and Applied Chemistry, vol. 70, p. 237-257.
- 143- McLEAN, J. A.; MINNICH, M. G.; IACOME, L. A.; LIU, H.; MONTASER, A. Nebulizer diagnostics: fundamental parameters, challenges, and techniques on the horizon. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, v. 13, p. 829, 1998.
- 144- RUSS III, G. P. Isotope ratio measurements using ICP-MS. In: DATE, A. R.; GRAY, A. L. (Eds). *Application of inductively coupled plasma mass spectrometry*. Glasgow, London. p. 90-114, 1989.
- 145- VANHAECKE, F.; WANNEMACKER, G.; MOENS, L.; DAMS, R; LATKOCZY, C.; PROHASKA, T.; STINGEDER, G. Dependence of detector dead time on analyte mass number in inductively coupled plasma mass spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, v. 13, p. 567-571, 1998.

10.3 Implementation of ETDE/INIS Record Format and XML -- Addendum

Over the past few weeks, further discussions regarding the implementation of the ETDE/INIS record format and XML have taken place between the ETDE OA and INIS Secretariat staff. Discussions then proceeded among ETDE members who were part of the implementation team (France, Germany, and the U.S) plus ETDE's Chair and ExCo Vice Chair.

There has been general agreement on a way to move forward on ETDE's implementation of the XML format. However, there are two areas where ETDE team members felt discussion by the ExCo was warranted. A brief summary of these two areas is listed below.

Upposting of Descriptors.

The current ETDE ISO output file adds upposted descriptors to the output file in addition to the assigned descriptors. A rather complex program accomplishes this. Upposting means using the thesaurus hierarchy to add broader terms to the record to aid retrieval and allow indexing only at the narrowest level. For example, the indexer would assign the descriptor "Vertical axis turbines" and this is upposted with "Wind turbines" (and "Turbines"). This means that when searching for "wind turbines" you also get documents on "Vertical axis turbines". Another example would have the indexer assign the descriptor "Trout", and this would be upposted with "Fishes", "Vertebrates", and "Animals". If you wanted to search for environmental impacts on vertebrates, you would then find this record, along with other records having other specific fish mentioned. The most complex hierarchies in the thesaurus have 9 levels; thus up to 8 levels could be added during upposting for any one descriptor; there is then a process to remove duplicates and to not repeat any terms that may also occur in the assigned descriptors. With the change to XML output, the OA had not earlier factored in the costs for rewriting these programs to deal with new systems. Thus, there is an added cost factor involved.

Several of the members felt that it could be a worthwhile investment since it benefited the user. It also provides a way to get the maximum benefit from the thesaurus investment. The OA was asked to provide a cost estimate. The extra level of effort required to add upposting on the XML output has been estimated at a maximum of \$10,000. The OA also noted that upposting only appears on the current ISO output files. With Japan's departure, there will only be 4 countries receiving the output file. Upposting is not present in ETDEWEB, nor in the file Dialog currently gets through NTIS, as they 'harvest' from the US Dublin Core file, which does not contain the upposting.

Discussion: Members are asked to express their views on the upposting issue toward reaching a recommendation.

Availability field and URLs.

Another area of discussion involved availability information. The new XML format proposes a separate subelement for URLs. Members of the discussion group agreed that this was a good direction. Given the current way the links and full text are handled, however, there may be some further discussion needed regarding policies.

The OA identified two areas for ExCo discussion.

(1) Currently, URLs are encouraged and permitted in the availability field, and ETDE is seeing an increased number, which is good. Some of these URLs point directly to a document (which is certainly the case for full text sent to the OA, where a PURL is created). Examples of other types of URLs found in this field are:

- the URL is a link to an organization's web site
- the URL links to a page showing ordering information
- the URL links to a publications page, where you then have to search to find it again
- the URL links to a commercial publishers site where you can get the document if your organization happens to have a subscription.

Thus, it varies considerably, mostly based on how reliable the input center feels the URL is for remaining 'persistent'. In past decisions, ETDE chose to not have the OA make a PURL for these URLs citing two reasons: 1st, the one already pointed out, that it wasn't always a URL pointing directly to a document, and 2nd, by doing so, it more or less infers archive responsibility, which takes resources. The countries also didn't want to take on this responsibility. There would, however, be some benefits to users in the OA making PURLs of the URLs pointing to documents: they would get indexed within ETDEWEB, and they could also count as a 'download' on the statistics. But this would depend upon a reliable way to distinguish these on input.

Discussion: When people use the URL field separately (as opposed to including it in the availability text field), do ETDE members want to allow any kind of URL or are there opportunities to aid the user in only using this field for ones that point directly to a document?

(2) The OA currently includes a phrase in the availability field agreed upon by the ExCO to show when NCL is available from the OA (the PURL is also included):

Available to ETDE participating countries only (see www.etde.org); commercial reproduction prohibited;

One discussion group member suggested dropping the first part and only retaining the commercial reproduction prohibited phrase.

Discussion: Do Members think this whole phrase is still needed? Does it need modification?