

MATERIAL DE REFERÊNCIA CERTIFICADO - UTILIZAÇÃO DAS TÉCNICAS DE INAA E ICP-OES EM TESTE DE HOMOGENEIDADE PARA SILÍCIO METÁLICO

Chui, Q.S.H.^{1,3}; Iamashita, C.O.¹; Bispo, J.M.A.¹; Moreira, E.G.²; Vasconcellos, M.B.A.²

¹Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo S.A. (IPT/DQ/AMR),
Av. Prof. Almeida Prado, 532, São Paulo, SP, Brasil, CEP 05508-901
Fone: 11 3767-4544, bispojma@ipt.br, celia@ipt.br

²Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN/CNEN-SP),
Av. Prof. Lineu Prestes, 2242, São Paulo, SP, Brasil, CEP 05508-000
Fone: 11 3816 9180, emoreira@curiango.ipen.br, mbvascon@curiango.ipen.br

³Universidade São Francisco (USF) Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciências
dos Materiais
Rua Alexandre Rodrigues Barbosa, 45, Itatiba, SP, CEP 13251-900
Fone: 11 4534-8046, queenie@saofrancisco.edu.br

Resumo

O procedimento para determinar o grau de homogeneidade de um elemento presente em um material envolve a repetição das determinações em um número grande de pequenas alíquotas de massas. Em análises químicas que utilizam técnicas de quantificação envolvendo dissolução de sólidos via tratamento com ácidos inorgânicos minerais, os fatores contaminação e perdas do analito representam problemas muitas vezes difíceis de resolver. Além disso, as heterogeneidades de materiais sólidos muito bem misturados são detectadas muitas vezes apenas em massas de amostras muito pequenas, ou seja, da ordem de miligramas. A precisão é o fator principal a ser avaliado no teste de homogeneidade. Para tanto, é desejável a utilização de técnicas analíticas que possam evitar riscos desnecessários de exposição das amostras à contaminação e a outros fatores que levem à propagação de erros sistemáticos. A análise por ativação neutrônica instrumental (INAA) é considerada muito vantajosa para este tipo de estudo, pois apresenta alta sensibilidade para determinação de grande

número de elementos químicos, possibilidade de análise não destrutiva e utilização de pequenas quantidades de amostras. Utilizando a técnica de INAA, o teste de homogeneidade do lote de silício metálico candidato a material de referência certificado foi conduzido determinando o elemento Mn com alíquotas de 100 mg. As amostras analisadas foram retiradas de 23 frascos contendo silício metálico preparado com partículas entre 60 a 75 µm. Adicionalmente, foi determinado o elemento Mn, sendo as alíquotas retiradas do mesmo frasco, usando a técnica de ICP-OES, em 257,61 nm. Enquanto que a massa inicial de amostra utilizada para o método por INAA foi de 100 mg, usou-se aproximadamente 1 g para as análises por ICP-OES, e abertura de amostra com digestão ácida. Os resultados para Mn, determinados pelos dois métodos analíticos, foram comparados usando a análise de variâncias fator único e fator duplo sem repetição, mostrando homogeneidade entre frascos e métodos utilizados.

Palavras-chave: metrologia química, material de referência, silício metálico; INAA; ICP-OES

Introdução

Materiais de Referência são materiais específicos utilizados para auxiliar no desenvolvimento de métodos de referência, na calibração de sistemas de medição em controle de qualidade, na determinação de características de desempenho de métodos e laboratórios, na atribuição de valores a materiais e no desenvolvimento de novas metodologias, entre outras aplicações.

Uma das principais características dos materiais de referência é a sua homogeneidade (Linsinger et al, 2001). No caso de materiais sólidos particulados, muitas vezes é muito difícil obter lotes homogêneos, devido a certas características, por exemplo, das distribuições granulométricas das fases presentes no material, da diferença entre as densidades das fases, da maneira como os elementos químicos estão distribuídos nas fases, etc.

É fato conhecido que, em muitas situações, analitos distribuem-se em proporções diferentes por meio das diferentes faixas granulométricas. Este é um motivo adicional para que os produtores de materiais de referência procurem sempre identificar faixas granulométricas adequadas para os seus produtos, eliminando as maiores e as menores partículas, de acordo com as necessidades específicas (Zucchini, 1999).

O procedimento para determinar o grau de homogeneidade de um elemento presente em um material envolve a repetição das determinações em um número grande de pequenas alíquotas de massas. Em análises químicas que utilizam técnicas de quantificação envolvendo dissolução de sólidos via tratamento com ácidos inorgânicos minerais, os fatores contaminação e perdas do analito representam problemas muitas vezes difíceis de resolver. Além disso, as heterogeneidades de materiais sólidos muito bem misturados são detectadas muitas vezes apenas em massas de amostras muito pequenas, ou seja, da ordem de miligramas (Roszbach e Grobceker, 1999; Linsinger et al, 2001).

A precisão é o fator principal a ser avaliado no teste de homogeneidade (LGC, 1998). Para tanto, é desejável a utilização de técnicas analíticas não destrutivas, que

possam evitar riscos desnecessários de exposição das amostras à contaminação e a outros fatores que levem à propagação de erros sistemáticos.

A técnica de Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Induzido (ICP-OES) é usualmente empregada, por se tratar de uma técnica acessível e relativamente conhecida. No entanto, essa técnica expõe as amostras aos problemas de contaminação e possíveis perdas de analito, durante as operações preliminares para transformar a amostra sólida em solução.

A Análise por Ativação Neutrônica Instrumental (INAA) pode ser considerada muito vantajosa para este tipo de estudo, pois apresenta alta sensibilidade para determinação de grande número de elementos químicos, possibilidade de análise não destrutiva e utilização de pequenas quantidades de amostra.

Estudos publicados (Roszbach e Grobceker, 1999; Ingamells, 1973) mostram que, ao diminuir a quantidade de amostra inicial a ser considerada em método analítico, a variabilidade das respostas analíticas também pode ser influenciada pelo tamanho das partículas que compõem o material previamente preparado para a análise química em si.

O presente trabalho tem o objetivo de avaliar a homogeneidade de lote de silício metálico candidato a material de referência certificado. Para isto, a análise será efetuada tanto por INAA quanto por ICP-OES para o elemento Mn.

Metodologia

Preparação de lote de silício metálico

Aproximadamente 60 kg de silício metálico bruto recebido da empresa Ligas de Alumínio S.A. foram distribuídos em seis recipientes de polietileno com capacidade de 5 L cada. O material de cada um dos recipientes foi moído em moinho de anéis e peneirado, separando-se a fração contendo partículas entre 60 a 75 µm (200 a 250 mesh). Como resultado, foram obtidos aproximadamente 32 kg de material, que foram homogeneizados e distribuídos em quatro novos recipientes, denominados recipiente 1, recipiente 2, recipiente 3 e recipiente 4. Com o material do reci-

piente 1, foram envasados frascos identificáveis como de nº 1 a 149; do recipiente 2, de nº 150 a 296; do recipiente 3, de nº 297 a 442 e do recipiente 4, de nº 443 a 475. Os frascos eram de vidro incolor com tampas pretas de plástico e receberam etiquetas adesivas para a devida identificação. Cada frasco, contendo 60 g de material, foi identificado como IPT 134, numerados de 1 a 475.

Condições experimentais para a análise de manganês pela técnica de INAA

Escolheu-se trabalhar com manganês por ser um elemento que apresenta meia-vida de decaimento baixa para o radionuclídeo analítico ($t_{1/2} = 2,58$ h). Isto permite rápida obtenção de resultados. O elemento Mn é determinado pelo radionuclídeo ^{56}Mn , que apresenta dois picos de energia de radiação gama: 846 keV e 1811 keV. Em geral, o resultado do pico de 1811 keV é o mais recomendado por haver menor possibilidade de interferências nesta energia mais elevada do espectro. Porém, o resultado para o pico de 846 keV apresenta menor variabilidade, pois apresenta mais intensidade do que o de 1811 keV, esperando-se menor incerteza associada.

Para os testes usando a Análise por Ativação Neutrônica Instrumental, foram enviados ao Laboratório de Radioquímica do IPEN os frascos de nº 1, 24, 47, 70, 93 e 116, originados do recipiente 1; os frascos de nº 150, 173, 196, 219, 242 e 265, originados do recipiente 2; os frascos de nº 297, 320, 343, 366, 389 e 412, originados do recipiente 3; e os frascos de nº 443, 449, 455, 461 e 467, originados do recipiente 4, totalizando 23 frascos.

As alíquotas foram irradiadas simultaneamente com padrões pipetados de Mn na Estação Pneumática nº 4 do Reator Nuclear IEA-R1 do IPEN, sob fluxo de 6×10^{11} nêutrons $\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$, por 30 s e medidas por período de 10 min cada com tempo de decaimento de 10 min após a irradiação. Os padrões pipetados contendo manganês foram medidos por período de 5 min. Na avaliação da precisão do equipamento, alíquotas foram medidas por 20 min e padrões por 10 min.

Utilizou-se o Espectrômetro CANBERRA GX 2020 e eletrônica associada, na obtenção dos espectros, e programas internos no cálculo da concentração do elemento de interesse.

Os padrões utilizados foram preparados pipetando-se alíquotas de solução de concentração conhecida (solução-padrão preparada a partir de 132 mg de manganês metálico de alta pureza em ácido acético P.A. e água oxigenada P.A. a frio, seguido de diluição com água destilada até completar o volume de 25 mL) em tiras de papel de filtro Whatman nº 40, utilizando pipetadores automáticos, com volume nominal previamente verificado. Após secas, as tiras foram dobradas e colocadas em invólucros de polietileno, de modo a obter a mesma geometria dos invólucros das amostras.

Para verificar a precisão do equipamento, medições para Mn foram realizadas com irradiações curtas de 30 s, com alíquotas de 50, 100 e 200 mg, todas retiradas de um mesmo frasco, originado do mesmo lote de silício metálico encaminhado ao IPEN, porém não pertencente ao conjunto dos frascos numerados anteriormente descritos. Cada alíquota foi medida dez vezes no detector de radiação gama, utilizando duas alíquotas de padrões pipetados. Para comparar a resposta instrumental e, ao fim, selecionar uma delas para a continuação das outras etapas de trabalho, o estudo foi feito com as energias de 846 keV e 1811 keV.

Condições experimentais para a análise de manganês pela técnica de ICP-OES

A fim de comparar os resultados obtidos com a técnica de INAA, amostras retiradas dos mesmos frascos acima descritos foram analisadas por ICP-OES. O elemento Mn foi determinado no Espectrômetro de Emissão Óptica da Spectroanalytical Instruments, modelo Spectroflame, do Laboratório de Materiais de Referência Inorgânicos (LMRI) do IPT, no comprimento de onda 257,61 nm. Usou-se aproximadamente 1 g para as alíquotas consideradas. A abertura das amostras foi feita com digestão ácida, usando 20 mL de HNO_3 concentrado e HF, gota a gota, até cerca de 10 mL. Após a digestão total da amostra, o material residual foi levado quase à secura, a amostra retomada com 10 mL de HCl na proporção de 1:3 e a solução obtida foi transferida para balão volumétrico de 50 mL, completando-se o volume final com água deionizada e purificada (Milli-Q).

Resultados e discussão

Os resultados obtidos usando a técnica de INAA para avaliar a precisão do equipamento estão nas Tabelas I, II e III para alíquotas de 50 mg, 100 mg e 200 mg respectivamente. Utilizou-se dois padrões pipetados para cada alíquota.

A validação do método utilizado foi realizada analisando o material de referência NIST SRM 57 – Refined Silicon. Para o valor declarado no certificado de 360 ± 40 $\mu\text{g/g}$ Mn, foi encontrado o valor 332 ± 47 $\mu\text{g/g}$ Mn.

Alíquota 50 mg	Concentração - $\mu\text{g/g}$			
	846 keV		1811 keV	
	Padrão1	Padrão2	Padrão1	Padrão2
1	121,57	118,32	115,15	112,07
2	122,65	119,37	118,61	115,44
3	122,05	118,78	121,94	118,68
4	122,22	118,95	125,09	121,74
5	123,85	120,44	119,07	115,88
6	121,92	124,69	122,01	118,74
7	123,05	125,84	120,70	121,62
8	124,95	127,79	133,33	134,34
9	122,54	125,32	115,54	116,41
10	122,55	125,34	105,23	106,03
n	10	10	10	10
x ($\mu\text{g/g}$)	122,76	122,48	119,67	118,10
s ($\mu\text{g/g}$)	1,06	3,62	7,27	7,36
CV (%)	0,87	2,96	6,07	6,23

Tabela I – Resultados de Mn, com alíquota de 50 mg, usando picos de energia de 846 keV e 1811 keV

Alíquota 100mg	Concentração - $\mu\text{g/g}$			
	846 keV		1811 keV	
	Padrão1	Padrão2	Padrão1	Padrão2
1	113,02	116,93	110,44	110,53
2	113,81	117,74	116,47	116,56
3	113,99	117,94	114,96	115,05
4	116,04	120,05	119,27	119,38
5	115,55	119,55	115,85	115,94
6	115,67	119,67	113,31	113,40
7	115,31	119,30	117,06	117,16
8	114,38	118,34	113,72	113,81
9	115,75	119,76	117,41	117,51
10	114,69	118,66	118,23	118,33
n	10	10	10	10
x ($\mu\text{g/g}$)	114,82	118,79	115,67	115,77
s ($\mu\text{g/g}$)	1,00	1,04	2,63	2,64
CV (%)	0,87	0,87	2,28	2,28

Tabela II – Resultados de Mn, com alíquota de 100 mg, usando picos de energia de 846 keV e 1811 keV

Alíquota 200 mg	Concentração - $\mu\text{g/g}$			
	846 keV		1811 keV	
	Padrão1	Padrão2	Padrão1	Padrão2
1	104,28	111,89	108,03	115,22
2	104,77	114,04	108,78	116,02
3	106,28	114,99	105,37	112,38
4	107,16	114,04	107,20	114,34
5	106,29	112,05	105,29	112,30
6	104,43	113,20	105,82	112,87
7	105,50	113,00	100,13	113,62
8	105,32	115,03	106,52	114,37
9	105,43	113,13	107,23	109,20
10	105,92	113,65	102,56	109,38
n	10	10	10	10
x ($\mu\text{g/g}$)	105,54	113,50	105,69	112,97
s ($\mu\text{g/g}$)	0,90	1,07	2,61	2,27
CV (%)	0,86	0,94	2,47	2,01

Tabela III – Resultados de Mn, com alíquota de 200 mg, usando picos de energia de 846 keV e 1811 keV

Analisando-se a dispersão dos resultados para as três diferentes alíquotas, e considerando o coeficiente de variação CV, em porcentagem, verificou-se que, para a alíquota de 100 mg, os valores obtidos são menores e iguais (0,87%) para ambos os padrões irradiados, em energia de 846 keV (Tabela II). Os resultados obtidos confirmaram pressupostos verificados em experiências anteriores, de que os resultados para o pico 846 keV apresentavam menor desvio-padrão do que o de 1811 keV.

Com os resultados apresentados nas Tabelas I, II e III, construíram-se gráficos de desvio-padrão em função de massas de alíquotas de amostra inicial com medições por INAA.

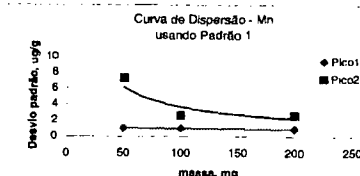


Figura 1 – Desvio padrão em função de massa de amostra inicial, usando a técnica INAA e padrão 1 (Pico 1 – 846 KeV; Pico 2 – 1811 KeV)

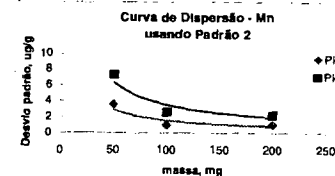


Figura 2 – Desvio padrão em função de massa de amostra inicial, usando a técnica INAA e padrão 2 (Pico 1 – 846 KeV; Pico 2 – 1811 KeV)

Observa-se que a dispersão é maior para os resultados obtidos com o pico de energia em 1811 keV (Figura 1 representando os resultados obtidos com as alíquotas em estudo e usando o padrão pipetado nº 1, e Figura 2, com as alíquotas e padrão pipetado nº 2). Nas duas figuras, pode-se verificar que, com esta energia, para a alíquota de 50 µg, o desvio-padrão de aproximadamente 7 µg/g diminui para aproximadamente 2 µg/g, quando as massas das alíquotas tomadas aumentam para 100 e 200 mg. Porém quando se usa o pico de energia em 846 keV, a dispersão dos resultados, com as massas variando de 50 a 200 mg, não difere muito. Na Figura 1, os valores de desvio-padrão se mantêm praticamente iguais, com valor de aproximadamente 1 µg/g; na Figura 2, o desvio-padrão de 3,6 µg/g, para 50 mg, cai para 1,04 e 1,07 µg/g, respectivamente para as alíquotas de 100 e 200 mg.

Com os resultados das Tabelas I, II e III e das Figuras 1 e 2, optou-se em realizar o teste de homogeneidade com a alíquota de 100 mg.

Teste de homogeneidade para Mn usando INAA e ICP-OES

Utilizando a técnica de INAA, a homogeneidade do lote preparado de silício metálico foi conduzido, determinando o elemento Mn em alíquotas de 100 mg, pico de energia em 846 keV e em condições descritas no item anterior. As amostras analisadas foram retiradas dos 23 frascos descritos anteriormente.

Adicionalmente foi determinado o elemento Mn usando a técnica de ICP-OES, no LMRI do IPT, usando-se aproximadamente 1 g e abertura de amostra com digestão ácida.

A Tabela IV mostra os resultados para Mn, determinados pelos dois métodos analíticos, ICP-OES e INAA. Para a análise das variâncias foram utilizadas planilhas eletrônicas disponibilizadas pelos softwares da Microsoft Excel.

Frascos	Mn ICP-OES	Mn INAA
1	0,0120	0,0101
24	0,0120	0,0106
47	0,0113	0,0111
70	0,0115	0,0107
93	0,0116	0,0115
116	0,0119	0,0118
150	0,0117	0,0107
173	0,0120	0,0108
196	0,0117	0,0123
219	0,0120	0,0124
242	0,0120	0,0127
265	0,0120	0,0133
297	0,0120	0,0120
320	0,0121	0,0119
343	0,0117	0,0126
366	0,0116	0,0123
389	0,0119	0,0119
412	0,0120	0,0116
443	0,0121	0,0120
449	0,0120	0,0120
455	0,0115	0,0115
461	0,0117	0,0120
467	0,0115	0,0117

Tabela IV – Resultados de Mn, em %, obtidos por ICP-OES e INAA

A Tabela V descreve a análise de variância, considerando-se o fator métodos.

Fonte de variação	Soma Quadrática	Graus de liberdade	Média Quadrática	F calculado
Entre métodos	1,15 E-07	1	1,15 E-07	0,355
Dentro dos métodos	1,42 E-05	44	3,24 E-07	
Total	1,44 E-05	45		

Tabela V – Tabela ANAVA fator único (métodos)

Para teste com nível de significância α de 0,05, o valor de 0,355 para F calculado é menor que o F crítico, $F_{1; 44; 0,05} = 4,06$. Assim, nessa condição de teste, pode-se dizer que não há diferenças significativas entre as variabilidades de métodos; os resultados para Mn, com ambos os métodos, não são diferentes.

Procedeu-se, também, à análise das variâncias com teste considerando dois fatores, métodos e frascos, sem repetição ($\alpha = 0,05$).

A Tabela VI descreve a análise de variâncias, considerando o experimento com ensaios sem repetição e estudando duas fontes de variabilidades, métodos e frascos.

Fonte de variação	Soma Quadrática	Graus de liberdade	Média Quadrática	F calculado
Entre frascos	7,84 E-06	22	3,56 E-07	1,22
Entre métodos	1,15 E-07	1	1,15 E-07	0,39
Erro	6,41 E-06	22	2,91 E-07	
Total	1,44 E-05	45		

Tabela VI – Tabela ANAVA fator duplo (métodos e frascos)

Observando os resultados da Tabela VI para F calculados: 1,22 e 0,39 e comparando com os F críticos respectivos: $F_{22, 22; 0,05} = 2,05$ e $F_{1, 22; 0,05} = 4,30$; percebemos que os valores de F calculados são inferiores aos F críticos e assim há homogeneidade entre frascos e métodos utilizados.

Conclusão

Os resultados obtidos pelas duas técnicas são estatisticamente iguais. O material silício foi considerado homogêneo para Mn, para as massas utilizadas (1 g e 100 mg). A técnica de INAA representa uma alternativa viável, e apresenta a vantagem de analisar massas pequenas de amostras.

Esse trabalho abordou apenas a determinação de manganês; porém, é desejável explorar a capacidade de atendimento da referida técnica para outros elementos em silício metálico, de modo a facilitar o trabalho analítico, que é bastante árduo nessa fase do desenvolvimento de materiais de referência.

Para teste de homogeneidade, é desejável poder contar com técnicas analíticas não destrutivas, ou que possam evitar riscos desnecessários de exposição das amostras à contaminação e outros fatores que levem à propagação de erros sistemáticos.

Agradecimentos

À FAPESP pelo apoio financeiro por meio do processo nº 00/06551-9.

À LIASA – Ligas de Alumínio S.A. pelo silício metálico bruto.

REFERÊNCIAS

Ingamells, C.O.; Switzer, P.: *A proposed sampling constant for use in geochemical Analysis. Talanta*, 1973, 20, 547-568.

LGC / Laboratory of the Government Chemist - The Royal Society of Chemistry information series (1998). VAM Program: "Guidelines for the In-House Production of Reference Materials", version 2, 32 p.

Linsinger, T.; Pauwels, J.; Veen AMH van der; Schimmel, H.; Lambert, A.: *Homogeneity and stability of reference materials. Accreditation and Quality Assurance - Journal for Quality, Comparability, and Reliability in Chemical Measurement*, 2001, 6, 1, 20-25.

Roszbach, M.; Grubecker, K-H: *Homogeneity studies of reference materials by solid sampling - AAS and INAA. Accreditation and Quality Assurance - Journal for Quality, Comparability, and Reliability in Chemical Measurement*, 1999, 4, 12, 498-503.

Zucchini, R. R.: *O efeito do tamanho das amostras na variabilidade de análises químicas - uma abordagem probabilística. 2º Congresso Brasileiro de Metrologia*, 1999. Foz de Iguaçu, PR.