

Validação, cálculo dos limites de detecção e quantificação do Material de Referência Certificado SRM 2711a - NIST por INAA

Thiago Costa Silva e Sandra Regina Damatto
Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - IPEN

INTRODUÇÃO

A análise instrumental é um ramo da química analítica muito importante para todas as vertentes científicas, pois permite identificar e quantificar substâncias em todos os tipos de matrizes, sejam elas orgânicas ou inorgânicas. Uma vez detectado, existem diversas maneiras de realizar a medição de um analito, sendo uma das mais utilizadas, o método comparativo, em que se partindo de um material previamente analisado e com informações certificadas, estabelece-se uma faixa-limite de resultados possíveis de concentração para aquela substância na matriz em questão.

Materiais de referência certificados são medidos de modo interlaboratorial (ABNT, 2017) por agências especializadas em aferir estes valores e assegurar que estejam na faixa de concentração apresentada nos rótulos, comercializando-os para os laboratórios ao redor do mundo.

OBJETIVO

Realizar a validação do material de referência SRM 2711a – Montana II Soil do NIST (National Institute of Standards and Technology), calcular os limites de detecção (LD) e quantificação (LQ) dos elementos químicos presentes utilizando a técnica analítica de Análise por Ativação com Neutrões Instrumental – INAA.

Dez amostras do material de referência SRM 2711a foram irradiadas por um período de 6h, no Reator de Pesquisa IEA-R1 do IPEN, para a determinação dos elementos Na, K, Rb, Cs, Ca, Ba, Co, Cr, Ta, Hf, Zn, Fe, Sb, As, Se, Sc, La, Ce, Nd, Sm, Eu, Tb, Yb e Lu por INAA (DAMATTO,

2010). Em seguida, calculou-se os limites de detecção (LD) e quantificação (LQ) médios para cada elemento pelas equações (1) e (2), respectivamente.

$$LD = \frac{3 * V * \sqrt{B_g}}{t * C} \quad (1)$$

$$LQ = LD * 3,3 \quad (2)$$

Onde:

LD = Limite de detecção (mg kg^{-1});

LQ = Limite de quantificação (mg kg^{-1});

V = Valor certificado do elemento de interesse (mg kg^{-1});

B_g = Contagens da radiação de fundo para o elemento de interesse (contagens);

t = Tempo de contagens do elemento de interesse (s);

C = Contagens do elemento de interesse (cps).

Na Tabela 1 estão apresentados os valores de concentração determinados experimentalmente, valores certificados pelo NIST, desvios-padrões relativos (%DPR) e erros relativos (%ERR). Na Tabela 2 são apresentados os valores dos limites de detecção e quantificação médios calculados para os elementos presentes no padrão.

Os valores de concentração determinados apresentaram uma boa concordância com os do material de referência; o único elemento que apresentou um alto erro relativo foi o Se. Pelos valores de LDs e LQs obtidos conclui-se que técnica de INAA é uma ferramenta capaz de identificar analitos na ordem de ng kg^{-1} com excelente

qualidade sendo uma boa opção para análise multielementar.

Tabela 1 – Concentrações certificadas e calculadas, mg kg⁻¹, desvio-padrão relativo (%DPR) e erro relativo (%ERR) do SRM 2711a.

| Elem | Valor Cert. | Valor Calc. | %DPR | %ERR |
|------|--------------|--------------|------|------|
| As | 107 ± 5 | 99 ± 14 | 6,3 | 7,7 |
| Ba | 730 ± 15 | 673 ± 185 | 23,2 | 7,7 |
| Ce | 70 | 79 ± 8 | 9,0 | 12,9 |
| Co | 9,89 ± 0,18 | 11,09 ± 0,64 | 13,6 | 12,1 |
| Cr | 52,3 ± 2,9 | 58,2 ± 11,9 | 13,2 | 11,2 |
| Cs | 6,7 ± 0,2 | 7,1 ± 2,7 | 8,8 | 5,6 |
| Eu | 1,1 ± 0,2 | 1,2 ± 0,14 | 10,8 | 4,8 |
| Fe | 28200 ± 400 | 32189 ± 2262 | 15,4 | 14,1 |
| Hf | 9,2 ± 0,2 | 9,1 ± 1,4 | 9,5 | 1,2 |
| K | 25300 ± 1000 | 26016 ± 6467 | 16,0 | 2,8 |
| La | 38 ± 1 | 40 ± 3 | 4,6 | 5,8 |
| Lu | 0,5 | 0,5 ± 0,2 | 11,0 | 0,4 |
| Na | 12000 ± 100 | 11878 ± 1189 | 3,0 | 1,0 |
| Nd | 29 ± 2 | 35 ± 12 | 23,3 | 20,8 |
| Rb | 120 ± 3 | 125 ± 23 | 12,8 | 4,0 |
| Sb | 23,8 ± 1,4 | 24,6 ± 8,2 | 6,8 | 3,3 |
| Sc | 8,5 ± 0,1 | 9,0 ± 1,1 | 4,1 | 5,3 |
| Se | 2 | 3,9 ± 1,3 | 19,7 | 93,7 |
| Sm | 5,93 ± 0,28 | 6,14 ± 1,53 | 9,0 | 3,6 |
| Ta | 1 | 1,3 ± 0,4 | 22,6 | 32,5 |
| Tb | 0,8 | 0,9 ± 0,4 | 13,3 | 6,9 |
| Th | 15 ± 1 | 15 ± 2 | 7,6 | 2,3 |
| U | 3,00 ± 0,12 | 3,16 ± 1,47 | 18,1 | 5,2 |
| Yb | 3 | 3,5 ± 0,9 | 14,0 | 18,0 |
| Zn | 414 ± 11 | 364 ± 18 | 16,7 | 12,1 |

Tabela 2 – Limites de detecção (LD) e quantificação (LQ) dos elementos no padrão SRM 2711a em mg kg⁻¹

| Elemento | LD | LQ |
|----------|-------|--------|
| As | 0,58 | 1,92 |
| Ba | 42,48 | 140,20 |
| Ce | 0,45 | 1,47 |
| Co | 0,10 | 0,33 |
| Cr | 1,09 | 3,59 |
| Cs | 0,22 | 0,71 |

| | | |
|----|---------|---------|
| Eu | 0,03 | 0,10 |
| Fe | 65,93 | 217,57 |
| Hf | 0,09 | 0,30 |
| K | 1872,87 | 6180,48 |
| La | 0,30 | 1,01 |
| Lu | 0,05 | 0,15 |
| Na | 11,31 | 37,32 |
| Nd | 4,68 | 15,44 |
| Rb | 4,19 | 13,82 |
| Sb | 0,12 | 0,40 |
| Sc | 0,01 | 0,04 |
| Se | 0,11 | 0,36 |
| Sm | 0,03 | 0,10 |
| Ta | 0,15 | 0,49 |
| Tb | 0,10 | 0,31 |
| Th | 0,09 | 0,29 |
| U | 0,86 | 2,85 |
| Yb | 0,25 | 0,83 |
| Zn | 3,69 | 12,17 |

[1] Associação Brasileira de Normas Técnicas. NBR ISO/IEC 17025: Requisitos gerais para a competência de laboratórios de ensaio e calibração. Rio de Janeiro: ABNT, 2017.

[2] DAMATTO, S. R. Radionuclídeos naturais das séries do ²³⁸U e ²³²Th, elementos traço e maiores determinados em perfis de sedimento da Baixada Santista para avaliação de áreas impactadas. Tese de Doutorado - USP. 2010.

[3] GONÇALVES, P. N; Caracterização química inorgânica e distribuição vertical de radionuclídeos das séries de decaimento do ²³⁸U e ²³²Th e ⁴⁰K em testemunhos de sedimento e perfis de solo coletados na área de influência do reservatório de Jundiá, Estado de São Paulo. São Paulo, SP, Mestrado – USP 2019.

Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) com uma bolsa de Iniciação Científica.