



***Avaliação do método de análise sem padrão por
WDXRF e EDXRF em pó de alumínio utilizado no
combustível nuclear tipo MTR***

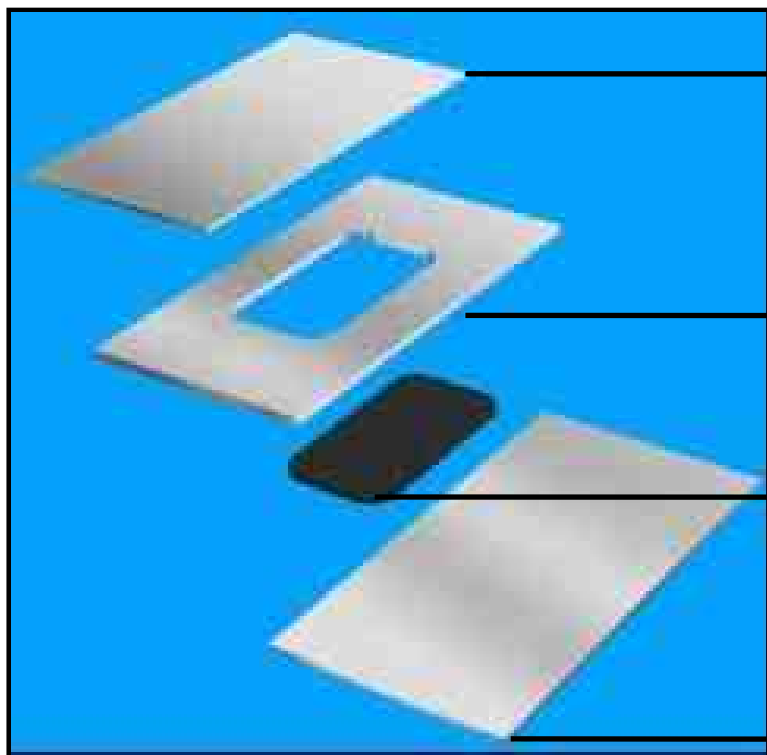
Marcos A. Scapin

Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares

IPEN – CNEN/SP



Combustível MTR (Material Testing Reactor)

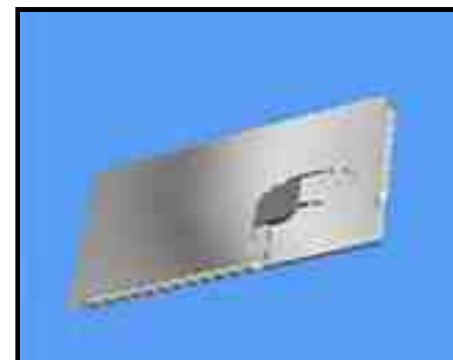


→ Revestimento superior – Al (ASTM 6061)

→ Moldura – Al (ASTM 6061)

→ Núcleo- briquete da dispersão
 U_3Si_2 -Al (4,8 g U/cm³)

→ Revestimento inferior – Al (ASTM 6061)



Elemento	Especificado (ppm)
Li	<0,03
B	<0,10
C	<2000
Si	<9500
Co	<10
Mn	<500
Fe	<9500
Cu	<500
Zn	<1000
Cd	<10
Outros	<1500
Al _{total}	>99 %

Técnicas Analíticas

- Volumétrica/gravimétrica
- Espectrometria de absorção atômica (AAS)
- Espectrometria de emissão de plasma indutivamente acoplado (ICP)

Procedimentos destrutivos

Elemento	Especificado (ppm)
Li	<0,03
B	<0,10
C	<2000
Si	<9500
Co	<10
Mn	<500
Fe	<9500
Cu	<500
Zn	<1000
Cd	<10
Outros	<1500
Al _{total}	>99 %

Fluorescência de Raios X

Vantagens:

- Análise multielementar;
- Não destrutivo.

Desvantagens:

- Baixa sensibilidade (elementos $Z < 22$)
- Interferências de matriz (efeito interelementos)



Fluorescência de Raios X

Metodologias propostas para correção

- Adição e diluição de padrão;
- Métodos baseados no espalhamento da radiação;
- Sistema de calibração com padrões certificados de composição similar as amostras;
- Métodos matemáticos;
 - Coeficiente de influência;
 - Parâmetros fundamentais ;
 - Calibração multivariada;
 - Rede neurais.

Materiais e Métodos



Pó de Al



Pastilha prensada

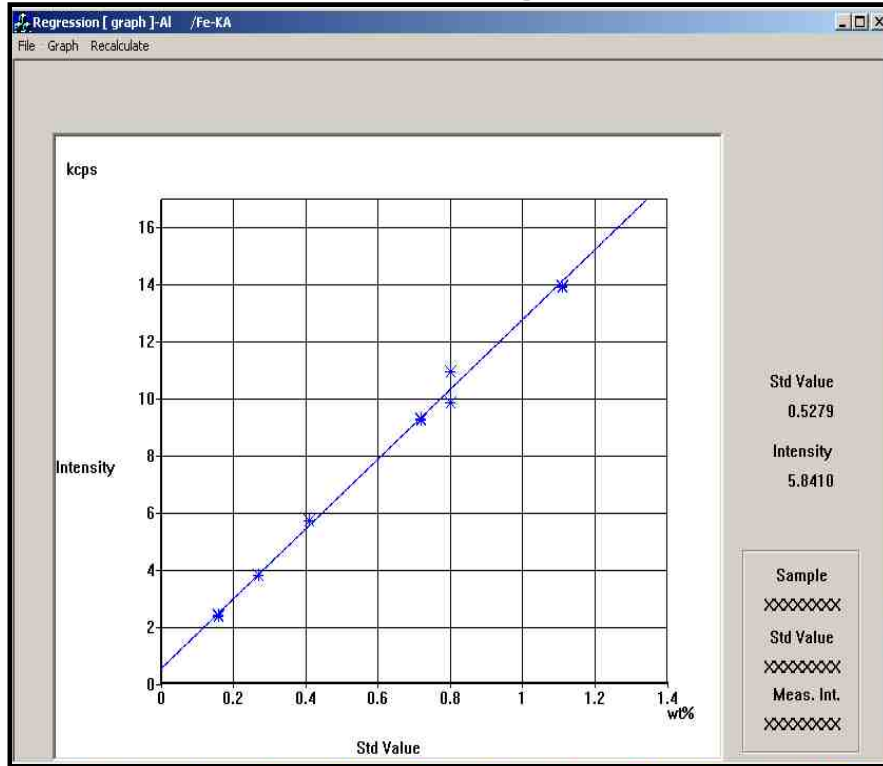
- Cerca de 1g de amostra;
- Cerca de 1,5 g de H_3BO_3 ;
- Pressão 100 MPa



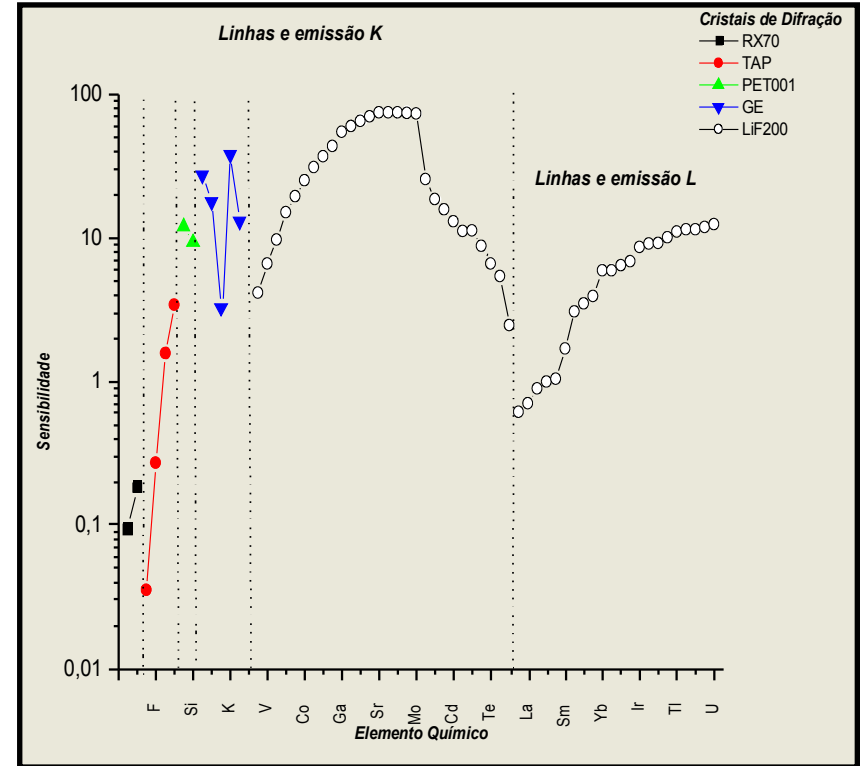
MCR – MBH Analytical Ltda.

Espectrômetro Rigaku RIX 3000 - WDXRF

Curva de calibração



Curva de sensibilidade instrumental



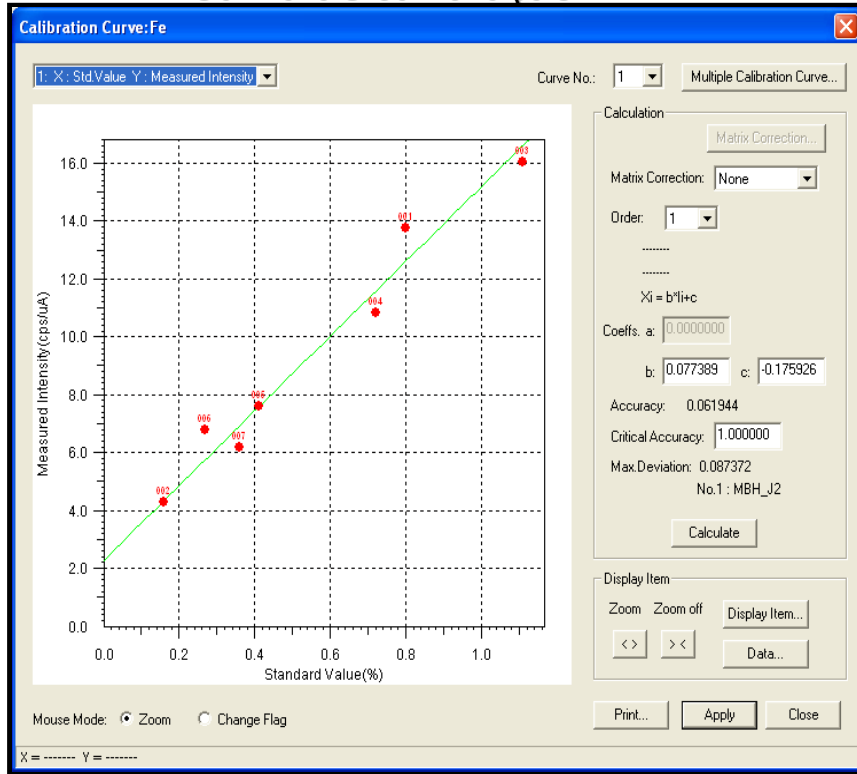
MCR – MBH Analytical Ltda.
(Mg, Si, Ti, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Sn e Pb)



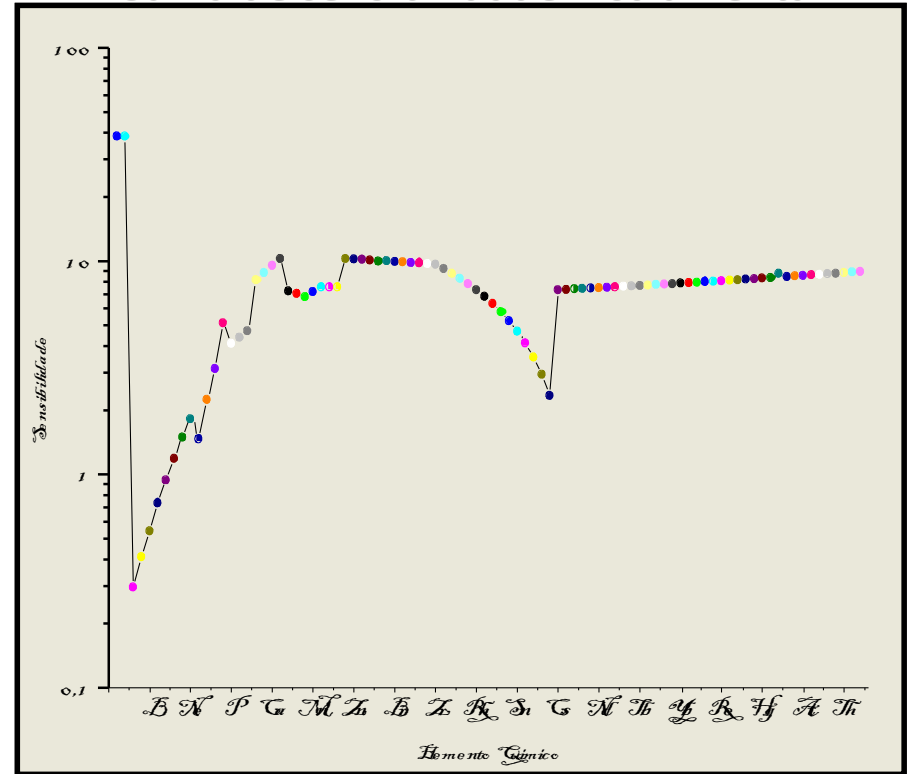
MCR – Alta pureza (99,99 %)
(C à U)

Espectrômetro Shimadzu 720 - EDXRF

Curva de calibração



Curva de sensibilidade instrumental



MCR – MBH Analytical Ltda.
(Mg, Si, Ti, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Sn e Pb)



MCR – Alta pureza (99,99 %)
(F à U)

Método de Parâmetros Fundamentais

Método de Algoritmo:

- Distribuição espectral primária – fonte;
- Coeficiente de absorção – (fotoelétrico e de massa)
- Rendimento de fluorescência

1ª Etapa - Calibração



Prever a intensidade
(padrão)
Intensidade teórica

2ª Etapa - Previsão



Estimativa da composição
Repetição do processo
Composição

Método de Parâmetros Fundamentais

$$I_i = I_{Pi} + I_{Si}$$

onde;

I_i = intensidade teórica;

I_{Pi} = excitação primária e

I_{Si} = excitação secundária.

$$I_{Pi} = \frac{K(\lambda_i)}{\text{sen}\psi_2} \int_{\lambda_{\min}}^{\lambda_e^i} \frac{Q_i(\lambda)}{X} I_0(\lambda) d\lambda$$

$$I_{Si} = \frac{K(\lambda_i)}{2\text{sen}\psi_2} \sum_j \int_{\lambda_{\min}}^{\lambda_e^j} \frac{Q_j(\lambda) Q(\lambda_j)}{X} I_0(\lambda) \cdot Y \cdot d\lambda$$

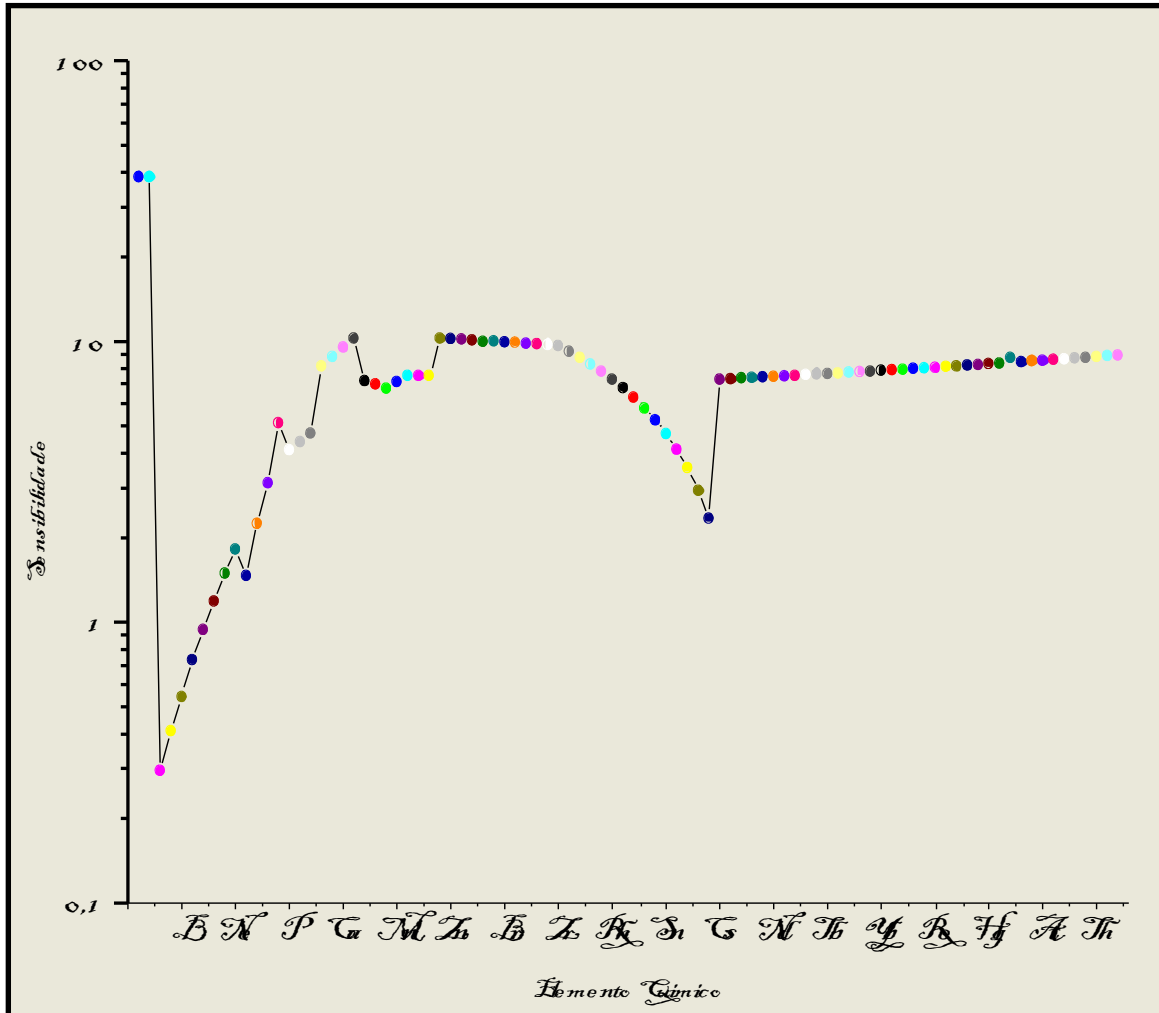
$$Q_i(\lambda) = \tau_i(\lambda) W_i \left(1 - \frac{1}{J_i}\right) \omega_i R_p^i$$

$$X = \frac{\mu(\lambda)}{\text{sen}\psi_1} + \frac{\mu(\lambda_i)}{\text{sen}\psi_2}$$

$$Y = \frac{\text{sen}\psi_1}{\mu(\lambda)} \ln \left[1 + \frac{\mu(\lambda)}{\mu(\lambda_j) \text{sen}\psi_1} \right] + \frac{\text{sen}\psi_2}{\mu(\lambda_i)} \ln \left[1 + \frac{\mu(\lambda_i)}{\mu(\lambda_j) \text{sen}\psi_2} \right]$$

-
- K fração da radiação fluorescente que passa através do colimador em direção ao cristal analisador;
 - I_0 radiação incidente proveniente do espectro primário de raios X;
 - ψ_1, ψ_2 ângulos incidentes e emergentes;
 - W_i composição química;
 - μ coeficiente de absorção de massa total;
 - μ_i coeficiente de absorção de fóton;
 - ω rendimento de fluorescência;
 - $1 - \frac{1}{J_i}$ absorção "Jump"
 - R_p^i probabilidade de ocorrer transição;
 - $\lambda_e^i, \lambda_{\min}$ comprimento de onda de raios X fluorescente e absorção "edge";
 - λ_{\min} comprimento de onda mínimo.

Método de Parâmetros Fundamentais



Avaliação da Metodologia

Réplicas de dez medidas com o MRC Al/Mg 511 X GO 5 H2 – MBH Analytical Ltda.

Teste do critério de Chauvonet $|X_i - \bar{X}| > k_n * s$

Limite de determinação (LDM) $LDM = 2 * \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (C_i - \bar{C})^2}{N-1}}$

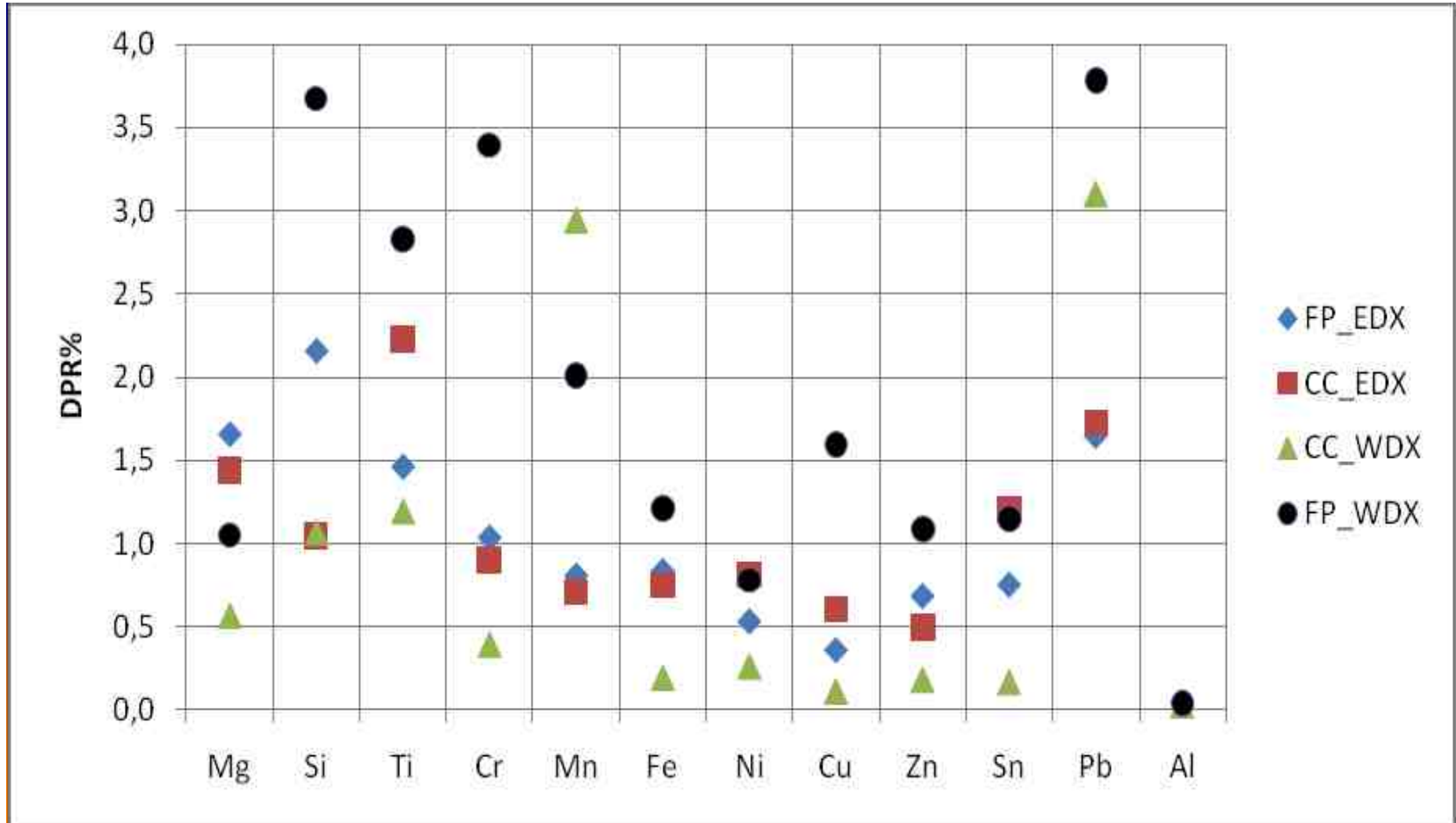
Precisão (U) $U = \pm t_{n-1}(\frac{\alpha}{2}) * \frac{s}{\sqrt{n}}$

Erro relativo percentual (ER%) $ER\% = \frac{\bar{x}_{lab} - x_v}{x_v} * 100$

Teste Z-score (Z) $Z = \frac{\bar{x}_{lab} - x_v}{\sqrt{\sigma_{lab}^2 + \sigma_U^2}}$

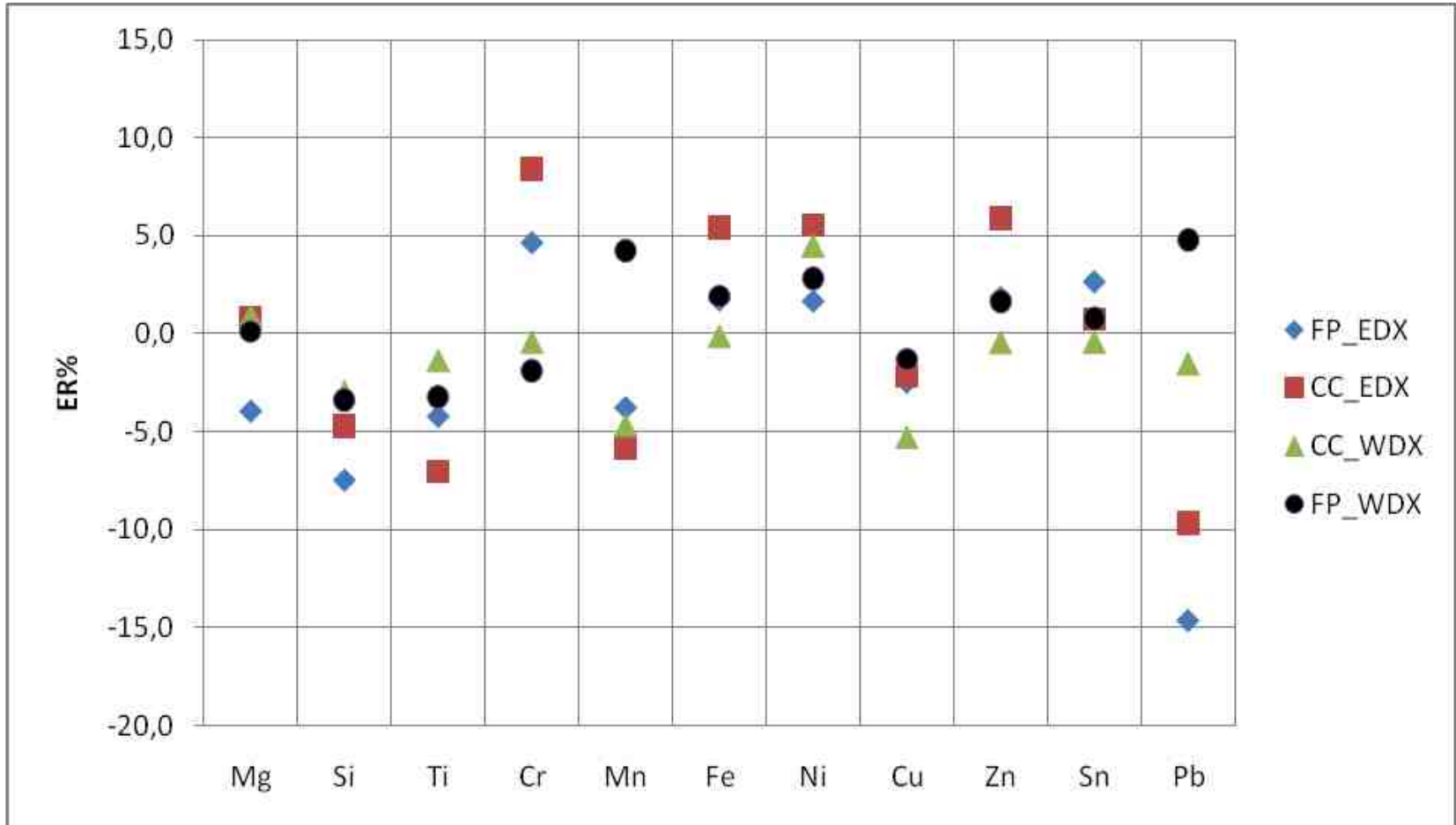
Resultados

DPR %



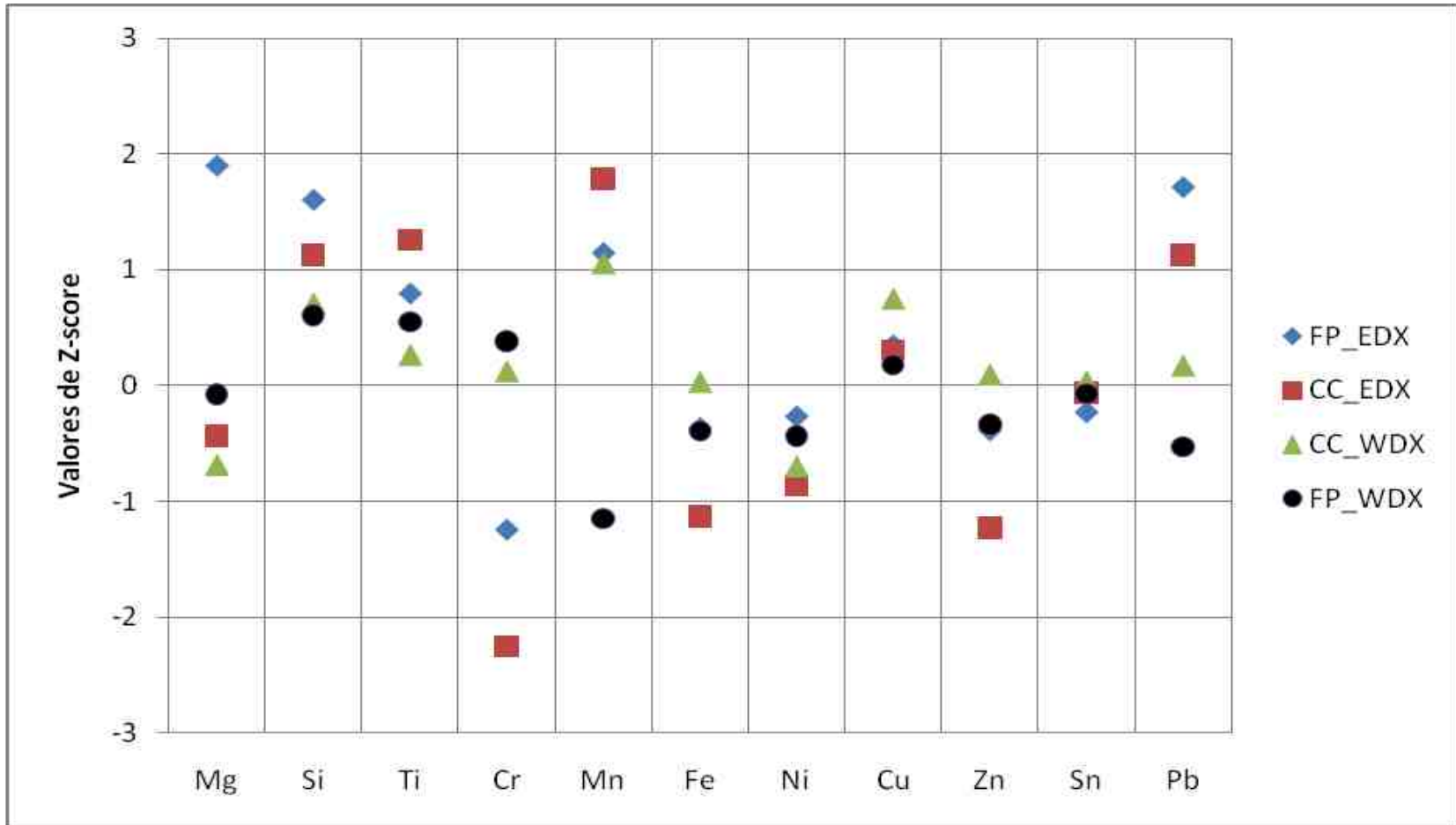
Resultados

ER %



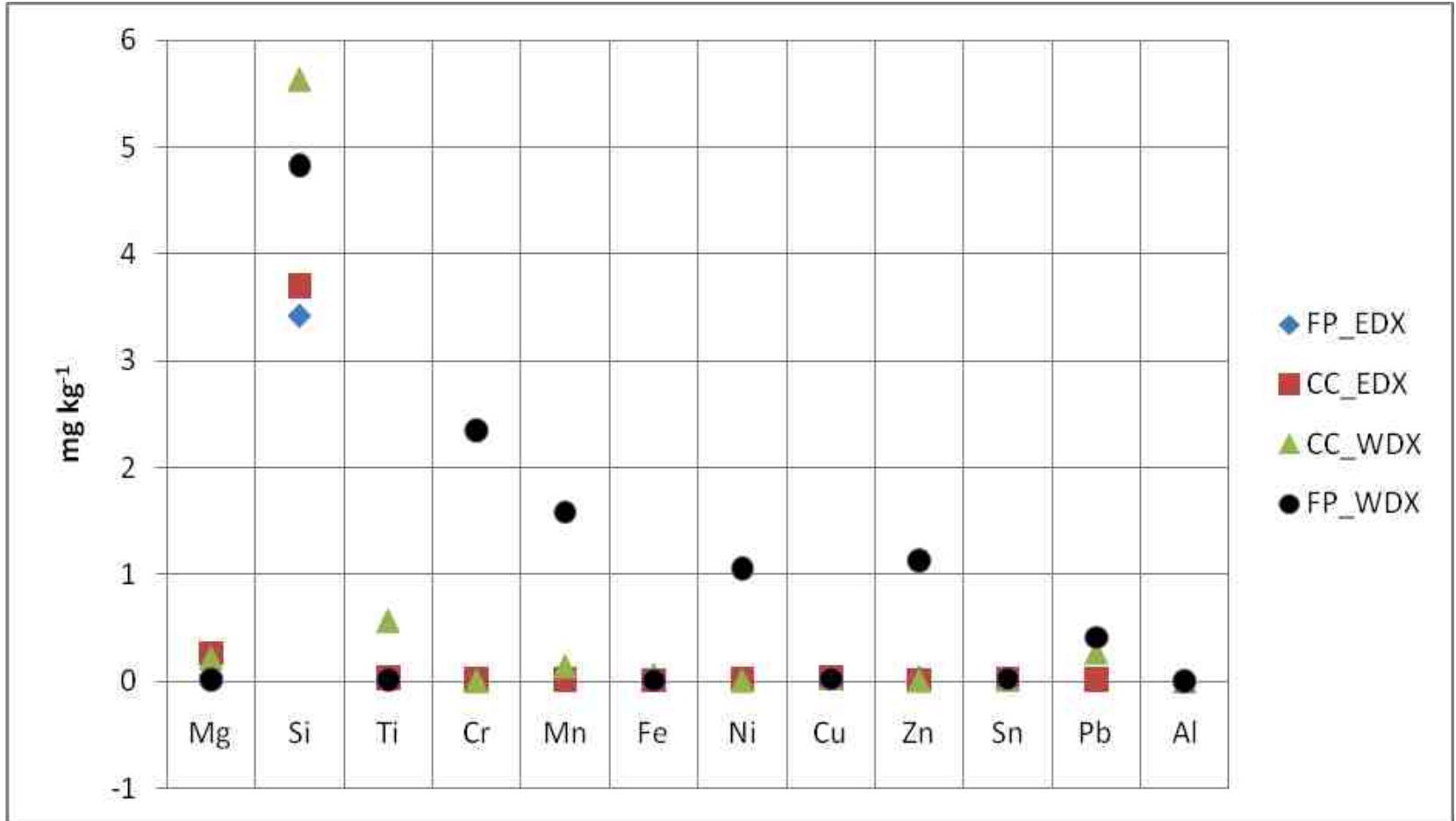
Resultados

Z-score



Resultados

LDM



Resultados

	LOTE 24	LOTE 25	LOTE 25	LOTE 26	LOTE 27	LOTE 27
data	10/03/2009	12/06/2009	20/08/2009	24/09/2009	12/03/2010	24/05/2010
Al	99,84	99,82	99,83	99,86	99,79	99,82
Si	0,06	0,07	0,06	0,06	0,06	0,07
Fe	0,06	0,06	0,06	0,05	0,05	0,06
Ga	0,013	0,012	0,012	0,013	0,05	0,06
Zn	0,008	0,008	0,008	0,008	0,009	0,01
Ni	0,007	0,008	0,007	0,007	0,007	0,008
S	0,002	0,006	0,006	0,006	0,006	0,005
Mn	0,005	0,006	0,005	0,006	<0,005	<0,005
Cu	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	0,005
Zr	0,002	0,002	0,002	<0,002	<0,002	<0,002
Co	<0,003	<0,003	<0,003	<0,003	<0,003	<0,003
Cd	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005

Test Statistics

t Statistic	DF	Prob> t
-------------	----	---------

B	1,0017530243751	6	0.35513602162717062
C	1,0019170547068	6	0.35506295171643776
D	1,0017882858088	6	0.35512031285003975
E	1,0016825860828	6	0.35516740316418238
F	1,0021282580759	6	0.35496888550293504
G	1,0024900890874	6	0.35480777866180102

Null Hypothesis: Mean = 0

Alternative Hypothesis: Mean \neq 0

B: At the 0.05 level, the population mean is NOT significantly different with the test mean (0)

C: At the 0.05 level, the population mean is NOT significantly different with the test mean (0)

D: At the 0.05 level, the population mean is NOT significantly different with the test mean (0)

E: At the 0.05 level, the population mean is NOT significantly different with the test mean (0)

F: At the 0.05 level, the population mean is NOT significantly different with the test mean (0)

G: At the 0.05 level, the population mean is NOT significantly different with the test mean (0)

✚ O método FP, tanto para o WDXRF quanto para o EDXRF, apresenta precisão, exatidão e limite de quantificação concordantes com o método de curva de calibração, demonstrando que é eficiente e eficaz para a determinação de Al_{total} e de impurezas em amostras de pó de alumínio, com a vantagem de não estar limitado apenas aos elementos certificados nos MRC.

OBRIGADO

Marcos Antonio Scapin

Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares
(IPEN / CNEN - SP)

Av. Professor Lineu Prestes, 2242

05508-000 São Paulo, SP, Brasil

Phone: 55 11 3133 – 9352

Fax: 55 11 3133 - 9249

E-mail: mascapin@ipen.br