



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS

PÓS-GRADUAÇÃO EM GEOCIÊNCIAS  
ÁREA DE METALOGÊNESE

**ANÁLISE MULTIELEMENTAR QUANTITATIVA DE SOLOS E SEDIMENTOS POR  
ESPECTROMETRIA DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X**

**Fábio Roberto Zambello**  
DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Este exemplar corresponde  
redação final da tese defendida  
por *Fábio Roberto Zambello*  
e aprovada pela Comissão Julgadora  
em *08/06/2001*

  
ORIENTADOR

**CAMPINAS - SÃO PAULO**

Junho - 2001

**UNICAMP**  
BIBLIOTECA CENTRAL  
SEÇÃO CIRCULANTE



**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS**

**INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS**

**PÓS-GRADUAÇÃO EM GEOCIÊNCIAS  
ÁREA DE METALOGÊNESE**

**FÁBIO ROBERTO ZAMBELLO**

**ANÁLISE MULTIELELEMNTAR QUANTITATIVA DE SOLOS E SEDIMENTOS POR  
ESPECTROMETRIA DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X**

Dissertação apresentada ao Instituto de Geociências  
como parte dos requisitos para obtenção do título de  
Mestre em Geociências, Área de Metalogênese.

**Orientador:** Profa. Dra. Jacinta Enzweiler - UNICAMP

**CAMPINAS - SÃO PAULO**

Junho - 2001

UNIDADE 30  
Nº CHAMADA TUNICAMP  
Z14a  
V \_\_\_\_\_ EX \_\_\_\_\_  
TOMBO BC/ 49902  
PROC 16.837/02  
C \_\_\_\_\_ DX \_\_\_\_\_  
PREÇO R\$ 11,00  
DATA \_\_\_\_\_  
Nº CPD \_\_\_\_\_

CM00170296-1

BIB ID 246960

Z14a Zambello, Fábio Roberto  
Análise multielementar quantitativa de solos e sedimentos por Espectrometria de fluorescência de raios X / Fábio Roberto Zambello.- Campinas, SP.: [s.n.], 2001.

Orientador: Jacinta Enzweiler  
Dissertação (mestrado) Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Geociências.

1. Espectrometria de Raios X. 2. Fluorescência de Raios X.  
3. Metais Pesados – Aspectos Ambientais. 4. Geoquímica Analítica.  
5.\*Solos e Sedimentos. 6. Geologia Econômica. I. Enzweiler, Jacinta.  
II. Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Geociências.  
III. Título.



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS

PÓS-GRADUAÇÃO EM GEOCIÊNCIAS  
ÁREA DE METALOGÊNESE

**AUTOR: Fábio Roberto Zambello**

**ANÁLISE MULTIELEMENTAR QUANTITATIVA DE SOLOS E SEDIMENTOS POR  
ESPECTROMETRIA DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X**

**ORIENTADORA: Profa. Dra. Jacinta Enzweiler**

Aprovada em: \_\_\_\_/\_\_\_\_/\_\_\_\_

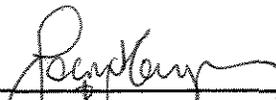
**PRESIDENTA: Profa. Dra. Jacinta Enzweiler**

**EXAMINADORES:**

Profa. Dra. Jacinta Enzweiler

Prof. Dr. Bernardino R. de Figueiredo

Prof. Dr. Virgílio F. do Nascimento Filho

  
\_\_\_\_\_  
- presidenta  
  
\_\_\_\_\_  
  
\_\_\_\_\_

Campinas, 8 de Junho de 2001

20231648

## **AGRADECIMENTOS**

- ✓ *À Profa. Jacinta Enzweiler, pelo incentivo, discussões, críticas construtivas e apoio, durante todo o período de elaboração, desenvolvimento e conclusão deste trabalho.*
- ✓ *Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), pela bolsa de estudo.*
- ✓ *À Fundação de Apoio à Pesquisa (FAPESP - Processo n.º 98/06534-5), pelo apoio financeiro na aquisição do espectrômetro de fluorescência de raios X.*

## SUMÁRIO

<b>AGRADECIMENTOS</b>	v
<b>ÍNDICE</b>	vi
<b>LISTA DE TABELAS</b>	viii
<b>LISTA DE FIGURAS</b>	ix
<b>RESUMO</b>	x
<b>ABSTRACT</b>	xi

## ÍNDICE

---

<b>I. Introdução</b>	1
I.1. Solos	1
I.2. Sedimentos	3
I.3. Técnicas analíticas	6
I.4. Espectrometria de fluorescência de raios X	8
I.4.1. Aplicações	9
<b>II. Objetivos</b>	10
<b>III. Materiais e Métodos</b>	11
III.1. Instrumental	11
III.2. Materiais de referência	13
III.3. Preparação das amostras	16
III.4. Métodos de correção	16
III.4.1. Correção espectral	16
III.4.2. Correção do efeito matriz	16
III.4.2.1. Coeficientes Alfa	17
III.4.2.2. Coeficientes Gama	18
III.5. Limite de detecção	18
<b>IV. Resultados e discussão</b>	20
IV.1. Calibração	20
IV.2. Limites de detecção	24

IV.3.	Exatidão	28
IV.3.1.	Elementos maiores	28
IV.3.2.	Elementos traço	32
IV.4.	Testes de qualidade	36
IV.4.1.	<i>International Geochemical Correlation Program (IGCP)</i>	36
IV.4.2.	Testes de proficiência (GeoPT)	41
IV.5.	Precisão	45
IV.5.1.	Expressão de Horwitz	45
<b>V.</b>	<b>Conclusões</b>	<b>47</b>
	<b>Referências Bibliográficas</b>	<b>49</b>

---

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1.1 Classificação dos ambientes de sedimentação (Selly 1976)	3
Tabela 1.2 Classificação granulométrica dos sedimentos (Wentworth 1922)	4
Tabela 1.3 Comparação entre técnicas analíticas	7
Tabela 3.1 Parâmetros instrumentais utilizados na FRX	12
Tabela 3.2 Materiais de referência empregados na calibração do instrumento	14
Tabela 3.3 Materiais de referência analisados	15
Tabela 4.1 Intervalo de concentração dos elementos	20
Tabela 4.2 Correções empregadas na calibração	22
Tabela 4.3 Correções adicionais empregadas na calibração	23
Tabela 4.4 Limites de detecção comparados com os limites de detecção requeridos (Ma e Li 1989) e os sugeridos para programas futuros (Xuejing 1995)	25
Tabela 4.5 Comparação dos limites de detecção com os critérios de qualidade ambiental para uso do solo (Alloway e Ayres 1997)	26
Tabela 4.6 Comparação dos limites de detecção, e as concentrações máximas provisórias e os níveis de prováveis efeitos para sedimentos (CCME 1999)	27
Tabela 4.7 Resultados de elementos maiores, na forma de óxidos	29
Tabela 4.8 Resultados de elementos traço	33
Tabela 4.9 Limites propostos de acordo com o intervalo de concentração para prospecção geoquímica (Darnley <i>et al.</i> 1994)	36

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 Perfil genérico do solo	2
Figura 1.2 Composição química das rochas sedimentares (Mason e Moore 1982)	5
Figura 4.1 Concentração de chumbo obtida na calibração	24
Figura 4.2 Gráficos empregando teste do IGCP para elementos maiores	38
Figura 4.3 Gráficos empregando teste do IGCP para elementos-traços	39
Figura 4.4 Gráficos na aplicação do teste do GeoPT para elementos maiores	42
Figura 4.5 Gráficos na aplicação do teste do GeoPT na avaliação elementos-traço	43
Figura 4.6 Avaliação da precisão analítica	46

---



**UNICAMP**

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS/  
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS/DMG**

**PÓS-GRADUAÇÃO EM GEOCIÊNCIAS  
ÁREA DE METALOGÊNESE**

**ANÁLISE MULTIELEMENTAR QUANTITATIVA DE SOLOS E SEDIMENTOS POR  
ESPECTROMETRIA DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X**

**RESUMO**

**DISSERTAÇÃO DE MESTRADO**

**Fábio Roberto Zambello**

Esta dissertação avalia a utilização da espectrometria de fluorescência de raios X por comprimento de onda (FRX), como ferramenta analítica de solos e sedimentos, para aplicações em geologia econômica e geoquímica ambiental. A capacidade multielementar e rapidez analítica da FRX a tornam atrativa em projetos de mapeamentos geoquímicos de composição elementar, de prospeção geoquímica de depósitos minerais e na avaliação da contaminação ambiental por metais pesados. Uma dificuldade encontrada na análise de solos e sedimentos por FRX é calibrar o instrumento para uma ampla faixa de concentração, empregando materiais de referência. Estes raramente são caracterizados para todos os elementos de interesse, podendo também apresentar heterogeneidades em algum grau, principalmente quando as amostras são simplesmente prensadas. Os progressos instrumentais dos últimos anos e o amplo interesse na análise rápida destas matrizes justificam o desenvolvimento e a avaliação de programas analíticos para esta aplicação.

Um programa analítico quantitativo de determinação de elementos maiores (Si, Al, Fe, Mg, Ca, K, Na, Mn, Ti e P) e traços (As, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Ga, Mo, Nb, Ni, Pb, Rb, S, Sb, Sn, Sr, Th, U, V, Y, Zn, e Zr) em pastilhas prensadas de solos e sedimentos foi preparado e as figuras de mérito associadas (precisão, exatidão e limites de detecção) foram avaliadas. Nas duas etapas (calibração e avaliação) foram utilizados mais de sessenta materiais de referência de solos e de sedimentos de fornecedores internacionais e um espectrômetro de fluorescência de raios X seqüencial.

Os limites de detecção dos elementos-traço ( $1-5 \mu\text{g g}^{-1}$ ) são inferiores à concentração média na crosta para a maior parte deles, indicando que o programa analítico é adequado à finalidade a que se propõe. Os limites de detecção de Cd e Sb, de  $1,6$  e  $1,9 \mu\text{g g}^{-1}$ , respectivamente, são mais altos que a concentração média destes elementos em solos e sedimentos, mas permitiriam detectá-los em concentrações anormalmente altas.

As amostras de referência empregadas na avaliação da exatidão dos resultados não faziam parte do grupo utilizado na calibração do instrumento. Os resultados foram avaliados com três métodos. Os resultados obtidos para elementos-traço situam-se dentro do intervalo de confiança dos valores certificados ou muito próximos dos valores recomendados. Devido aos efeitos mineralógicos, a calibração dos elementos maiores foi mais complexa, mas os resultados, em geral foram concordantes os valores recomendados. Eventuais discrepâncias serviram para aprimorar as curvas de calibração, e contribuíram para o melhor conhecimento dos materiais de referência empregados e nos critérios para a escolha das amostras de calibração.



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS  
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS/DMG

PÓS-GRADUAÇÃO EM GEOCIÊNCIAS  
ÁREA DE METALOGÊNESE

QUANTITATIVE MULTIELEMENT ANALYSIS OF SOILS AND SEDIMENTS BY  
X-RAY FLUORESCENCE SPECTROMETRY

ABSTRACT

MASTER DISSERTATION  
Fábio Roberto Zambello

This dissertation evaluates wavelength-dispersive X-ray fluorescence spectrometry (XRF) as an analytical tool of soils and sediments, for economic geology and environmental geochemistry applications. The multi-element capacity and the analytical speed of XRF are of interest to elemental geochemical mapping projects, in mineral deposits prospects and in the evaluation of the environmental contamination by heavy metals. A difficulty found in the analysis of soils and sediments by XRF is instrument calibration, for a wide range of elemental concentration, using reference samples. Those are rarely characterised for all the elements of interest, may present inhomogeneities in some degree, mainly when the samples are simply pressed as pellets. The instrumental progress of the last years and the wide interest in the fast analysis of such matrices justify the development and the evaluation of analytical programs for this application.

A quantitative analytical program for determination of major (Si, Al, Fe, Mg, Ca, K, Na, Mn, Ti and P) and trace elements (As, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Ga, Mo, Nb, Ni, Pb, Rb, S, Sb, Sn, Sr, Th, U, V, Y, Zn, and Zr) in pressed pellets of soils and sediments was prepared and the associated figures of merit (precision, accuracy and detection limits) were evaluated. For the two stages (calibration and evaluation) more than sixty reference materials of soils and sediments from international suppliers a sequential X-rays fluorescence spectrometer were used.

The detection limits for trace elements ( $1-5 \mu\text{g g}^{-1}$ ) indicate that the analytical program is fit-for-purpose, i.e., the considered elements can be analysed in most cases in such matrices. Exceptions are Cd and Sb, whose detection limits ( $1,6$  and  $1,9 \mu\text{g g}^{-1}$ , respectively) are too high, considering their average concentrations in soils and sediments, but would still be useful to detect anomalous concentrations.

The reference samples used in the evaluation of the accuracy were others than those used for instrument calibration. Three methods were used to evaluate the results. The results of trace elements fall within the confidence interval of the certified values or are very close of the recommended values. Due to the mineralogical effects, the calibration of the major elements was more complex, but the results, in general were in good agreement with recommended values. Eventual discrepancies were useful to improve calibrations and contributed to a better knowledge of the used reference samples and as criteria to choose the calibration samples.

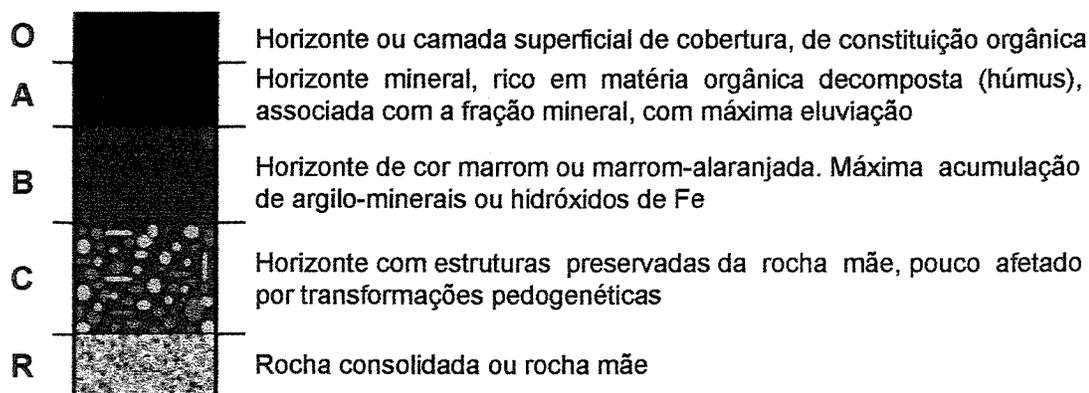
# I. INTRODUÇÃO

## I.1. Solos

Solos são materiais terrosos que cobrem a maior parte da superfície terrestre e servem de substrato para o crescimento de plantas, que por sua vez integram a cadeia alimentar que permite a vida animal. Os solos têm um papel fundamental na regulação dos processos biogeoquímicos formadores e mantenedores de ecossistemas, como a decomposição da matéria orgânica, a ciclagem de nutrientes e a formação dos gases componentes da atmosfera terrestre.

Os solos formam-se por intemperismo das rochas, que se dá por um conjunto de processos físicos, químicos e bióticos. Inicialmente o maciço rochoso sofre expansão e contração térmica. A ação da água, promove a lixiviação química e a transformação dos minerais em novas fases, mais estáveis nas condições superficiais. A decomposição total e parcial de organismos vivos e de resíduos animais e de plantas também contribui para a formação dos solos. O resultado desta decomposição, principalmente do tecido das plantas, é a formação do húmus, que é rico em nutrientes inorgânicos (N, P, K, Ca, Mg, Fe, Cu, Zn, e Mn). Pequenas quantidades destes nutrientes são essenciais para as plantas e animais, influenciando diretamente na fertilidade do solo.

Os solos, vistos verticalmente, isto é, partindo da superfície até a rocha original são constituídos por diferentes zonas, denominadas de horizontes genéticos. Estes constituem o perfil do solo, cujo desenvolvimento é a própria formação do solo ou pedogênese (Licht 1998). Cada horizonte possui características físicas, químicas e biológicas próprias, em função das fases minerais e orgânicas presentes. Os tipos de horizontes de solos diferem conforme o ambiente geográfico e genético, mas genericamente, podem ser divididos em 4 horizontes principais e são representados pelas letras A, B, C e R. A Figura 1.1 mostra um perfil de solo, com seus principais horizontes e características, que mais detalhadamente são os seguintes:



**Figura 1.1** Perfil genérico do solo com a descrição das características de seus principais horizontes.

- Horizonte O ou camada superficial de cobertura, de constituição orgânica, que pode estar presente ou não dependendo do clima e vegetação;
- Horizonte A, cuja principal feição é a acumulação de matéria orgânica decomposta (húmus) e, perda ou decomposição de componentes minerais (zona de máxima eluviação). A matéria orgânica está associada aos constituintes minerais e é incorporada ao solo mais por atividade biológica do que por remanejamento estrutural;
- Horizonte B, bastante afetado por transformações pedogênicas, apresentando muito pouco ou nada da estrutura original da rocha. Contém argilas e oxihidróxidos de ferro e alumínio. Pode encontrar-se à superfície, em consequência da remoção dos horizontes A e O, por erosão;
- Horizonte C, constituído por material não consolidado, relativamente pouco afetado por processos pedogenéticos, com características semelhantes à rocha da qual, o solo pode ou não ter se formado;
- Horizonte R, material consolidado, ou rocha mãe.

Um perfil de solo, com todos horizontes presentes, representa um solo maduro. A ausência de um ou mais horizontes não é infreqüente, sendo a erosão, chuva ácida e respiração das plantas, alguns dos fatores que podem ocasioná-la.

## I.2. Sedimentos

Os processos de alteração e erosão das rochas e solos dão origem aos sedimentos, os quais são transportados pelo vento, água ou gelo até o local de deposição, que por processos de cimentação, compactação e endurecimento (diagênese), são convertidos em rochas sedimentares. Este processo de sedimentação é classificado de acordo com o ambiente de deposição, granulometria e composição mineralógica e química.

O ambiente de deposição dos sedimentos podem ser definidos como área da superfície terrestre, com propriedades físicas, químicas e biológicas bem definidas e diferentes das apresentadas pela área original. No entanto, tais propriedades, apresentam numerosas variáveis, tornando-se complexa sua classificação. A Tabela 1.1 apresenta uma classificação geral dos ambientes de sedimentação proposto por Selly (1982).

Tabela 1.1 Classificação geral de ambientes típicos de sedimentação (Selly 1982)

Continental	Terrestre	Desértico Glacial Espélico (caverna)
	Aquoso	Fluvial Paludal (pântano) Lacustre
Transicional		Deltaico Estuarino Lagunar Litorâneo (intermaré)
	Marinho	Recifal Nerítico (maré baixa – 180 m) Batial (-180m e – 1800 m) Abissal (mais de 1800 m de profundidade)

Surgiu (1980), sugere que uma classificação ideal deveria subdividir os ambientes em categorias menores, sem omissão ou superposição dos ambientes.

Outro tipo de classificação é quanto a composição mineralógica, que está relacionada com a granulometria das partículas, que são:

- Sedimentos clásticos: formados a partir de fragmentos de rochas preexistentes e transportados até o local de deposição nesta forma (ex. quartzo, feldspato, minerais pesados e minerais de argila). A granulometria das partículas destes sedimentos varia muito, conforme a Tabela 1.2, que mostra as classes granulométricas propostas por Wentworth (1922).

Tabela 1.2 Granulometria das diferentes partículas presentes nos sedimentos clásticos (Wentworth 1922)

Classificação	Wentworth Diâmetro (mm)
Matacão	> 256
Bloco	64 - 256
Seixo	4 - 64
Grânulo	2 - 4
Areia grossa	1/4 - 2
Areia fina	1/16 - 1/4
Silte	1/256 - 1/16
Argila	< 1/256

- Sedimentos químicos: originados da precipitação de solutos, devido à diminuição da solubilidade ou à evaporação da água (ex. carbonatos, calcita e dolomita microcristalina);
- Sedimentos orgânicos: formados pela precipitação ou acúmulo de agentes biológicos.

A composição química de sedimentos é muito complexa, pois depende de sua origem, ambiente de deposição e clima. No entanto, a partir da composição das rochas sedimentares, mostrada na Figura 1.2 (Mason e Moore 1982), pode-se inferir a composição química de sedimentos.

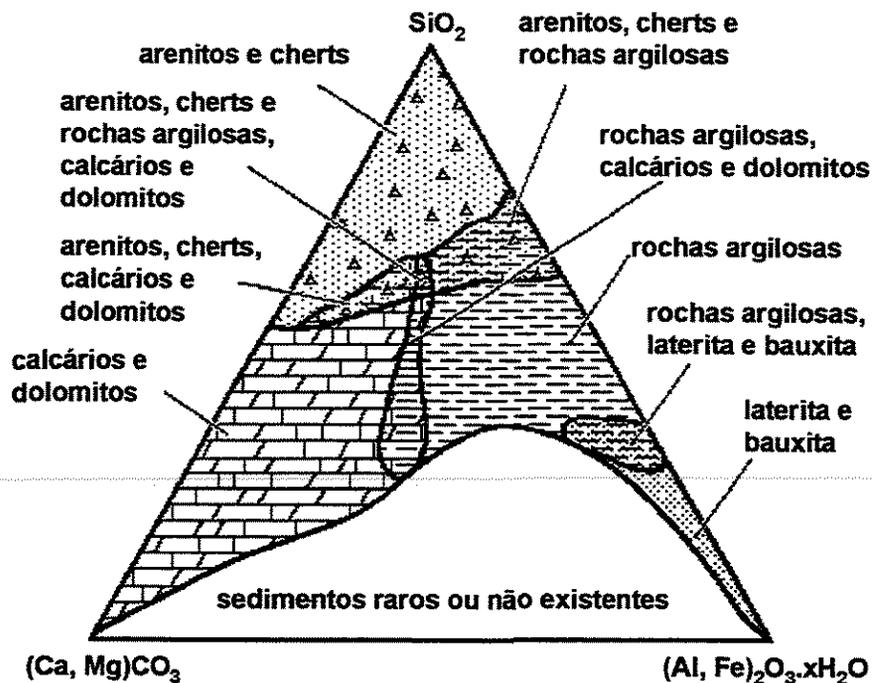


Figura 1.2 Composição química das rochas sedimentares (Mason e Moore 1982)

As características dos sedimentos são determinadas pela extensão do processo de intemperismo, pelo tipo e distância do transporte. Alguns sedimentos são formados no lugar com quase nenhum transporte, enquanto outros podem ser transportados por grandes distâncias.

Os agentes de transporte geram sedimentos distintos que podem apresentar grande capacidade de troca iônica e de adsorção superficial (ex. argilominerais), e de matéria orgânica que lhes conferem características excepcionais de retenção de espécies químicas presentes na forma dissolvida (íons simples ou complexos, quelatos organometálicos não ionizados ou complexados) ou nas partículas em suspensão (hidróxidos, óxidos, silicatos).

Substâncias tóxicas diversas, oriundas de processos industriais, da deposição de detritos sólidos ou do uso excessivo de pesticidas e fertilizantes podem se acumulados nos sedimentos causando problemas ambientais como alterações das características físico-químicas da água, redução da bio-diversidade e contaminação de

microorganismos responsáveis pela decomposição da matéria orgânica presente na água, causando a deterioração de sua qualidade, reduzindo assim a capacidade de auto-recuperação do ambiente.

A alta concentração de alguns elementos, especialmente de metais pesados, em solos como em sedimentos, pode ser antropogênica ou de origem natural. Nesta última situação, eles podem indicar a presença de depósitos minerais, como o Cu de mineralizações cupríferas, o As de depósitos sulfetados de ouro ou o molibdênio, para depósitos de tungstênio - estanho.

A complexidade, a variedade e a importância dos solos e sedimentos refletem-se no interesse do seu estudo em diversas áreas científicas. Um aspecto importante na caracterização de solos e sedimentos é a sua composição química. Os objetivos de cada estudo determinam o tipo de análise a ser executado, isto é, os elementos que devem ser determinados e o nível de confiança adequado para os resultados.

### **I.3 Técnicas analíticas**

As técnicas analíticas mais utilizadas na análise de solos e sedimentos, especialmente na obtenção de dados em geoquímica, são as espectrometrias de absorção atômica (AAS) e de emissão com fonte de plasma induzido (ICP-OES). Para ambas, as amostras devem ser total ou parcialmente dissolvidas mediante fusões e/ou ataques ácidos. Apesar das fusões permitirem a digestão completa da amostra, grandes quantidades de sais acabam incorporadas à solução final, o que é inconveniente para os sistemas de nebulização dos instrumentos. Os ataques ácidos não tem este efeito, mas são lentos e podem ocorrer problemas de digestão incompleta. Uma alternativa são as digestões ácidas parciais, freqüentemente empregadas por serem mais rápidas e baratas. Uma forma alternativa de análise de amostras sólidas, é a introdução de amostras na forma de suspensão (Elwaer e Belzile 1995, Demesmay e Ollé 1997, Mierzwa e Dobrowolski 1998, Siaka *et al.* 1998), seus inconvenientes são a baixa reprodutibilidade dos resultados e o entupimento dos sistemas de nebulização dos instrumentos.

As técnicas analíticas de espectrometria de massa com fonte de plasma induzido (ICP-MS) e ativação com nêutrons instrumental (INAA), também são empregadas, mas

raramente em análises de rotina. A primeira, por causa da elevada sensibilidade, é indicada para a análise de muitos elementos-traços e sub-traços, podendo em casos especiais, ser utilizada com diluição isotópica. Com a INAA pode-se analisar amostras sólidas diretamente, mas é uma técnica pouco acessível e com tempos analíticos excessivamente longos.

A espectrometria de fluorescência de raios X pode ser considerada uma técnica clássica na obtenção de dados em aplicações de litogeoquímica, mas o seu uso não é comum em exploração geoquímica (Harvey 1990), apesar de ser considerada como uma das mais convenientes (Gunicheva *et. al.* 1995). Para efeitos de comparação, são apresentadas na Tabela 1.3, as vantagens e desvantagens das técnicas analíticas mais utilizadas em análises de amostras geológicas.

**Tabela 1.3** Comparação entre as técnicas analíticas mais empregadas na análise de amostras geológicas.

Técnica	Vantagens	Desvantagens
AAS HG-AAS GFAAS	Fácil calibração Livre de interferentes - exceto para GFAAS Boa precisão	Faixa linear restrita Necessidade de abertura da amostra Técnica monoelementar
ICP-OES	Faixa linear ampla Técnica multielementar Limites de detecção intermediários	Necessidade de abertura da amostra Espectro complexo Interferências inter-elementares
ICP-MS	Grande sensibilidade Técnica multielementar Determinação de isótopos Baixos limites de detecção Faixa linear ampla	Necessidade de abertura da amostra Manuseio complexo Interferências isobáricas
INAA	Técnica multielementar Espectros mais simples que XRF e ICP-OES Reações nucleares conhecidas Análise de amostras sólidas	Necessidade de reator nuclear Interferências espectrais Correção de produtos de fissão Lentidão analítica
XRF	Excelente precisão Análise rápida Técnica multielementar Análise de amostras sólidas	Efeito matriz Difícil calibração Interferências espectrais

Apesar das vantagens e desvantagens de cada técnica, a escolha de uma para a análise de um determinado tipo de amostra depende principalmente do acesso do usuário a elas, da sua adequação à natureza da amostra, da finalidade de uso dos resultados e do custo da análise.

#### **1.4 Espectrometria de fluorescência de raios X**

A espectrometria de fluorescência de raios X (FRX) baseia-se na excitação da amostra por um feixe primário proveniente de um tubo de raios X. Dependendo da sua energia, este feixe pode remover elétrons das camadas eletrônicas mais internas, sendo as vacâncias imediatamente preenchidas por elétrons das camadas externas. Nesta reorganização orbital são emitidos feixes secundários de raios X (radiação fluorescente) característicos à transição ocorrida e ao elemento. No espectrômetro, a radiação fluorescente é identificada em função da sua energia e sua intensidade é proporcional à concentração do elemento na amostra. A quantificação propriamente dita é possível após a calibração do instrumento.

Como na maioria das técnicas analíticas, a FRX apresenta problemas de interferências provenientes da matriz geológica, denominados genericamente de efeito matriz, que podem se manifestar: i) pela intensidade da linha de fluorescência, que não é diretamente proporcional à concentração do elemento em questão, sendo afetada pela concentração de todos os outros elementos presentes na amostra e, ii) pelo mesmo elemento que pode estar associado à diferentes fases mineralógicas. Este efeito mineralógico, é observado quando as amostras são analisadas na forma de pós prensados e é mais severo para elementos com número atômico menor que 16 (S).

A correção do efeito matriz é feita por procedimentos matemáticos e os efeitos mineralógicos, podem ser corrigidos pela fusão da amostra, o que é indicado quando a determinação muito precisa de elementos maiores é requerida. A utilização de pastilhas prensadas é recomendada, na determinação de elementos-traço, principalmente quando elementos voláteis são de interesse (p. ex., As).

Vários métodos matemáticos foram propostos para corrigir os efeitos de matriz. Um dos mais conhecidos baseia-se nos parâmetros fundamentais (Criss e Birks 1968), mas na prática ele é pouco utilizado em aplicações geológicas. Os modelos que utilizam

os coeficientes de influência teóricos, são mais eficientes e contém embutidos coeficientes de atenuação de massa previamente calculados ou determinados experimentalmente (Potts 1992).

Na determinação dos elementos-traço em amostras geológicas, a correção dos efeitos de matriz de elementos mais pesados que o ferro, freqüentemente é usado o método do efeito Compton (Potts 1992), que é proveniente da interação inelástica da radiação do tubo de raios X, com a amostra. A intensidade da linha analítica é dividida pela intensidade do pico Compton da radiação  $K_{\alpha}$  do tubo de raios X, uma vez que a intensidade deste pico é inversamente proporcional ao coeficiente de absorção total da amostra (Potts 1992). Este tipo de correção só terá efeito se nenhum outro elemento com energia mais elevada, tenha concentração maior que  $1000 \mu\text{g g}^{-1}$ .

Na maior parte das aplicações em geoquímica, o espectrômetro é calibrado com padrões cuja matriz é semelhante a-das amostras. Em geral, empregam-se materiais de referência bem caracterizados, com ampla faixa de concentração para os elementos de interesse.

#### **I.4.1 Aplicações**

A FRX é uma técnica amplamente utilizada para análise de amostras geológicas, especialmente na determinação de elementos maiores e traços em rochas de matriz silicáticas. A sensibilidade, a precisão e a rapidez na obtenção dos resultados contribuem para a ampla utilização da técnica no levantamento de dados geoquímicos.

A análise de solos e sedimentos é de grande interesse no que se refere à geologia econômica e geoquímica ambiental. Dados analíticos de solos e sedimentos são utilizados na confecção de mapas geoquímicos de composição elementar (Ma e Li 1989, Eisenbroek 1995, Gunicheva *et al.* 1995, Xuejing 1995, Xuejing *et al.* 1997, Civici e van Grieken 1997, Swennen *et al.* 1998, Lombard *et al.* 1999, Szaloki *et al.* 1999) e na prospecção geoquímica de depósitos minerais (Licht *et al.* 1996, Mann *et al.* 1998, Hall 1998).

A FRX pode ser útil na determinação de concentrações anômalas de metais pesados, tanto de origem natural como antropogênica. Uma possível aplicação da FRX é a determinação de elementos potencialmente tóxicos, associados a minerais de

minérios e rejeitos de mineração que, por processos geoquímicos e/ou ação microbiana, podem contaminar solos, águas e a biota (Ivanova *et al.* 1998, Swennen *et al.* 1998, Aisueva e Gunicheva 1999, Benamar *et al.* 1999, Lombard *et al.* 1999, Orlic e Tang 1999, Szaloki *et al.* 1999). Outras fontes de contaminação de solos e sedimentos são o uso de fertilizantes, pesticidas e defensivos agrícolas ricos em metais, o lançamento de efluentes líquidos e a deposição de resíduos sólidos, como lodos de esgotos.

A FRX também tem sido utilizada na análise de material particulado em suspensão, retidos em filtros de ar e de água (West 1984, Coetzee 1987, LaFisca *et al.* 1991, Quisefit *et al.* 1994, Renault e McKee 1995, Wang *et al.* 1996).

---

## **II. OBJETIVO**

O principal objetivo deste trabalho foi elaborar um programa de análise de solos e sedimentos por espectrometria de fluorescência de raios X, que permitisse determinar uma ampla gama de elementos neste tipo de matriz, de forma rápida e com características de qualidade conhecidas.

### III. MATERIAIS E MÉTODOS

A elaboração e avaliação do programa analítico proposto foram efetuadas com as seguintes etapas de trabalho:

- Escolha dos elementos a serem incluídos no programa analítico, que em parte depende das particularidades da própria técnica.
- Seleção das amostras de referência a serem empregadas na calibração do instrumento.
- Escolha das linhas analíticas e otimização dos seguintes parâmetros instrumentais: potência do tubo de raios X, cristal analisador, posição de leitura do pico e do *background* para cada linha analítica, detetor, seleção de altura de pulso, correções espectrais e respectivos tempos de leitura de cada linha.
- Preparação das amostras de referência.
- Leitura das intensidades das linhas analíticas e de *background* das amostras de referência empregadas na calibração.
- Preparação das curvas de calibração, a partir das intensidades lidas e das equações e métodos de correção de efeitos matriz disponíveis no software do instrumento. Esta etapa é uma das mais críticas para a qualidade dos resultados, sendo muito lenta.
- Avaliação da calibração, pela análise de amostras de referência selecionadas para este fim.
- No caso de resultados insatisfatórios, recalibrações são efetuadas.

#### III.1. Instrumental

Um espectrômetro de fluorescência de raios X seqüencial (PW2404, Philips), equipado com tubo de ródio, passível de ser operado com potência máxima de 4000 W foi empregado. Na Tabela 3.1, as linhas analíticas e os parâmetros instrumentais empregados são detalhados.

**Tabela 3.1** Parâmetros instrumentais utilizados no espectrômetro de FRX

Elemento	Linha	Cristal	Detetor*	Pico (2 $\theta$ )	Bkg	Tempo P+B (s)**	LD ( $\mu\text{gg}^{-1}$ )	Correções espectrais
<b>Maiores</b>								
Si	$K\alpha_{1,2}$	InSb 111	F	144,64	2,32	10 + 10	500	
Al	$K\alpha_{1,2}$	PE 002	F	144,94	2,95	10 + 10	100	
Fe	$K\alpha_{1,2}$	LiF 200	Duplex	57,51	-1,91	10 + 10	6	MnK $\beta_{1,2}$
Mg	$K\alpha_{1,2}$	PX1	F	22,95	2,17	10 + 10	21	AlK $\alpha$ , AsL $\alpha_{1,2}$ , AsL $\beta_1$
Ca	$K\alpha_{1,2}$	LiF 200	F	113,10	-2,52	10 + 10	116	
Na	$K\alpha_{1,2}$	PX1	F	27,74	1,81	10 + 10	200	MgK $\alpha$ , ZnL $\alpha_{1,2}$
K	$K\alpha_{1,2}$	LiF 200	F	136,67	2,54	10 + 10	13	
Mn	$K\alpha_{1,2}$	LiF 200	Duplex	62,97	1,05	10 + 10	4	CrK $\beta_{1,3}$
P	$K\alpha_{1,2}$	Ge 111	F	141,03	2,06	10 + 10	10	Ca2K $\beta_{1,3}$
Ti	$K\alpha_{1,2}$	LiF 200	F	86,15	-1,75	10 + 10	12	BaL $\alpha_{1,2}$
<b>Traços</b>								
As	$K\alpha_{1,2}$	LiF 200	S	33,96	0,67	50 + 50	1	PbL $\alpha_{1,2}$
Ba	L $\alpha_1$	LiF 200	F	87,16	1,27	40 + 40	5	TiK $\alpha$
Cd	K $\alpha_1$	LiF 200	S	15,26	0,51	100 + 100	1,6	
Co	$K\alpha_{1,2}$	LiF 200	D	52,78	0,99	30+30	1	FeK $\alpha_{1,3}$
Cr	$K\alpha_{1,2}$	LiF 200	Duplex	69,36	0,99	20 + 20	2	VK $\beta_{1,3}$
Cu	$K\alpha_{1,2}$	LiF 200	S	44,99	1,99	30 + 30	1	
Ga	$K\alpha_{1,2}$	LiF 200	S	38,88	0,60	30 + 30	1	
Mo	K $\alpha_1$	LiF 200	S	20,27	0,76	20 + 20	1	ZrK $\beta_{1,3}$ , UL $\beta_{1,2}$
Nb	K $\alpha_1$	LiF 200	S	21,35	1,89	30 + 30	1	YK $\beta_{1,3}$ , ZrK $\alpha_{1,2}$
Ni	$K\alpha_{1,2}$	LiF 200	Duplex	48,66	0,92	50 + 50	1	ThL $\beta_1$ , ThLK $\beta_3$ UL $\beta_2$
Pb	L $\beta_1$	LiF 200	S	28,22	0,96	40 + 40	1,7	Y2K $\alpha_{1,2}$ , Rb2K $\beta_{1,3}$
Rb	K $\alpha_1$	LiF 200	S	26,58	0,51	20 + 20	1	Sn2K $\alpha_{1,2}$
Rh	K $\alpha$ -C	LiF 200	S	18,42		10		UL $\alpha_{1,2}$
S	$K\alpha_{1,2}$	Ge 111	F	110,73	2,27	20 + 20	8	MoL $\alpha_{1,2}$ , PbM $\alpha_{1,2}$
Sb	K $\alpha_1$	LiF 200	S	13,41	0,30	60 + 60	1,9	CdK $\beta_{1,3}$
Sn	K $\alpha_1$	LiF 200	S	13,99	0,43	50 + 50	1,3	
Sr	K $\alpha_1$	LiF 200	S	25,11	0,59	20 + 20	1	
Th	L $\alpha_1$	LiF 220	S	39,19	0,84	50 + 50	1	PbL $\beta_{1,3}$
U	L $\alpha_1$	LiF 220	S	37,26	-0,58	50 + 50	1	RbK $\alpha$
V	$K\alpha_{1,2}$	LiF 220	Duplex	123,21	-1,33	30 + 30	5	TiK $\beta_{1,3}$ , BaL $\beta_3$
Y	K $\alpha_1$	LiF 200	S	23,74	0,53	20 + 20	1	RbK $\beta_{1,2,3}$
Zn	$K\alpha_{1,2}$	LiF 200	S	41,76	0,71	30 + 30	1	U2L $\beta_1$
Zr	K $\alpha_1$	LiF 220	S	32,02	0,58	30 + 30	1	SrK $\beta_{1,3}$ , ThL $\beta_{2,4}$

\*Detetores: F= proporcional de fluxo; S= cintilador; Duplex= F+ selado de Xe. \*\* P+B: pico + background (bkg)  
Tempo analítico total: 30 minutos

Na escolha dos elementos determinados no programa analítico foram considerados os seguintes fatores: i) número atômico maior ou igual a 11, devido à dificuldade de determinar elementos mais leves; ii) concentração média esperada, a partir das amostras de referência disponíveis; iii) importância econômica e ambiental. Mo e Cd foram incluídos por causa deste último critério, mas apresentam baixas concentrações nas amostras disponíveis, freqüentemente abaixo da capacidade de detecção do instrumento.

### III.2. Materiais de referência

Materiais de referência internacionais foram utilizados como padrões para efetuar a calibração do instrumento e como amostras controle na avaliação do programa analítico. No início do projeto, dispunha-se de aproximadamente vinte amostras de referência, principalmente de sedimentos de drenagem. Após a aquisição de mais amostras de referência, foi possível selecionar, a partir das 62 amostras disponíveis, 30, que foram empregadas na calibração. Estas são descritas na Tabela 3.2, com a respectiva classificação e procedência. Os critérios utilizados na seleção destas amostras foram: i) a avaliação dos intervalos de concentração desejados, assegurando a presença de amostras com concentrações de elementos-traço próximas ao limite de detecção; ii) a avaliação da qualidade dos dados disponíveis para cada amostra, ou seja, se os valores dos elementos de interesse eram certificados; iii) a comparação dos valores encontrados na literatura das amostras disponíveis, com os fornecidos nos certificados de análise e; iv) testes prévios de calibração, com diferentes conjuntos de amostras. Os resultados apresentados neste trabalho referem-se à quarta calibração efetuada.

Dentre as amostras de solos empregadas na calibração, algumas apresentam características que podem ser correlacionadas com a classificação de solos em levantamentos pedológicos no Brasil. A série dos solos da China (GSS-1 a GSS-7), por apresentar moderadas e baixas concentrações de óxidos de ferro e alumínio, tendo como substratos granitos, gnaisses e arenitos, provenientes de regiões de clima temperado, subtropical e tropical, podem ser relacionadas com solos do tipo latossolos, podzólicos e podzols, encontrados no Brasil (Camargo *et al.* 1986). As amostras de solos do Canadá, SO-2, SO-3 e SO-4 também encontram equivalente no Brasil, mas raramente.

**Tabela 3.2** Materiais de referência empregados na calibração do instrumento

SRM	Descrição	Procedência
BX-N	Bauxita	ANRT – França
GSD-2	Sedimento de drenagem, coletado numa área cujo substrato rochoso é biotita-granito, com anomalias geoquímicas de Sn e W.	
GSD-8	Sedimento de drenagem, coletado em região com rochas vulcânicas ácidas.	
GSD-11	Sedimento de drenagem, coletado em área com mineralizações de W, Sn, Mo e Bi. As rochas da bacia de drenagem incluem biotita-granitos, carbonatos e arenitos.	
GSD-12	Sedimento de drenagem, coletado de área com mineralizações de Cu, W e Sn e rochas que incluem arenitos, folhelhos, rochas carbonáticas, granitos e granodioritos.	
GSS-1	Solo <i>podzólico</i> marrom escuro, coletado em um distrito com mineralização de Pb-Zn. A rocha subjacente é um granito.	IGGE – China
GSS-3	Solo marrom-amarelado, coletado nas proximidades de uma mina de ouro, com gnaisses como rocha subjacente.	
GSS-4	Solo amarelo-lima, coletado na região montanhosa subtropical, com rochas carbonáticas subjacentes.	
GSS-5	Solo vermelho amarelado, coletado em área de minérios polimetálicos e granito pórfiro como rocha subjacente.	
GSS-6	Solo vermelho amarelado coletado em área cuja rochas são folhelhos, arenitos, granitos e granodioritos, com ocorrência de mineralizações de Cu, W, Sn, Sb e As.	
GSS-7	Laterita coletada na região tropical, com basalto como rocha subjacente.	
GSS-8	Loess - solo escuro, fino, formado por deposição eólica.	
LKSD-1	Sedimentos de lago.	CCRMP – Canadá
LKSD-4		
PACS-2	Sedimento marinho coletado em um porto.	NRC-Canadá
SARM-46	Sedimento de drenagem, de granulometria fina, com siderita, quartzo e clorita.	MINTEK – África do Sul
SARM-52	Sedimento de drenagem, de granulometria fina, com quartzo, goetita, clorita, hematita, caolinita e illita.	
SiO <sub>2</sub>	Quartzo ultrapuro.	Merck – Alemanha
SO-2	Solo podzol ferro-húmico, desenvolvido em arenitos glaciais - coletado no horizonte B, com aproximadamente 10% de matéria orgânica.	
SO-3	Solo luvisol bruno-acinzentado, com quantidades apreciáveis de calcita e dolomita.	CCRMP – Canadá
SO-4	Solo chernozêmico preto, com horizonte A, bastante escuro, espesso, rico em matéria orgânica.	
SRM 1646 a	Sedimento de estuário.	
SRM 2586	Mistura de solo coletada em área urbana, com elevada concentração de Pb, atribuída a uma antiga fábrica de pintura.	
SRM 2587	Mistura de solo coletada num jardim de área suburbana, cuja principal fonte de Pb é atribuída a uma antiga fábrica de pintura.	
SRM 2709	Solo <i>San Joaquin</i> coletado num campo arado.	NIST –USA
SRM 2710	Solo <i>Montana</i> , coletado de uma área de pastagem, altamente contaminado, com elevadas concentrações de Cu, Mn e Zn.	
SRM 2711	Solo <i>Montana</i> , coletado de uma camada cultivada de uma área agrícola, com concentração moderada de elementos-traço.	
SRM 2782	Lodo industrial coletado de um sítio industrializado, antes de tratamento, num complexo de pesquisa farmacêutica.	
STSD-1	Sedimentos de drenagem.	CCRMP – Canadá
STSD-3		
VL-1	Solo laterítico.	IVIC – Venezuela

Na avaliação do programa analítico, foram analisadas as outras 32 amostras de referência disponíveis, como amostras desconhecidas. Destas, 17 foram escolhidas, seguindo os mesmos critérios utilizados para a seleção das amostras empregadas na calibração, e são descritas na Tabela 3.3.

**Tabela 3.3** Materiais de referência empregados na avaliação do programa analítico

SRM	Descrição	Procedência
GSD-1	Sedimento de bacia de drenagem, coletado em área de granito biotita.	IGGE – China
GSD-3	Amostra composta com sedimento de drenagem com depósitos de porfírito e de rochas filíticas.	
GSD-4	Sedimento de lago, coletado em área de rochas carbonáticas.	
GSD-5	Sedimento de lago, coletado em área com dioritos, carbonatos e mineralização de Cu.	
GSD-6	Sedimento de drenagem de bacia com rochas clásticas, vulcânicas e granodioritos.	
GSD-7	Sedimento de drenagem em área com mineralizações de Pb-Zn.	
GSD-9	Sedimento ativo de drenagem, coletado nas margens de uma barragem de areia.	
GSD-10	Sedimento ativo de drenagem, coletado numa região de rochas carbonáticas.	
GSS-2	Solo castanho, composto de coleta de várias localidades, nas proximidades de um depósito de Cu. A rocha subjacente é formada por arenitos, xistos, dioritos e granitos.	
MESS-2	Sedimento marinho coletado em uma praia.	
SRM 1944	Sedimento coletado de seis áreas na proximidade de baías. As áreas selecionadas para a coleta basearam-se em conhecimento prévio, para proporcionar altas concentração de uma variedade de contaminantes químicos.	NIST –USA
STSD-2	Sedimentos de drenagem.	CCRMP – Canadá
STSD-4		
TILL-1	Solo obtido da combinação dos horizontes B e C, com anomalias de Au e Sb.	
TILL-2	Sedimento glacial, com anomalias de As, Cs, Cu, Li, Mo, Sn e W.	
TILL-3	Solo obtido da combinação dos horizontes B e C.	
TILL-4	Sedimento glacial coletado nas proximidades de uma ocorrência de molibdenita. Anomalias de As, Cs, Cu, Mo, Pb e W.	

As amostras de referência de solos, utilizadas para avaliação do programa analítico, não puderam ser correlacionadas com a classificação brasileira de solos (Camargo *et al.* 1986), devido à falta de informações por parte de seus fornecedores.

### **III.3. Preparação das amostras**

As amostras, tanto para a calibração do instrumento como para a avaliação do programa analítico foram preparadas na forma de pastilhas prensadas. Antes de retirar a alíquota necessária, os frascos de material de referência foram agitados manualmente por aproximadamente 5 minutos. As amostras foram utilizadas conforme recebidas, sem secagem. Algumas delas, que apresentavam granulometria insuficientemente fina ( $< \sim 75 \mu\text{m}$ , testada pela fricção de uma pequena porção de amostra entre os dedos) foram adicionalmente moídas em almofariz de ágata. As pastilhas ( $\varnothing = 40 \text{ mm}$ ) foram preparadas prensando, uma mistura, cuidadosamente homogeneizada, de 9,0 g amostra e 1,5 g de cera em pó (Hoechst, Alemanha), durante um minuto a 119 MPa (prensa HTP40, Herzog, Alemanha).

### **III.4 Métodos de Correção**

#### **III.4.1 Correção espectral**

Para cada elemento, de acordo com a energia da linha analítica e o cristal analisador empregado, é utilizado um ângulo de difração, para satisfazer a lei de Bragg ( $n\lambda = 2d\text{sen}\theta$ ). Caso um ou mais elementos tenham energias próximas à de interesse, podem ocorrer interferências na linha espectral. As correções mais simples podem ser feitas pela simples troca do cristal analisador ou do colimador. Para elementos mais pesados pode ser trocada a linha espectral normalmente utilizada ( $K\alpha$  ou  $L\alpha$ ), por outra de menor intensidade ( $K\beta$  ou  $L\beta$ ). As correções espectrais consideradas no programa analítico, empregando a equação acima, encontram-se relacionadas na Tabela 3.1.

#### **III.4.2. Correção de efeitos matriz**

As correções podem ser feitas pelos parâmetros fundamentais ou pelos coeficientes de influência. As correções pelos parâmetros fundamentais se baseiam na intensidade fluorescente proveniente da excitação de um determinado elemento (i) pelo tubo de raios X, usada para calcular a magnitude dos efeitos de absorção e realce, gerados pela matriz. No entanto, as tentativas de empregar os parâmetros

fundamentais para correção de efeitos matriz, não foram bem sucedidas. Na correção destes, foi empregado um dos modelos de calibração incluídos no software do instrumento, sendo a equação empregada a seguinte:

$$C = LO_{(r)} + D + E * R * [1+M] \quad (3.1)$$

sendo,

$$D = \frac{R_{Background}}{S} \quad (3.2)$$

$$E = \frac{1}{S} \quad (3.3)$$

onde,

C : concentração (%) do analito

$LO_{(r)}$ : fator de correção espectral

R : intensidade (cps) da linha analítica

S : inclinação(cps/%) da linha de calibração

$R_b$  : intercepto (cps) da linha de calibração

M : correção do efeito matriz, dada por:

$$[1+M]_i = 1 + \sum_{j=1}^N \alpha_{i,j} * Z_j + \sum_{j=1}^N \sum_{k=1}^N \gamma_{i,j,k} * Z_j * Z_k \quad (3.4)$$

Onde,

Z : contagem de intensidade (cps)

N : número de elementos presentes

$\alpha$  : correção com coeficiente alfa

$\gamma$  : correção com coeficiente gama

i : elemento de interesse

j e k : elementos interferentes

Todos elementos foram calibrados com coeficiente alfa e alguns deles, também com coeficientes gama.

### III.4.3. Coeficientes alfas

Os coeficientes alfa corrigem efeitos de absorção, que ocorrem quando o fóton característico emitido por um elemento (1), é perdido (pelo detetor), por ter sido

absorvido (e excitado) por outro elemento (2). O resultado é que a linha característica do primeiro elemento perde intensidade, ao mesmo tempo em que a linha de um segundo elemento ganha intensidade, gerando um efeito de realce.

#### III.4.4 Coeficiente gama

O coeficiente gama é um fator alfa secundário. Quando um elemento (1) é excitado e, emite um fóton, este pode ser perdido pelo sistema de detecção ao excitar outro elemento (2) (corrigido por um coeficiente alfa). O elemento (2), pode, por sua vez excitar um elemento (3) e, este efeito secundário é corrigido usando uma correção gama.

#### III.5 Limites de detecção

Na obtenção dos limites de detecção foi aplicada a fórmula fornecida no software do instrumento. O cálculo envolve as medidas de intensidade no pico e no *background* em função do tempo de contagem e as correções empregadas para cada elemento na calibração do instrumento. Outro fator considerado é o erro estatístico de contagem (CSE).

A fórmula abaixo define a intensidade do *background* numa certa posição (x).

$$R_{background(x)} = \sum_{i=1}^N \frac{\prod_{j=1, j \neq i}^N (x - x_j)}{\prod_{j=1}^N (x - x_j)} * R_i = \sum_{i=1}^N \alpha_i * R_i \quad (3.5)$$

onde,

i = elemento de interesse

j = elemento interferente

R = contagem em kcps no *background* (neste trabalho somente uma medida foi efetuada para cada elemento)

O erro estatístico de contagem (CSE) total no sistema é dado por:

$$CSE(kcps) = \sqrt{\frac{R_{pico}}{t_{pico}} + \sum_{i=1}^N \alpha_i^2 * \frac{R_i}{t_i}} \quad (3.6)$$

onde,

$R_{pico}$  = contagem de intensidade no pico em kcps

$t_{pico}$  = tempo de contagem no pico em segundos

$\alpha$  = correção de interferentes

$i$  = elemento de interesse

$R_i$  = contagem de intensidade no *background* (kcps)

$t_i$  = tempo total (pico + background) em segundos

Logo o limite de detecção é dado por:

$$LLD = \frac{30000}{S} * \sqrt{\sum_{i=1}^N \alpha_i^2 * \frac{R_i}{T_i}} \quad (3.7)$$

Sendo a sensibilidade (S), dada por:

$$S = \frac{R_{pico} - R_{background}}{Concentração} \quad (3.8)$$

onde,

R = contagem da intensidade (kcps)

Concentração = concentração do elemento de interesse ( $\mu\text{gg}^{-1}$ )

## IV. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### IV.1. Calibração

Na análise de solos e sedimentos por FRX, uma das possíveis dificuldades é a ocorrência de amostras com concentrações anômalas de elementos normalmente presentes como traços. Por este motivo, procurou-se incluir no grupo de amostras utilizado na calibração, materiais de referência que resultassem num conjunto final de padrões com amplo intervalo de concentração elementar. A Tabela 4.1 mostra o intervalo de concentração para cada elemento no conjunto de amostras utilizadas na calibração. Além dos constituintes mencionados na tabela, as amostras contêm teores variáveis de matéria orgânica e de água, que não podem ser detectados e também elementos não incluídos no programa, como por exemplo, cloro.

**Tabela 4.1** Intervalo de concentração dos elementos na calibração do instrumento

Analito	Intervalo de concentração	Analito	Intervalo de concentração
Majores (%) (m/m)			
SiO <sub>2</sub>	1,16 – 99,9	Na <sub>2</sub> O	0,04 – 4,65
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,58 – 54,21	K <sub>2</sub> O	0,05 – 5,20
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,9 – 38,45	MnO	0,03 – 1,3
MgO	0,11 – 8,42	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,03 – 1,15
CaO	0,095 – 20,71	TiO <sub>2</sub>	0,147 – 3,36
Traços (µg g <sup>-1</sup> )			
As	1,17 – 626	Rb	0 – 470
Ba	0 – 1490	S	0 – 15700
Cd	0,06 – 41,7	Sb	0,106 – 60
Co	0 – 97	Sn	0 – 370
Cr	0 – 559	Sr	0 – 380
Cu	0 – 2950	Th	2,2 – 70
Ga	0 – 67	U	0,98 – 31
Mo	0,3 – 19	V	0 – 350
Nb	0 – 95	Y	0 – 114
Ni	0 – 276	Zn	0 – 6952
Pb	0 – 13000	Zr	0 – 760

O limite inferior zero em muitos dos intervalos da Tabela 4.1 indica que a concentração nula foi assumida na amostra de quartzo, para aqueles elementos. No caso de altas concentrações, a inserção de padrões sintéticos ou amostras de minérios,

na calibração, contribuiriam para ampliar os intervalos de concentração, mas a proposta deste trabalho foi empregar amostras naturais, com o intuito de minimizar efeitos de matriz.

Alguns materiais de referência usados como padrões contém elevadas concentrações de certos elementos que normalmente são encontrados como traços (p. ex. 1,3% de Pb no SARM 46 - sedimento ativo de drenagem). Mas dificuldades poderão ser encontradas na análise de amostras que contenham concentração maior de algum constituinte que limites superiores da Tabela 4.1. Esta situação pode ser contornada usando um outro programa, semiquantitativo, calibrado com padrões sintéticos e parâmetros fundamentais e que produz resultados satisfatórios para elementos presentes em concentração acima de 1%. No entanto, este programa não permite a determinação de elementos que não possuem linhas livres de sobreposições espectrais (p. ex. sódio na presença de concentrações elevadas de zinco).

As tentativas de efetuar correções de efeitos de matriz, calculando os coeficientes de influência a partir da concentração elementar (Lachance e Claisse 1995), resultaram em calibrações insatisfatórias. Quando os mesmos coeficientes foram utilizados, mas considerando as intensidades de radiação fluorescente medida, obteve-se calibrações satisfatórias. A calibração final de cada elemento foi efetuada na base da tentativa e erro, comparando os resultados obtidos na análise das amostras de referência com os valores esperados. Em alguns casos, na calibração de elementos-traço, com número atômico maior que o ferro, utilizou-se também a correção baseada no efeito Compton. Os elementos considerados como fatores de correção alfa nas calibrações finais encontram-se discriminados na Tabela 4.2. Os critérios utilizados para aplicar correções de coeficientes alfa foram, na maioria dos casos, incluir: i) elementos com emissões características próximas dos elementos de interesse e ii) elementos com alta concentração nas amostras.

**Tabela 4.2** Elementos considerados na calibração com correções baseadas em coeficientes alfas e em intensidades de emissão característica. A inclusão da intensidade do pico Compton nas correções é indicada por *Rh-C*

<b>Analito</b>	<b>Elementos considerados</b>
<b>Maiores</b>	
Si	Si, Al, Fe, Mg, Ca, Na, K, Mn, P, Ti, Pb
Al	Si, Al, Fe, Mg, Ca, Na, K, Mn, P, Ti, As, Cu, S, Sr, Zn, Zr
Fé	Si, Al, Fe, Mg, Ca, Na, K, Mn, P, Ti, As, Cr, Cu, Pb, S, Zn
Mg	Si, Al, Fe, Mg, Ca, Na, K, Mn, Ti, Pb, Rb, S, Zn
Ca	Si, Al, Fe, Mg, Ca, Na, K, Mn, P, Ti, Cu, Pb, Rb, S, Sr, Y, Zn
Na	Si, Al, Fe, Mg, Ca, Na, K, Mn, P, Ti, Cu, Pb, S, Sn, Sr, Zn, Zr
K	Si, Al, Fe, Mg, Ca, Na, K, Mn, P, Ti, Cu, Pb, Rb, S, Sr, Zn, Zr
Mn	Si, Al, Fe, Mg, Ca, Na, K, Mn, P, Ti, Cu, Pb, S, Sn, Zn, Zr
P	Si, Al, Fe, Mg, Ca, Na, K, Mn, P, Ti, As, Cu, Pb, S, Zn, Zr
Ti	Si, Al, Fe, Mg, Ca, Na, K, Mn, P, Ti, Cr, Cu, Nb, Pb, Rb, Sr, V, Y, Zn, Zr
<b>Traços</b>	
As	Si, Al, Fe, Mg, Ca, Cu, Pb, S, Sn
Ba	Si, Fe, Mg, Ca, K, Mn, Ti, Pb, S, <i>Rh-C</i>
Cd	Si, Al, Fe, Ti, Cu, Pb, S, Sn, Zn
Co	Fe, Mg, Ca, Na, Mn, Ti, Cu, Pb, S, Sn, Zn, <i>Rh-C</i>
Cr	Si, Al, Mg, Ca, Na, K, Mn, P, Ti, Cu, Pb, S, Sr, Zn
Cu	Si, Mg, Ca, Na, K, Mn, Ti, Cu, Ni, Pb, S, Sr, Zn, Zr, <i>Rh-C</i>
Ga	Si, Al, Fe, Mg, Ca, Na, P, Ti, Cu, Nb, Ni, Pb, S, Sn, Zn, <i>Rh-C</i>
Mo	Si, Al, Fe, Ca, Na, Ti, Nb, Pb, S, Zn, Zr, <i>Rh-C</i>
Nb	Si, Al, Fe, Mg, Ca, Na, P, Ti, Cu, Pb, S, Y, Zn, <i>Rh-C</i>
Ni	Si, Al, Fe, Mn, Cu, Pb, Rb, S, Y, Zn, <i>Rh-C</i>
Pb	Si, Al, Fe, Mg, Ca, Na, Mn, P, Ti, As, Cu, Ni, Pb, Rb, S, Sn, V, Zn, Zr
Rb	Si, Al, Fe, Mg, Ca, Na, Mn, P, Ti, Cu, Pb, S, Zn, <i>Rh-C</i>
S	Si, Al, Fe, Mg, Ca, Na, K, Mn, P, Cu, Mo, Pb, S, Sr, Zn
Sb	Si, Al, Fe, Mg, Ca, Na, K, Mn, P, Ti, As, Cu, Pb, S, Sn, Zn, <i>Rh-C</i>
Sn	Si, Fe, Mg, Ca, Na, K, Mn, P, Ti, Cu, Pb, S, Sb, Zn, <i>Rh-C</i>
Sr	Si, Al, Fe, Mg, Ca, Na, K, Mn, P, Ti, Cu, Pb, Rb, S, Th, U, Y, Zn, Zr, <i>Rh-C</i>
Th	Al, Ca, Pb, U, Rb
U	Si, Al, Fe, Mg, Ca, Na, P, Ti, Pb, Rb, S, Th, Zn, <i>Rh-C</i>
V	Al, Mg, Ca, Na, Mn, P, Ti, As, Cr, Cu, Pb, S, Sr, Zn, Zr
Y	Al, Fe, Mg, Ca, Na, P, Ti, Cu, Pb, Rb, S, Sr, Zn, Zr, <i>Rh-C</i>
Zn	Si, Al, Fe, Mg, Mn, P, Ti, Cu, Ni, Pb, S, U, Zn, Zr, <i>Rh-C</i>
Zr	Si, Al, Mg, Ca, Na, Mn, P, Ti, As, Cu, Pb, S, Sr, Y, Zn, Zr, <i>Rh-C</i>

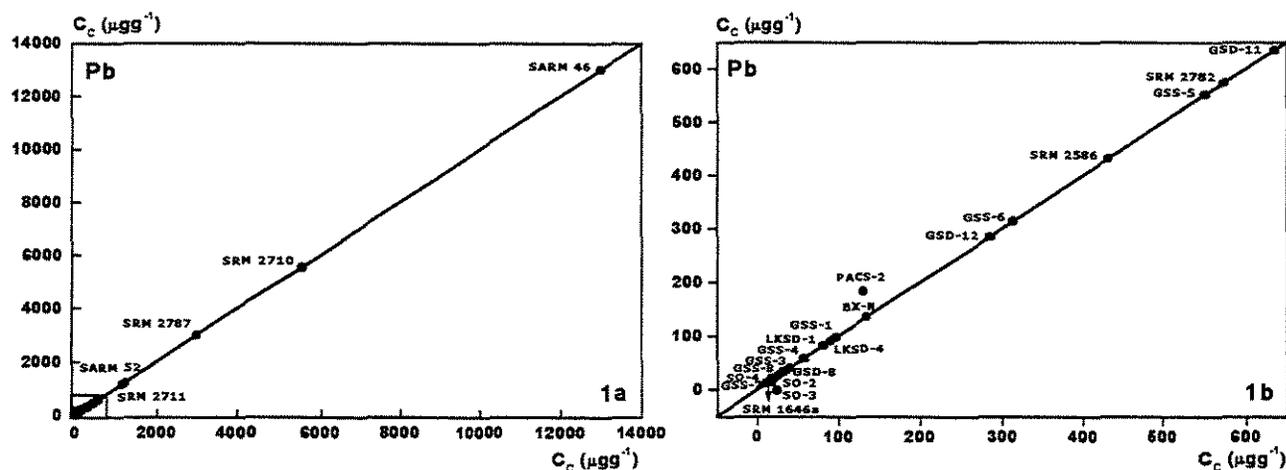
A calibração foi aprimorada com a inclusão de coeficientes gama para alguns elementos. Isto foi necessário por causa da presença de analitos com concentrações elevadas de alguns elementos. Os elementos para os quais foram empregados coeficientes gama baseados na intensidade, são detalhados na Tabela 4.3.

**Tabela 4.3** Elementos para os quais foram empregados os coeficientes gama baseados em intensidade para efeito de calibração

<b>Analito</b>	<b>Elemento considerado</b>	<b>Analito</b>	<b>Elemento considerado</b>
<b>Fe</b>	<b>Mn</b>	<b>Ni</b>	<b>Rb, Y</b>
<b>Mn</b>	<b>Cr</b>	<b>Pb</b>	<b>Sn</b>
<b>P</b>	<b>Ca</b>	<b>Sb</b>	<b>As</b>
<b>As</b>	<b>Pb</b>	<b>Th</b>	<b>Pb</b>
<b>Mo</b>	<b>U</b>	<b>V</b>	<b>Ti</b>
<b>Nb</b>	<b>U</b>	<b>Y</b>	<b>Rb</b>

Por definição, o coeficiente gama seria utilizado quando a energia característica do elemento interferente, gerada a partir de um efeito secundário, é maior que a do elemento de interesse. No entanto, isto não se aplica a vários pares da Tabela 4.3, como por exemplo, Fe/Mn e Mn/Cr. Nestes casos, a energia do elemento interferente, para o qual o coeficiente gama foi calculado, é menor que a energia do analito. Apesar disto, quando os resultados apresentavam melhor concordância com os valores esperados, os coeficientes gama foram mantidos.

O resultado de uma calibração, após eliminar efeitos interelementares de absorção e de realce, é dado pela Figura 4.1, que mostra a concentração de chumbo obtida na calibração, em função dos valores certificados e/ou recomendados dos materiais de referência. A concentração natural de chumbo esperada na maior parte das amostras é baixa, mas amostras com concentrações elevadas, naturalmente anômalas, também foram incluídas.



**Figura 4.1** Concentração de chumbo obtida na calibração em função dos valores certificados e/ou recomendados das amostras de referência empregadas. O detalhe do canto inferior esquerdo de **1a** foi ampliado em **1b**, onde são apresentados os resultados da calibração das amostras de referência com menor concentração em Pb.

#### IV.2. Limites de detecção

Uma das preocupações desse trabalho, foi adequar os limites de detecção às aplicações propostas. No caso da determinação de elementos-traço, uma forma de avaliação quanto à finalidade do uso do método, é a comparação com a concentração média dos elementos na crosta terrestre, conforme fizeram Ma e Li (1989), após prepararem um programa analítico semelhante ao deste trabalho, mas usando rochas e sedimentos como padrões de calibração. Na Tabela 4.4, os limites de detecção obtidos são comparados com os de Ma e Li (1989) e os requeridos para alguns elementos em programas de mapeamento geoquímico, segundo Ma e Li (1989) e Xuejing (1995). Para propor os valores da Tabela 4.4, os autores mencionados consideraram a abundância crustal e a experiência em projetos de mapeamento geoquímico.

**Tabela 4.4** Limites de detecção comparados com os obtidos (Ma e Li 1989), os requeridos e os sugeridos

Elemento	LD obtido	Ma e Li (1989)	LD requerido*	LD sugerido**
	$\mu\text{g g}^{-1}$			
Mn	4,0	4,8	10	
P	9	5,1	100	
Ti	12	12,3	100	
As	1,0	1,6	1	0,5-1,0
Ba	5,0	16,6	50	
Cd	1,6	-	-	0,05-0,1
Co	1,0	2,3	1	
Cr	1,0	3,3	10-20	
Cu	1,0	2,2	1	
Mo	1,0	2,0	-	0,5
Nb	1,0	1,0	5	
Ni	1,0	2,5	5-10	
Pb	1,5	3,4	1-10	
Sb	1,9	1,3	-	0,04
Sn	1,3	5,2	1-3	1-2
Sr	1,0	1,2	5-50	
Th	1,0	3,7	4	
U	1,0	3,3	1	0,05
V	5,0	3,6	10	
Y	1,0	1,1	10	
Zn	1,0	2,0	10	
Zr	1,0	1,1	10	

\* Ma e Li (1989) ; \*\* Xuejing (1995)

Conforme pode ser observado na Tabela 4.3, os limites de detecção da maior parte dos elementos, são inferiores aos requeridos em programas de mapeamento geoquímico. Quando os limites de detecção são comparados com os sugeridos por Xuejing (1995) para alguns elementos, o programa analítico é adequado somente para Sn. Dentre os elementos para os quais os limites sugeridos não são atendidos, encontram-se o cádmio e antimônio. Apesar disto, concentrações altas destes elementos, anômalas, passíveis de ocorrer em áreas mineralizadas ou contaminadas, ainda poderiam ser determinadas.

Uma das possíveis aplicações do programa é a análise de amostras para efeitos de controle ambiental. Para avaliar a adequação do programa analítico a essa finalidade, os limites de detecção de elementos potencialmente tóxicos são

comparados, nas Tabelas 4.5 e 4.6, aos valores máximos recomendados para solos e sedimentos contaminados, propostos pelo *Canadian Council of Ministers of the Environment* (CCME), em 1993 e 1999, respectivamente.

**Tabela 4.5** Comparação, para alguns elementos, dos limites de detecção com os critérios provisórios recomendados de qualidade ambiental, para diferentes usos do solo no Canadá (Alloway e Ayres 1997)

Elemento	LD	Concentração em solo		
		Agricultura	Residencial	Industrial
$\mu\text{g g}^{-1}$				
<b>As</b>	1,0	20	30	50
<b>Ba</b>	5,0	750	500	2000
<b>Cd</b>	1,6	3	5	20
<b>Co</b>	1,0	40	50	300
<b>Cr</b>	1,0	8	8	#
<b>Cu</b>	1,0	150	100	500
<b>Mo</b>	1,0	5	10	40
<b>Ni</b>	1,0	150	100	500
<b>Pb</b>	1,5	375	500	1000
<b>Sn</b>	1,3	5	50	300
<b>Zn</b>	1,0	600	500	1500

(#) não discriminado

A Tabela 4.5 mostra que o critério mais rígido é para uso na agricultura, em função da biomobilidade no solo e bioacumulação de alguns metais na vegetação. De acordo com os dados da tabela, os limites de detecção obtidos são adequados para todos os elementos citados.

**Tabela 4.6** Comparação dos limites de detecção, com a concentração média de alguns elementos em sedimentos e as concentrações máximas provisórias do guia de qualidade para sedimentos (ISQG) e os níveis de prováveis efeitos (PEL) (Canadian Council of Ministers of the Environment 1999)

Analito	LD ( $3\sigma$ )	Concentração média	Sedimentos de água doce		Sedimentos marinhos	
			ISQG	PEL	ISQG	PEL
			$\mu\text{gg}^{-1}$			
As	1,0	1,1	5,9	17	7,24	41,6
Cd	1,6	0,3 - 0,7	0,6	3,5	0,7	4,2
Cr	1,0	7 - 13	37,3	90	52,3	160
Cu	1,0	10 - 25	35,7	197	18,7	108
Pb	1,5	4 - 17	35	91,3	30,2	112
Zn	1,0	7 - 38	123	315	124	271

Os valores apresentados na Tabela 4.6 como guia de qualidade para sedimentos, tem por objetivo a proteção da vida aquática. Dos elementos citados na tabela, somente para o Cd o limite de detecção é muito elevado, mas pode ser considerado suficiente para medir concentrações causadoras de efeitos adversos.

Os limites de detecção dependem dos tempos de contagem e da sensibilidade, isto é, da razão sinal/ruído. Conforme a equação (3.7), os limites de detecção em FRX, diminuem com o aumento do tempo de contagem, mas o benefício que pode ser obtido desta forma, em geral não é muito significativo. A razão sinal/ruído está relacionada com geometria de excitação e de coleta do sinal e também com a composição das amostras, isto é, a matriz. Uma alternativa é a excitação com fontes polarizadas (Szalóki *et al.* 1999, Wegrzynek e Holynska 1993, Heckel 1995) e a reflexão total (Gasparics *et al.* 1997), com as quais podem ser obtidos limites de detecção finais um pouco e significativamente menores, respectivamente. Mas a reflexão total implica na decomposição das amostras. Uma variante da reflexão total (TRXRF) é a GEXRF, que permite a análise de amostras sólidas, mas é uma técnica que ainda precisa ser aprimorada (Tsuji 2000).

### IV.3. Exatidão

A exatidão do método foi avaliada pela análise de dezessete materiais de referência independentes, isto é, não utilizados na calibração do instrumento. As amostras foram descritas na Tabela 3.2, incluindo informações sobre sua procedência e os respectivos fornecedores.

#### IV.3.1 Elementos maiores

Os resultados obtidos para os elementos maiores são apresentados na Tabela 4.7. Para cada amostra de referência, a média e o desvio padrão de doze medidas é comparado com o valor certificado ou recomendado. A incerteza dos resultados, obtidos numa única pastilha de cada amostra de referência, refere-se portanto ao componente instrumental da precisão.

A exatidão dos resultados pode ser avaliada comparando-os com os valores certificados e recomendados. Para valores certificados, idealmente o resultado deve estar no intervalo de confiança fornecido pelo produtor do material de referência. Para valores recomendados, quando se dispõe do intervalo de desvio padrão também fornecido pelo produtor, pode-se considerar o resultado adequado quando ele se encontra dentro dos limites do valor recomendado  $\pm$  dois desvios padrão. Este critério é equivalente ao proposto por Kane (1991), que é dado pela equação:

$$\left| \frac{C_c - C_f}{2s_c} \right| \leq 1 \quad (4.1)$$

onde,

$C_c$  : concentração certificada

$C_f$  : concentração média obtida

$S_c$  : incerteza associada ao valor recomendado ou certificado (desvio padrão)

Tabela 4.7 Resultados de elementos maiores, na forma de óxidos

Amostra	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	CaO
	%				
GSD-1	57,2 ± 0,3	14,8 ± 0,1	6,83 ± 0,02	3,82 ± 0,02	4,87 ± 0,02
	<b>58,41 ± 0,22</b>	<b>14,84 ± 0,11</b>	<b>7,35 ± 0,13</b>	<b>4,14 ± 0,09</b>	<b>4,61 ± 0,10</b>
GSD-3	69,8 ± 1,4	11,5 ± 0,2	6,5 ± 0,1	0,65 ± 0,01	0,20 ± 0,01
	<b>71,29 ± 0,34</b>	<b>12,04 ± 0,16</b>	<b>6,54 ± 0,14</b>	<b>0,67 ± 0,05</b>	<b>0,22</b>
GSD-4	50,45 ± 0,04	15,68 ± 0,02	6,26 ± 0,01	1,05 ± 0,01	7,31 ± 0,02
	<b>52,59 ± 0,29</b>	<b>15,69 ± 0,19</b>	<b>5,91 ± 0,15</b>	<b>1,02 ± 0,06</b>	<b>7,54 ± 0,17</b>
GSD-5	56,6 ± 0,1	15,75 ± 0,02	6,14 ± 0,01	0,98 ± 0,01	5,10 ± 0,01
	<b>56,44 ± 0,28</b>	<b>15,37 ± 0,20</b>	<b>5,84 ± 0,13</b>	<b>0,98 ± 0,06</b>	<b>5,34 ± 0,13</b>
GSD-6	58,9 ± 0,1	14,2 ± 0,1	5,8 ± 0,1	2,9 ± 0,1	4,0 ± 0,1
	<b>61,24 ± 0,16</b>	<b>14,16 ± 0,13</b>	<b>5,88 ± 0,11</b>	<b>3,00 ± 0,09</b>	<b>3,87 ± 0,11</b>
GSD-7	63,6 ± 0,1	13,70 ± 0,01	6,30 ± 0,01	2,74 ± 0,01	1,79 ± 0,01
	<b>64,70 ± 0,21</b>	<b>13,41 ± 0,13</b>	<b>6,51 ± 0,13</b>	<b>3,08 ± 0,13</b>	<b>1,67 ± 0,07</b>
GSD-9	64,9 ± 0,1	10,34 ± 0,01	4,71 ± 0,01	2,27 ± 0,01	5,82 ± 0,01
	<b>64,89 ± 0,16</b>	<b>10,58 ± 0,15</b>	<b>4,86 ± 0,11</b>	<b>2,39 ± 0,09</b>	<b>5,35 ± 0,14</b>
GSD-10	90,9 ± 0,5	2,91 ± 0,02	4,2 ± 0,1	0,13 ± 0,01	0,51 ± 0,01
	<b>88,89 ± 0,29</b>	<b>2,84 ± 0,11</b>	<b>3,86 ± 0,13</b>	<b>0,12 ± 0,05</b>	<b>0,70 ± 0,04</b>
GSS-2	73,8 ± 0,2	9,61 ± 0,01	3,30 ± 0,01	1,01 ± 0,01	2,31 ± 0,01
	<b>73,35 ± 0,27</b>	<b>10,31 ± 0,15</b>	<b>3,52 ± 0,10</b>	<b>1,04 ± 0,06</b>	<b>2,36 ± 0,07</b>
MESS-2	57,9 ± 0,1	16,29 ± 0,03	6,04 ± 0,01	2,36 ± 0,01	2,42 ± 0,01
	<b>59,4 ± 2,3</b>	<b>16,20 ± 0,49</b>	<b>6,22 ± 0,31</b>	---	---
SRM 1944	61,4 ± 0,2	12,42 ± 0,04	4,88 ± 0,01	1,81 ± 0,01	1,52 ± 0,01
	<b>66,32 ± 6,42</b>	<b>10,07 ± 0,93</b>	<b>5,05 ± 0,23</b>	<b>1,65</b>	<b>1,40 ± 0,14</b>
STSD-2	54,55 ± 0,05	15,84 ± 0,01	7,37 ± 0,01	2,72 ± 0,01	3,56 ± 0,01
	<b>53,7</b>	<b>16,1</b>	<b>7,5</b>	<b>3,1</b>	<b>4,0</b>
STSD-4	58,88 ± 0,01	10,79 ± 0,01	5,34 ± 0,01	2,03 ± 0,01	3,76 ± 0,01
	<b>58,9</b>	<b>12,1</b>	<b>5,7</b>	<b>2,1</b>	<b>4,0</b>
TILL-1	59,2 ± 0,1	13,05 ± 0,02	6,62 ± 0,01	2,08 ± 0,01	2,59 ± 0,01
	<b>60,9</b>	<b>13,7</b>	<b>6,82</b>	<b>2,15</b>	<b>2,72</b>
TILL-2	60,6 ± 0,1	17,54 ± 0,01	5,81 ± 0,01	1,76 ± 0,01	1,43 ± 0,01
	<b>60,8</b>	<b>16,0</b>	<b>5,89</b>	<b>1,83</b>	<b>1,27</b>
TILL-3	68,2 ± 0,1	11,03 ± 0,02	4,18 ± 0,01	1,69 ± 0,01	2,45 ± 0,01
	<b>69,1</b>	<b>12,2</b>	<b>3,92</b>	<b>1,71</b>	<b>2,63</b>
TILL-4	63,1 ± 0,1	14,36 ± 0,02	6,12 ± 0,01	1,22 ± 0,01	1,44 ± 0,01
	<b>65,0</b>	<b>14,4</b>	<b>5,63</b>	<b>1,26</b>	<b>1,25</b>

A primeira linha refere-se aos resultados obtidos em doze medidas na mesma pastilha e o desvio padrão associado. Valores em negrito são certificados (sublinhados, intervalo de confiança de 95%), recomendados (incerteza de ± 1 desvio padrão) ou informativos. O símbolo < indica que o resultado obtido foi menor que o limite de detecção; (—) não informado pelo fornecedor do material de referência.

Continuação da Tabela 4.7

Amostra	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	MnO	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	TiO <sub>2</sub>
	%				
GSD-1	4,41 ± 0,04	2,26 ± 0,01	0,106 ± 0,004	0,353 ± 0,001	0,91 ± 0,01
	<b>3,48 ± 0,14</b>	<b>2,77 ± 0,09</b>	<b>0,119 ± 0,008</b>	<b>0,342 ± 0,020</b>	<b>0,97 ± 0,05</b>
GSD-3	0,35 ± 0,02	2,58 ± 0,05	0,053 ± 0,001	0,129 ± 0,002	0,96 ± 0,02
	<b>0,32 ± 0,04</b>	<b>2,46 ± 0,09</b>	<b>0,052 ± 0,005</b>	<b>0,145 ± 0,014</b>	<b>1,06 ± 0,06</b>
GSD-4	0,13 ± 0,04	2,71 ± 0,01	0,111 ± 0,001	0,098 ± 0,001	1,05 ± 0,01
	<b>0,30 ± 0,03</b>	<b>2,23 ± 0,09</b>	<b>0,107 ± 0,006</b>	<b>0,108 ± 0,014</b>	<b>0,89 ± 0,04</b>
GSD-5	0,24 ± 0,03	2,34 ± 0,01	0,155 ± 0,003	0,141 ± 0,001	1,01 ± 0,01
	<b>0,39 ± 0,04</b>	<b>2,11 ± 0,10</b>	<b>0,150 ± 0,008</b>	<b>0,145 ± 0,015</b>	<b>0,90 ± 0,04</b>
GSD-6	2,40 ± 0,02	2,26 ± 0,02	0,117 ± 0,006	0,232 ± 0,001	0,76 ± 0,01
	<b>2,30 ± 0,10</b>	<b>2,43 ± 0,07</b>	<b>0,125 ± 0,008</b>	<b>0,234 ± 0,014</b>	<b>0,77 ± 0,03</b>
GSD-7	1,78 ± 0,01	3,19 ± 0,01	0,079 ± 0,001	0,192 ± 0,001	0,68 ± 0,04
	<b>1,21 ± 0,06</b>	<b>3,54 ± 0,12</b>	<b>0,089 ± 0,006</b>	<b>0,188 ± 0,008</b>	<b>0,75 ± 0,03</b>
GSD-9	1,68 ± 0,01	1,99 ± 0,01	0,075 ± 0,002	0,154 ± 0,001	0,92 ± 0,01
	<b>1,44 ± 0,06</b>	<b>1,99 ± 0,08</b>	<b>0,080 ± 0,004</b>	<b>0,154 ± 0,008</b>	<b>0,92 ± 0,04</b>
GSD-10	<0,18	0,132 ± 0,004	0,170 ± 0,002	0,058 ± 0,001	0,22 ± 0,01
	<b>0,039 ± 0,014</b>	<b>0,125 ± 0,020</b>	<b>0,130 ± 0,006</b>	<b>0,062 ± 0,005</b>	<b>0,21 ± 0,02</b>
GSS-2	2,00 ± 0,02	2,58 ± 0,01	0,063 ± 0,002	0,091 ± 0,001	0,42 ± 0,02
	<b>1,62 ± 0,06</b>	<b>2,54 ± 0,07</b>	<b>0,066 ± 0,003</b>	<b>0,108 ± 0,009</b>	<b>0,45 ± 0,02</b>
MESS-2	2,15 ± 0,04	3,19 ± 0,01	0,043 ± 0,001	0,24 ± 0,00	0,74 ± 0,01
	---	---	<b>0,05</b>	<b>0,28 ± 0,03</b>	---
SRM 1944	2,51 ± 0,03	2,02 ± 0,01	0,062 ± 0,001	0,368 ± 0,001	0,73 ± 0,01
	<b>2,56 ± 0,13</b>	<b>1,93 ± 0,24</b>	<b>0,065 ± 0,003</b>	---	<b>0,71 ± 0,05</b>
STSD-2	1,87 ± 0,01	1,80 ± 0,01	0,13 ± 0,01	0,32 ± 0,01	0,72 ± 0,05
	<b>1,7</b>	<b>2,1</b>	<b>0,1</b>	<b>0,3</b>	<b>0,8</b>
STSD-4	2,72 ± 0,01	1,59 ± 0,01	0,21 ± 0,01	0,26 ± 0,02	0,71 ± 0,04
	<b>2,7</b>	<b>1,6</b>	<b>0,2</b>	<b>0,2</b>	<b>0,8</b>
TILL-1	3,03 ± 0,02	1,83 ± 0,01	0,18 ± 0,01	0,33 ± 0,01	0,96 ± 0,02
	<b>2,71</b>	<b>2,22</b>	<b>0,18</b>	<b>0,22</b>	<b>0,98</b>
TILL-2	2,31 ± 0,01	2,98 ± 0,01	0,09 ± 0,01	0,21 ± 0,01	0,87 ± 0,02
	<b>2,71</b>	<b>3,07</b>	<b>0,06</b>	<b>0,17</b>	<b>0,88</b>
TILL-3	2,70 ± 0,02	2,36 ± 0,01	0,06 ± 0,01	0,14 ± 0,01	0,46 ± 0,03
	<b>2,64</b>	<b>2,42</b>	<b>0,06</b>	<b>0,11</b>	<b>0,49</b>
TILL-4	2,44 ± 0,01	3,28 ± 0,01	0,06 ± 0,01	0,30 ± 0,01	0,79 ± 0,02
	<b>2,46</b>	<b>3,25</b>	<b>0,06</b>	<b>0,20</b>	<b>0,81</b>

A primeira linha refere-se aos resultados obtidos em doze medidas na mesma pastilha e o desvio padrão associado. Valores em negrito são certificados (sublinhados, intervalo de confiança de 95%), recomendados (incerteza de  $\pm 1$  desvio padrão) ou informativos. O símbolo < indica que o resultado obtido foi menor que o limite de detecção; (---) não informado pelo fornecedor do material de referência.

Usando os critérios mencionados, os resultados na Tabela 4.7 encontram-se diferenciados por cores, da seguinte forma:

- Os impressos em cor preta são os resultados que satisfazem os critérios, isto é, encontram-se dentro do intervalo de confiança do valor certificado ou do valor recomendado  $\pm 2s$ . Eles representam 68% dos resultados, consideradas as amostras e analitos para os quais valores certificados ou recomendados são conhecidos. Dos analitos para os quais os valores certificados são conhecidos, somente o resultado de  $Al_2O_3$  na amostra SRM-1944 não se encontra dentro do intervalo de confiança de 95%.
- Os impressos em cor verde são os resultados menores que o limite inferior dos intervalos (valor certificado menos intervalo de confiança ou valor recomendado menos  $2s$ ).
- Os impressos em vermelho são os resultados maiores que o limite superior dos intervalos (valor recomendado mais  $2s$ ).

A exatidão de resultados de FRX, depende dos seguintes fatores: condições analíticas, calibração, valores de referência (certificados ou recomendados) dos analitos nos materiais de referência utilizados na calibração, homogeneidade dos materiais de referência e sub-amostragem por ocasião da preparação da amostra. A incerteza associada com os valores certificados/recomendados freqüentemente é considerada como um fator que contribui significativamente para a exatidão de resultados. A observação dos valores da Tabela 4.7 mostra que o número de resultados que discordam com os esperados é mais freqüente para a sílica e sódio. Isto pode ser atribuído em parte ao fato das amostras terem sido preparadas na base recebida, e não na base seca, como recomendado pelos fornecedores de muitas delas. Para as amostras analisadas neste trabalho, até mesmo os valores certificados podem ter um amplo intervalo de confiança (por ex.,  $SiO_2$  na amostra SRM 1944). Além dos aspectos mencionados, as diferenças podem estar relacionadas com efeitos mineralógicos, isto é, o elemento analisado poder estar contido em várias fases minerais, as quais distribuem-se de forma heterogênea na pastilha. Este efeito é muito severo na

determinação de elementos leves, uma vez que o sinal analítico destes provém de camadas superficiais de espessura de somente alguns micrômetros. Por exemplo, as profundidades críticas de penetração das energias das linhas analíticas do sódio, silício e ferro, em pastilhas prensadas são, respectivamente, 4,8 , 13 e 180  $\mu\text{m}$  (Potts 1992). O efeito mineralógico somente é adequadamente corrigido quando a amostra é homogeneizada por fusão.

#### **IV.3.2 Elementos-traço**

Os resultados obtidos para os elementos-traço são apresentados na Tabela 4.8. Para cada amostra de referência, a média e o desvio padrão de doze medidas é comparado com o valor certificado ou recomendado.

A exatidão dos resultados para elementos-traço, foi avaliada pelos mesmos critérios empregados na avaliação dos elementos maiores, ou seja, comparando os resultados com os valores certificados/recomendados, considerando os intervalos de confiança, quando estes existem, ou quando se dispõe do intervalo de desvio padrão, verificando se o resultado se encontra dentro dos limites de  $\pm$  dois desvios padrão do valor recomendado.

Tabela 4.8 Resultados de elementos-traço com valores expressos em  $\mu\text{gg}^{-1}$

Amostra	As	Ba	Cd	Co	Cr	Cu	Ga	Mo	Nb	Ni	Pb
GSD-1	2,2 ± 0,2	886 ± 4	< 2,0	24,0 ± 0,6	205 ± 2	22 ± 0,3	21,0 ± 0,9	< 1,0	36 ± 1	78 ± 0,4	22 ± 1
	<b>2,0 ± 0,4</b>	<b>950 ± 100</b>	<b>0,088 ± 0,022</b>	<b>20,4 ± 3,3</b>	<b>194 ± 15</b>	<b>22 ± 2</b>	<b>23,0 ± 1,4</b>	<b>0,74 ± 0,20</b>	<b>35 ± 5</b>	<b>76 ± 11</b>	<b>24 ± 5</b>
GSD-3	18 ± 1	605 ± 9	< 2,0	9,5 ± 0,8	85 ± 2	191 ± 2	14,6 ± 0,3	61 ± 2	14 ± 0,3	27 ± 1	34 ± 1
	<b>18 ± 3</b>	<b>615 ± 63</b>	<b>0,10 ± 0,02</b>	<b>11,7 ± 1,7</b>	<b>87 ± 9</b>	<b>177 ± 11</b>	<b>15,9 ± 1,2</b>	<b>92 ± 7</b>	<b>16 ± 3</b>	<b>26 ± 4</b>	<b>40 ± 5</b>
GSD-4	19,1 ± 0,3	468 ± 6	< 2,0	21 ± 1	81 ± 1	39 ± 1	21,6 ± 0,2	< 1,0	20 ± 0,4	45 ± 1	28 ± 1
	<b>19,7 ± 2,7</b>	<b>470 ± 60</b>	<b>0,19 ± 0,03</b>	<b>18 ± 3</b>	<b>81 ± 9</b>	<b>37 ± 4</b>	<b>20,5 ± 1,5</b>	<b>0,86 ± 0,27</b>	<b>18 ± 4</b>	<b>40 ± 5</b>	<b>30 ± 7</b>
GSD-5	73 ± 1	445 ± 4	< 2,0	21,4 ± 1,1	72 ± 1	141 ± 1	20,6 ± 0,2	1,8 ± 0,3	20 ± 1	37 ± 1	109 ± 2
	<b>75 ± 11</b>	<b>440 ± 50</b>	<b>0,82 ± 0,07</b>	<b>18,9 ± 3,2</b>	<b>70 ± 9</b>	<b>137 ± 10</b>	<b>20,3 ± 1,2</b>	<b>1,2 ± 0,3</b>	<b>19 ± 4</b>	<b>34 ± 5</b>	<b>112 ± 13</b>
GSD-6	13,8 ± 0,8	312 ± 5	< 2,0	27,5 ± 1,4	205 ± 1	395 ± 1	16,1 ± 0,3	6,7 ± 0,4	10 ± 0,3	81 ± 1	26 ± 1
	<b>13,6 ± 1,5</b>	<b>330 ± 40</b>	<b>0,43 ± 0,04</b>	<b>24,4 ± 3,0</b>	<b>190 ± 24</b>	<b>383 ± 18</b>	<b>16,7 ± 0,8</b>	<b>7,7 ± 1,2</b>	<b>12 ± 5</b>	<b>78 ± 7</b>	<b>27 ± 5</b>
GSD-7	86 ± 1	713 ± 2	< 2,0	18 ± 1	121 ± 1	41 ± 1	15,4 ± 0,4	1,8 ± 0,4	15 ± 0,4	58 ± 1	283 ± 1
	<b>84 ± 9</b>	<b>720 ± 70</b>	<b>1,05 ± 0,08</b>	<b>21 ± 3</b>	<b>122 ± 10</b>	<b>38 ± 2</b>	<b>17,7 ± 1,2</b>	<b>1,4 ± 0,2</b>	<b>17 ± 3</b>	<b>53 ± 5</b>	<b>350 ± 26</b>
GSD-9	9,0 ± 0,5	425 ± 4	< 2,0	13,9 ± 1,1	83 ± 1	33 ± 1	14,1 ± 0,3	< 1,0	17 ± 0,3	34 ± 1	23 ± 1
	<b>8,4 ± 1,4</b>	<b>430 ± 27</b>	<b>0,26 ± 0,05</b>	<b>14,4 ± 1,8</b>	<b>85 ± 10</b>	<b>32 ± 3</b>	<b>14,0 ± 0,9</b>	<b>0,64 ± 0,16</b>	<b>18 ± 3</b>	<b>32 ± 4</b>	<b>23 ± 4</b>
GSD-10	27 ± 1	46 ± 1	< 2,0	15,1 ± 1,2	152 ± 5	22,1 ± 0,5	8,1 ± 0,2	1,9 ± 0,6	6,3 ± 0,3	33 ± 1	21 ± 1
	<b>25 ± 4</b>	<b>42 ± 11</b>	<b>1,12 ± 0,12</b>	<b>15,3 ± 1,7</b>	<b>136 ± 15</b>	<b>22,6 ± 2,0</b>	<b>6,4 ± 1,0</b>	<b>1,2 ± 0,2</b>	<b>6,8 ± 1,9</b>	<b>30 ± 3</b>	<b>27 ± 3</b>
GSS-2	12,6 ± 0,4	882 ± 3	< 2,0	8,1 ± 0,9	43 ± 1	15,8 ± 0,6	12 ± 0,3	1,40 ± 0,55	27 ± 0,4	18,4 ± 0,4	19 ± 1
	<b>13,7 ± 1,8</b>	<b>930 ± 81</b>	<b>0,071 ± 0,022</b>	<b>8,7 ± 1,4</b>	<b>47 ± 6</b>	<b>16,3 ± 1,4</b>	<b>12 ± 1</b>	<b>0,98 ± 0,17</b>	<b>27 ± 3</b>	<b>19,4 ± 1,9</b>	<b>20 ± 4</b>
MESS-2	20,2 ± 0,2	964 ± 5	< 2,0	12,8 ± 1,6	105 ± 2	42,2 ± 0,5	16 ± 0,3	2,39 ± 0,26	12 ± 3	48,8 ± 0,7	21,2 ± 0,8
	<b>20,7 ± 0,8</b>	---	<b>0,24 ± 0,01</b>	<b>13,8 ± 1,4</b>	<b>106 ± 8</b>	<b>39,3 ± 2,0</b>	---	<b>2,85 ± 0,12</b>	---	<b>49,3 ± 1,8</b>	<b>21,9 ± 1,2</b>
SRM 1944	22,0 ± 0,4	518 ± 4	5,8 ± 0,4	16 ± 1	277 ± 3	393 ± 2	< 1	3,86 ± 0,28	< 1	75,2 ± 0,8	296 ± 4
	<b>18,9 ± 2,8</b>	---	<b>8,8 ± 1,4</b>	<b>14 ± 2</b>	<b>266 ± 24</b>	<b>380 ± 40</b>	---	---	---	<b>76,1 ± 5,6</b>	<b>330 ± 48</b>
STSD-2	39 ± 1	488 ± 2	< 1,6	23 ± 2	109 ± 2	49 ± 0,3	20,4 ± 0,3	10 ± 0,3	19 ± 0,2	60 ± 0,3	64 ± 1
	<b>42</b>	<b>540</b>	---	<b>19</b>	<b>116</b>	<b>47</b>	---	<b>13</b>	<b>20</b>	<b>53</b>	<b>66</b>
STSD-4	12 ± 1	1507 ± 10	< 1,6	15 ± 2	86 ± 2	65 ± 0,2	13,5 ± 0,3	1,9 ± 0,2	7 ± 0,1	27 ± 0,3	17 ± 0,3
	<b>15</b>	<b>2000</b>	---	<b>13</b>	<b>93</b>	<b>65</b>	---	---	<b>9</b>	<b>30</b>	<b>16</b>
TILL-1	17 ± 1	643 ± 4	< 1,6	21 ± 1	63 ± 2	48 ± 0,4	17,5 ± 0,3	2 ± 0,2	10 ± 0,3	20 ± 0,4	21 ± 0,3
	<b>18</b>	<b>702</b>	---	<b>18</b>	<b>65</b>	<b>47</b>	---	<b>2</b>	<b>10</b>	<b>24</b>	<b>22</b>
TILL-2	25 ± 0,3	532 ± 4	< 1,6	15 ± 1	74 ± 2	155 ± 1	19,4 ± 0,2	12 ± 0,2	18 ± 0,2	35 ± 0,4	28 ± 0,3
	<b>26</b>	<b>540</b>	---	<b>15</b>	<b>74</b>	<b>150</b>	---	<b>14</b>	<b>20</b>	<b>32</b>	<b>31</b>
TILL-3	84 ± 1	460 ± 5	< 1,6	13 ± 1	124 ± 1	22 ± 1	14,64 ± 0,3	1,3 ± 0,2	7 ± 0,4	43 ± 1	25 ± 1
	<b>87</b>	<b>489</b>	---	<b>15</b>	<b>123</b>	<b>22</b>	---	<b>2</b>	<b>7</b>	<b>39</b>	<b>26</b>
TILL-4	107 ± 1	390 ± 3	< 1,6	6 ± 2	57 ± 1	259 ± 1	16,7 ± 0,3	13 ± 0,2	14 ± 0,2	15 ± 1	43 ± 0,4
	<b>111</b>	<b>395</b>	---	<b>8</b>	<b>53</b>	<b>237</b>	---	<b>16</b>	<b>15</b>	<b>17</b>	<b>50</b>

A primeira linha refere-se aos resultados obtidos em doze medidas na mesma pastilha e o desvio padrão associado. Valores em negrito são certificados (sublinhados, intervalo de confiança de 95%), recomendados (incerteza de  $\pm 1$  desvio padrão) ou informativos. O símbolo < indica que o resultado obtido foi menor que o limite de detecção; (---) não informado pelo fornecedor do material de referência.

Continuação da Tabela 4.8. Resultados de elementos-traço com valores expressos em  $\mu\text{gg}^{-1}$

Amostra	Rb	S	Sb	Sn	Sr	Th	U	V	Y	Zn	Zr
GSD-1	115 ± 1	79 ± 3	< 2	2,4 ± 0,6	476 ± 2	22 ± 3,0	3,2 ± 0,7	125 ± 2	22 ± 0,4	86 ± 0,3	324 ± 1
	<b>116 ± 9</b>	<b>80 ± 8</b>	<b>0,22 ± 0,10</b>	<b>3,1 ± 0,9</b>	<b>525 ± 63</b>	<b>28 ± 3,0</b>	<b>4,4 ± 0,5</b>	<b>121 ± 11</b>	<b>22 ± 4</b>	<b>79 ± 10</b>	<b>310 ± 35</b>
GSD-3	77 ± 1	179 ± 8	5,6 ± 0,5	3,7 ± 0,6	89 ± 2	15,4 ± 5,0	1,6 ± 0,7	125 ± 2	27 ± 0,3	51 ± 0,3	215 ± 2
	<b>79 ± 8</b>	<b>192 ± 18</b>	<b>5,4 ± 0,8</b>	<b>3,4 ± 0,9</b>	<b>90 ± 11</b>	<b>9,2 ± 1,0</b>	<b>1,9 ± 0,5</b>	<b>120 ± 10</b>	<b>22 ± 4</b>	<b>52 ± 6</b>	<b>220 ± 22</b>
GSD-4	135 ± 1	333 ± 16	< 2	5,9 ± 0,9	126 ± 1	20,3 ± 4,0	4,1 ± 0,4	117 ± 3	31 ± 0,2	108 ± 0,4	180 ± 1
	<b>130 ± 10</b>	<b>354 ± 45</b>	<b>1,84 ± 0,27</b>	<b>4,0 ± 1,1</b>	<b>142 ± 18</b>	<b>14,6 ± 1,4</b>	<b>2,6 ± 0,6</b>	<b>118 ± 9</b>	<b>26 ± 4</b>	<b>101 ± 15</b>	<b>188 ± 16</b>
GSD-5	126 ± 1	408 ± 18	3,4 ± 0,7	4,4 ± 1,0	183 ± 2	22,1 ± 3,0	3,6 ± 0,5	108 ± 2	23 ± 0,3	262 ± 1	210 ± 0,3
	<b>118 ± 8</b>	<b>410 ± 52</b>	<b>3,9 ± 0,7</b>	<b>4,6 ± 1,2</b>	<b>204 ± 18</b>	<b>15,2 ± 1,7</b>	<b>2,6 ± 0,5</b>	<b>109 ± 9</b>	<b>26 ± 4</b>	<b>243 ± 23</b>	<b>220 ± 17</b>
GSD-6	108 ± 1	695 ± 24	< 2	2,6 ± 0,6	261 ± 3	16,2 ± 4,5	1,4 ± 0,5	139 ± 3	24 ± 0,3	149 ± 1	186 ± 0,2
	<b>107 ± 8</b>	<b>784 ± 84</b>	<b>1,25 ± 0,33</b>	<b>2,8 ± 1,0</b>	<b>266 ± 28</b>	<b>9,0 ± 2,0</b>	<b>2,4 ± 0,5</b>	<b>142 ± 12</b>	<b>20 ± 3</b>	<b>144 ± 10</b>	<b>170 ± 12</b>
GSD-7	149 ± 1	189 ± 7	3,1 ± 0,7	4,8 ± 1,2	240 ± 2	8,5 ± 1,5	2,8 ± 1,2	98 ± 3	27 ± 0,4	251 ± 1	163 ± 1
	<b>147 ± 11</b>	<b>190 ± 21</b>	<b>2,6 ± 0,3</b>	<b>5,4 ± 1,3</b>	<b>220 ± 23</b>	<b>12,6 ± 1,5</b>	<b>3,5 ± 0,5</b>	<b>96 ± 9</b>	<b>24 ± 3</b>	<b>238 ± 19</b>	<b>162 ± 13</b>
GSD-9	80 ± 1	189 ± 2	< 2	2,0 ± 1,0	163 ± 4	17,6 ± 5,9	1,8 ± 0,5	96 ± 1	27 ± 0,2	77 ± 0,4	357 ± 1
	<b>80 ± 4</b>	<b>150 ± 30</b>	<b>0,81 ± 0,23</b>	<b>2,6 ± 0,5</b>	<b>166 ± 14</b>	<b>12,4 ± 1,0</b>	<b>2,6 ± 0,6</b>	<b>97 ± 8</b>	<b>27 ± 3</b>	<b>78 ± 5</b>	<b>370 ± 31</b>
GSD-10	10 ± 0,2	106 ± 3	4,7 ± 0,7	3,4 ± 1,4	22 ± 1	6,0 ± 1,2	2,7 ± 0,1	109 ± 2	16 ± 0,3	44 ± 1	75 ± 1
	<b>9,2 ± 2,3</b>	<b>90 ± 20</b>	<b>6,3 ± 0,9</b>	<b>1,4 ± 0,4</b>	<b>25 ± 4</b>	<b>5,0 ± 0,4</b>	<b>2,1 ± 0,3</b>	<b>107 ± 7</b>	<b>14 ± 3</b>	<b>46 ± 5</b>	<b>70 ± 9</b>
GSS-2	84 ± 1	248 ± 13	< 2	2,2 ± 1,1	174 ± 2	19,4 ± 1,3	2,1 ± 0,4	60 ± 2	29 ± 0,2	42 ± 1	206 ± 1
	<b>88 ± 5</b>	<b>210 ± 50</b>	<b>1,3 ± 0,3</b>	<b>3,0 ± 0,4</b>	<b>187 ± 14</b>	<b>16,6 ± 1,2</b>	<b>1,4 ± 0,4</b>	<b>62 ± 6</b>	<b>22 ± 3</b>	<b>42 ± 5</b>	<b>219 ± 23</b>
MESS-2	148 ± 1	1587 ± 52	< 2	1,66 ± 0,68	142 ± 4	19,2 ± 3,1	2,4 ± 0,5	223 ± 3	46 ± 0,5	160 ± 1	151 ± 0,4
	---	<b>1800 ± 400</b>	<b>1,09 ± 0,13</b>	<b>2,27 ± 0,42</b>	<b>125 ± 10</b>	---	---	<b>252 ± 10</b>	---	<b>172 ± 16</b>	---
SRM 1944	70 ± 1	16536 ± 232	5,5 ± 0,6	39 ± 1	148 ± 1	2,0 ± 0,2	< 1	93 ± 4	63 ± 0,4	664 ± 1	320 ± 1
	<b>75 ± 2</b>	---	<b>5</b>	<b>42 ± 6</b>	---	<b>13</b>	---	<b>100 ± 9</b>	---	<b>656 ± 75</b>	---
STSD-2	105 ± 1	571 ± 4	4,1 ± 0,5	3 ± 1	392 ± 2	18,5 ± 0,7	13,5 ± 0,5	112 ± 4	38 ± 0,3	254 ± 1	186 ± 1
	<b>104</b>	<b>600</b>	<b>4,8</b>	<b>5</b>	<b>400</b>	<b>17,2</b>	<b>18,6</b>	<b>101</b>	<b>37</b>	<b>246</b>	<b>185</b>
STSD-4	38 ± 1	819 ± 8	5,0 ± 0,6	2 ± 0,3	332 ± 1	4,9 ± 0,6	2 ± 1	101 ± 3	23 ± 0,2	102 ± 0,3	193 ± 1
	<b>39</b>	<b>900</b>	<b>7,3</b>	<b>2</b>	<b>350</b>	<b>4,3</b>	<b>3</b>	<b>106</b>	<b>24</b>	<b>107</b>	<b>190</b>
TILL-1	45 ± 1	260 ± 3	5,9 ± 0,4	2,2 ± 0,8	295 ± 1	6,5 ± 0,1	1,6 ± 0,4	104 ± 2	40 ± 0,3	95 ± 0,4	475 ± 1
	<b>44</b>	<b>&lt; 500</b>	<b>7,8</b>	---	<b>291</b>	<b>5,6</b>	<b>2,2</b>	<b>99</b>	<b>38</b>	<b>98</b>	<b>502</b>
TILL-2	148 ± 1	331 ± 4	< 2	6,2 ± 1	150 ± 1	19,6 ± 0,9	4,7 ± 0,5	77 ± 2	44 ± 0,3	128 ± 1	368 ± 1
	<b>143</b>	<b>&lt; 500</b>	<b>0,8</b>	---	<b>144</b>	<b>18,4</b>	<b>5,7</b>	<b>77</b>	<b>40</b>	<b>130</b>	<b>390</b>
TILL-3	55 ± 1	224 ± 6	< 2	4,0 ± 1	288 ± 1	7,9 ± 1,4	2,0 ± 0,3	63 ± 2	19 ± 0,2	61 ± 1	224 ± 1
	<b>55</b>	<b>&lt; 500</b>	<b>0,9</b>	---	<b>300</b>	<b>4,6</b>	<b>2,1</b>	<b>62</b>	<b>17</b>	<b>56</b>	<b>230</b>
TILL-4	159 ± 1	821 ± 19	< 2	13 ± 0,9	109 ± 0,4	26,6 ± 0,3	4 ± 0,3	69 ± 2	35 ± 1	68 ± 1	393 ± 1
	<b>161</b>	<b>800</b>	<b>1</b>	---	<b>109</b>	<b>26,5</b>	<b>5</b>	<b>67</b>	<b>33</b>	<b>70</b>	<b>385</b>

A primeira linha refere-se aos resultados obtidos em doze medidas na mesma pastilha e o desvio padrão associado. Valores em negrito são certificados (sublinhados, intervalo de confiança de 95%), recomendados (incerteza de  $\pm 1$  desvio padrão) ou informativos. O símbolo < indica que o resultado obtido foi menor que o limite de detecção; (---) não informado pelo fornecedor do material de referência.

Usando os critérios mencionados, os resultados dos elementos-traço na Tabela 4.8 encontram-se diferenciados por cores, da seguinte forma:

- Os impressos em cor preta são os resultados que satisfazem os critérios, isto é, encontram-se dentro do intervalo de confiança do valor certificado ou do valor recomendado  $\pm 2s$ . Eles representam 93% dos resultados, consideradas as amostras e analitos para os quais valores certificados ou recomendados são conhecidos. Se considerados somente os resultados para os quais os valores certificados são conhecidos, 16% encontram-se fora do intervalo de confiança.
- Os impressos em cor verde são os resultados menores que o limite inferior dos intervalos (valor certificado menos seu intervalo de confiança ou valor recomendado menos 2s).
- Os impressos em vermelho são os resultados maiores que o limite superior dos intervalos (valor certificado mais seu intervalo de confiança ou valor recomendado mais 2s).

Os resultados obtidos para os elementos-traço, na sua maioria, situam-se dentro dos limites de confiança dos valores recomendados ou certificados, podendo ser considerados, melhores que os obtidos para os elementos maiores. Isto pode ser atribuído ao fato das amostras de referência serem melhor caracterizadas para elementos-traço e, pela dificuldade de se determinar elementos leves por FRX, quando analisados em pastilhas prensadas.

A maior incidência de resultados insatisfatórios, foi para Th. Neste caso, as diferenças podem ser atribuídas à proximidade da posição de leitura do *background* com as linhas  $L\beta_{1,3}$  do Pb. A elevada concentração de Pb em muitas amostras contribuiu para os altos valores encontrados. Para corrigir esta interferência é necessário trocar a posição do *background* ou a linha de Th analisada, sendo necessário calibrar novamente o instrumento.

### IV.3.1. Testes de qualidade

#### IV.3.1.1 *International Geological Correlation Program (IGCP)*

O *International Geological Correlation Program (IGCP)* propôs um teste de qualidade (Darnley *et al.* 1994), para avaliar a qualidade dos dados de amostras controle utilizadas pelos laboratórios participantes do programa. No teste se considera a diferença entre o valor certificado e o obtido:

$$\Delta \log C = \log C_c - \log C_f \quad (4.2)$$

onde,

$C_c$  : concentração certificada

$C_f$  : concentração encontrada

A diferença,  $\Delta \log C$  é comparada com limites propostos, de acordo com o intervalo de concentração do elemento, conforme Tabela 4.9 e da qualidade da amostra. No teste, materiais de referência internacionais são considerados amostras de 1ª ordem, enquanto as de 2ª ordem, são materiais de referência internos, utilizados rotineiramente pelo laboratório para efeitos de controle de qualidade. Se a  $\Delta \log C$  estiver dentro dos limites propostos, conforme a Tabela 4.9, os resultados são considerados adequados à finalidade do IGCP.

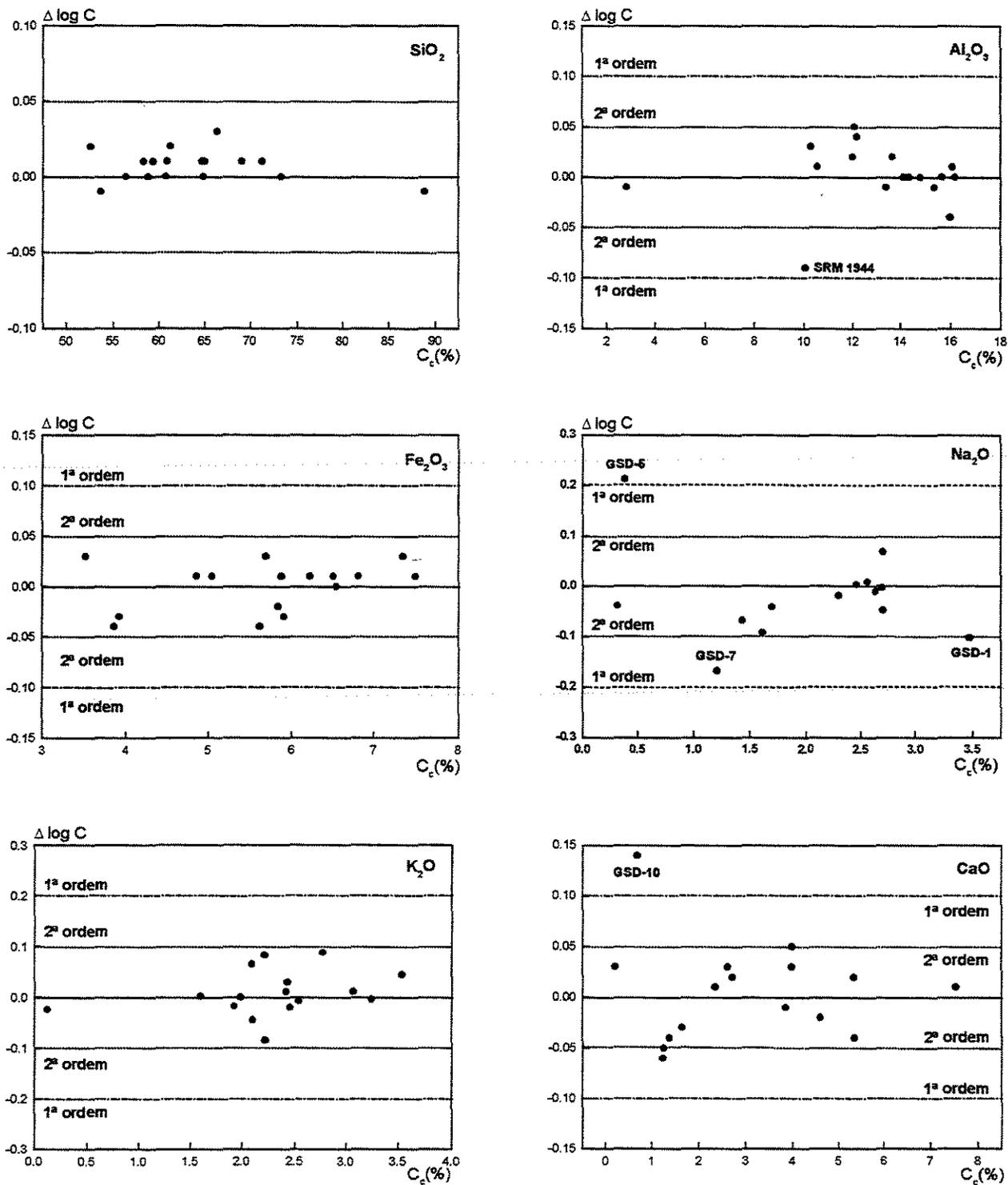
**Tabela 4.9** Limites propostos de acordo com o intervalo de concentração na determinação dos elementos em materiais de referências de primeira e segunda ordem, respectivamente (Darnley *et al.* 1994)

Intervalo de concentração	$\Delta \log C$	
	1ª ordem	2ª ordem
< 3 LD	< $\pm 0,3$	< $\pm 0,2$
> 3 LD	< $\pm 0,2$	< $\pm 0,1$
1 – 5 %	< $\pm 0,2$	< $\pm 0,1$
> 5 %	< $\pm 0,1$	< $\pm 0,05$

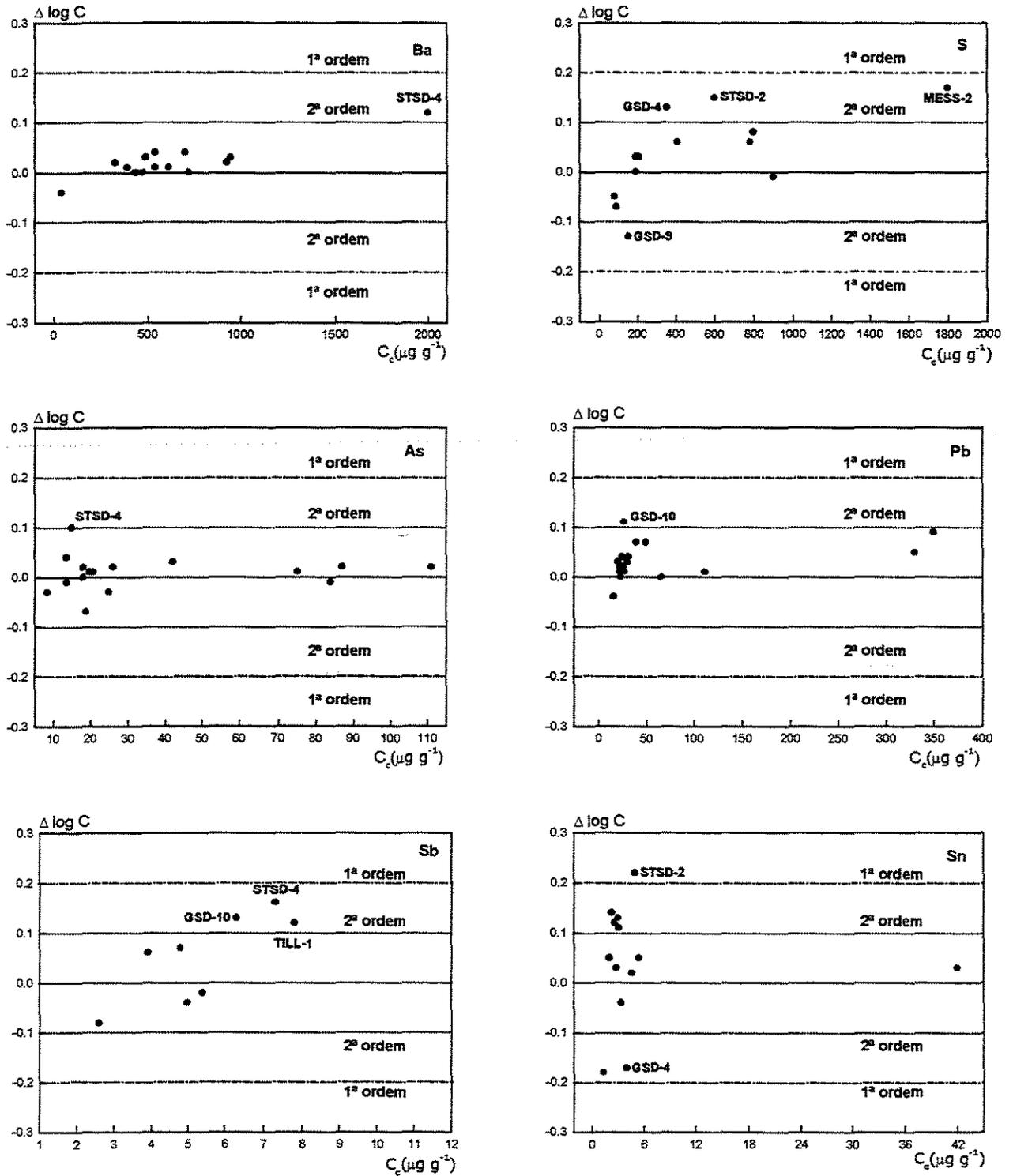
LD : limite de detecção

De acordo com a tabela, o teste prevê maior concordância entre resultados e valores esperados para materiais de referência internos, do que para os externos.

O teste do IGCP, conforme a equação (4.2), foi aplicado aos resultados das Tabelas 4.7 e 4.8. Os resultados na aplicação do teste para alguns elementos maiores e traços são apresentados graficamente nas Figuras 4.2 e 4.3, respectivamente. A escolha dos elementos maiores ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$  e  $\text{CaO}$ ), condiz com os elementos que apresentaram maiores diferenças com os valores certificados/recomendados, conforme a Tabela 4.7. Para elementos-traço, foram considerados aleatoriamente os analitos com concentrações elevadas (Ba e S), moderadas (As e Pb) e baixas (Sb e Sn). Outro fator considerado na escolha dos elementos-traço, foi a inclusão de elementos com importância econômica e ambiental. A linha central horizontal (cheia) corresponde ao valor certificado/recomendado. As demais linhas representam  $\Delta \log C$  de 1ª e 2ª ordem, conforme indicado.



**Figura 4.2** Representação gráfica (pontos) de  $\Delta \log C$  (diferença entre o logaritmo do valor recomendado e o logaritmo do resultado obtido), para os resultados de  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$  e  $\text{CaO}$  em função da concentração. As linhas representam os limites dos intervalos do teste de qualidade do IGCP.



**Figura 4.3** Representação gráfica (pontos) de  $\Delta \log C$  (diferença entre o logaritmo do valor recomendado e o logaritmo do resultado obtido), para os resultados de As, Ba, Pb, S, Sb, e Sn em função da concentração. As linhas representam os limites dos intervalos do teste de qualidade do IGCP.

Pelos critérios do IGCP, as amostras analisadas neste trabalho seriam consideradas de 1<sup>a</sup> ordem. Observa-se que a maior parte dos resultados satisfazem o critério mais rigoroso, isto é, o de amostras de 2<sup>a</sup> ordem, e todos resultados satisfazem o critério de amostras de 1<sup>a</sup> ordem.

Com a aplicação do teste do IGCP aos resultados dos elementos maiores, observou-se que aqueles que não atendiam os critérios de avaliação empregados no item anterior, passam a se satisfatórios. O mesmo acontece com os resultados para elementos-traço, donde se pode concluir que o programa analítico é adequado para análise de amostras para fins de prospecção geoquímica e projetos de mapeamento geoquímico.

Deve-se ressaltar que os critérios utilizados anteriormente na avaliação dos resultados, apresentam similaridade com este teste, porém são mais rigorosos, uma vez que a incerteza associada ao valor certificado/recomendado é considerada. O teste do IGCP é mais genérico e tem a finalidade de detectar discrepâncias grosseiras, que se transferidas a um programa de mapeamento, poderiam influir em interpretações geológicas.

#### IV.3.1.2 Teste de proficiência (GeoPT)

O *Program of International Testing of Geoanalytical Laboratories* (GeoPT), é um teste de proficiência dedicado a laboratórios de geoquímica analítica (Thompson *et al.*, 1996). No referido programa, a avaliação dos resultados de laboratórios participantes, cuja finalidade seja prover dados para geoquímica aplicada, é feita empregando a expressão de *Horwitz*,  $h(a)=0,02 C_c^{0,8495}$ , onde,  $h(a)$  é precisão analítica, e  $C_c$  a concentração do analito, expressa na forma potencial (p.ex., 1 ppm=10<sup>-6</sup>).

A diferença entre a concentração obtida por um dado laboratório e a atribuída ao analito, dividida pela precisão esperada é usada para calcular o escore Z, conforme a equação (4.3). Os resultados com  $Z \leq \pm 2$  são considerados satisfatórios.

$$Z = \frac{C_f - C_c}{h(a)} \leq 2 \quad (4.3)$$

Onde,

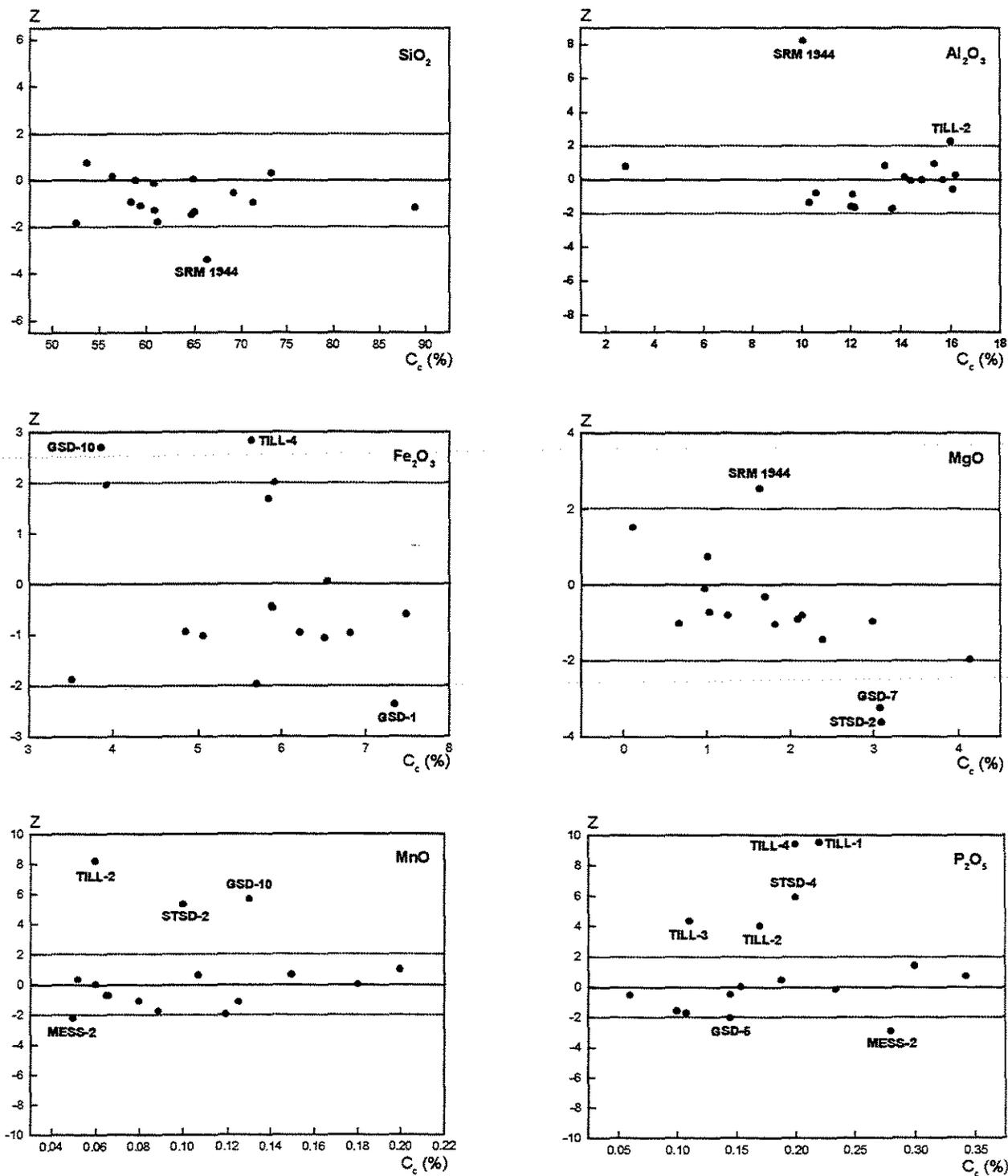
Z= escore

$C_c$  : concentração atribuída ao analito

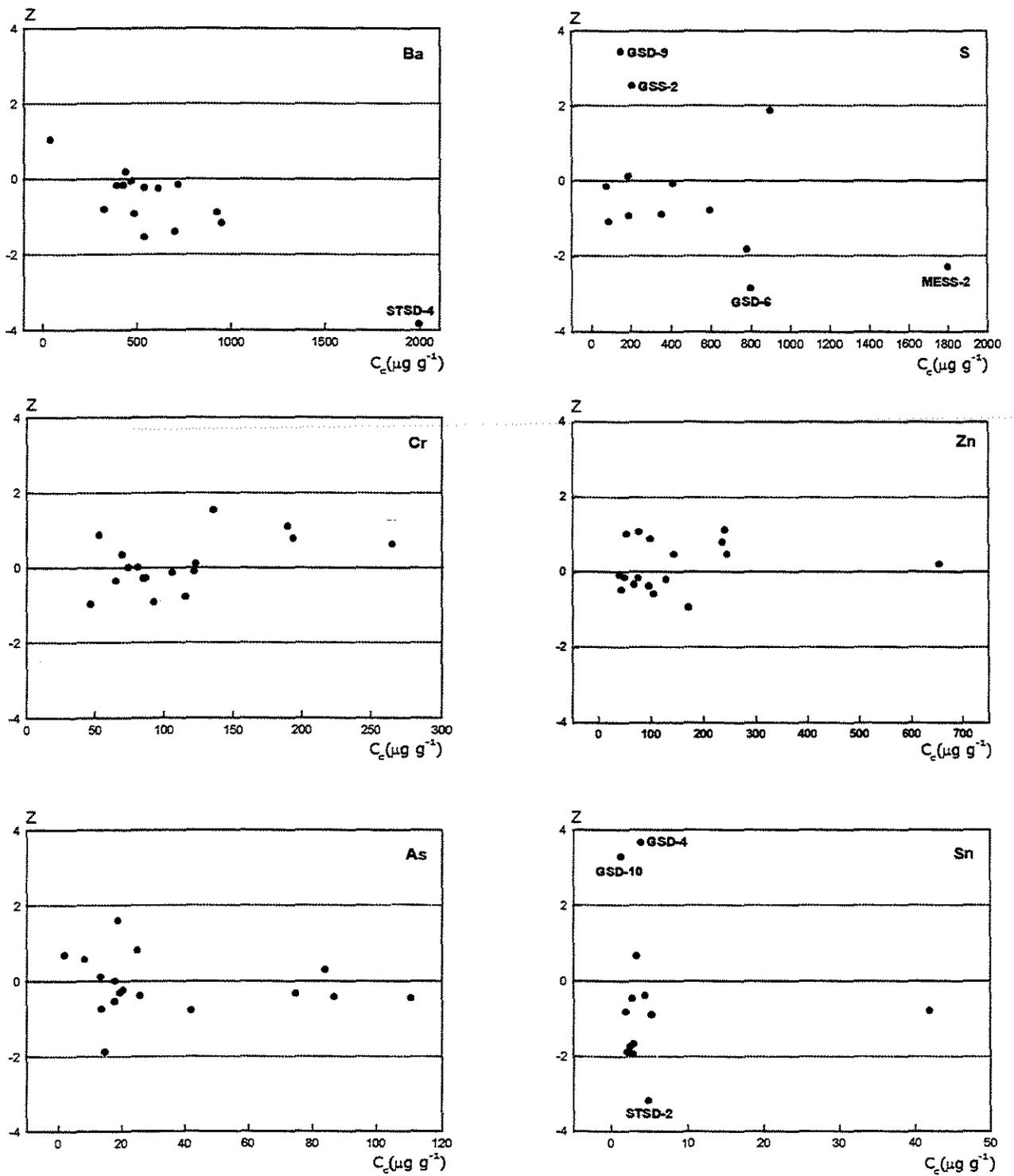
$C_f$  : concentração fornecida por um dado laboratório

$h(a)=0,02 C_c^{0,8495}$

Os resultados obtidos foram avaliados, após calcular a precisão esperada para cada analito de acordo com a expressão de *Horwitz*. Como o teste relaciona a precisão com a concentração, foram escolhidos para avaliação, elementos com elevada e baixa concentração, tanto para maiores como para traços. Os escores obtidos para alguns elementos maiores e traços são apresentados graficamente nas Figuras 4.4 e 4.5, respectivamente, em função da concentração do analito. As amostras cujos resultados são insatisfatórios, isto, é, não satisfazem o teste, são discriminadas nos gráficos.



**Figura 4.4** Gráficos obtidos na aplicação do teste do *GeoPT*, baseado na expressão de Horwitz, aos resultados de SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO, MnO e P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.



**Figura 4.5** Gráficos obtidos na aplicação do teste do *GeoPT*, baseado na expressão de Horwitz, aos resultados de Ba, S, Cr, Zn, As e Sn.

A avaliação para elementos maiores, na maioria dos casos, mostra que, os valores obtidos estão dentro do intervalo proposto. Quando feita uma análise dos resultados por faixa de concentração, nota-se que, os elementos com altas concentrações, Si e Al, apresentam respectivamente, 6 e 11% de disparidade com os resultados esperados, enquanto que, para os elementos com concentrações moderadas, Fe e Mg, 17% para ambos e para Mn e P, que apresentam baixas concentração, 23 e 41%, respectivamente, mostrando que a imprecisão aumenta com a diminuição da concentração. Mas quando a avaliação é feita utilizando-se a comparação entre os valores encontrados com os certificados/recomendados, acrescido de  $\pm 2$  vezes o desvio padrão, os resultados para Mn e P, apresentam, na sua totalidade boa concordância com os esperados, enquanto que para Si e Al, há uma maior incidência de resultados insatisfatórios. Uma explicação para isso, é que os elementos com baixas concentrações apresentam largos intervalos de confiança, em relação aos de alta, que neste teste, não são utilizados.

A avaliação para elementos-traço, como nos testes anteriores, apresenta boa correlação com os intervalos propostos neste. Algumas diferenças são observadas para os resultados de S e Sn. No caso do S, por ser considerado um elemento leve, apresenta a mesma dificuldade de análise para elementos maiores e, até mesmo as amostras que não correspondem com o esperado, apresentam valores certificados, com um largo intervalo de confiança. Os resultados insatisfatórios de Sn, podem ser atribuídos à baixas concentrações do elemento, próximas ao limite de detecção.

A utilização dos testes de qualidade na avaliação da exatidão, mostrou que há uma boa correlação entre os resultados e os valores certificados/recomendados, especialmente para elementos-traço, podendo ser considerados satisfatórios para as aplicações propostas.

## IV.5. Precisão

### IV.5.1 Expressão de *Horwitz*

A precisão analítica depende da concentração do elemento, isto é, em altas concentrações consegue-se melhor precisão nos resultados, e em baixas concentrações uma maior dispersão. A precisão analítica instrumental, obtida pela repetibilidade de 12 análises de 17 materiais de referência, foi mostrada em termos do desvio padrão das médias das medidas, na Tabela 3.3.2. Os respectivos coeficientes de variação foram comparados com os esperados pela expressão de *Horwitz* (Horwitz e Albert 1995), que prevê como varia a precisão em função da concentração do analito, conforme:

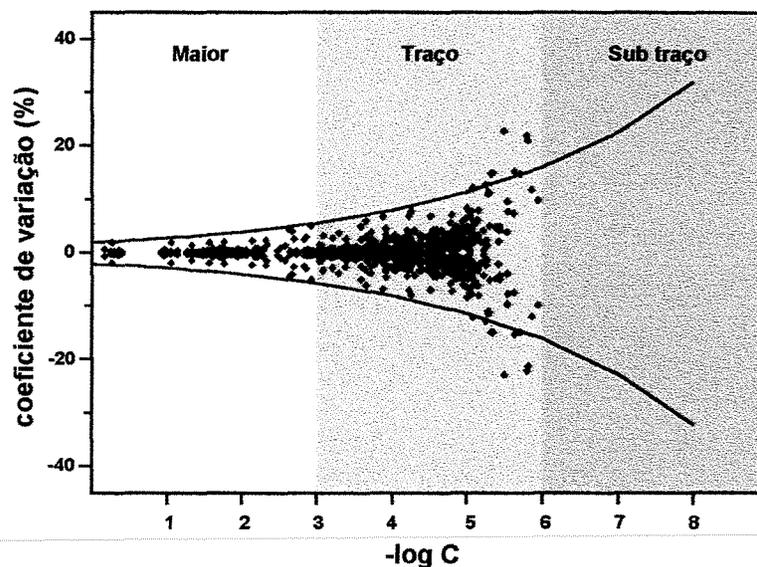
$$h(a) = 0,02 * C_f^{0,8495} \quad (5.1)$$

Onde,

$h(a)$ : é a precisão esperada

$C_f$ : concentração encontrada

A Figura 4.6 mostra o gráfico dos coeficientes de variação obtidos (pontos) para os materiais de referência, em função de  $-\log C$  (concentração tomada como  $1 \mu\text{g g}^{-1} = 10^{-6}$ ). As linhas cheias representam o coeficiente de variação esperado em função da concentração, de acordo com a expressão de *Horwitz*.



**Figura 4.6.** Avaliação da precisão analítica (componente instrumental), dada pelo coeficiente de variação de doze medidas de 17 materiais de referência (pontos), e a precisão esperada em função da concentração, de acordo com a expressão de *Horwitz* (linhas).

A Figura 4.6 mostra que a precisão instrumental encontra-se dentro do intervalo da expressão de Horwitz, para a grande maioria dos resultados. Isso só não ocorre para os elementos-traço presentes em concentrações próximas dos respectivos limites de detecção. Resultado semelhante foi obtido por Vendemiatto e Enzweiler 2001 na análise de silicatos. Este comportamento é esperado, uma vez que nas proximidades do limite de detecção, os erros estatísticos de contagem são elevados. Conforme já mencionado, em algumas situações estes erros poderiam ser diminuídos, mas às custas de aumentar muito o tempo de contagem.

Deve ser salientado que a precisão instrumental é somente uma componente da precisão analítica total. Considerando a FRX, pode-se dizer que para elementos maiores, a precisão instrumental é pequena comparada à precisão de preparação das amostras (que pode incluir a homogeneidade das amostras). Já para os elementos-traço, a precisão instrumental é tão ou mais importante que a contribuição oriunda da preparação das amostras (Vendemiatto 2001).

## V. CONCLUSÕES

A avaliação dos resultados foi apresentada em função das figuras de mérito (limites de detecção, exatidão e precisão) e com isso pode-se concluir que:

- Os limites de detecção dos elementos-traço ( $1-5 \mu\text{g g}^{-1}$ ), principalmente para metais pesados com importância ambiental, são inferiores a sua concentração média, em solos e sedimentos, indicando que o programa analítico é adequado à finalidade a que se propõe. Os limites de detecção de Cd e Sb, de  $1,6$  e  $1,9 \mu\text{g g}^{-1}$ , respectivamente, são uma exceção, mas concentrações anômalas destes poderiam ser detectadas. A comparação com os limites necessários para programas de prospecção e mapeamento geoquímico, mostrou que o programa analítico também é indicado para estas finalidades.
- A avaliação da exatidão pela análise de 17 materiais de referência internacionais, para a grande maioria de elementos maiores e traços, apresenta boa correlação com os valores esperados. No caso dos elementos maiores, discrepâncias em relação aos valores certificados/recomendados foram atribuídas à heterogeneidade das amostras nos lotes, aos efeitos mineralógicos, ou ainda à profundidade de penetração crítica, especialmente para os elementos mais leves. Para elementos-traço, as diferenças entre os resultados esperados e os obtidos foram menos frequentes, exceto para elementos com concentração próxima ao limite de detecção. Em geral, as diferenças relativas nas determinações foram inferiores a 10%. Quando os testes de qualidade, empregados em diferentes aplicações, são utilizados para avaliar os resultados, estes apresentaram boa concordância com os intervalos esperados na maior parte dos casos.
- Uma limitação do programa desenvolvido é o intervalo de concentração dos analitos que podem ser analisados. Em outras palavras, a presença de analitos fora do intervalo de concentração utilizado na calibração tornará os resultados pouco confiáveis. Isto pode ocorrer, por exemplo, com amostras de sedimentos, contendo quantidades elevadas de minerais de minério ou os coletados em lagos e rios, submetidos a sob condições anóxicas, e portanto que podem conter grande quantidade de sulfetos e de matéria orgânica.

- A precisão analítica instrumental, avaliada através do coeficiente de variação em função da concentração, encontra-se dentro do intervalo esperado, dado pela expressão de Horwitz, exceto para concentrações próximas ao limite de detecção.
  - Durante a obtenção dos resultados ficou evidente que um dos fatores mais importantes, principalmente quando se utiliza materiais de referência, é seleccioná-los de forma crítica, especialmente os empregados na calibração do instrumento. Testes prévios de calibração e a pesquisa na literatura, mostraram-se ferramentas indispensáveis na escolha das amostras. No entanto, as amostras bem caracterizadas, ou seja, com maior número de elementos certificados, são as mais indicadas para este propósito.
-

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Aisueva T.S., Gunicheva T.N. 1999. Nondestructive x-ray fluorescence analysis of soil, silts, river and bottom sediments. *J. Anal. Chem.*, **54**: 1222-1227
- Alloway B.J., Ayres D.C. 1997. *Chemical principles of environmental pollution*. London: Blackie. 395p.
- Benamar M.A., Toumert I., Tobbeche S., Tchantchane A., Chalabi A. 1999. Assessment of the state of pollution by heavy metals in the superficial of Algiers Bay. *Appl. Radiat. Isot.*, **50**:(5) 975-980
- Camargo M.N., Klamt E., Kauffman J.H. 1986. *Classificação de Solos Usada em Levantamentos Pedológicos no Brasil*. Campinas, Sociedade Brasileira de Ciências do Solo, 24p.
- Canadian Council Of Ministers Of The Environment (CCME), 1999. Canadian sediment quality guidelines for the protection of aquatic life: Summary tables. In *Canadian environmental quality guidelines*. Canadá, Disponível em: <[http://www.ec.gc.ca/ceqg-rcqe/sedtbi\\_e.PDF](http://www.ec.gc.ca/ceqg-rcqe/sedtbi_e.PDF)>. Acesso em: 20 mar. 2001.
- Civici N., Van Grieken R. 1997. Energy-dispersive X-ray fluorescence analysis in geochemical mapping. *X-Ray Spectrom.*, **26**: 147-152
- Coetzee P.P. 1987. Multi-element x-ray fluorescence analysis of thin films using a mono-standard calibration procedure. *Fresenius. J. Anal. Chem.*, **328**: 23-26
- Criss J.W., Birks L.S. 1968. Calculation methods for fluorescent X-ray spectrometry: empirical coefficients versus fundamental parameters. *J. Anal. Chem.*, **40**: 1080-1086
- Darnley A.G., Björklund A., Bolviken B., Gustavsson N., Koval P.V., Plant J.A., Steinfeld A., Tauchid M., Xuejing X. 1995. *A global geochemical database for environmental and resource management: recommendations for international geochemical mapping - final report of IGCP project 259*. Paris: United Nation Educational, Scientific and Cultural Organization (UNESCO), 122p.

- Demesmay C., Ollé M. 1997. Application of microwave digestion to the preparation of sediments samples for arsenic speciation. *Fresenius. J. Anal. Chem.*, **357**: 1116-1121
- Elsenbroek J.H. 1995. Instrumentation and analytical technique for the analysis of regional geochemical samples used at the South-African-council for geoscience - an overview. *Analyst*, **120**(5): 1535-1541
- Elwaer N., Belzile N. 1995. Microwave dissolution of lake sediments and mine tailings and determination of arsenic and selenium by atomic absorption spectrometry. *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, **61**: 189-194
- Faure G. 1991. *Principles and applications of inorganic geochemistry: a comprehensive textbook for geology students*. New Jersey: Prentice Hall, 626p.
- Gasparics T., Csató I., Zaray G.Y.-1997. Analysis of Antarctic sediment by inductively coupled plasma atomic emission and total reflection x-ray fluorescence spectrometry. *Microchem. J.*, **55**: 56-63
- Gunicheva T.N., Aisueva T.S., Afonin V.P. 1995. Nondestructive x-ray fluorescence analysis of soils and friable and marine sediments. *X-Ray Spectrom.*, **24**(4): 187-192
- Hall G.E.M. 1998. Analytical perspective on trace element species of interest in exploration. *J. Geochem. Explor.*, **61**: 1-19
- Harvey P.K. 1990. Automated x-ray fluorescence in geochemical exploration. In S. T. Ahmedali (ed.) *X-Ray Fluorescence Analysis in the Geological Sciences Advances in Application Methodology*. Montreal, Geological Association of Canadá, p. 221-257
- Heckel J., Haschke M., Brumme M. 1992. Principles and applications of energy-dispersive x-ray-fluorescence analysis with polarized radiation *J. Anal. Atom. Spectrom.*, **7**(2): 281-286
- Horwitz W., Albert R. 1995. Precision in analytical measurements: expected values and consequences in geochemical analysis. *Fresenius. J. Anal. Chem.*, **351**: 507-513

- Ivanova J., Djingowar, R., Kuleff, I. 1998. Determination of some heavy and toxic elements in plants and soils with ED-XRF using americium-241. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **238**(1-2): 29-32
- Kane J. S. 1991. Quality control and reference sample data bases. *Geostand. Newsl.*, **15**: 33-42
- Lachance G.R., Claisse F. 1995. *Quantitative X-Ray Fluorescence Analysis, Theory and Application*. New York, John Wiley & Sons, 402 p.
- Lafisca T.A., Nagourney S.T., Pietarinen C. 1991. The determination of lead in total suspended air particulates by X-ray fluorescence spectrometry. *Talanta*, **38**(9): 995-998
- Licht O.A.B. 1998. *Prospecção geoquímica: princípios, técnicas e métodos*. Rio de Janeiro, CPRM, 236p.
- Licht O.A.B., Tarvainen T. 1996. Multipurpose geochemical maps produced by integration of geochemical exploration data sets in The Paraná Shield, Brazil. *J. Geochem. Explor.*, **56**: 167-182
- Lombard M., de Bruin, D., Eisenbroek J.H. 1999. High-density regional geochemical mapping of soils and stream sediments South-African. *J. Geochem. Explor.*, **66**(1-2): 145-149
- Ma G., Li G. 1989. Application of X-ray fluorescence spectrometry to the analysis of geochemical prospecting samples in China. *X-Ray Spectrom.*, **8**: 199-205
- Mann A.W., Birrell R.D., Mann A.T., Humphereys D.B., Perdrix J.L. 1998 Application of the mobile metal ion technique to routine geochemical exploration. *J. Geochem. Explor.*, **61**: 87-102
- Mason B., Moore C.B. 1982. *Principles of Geochemistry*. New York, John Wiley & Sons, 344 p.
- Mierzwa J., Dobrowolski R. 1998. Slurry sampling hydride generation atomic absorption spectrometry for the determination of extractable/soluble As in sediments samples. *Spectrochim. Acta part B*, **53**: 117-122

- Orlic I., Tang S.M. 1999. Elemental depth profiles in marine sediments of Singapore coastal waters. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B*, **150**(1-4): 291-297
- Potts, P. J. 1992. *A Handbook of Silicate Rock Analysis*. 2. ed. London, Blackie, 622p.
- Quisefit J.P., de Chateaubourg, P., Garivait S., Steiner E. 1994. Quantitative analyses of aerosol filters by wavelength-dispersive X-ray spectrometry from bulk reference samples. *X-Ray Spectrom.*, **23**(2): 59-64
- Renault J., Mckee C. 1995. Method of X-ray fluorescence analysis for environmental lead, especially in household dust, using thin-film principles. *Analyst*, **120**: 1261-1265
- Selly R.C. 1982. *An Introduction to Sedimentology*. 2. ed. New York, Academic Press, 417p.
- Siaka M., Owens C.M., Birch G.F. 1998. Evaluation of some digestion methods for the determination of heavy metals in sediment samples by flame-aas. *Anal. Lett.*, **31**(4): 703-718
- Surguio K. 1980. *Rochas Sedimentares: Propriedades, Gênese, Importância Econômica*. São Paulo, Edgard Blücher Ltda, 500p.
- Swennen R., Van Der Sluys, J., Hindel R., Brusselmans A. 1998. Geochemistry of overbank and high-order stream sediments in Belgium and Luxembourg: a way to asses environmental pollution. *J. Geochem. Explor.*, **62**(1-3): 67-69
- Szaloki I., Somogyi A., Braun M., Tota A. 1999. Investigation of geochemical composition of lake sediments using ED-XRF and ICP-AES techniques. *X-Ray Spectrom.*, **28**(5): 399-405
- Thompson M., Potts P.J., Webb P.C. 1996. GeoPT1. International proficiency test for analytical geochemistry laboratories – report on round 1 (July 1996). *Geostand. Newsl.*, **20**: 295-325
- Tsuji K 2000 Grazing-exit x-ray spectrometry for surface and particle analysis. In: SARX/ São Pedro, VII Seminário Latino-Americano de Análises por Técnicas de Raios X, *Resumos*, 43

- Vendemiatto M.A. 2001. *Controle de qualidade na análise de silicatos por espectrometria de fluorescência de raios X* (em preparação). Instituto de Geociências, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, Dissertação de Mestrado
- Vendemiatto M.A., Enzweiler J. 2001. Routine control of accuracy in silicate rock analysis by X-ray fluorescence spectrometry. *Geostand. Newsl.* (in press)
- Wang C., Chang E.E., Chiang P. 1996. Elemental determination of airborne particulate matter by XRF. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **211**(2): 317-331
- Wegrzynek D, Holyńska B. 1993. Simultaneous analysis of trace concentration of lead and arsenic by energy-dispersive x-ray fluorescence spectrometry. *Appl. Radiat. Isot.*, **44**(8): 1101-1104
- Wentworth C.K. 1922 A scale of grade and class terms for clastic sediments. In K. Surguio (ed.) *Rochas sedimentares: propriedades, gênese, importância econômica*. São Paulo, Edgard Blücher Ltda, p. 128
- West N.G. 1984 X-ray fluorescence spectrometry applied to the analysis of environmental samples. *Trends Anal. Chem*, **3**(8): 199-204
- Xuejing X. 1995. Analytical requirements in international geochemical mapping. *Analyst*, **120**: 1497-1504
- Xuejing X., Xuzhan M., Tianxing R. 1997. Geochemical mapping in China. *J. Geochem. Explor*, **60**: 99-113