



UNICAMP

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS

**Pós-Graduação em Geociências
Área de Metalogênese**

MARIA APARECIDA VENDEMIATTO

**CONTROLE DE QUALIDADE NA ANÁLISE DE SILICATOS 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 na Área de Metalogênese.

Orientadora: Profa. Dra. Jacinta Enzweiler

Este exemplar corresponde
redação final da tese defendida
por *Maria Aparecida Vendemia*
e aprovada pela Comissão Julgadora
em *02/08/2001*

Jacinta Enzweiler
ORIENTADOR

CAMPINAS - SÃO PAULO

Agosto - 2001

**UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL
SEÇÃO CIRCULANTE**



2123351

UNIDADE V3C
N.º CHAMADA:
T/ UNICAMP
V552c
V. _____ Ex. _____
TOMBO BC/ 46741
PROC. 16 - 392-01
C D
PREÇO R\$ 11,00
DATA 26-10-01
N.º CPD _____

CM0016045B-7

FICHA CATALOGARIA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DO IG - UNICAMP - IG

V552c Vendemiatto, Maria Aparecida
Controle de qualidade na análise de silicatos por espectrometria
de fluorescência de raios X / Maria Aparecida Vendemiatto.-
Campinas, SP.: [s.n.], 2001.

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

1. Controle de Qualidade. 2. Geoquímica Analítica.
3. Espectrometria de Raios X. 4. Fluorescência de Raios X.
5. Elementos Traços – Análise. 6. Silicatos. 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

AUTORA: Maria Aparecida Vendemiatto

**CONTROLE DE QUALIDADE NA ANÁLISE DE SILICATOS POR
ESPECTROMETRIA DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X**

ORIENTADORA: Profa. Dra. JacintaENZweiler

Aprovada em: 02/08/2001

PRESIDENTA: Profa. Dra. JacintaENZweiler

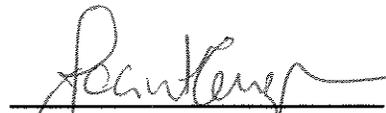
EXAMINADORES:

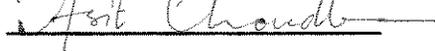
Profa. Dra. JacintaENZweiler

Profa. Dra. Ruth Hinrichs

Prof. Dr. Asit Choudhuri

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL
SEÇÃO CIRCULANTE

 - presidenta



Campinas, de Agosto de 2001

Dedico este trabalho a minhas filhas
Flávia e Stéphanie e a meus pais
Alcindo e Antonia.

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL
SEÇÃO CIRCULANTE

AGRADECIMENTOS

À minha orientadora Profa Jacinta Enzweiler de modo muito especial pela sua dedicação profissional, sempre muito atenta e presente nas dificuldades e conquistas. Pela maneira otimista com que sempre me orientou e até mesmo pelas cobranças e inquietações que me fizeram buscar a qualidade em primeiro lugar na confecção deste trabalho.

Aos colegas de pós-graduação, e aos funcionários do Instituto de Geociências da Unicamp.

Aos professores Asit Choudhuri e Elson P. Oliveira pelas sugestões e críticas apresentadas no exame de qualificação.

À Fábio Roberto Zambello pelo auxílio na editoração das figuras e tabelas e principalmente pelo carinho e amizade.

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.

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL
SEÇÃO CIRCULANTE

SUMÁRIO

DEDICATÓRIA	iii
AGRADECIMENTOS	iv
ÍNDICE	v
LISTA DE TABELAS	vii
LISTA DE FIGURAS	viii
RESUMO	ix
ABSTRACT	x

ÍNDICE

1. Introdução	1
1.1 Geoquímica analítica de rochas silicáticas	1
1.2 Controle de qualidade e garantia da qualidade	5
1.3 Variação da precisão com a concentração	8
1.4 Uso de duplicatas no controle da precisão	9
1.5 Objetivos	11
2. Materiais e Métodos	12
2.1 Materiais	12
2.2 Preparação da amostra	14
2.3 Preparação de pastilhas prensadas	14
2.4 Preparação dos discos de vidro	15
2.5 Determinação da perda ao fogo (% PF)	15
2.6 Condições analíticas	15
2.7 Limites de detecção	17
2.8 Monitor	17
2.9 Calibração	18
2.10 Atualização da calibração	18
2.11 Controle de qualidade das análises de rotina	19
2.12 Análise de amostras duplicadas	19

3. Resultados e discussão	21
3.1 Preparação da amostra	21
3.2 Elaboração dos programas analíticos	22
3.3 Avaliação dos programas analíticos com a expressão de Horwitz	23
3.4 Comparação de resultados com valores certificados	28
3.5 Determinação de Ce, Cs, La, Nd, Sc, Sn e U	31
3.6 Precisão instrumental	33
3.7 Avaliação da precisão na preparação da amostra e sub-amostragem	36
3.8 Avaliação da precisão com o uso de duplicatas	39
4. Conclusões	46
Referências Bibliográficas	47
Anexos	50
Apêndices	58

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.1 Elementos reportados na caracterização dos materiais de referencia Potts (1997)	2
Tabela 1.2 Fontes de erros mais prováveis nas medidas analíticas (Kane 1997a)	4
Tabela 2.1 Materiais de referência utilizados na calibração dos programas	13
Tabela 2.2 Intervalo de concentração coberto pelos materiais de referência da curva de calibração	14
Tabela 2.3 Parâmetros instrumentais empregados nos programas analíticos	16
Tabela 3.1 Média dos resultados obtidos para materiais de referência e valores recomendados mais e menos o desvio da expressão de Horwitz	24
Tabela 3.2 Comparação da média dos resultados de dez repetições de análises com os intervalos de confiança (95%) para as amostras WS-E, PM-S e AC-E	30
Tabela 3.3 Média dos resultados de dez repetições de análises ($\pm 1s$) de materiais de referência para os elementos Ce, Cs, La, Nd, Sc, Sn e U e valores recomendados, mais ou menos o intervalo da expressão de Horwitz	32
Tabela 3.4 Resultados de análises replicatas de uma amostra de referência interna (BAC), o coeficiente de variação analítico (CV) e coeficiente de variação da expressão de Horwitz (RH_c)	38
Tabela 3.5 Coeficientes de variação (%) dos resultados em duplicata dos elementos maiores e traços nas três fases do processo analítico	41
Tabela 3.6 Comparação entre os coeficientes de variação obtidos na avaliação das amostras de rotina duplicadas e da amostra de referência interna BAC	42

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL
SEÇÃO CIRCULANTE

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1	Gráfico de controle do tipo Shewart	7
Figura 2.1	Esquema de duplicação das amostras de rotina	20
Figura 3.1	Seqüência de resultados obtidos para a amostra WS-E comparado com os valores recomendados (Govindaraju <i>et al.</i> 1994) mais e menos os limites da expressão de Horwitz	26
Figura 3.2	Coeficiente de variação em função da concentração de elementos maiores e traços em amostras de referência, comparados com a precisão esperada pela expressão de Horwitz	34
Figura 3.3	Seqüência de determinações da %SiO ₂ em amostras de referência, sem correção da deriva instrumental	36
Figura 3.4	Comparação entre a precisão obtida nas três etapas analíticas e a esperada pela expressão modificada de Horwitz	44



UNICAMP

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

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

**CONTROLE DE QUALIDADE NA ANÁLISE DE SILICATOS POR
ESPECTROMETRIA DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X**

RESUMO

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Maria Aparecida Vendemiatto

Esta dissertação propõe um método simples de controle da qualidade de resultados, na análise de silicatos por espectrometria de fluorescência de raios X, baseado na expressão de Horwitz modificada ($H_c = 0,01c^{0,8495}$), a qual prevê como a precisão analítica H_c varia com a concentração do analito c . A expressão foi utilizada para calcular H_c de cada valor recomendado VR dos materiais de referência utilizados para avaliar a exatidão. O intervalo $VR \pm H_c$ foi tomado como limite de aceitação dos resultados analíticos. Programas de determinação de elementos maiores (SiO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , MnO , MgO , CaO , Na_2O , K_2O , P_2O_5) em discos de vidro e de traços (Ba, Ce, Cr, Cs, Cu, Ga, La, Nb, Nd, Ni, Pb, Rb, Sc, Sn, Sr, Th, U, V, Y, Zn e Zr) em pastilhas prensadas foram elaborados e os resultados analíticos de nove materiais de referência foram avaliados. A adoção do intervalo $VR \pm H_c$ como critério de aceitação dos resultados foi útil para identificar deficiências e erros sistemáticos na calibração do espectrômetro e corrigi-los. Observou-se que os resultados dos elementos maiores facilmente atendem ao intervalo $VR \pm H_c$, enquanto para os elementos-traços, os resultados nem sempre caem naquele intervalo, especialmente quando a concentração é próxima do limite de detecção. Este efeito foi atribuído aos tempos de leitura (contagens) adotados e, também, às incertezas dos valores recomendados dos materiais de referência.

A precisão foi medida com a análise de dez pastilhas prensadas e dez discos de vidro de uma amostra de referência interna (BAC). Os coeficientes de variação da maior parte dos resultados encontram-se entre 0,2 e 2,6%.

Adicionalmente, o método de duplicação das amostras foi usado para avaliar a contribuição de cada etapa do processo analítico à precisão total. As etapas avaliadas foram a cominuição da amostra (homogeneização do material britado, quarteamento e moagem), a preparação dos discos de vidro e pastilhas prensadas e a medida instrumental. Para a maioria dos analitos (maiores e muitos traços), a cominuição é a etapa que mais contribui à incerteza analítica total, seguida da preparação dos discos de vidro ou pastilhas prensadas. Na faixa de menor concentração, isto é, para alguns elementos-traços, a precisão instrumental é a etapa cuja contribuição é dominante em relação às demais.



UNICAMP

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

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

**QUALITY CONTROL IN SILICATES ANALYSIS BY X-RAY FLUORESCENCE
SPECTROMETRY**

ABSTRACT

MASTER DISSERTATION

Maria Aparecida Vendemiatto

This dissertation proposes a simple method for quality control of results in silicate analysis by X-ray fluorescence spectrometry, based on the modified Horwitz expression, ($H_c = 0,01c^{0,8495}$), which allows to foresee the analytical precision H_c according to the analyte concentration c . The expression was used to calculate H_c of each recommended value RV of the reference materials used to evaluate the accuracy. The interval $RV \pm H_c$ was taken as limits to accept the analytical results. Analytical programs for determination of major elements (SiO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , MnO , MgO , CaO , Na_2O , K_2O , P_2O_5) in glass disks and of traces (Ba, Ce, Cr, Cs, Cu, Ga, La, Nb, Nd, Ni, Pb, Rb, Sc, Sn, Sr, Th, U, V, Y, Zn e Zr) in pressed pellets were prepared and analytical results of nine reference materials were evaluated. The interval $RV \pm H_c$ as criterion for acceptance of results was useful to identify deficiencies and systematic errors of the spectrometer calibration, and to correct them. It was observed that results of major elements easily fall within the interval $RV \pm H_c$, while results of trace elements sometimes exceed it, specially when concentration is close to the detection limit. This effect was attributed to the counting times adopted for analysis and, also, to the uncertainties associated to the recommended values of the reference materials.

The precision was measured by analysis of ten pressed pellets and ten glass disks of an in-house reference sample (BAC). The coefficients of variation of most results were between 0.2 and 2.6%.

Additionally, the method of sample duplication was used to evaluate the contribution of each stage of the analytical process to the whole precision. Sample comminution (homogenisation of crushed material, quartering and grinding), is the step that contributes mostly to the whole analytical uncertainty, followed by glass disks and pressed pellets preparation. At the low level concentration, i.e., for some trace elements, the instrumental measurement represents the dominant contribution, in comparison to the others.

1. INTRODUÇÃO

1.1 Geoquímica analítica de rochas silicáticas

As aplicações da geoquímica analítica tem sido cada vez mais abrangentes. Além das determinações de elementos maiores e traços rotineiramente usados em geoquímica moderna, existem hoje aplicações geoquímicas para quase todos os elementos da tabela periódica. Pode-se afirmar que há um sinergismo entre a evolução do conhecimento geológico, especialmente da geoquímica e petrologia e os avanços nas técnicas e métodos utilizados para a obtenção de dados nestas áreas de conhecimento.

Até 1950, as análises de rotina eram baseadas principalmente em separações químicas seguidas por uma determinação gravimétrica ou volumétrica, os chamados métodos clássicos de análise. Estes métodos foram substituídos por técnicas instrumentais como a espectrometria de absorção atômica (AAS), a fluorescência de raios X (FRX) e a análise por ativação com nêutrons instrumental (INAA) que surgiram nos anos 60; a análise por espectrometria de emissão atômica com fonte de plasma induzido (ICP-OES) nos anos 70 e espectrometria de massa com fonte de plasma induzido (ICP-MS) nos anos 80.

O uso destas técnicas instrumentais permitiu que muito mais amostras passassem a ser analisadas, para um número cada vez maior de analitos e com limites de detecção cada vez menores. Esta evolução pode ser exemplificada com o número de resultados fornecidos pelos laboratórios participantes na caracterização de materiais de referência usados em geoquímica analítica e na primeira rodada do teste de proficiência GeoPT, realizado com a amostra OU-1, conforme a Tabela 1.1 (Potts 1997). No estudo do anortosito AN-G (Govindaraju 1980), somente 12 elementos-traços foram caracterizados, enquanto para granito AC-E (Govindaraju 1987), aquele número praticamente dobrou, com significativa participação de elementos de terras raras.

Os trabalhos coletivos de caracterização de materiais de referência geológicos mostram também as principais tendências de utilização das técnicas analíticas multi-elementares. No caso dos elementos maiores, o uso inicial da AAS, na década de 60, foi rapidamente substituído pela FRX, e também, posteriormente pelo ICP-OES. No

caso dos elementos-traços, o ICP-OES, a FRX, a AAS e a INAA são empregados mas recentemente, tem havido uma declínio no uso da duas últimas, e preferência tem sido dada à técnica de ICP-MS. Na sua revisão sobre as técnicas mais utilizadas na produção de dados geoquímicos de rotina no passado, presente e futuro, Potts (1997) conclui que a FRX e ICP-MS provavelmente serão as técnicas mais utilizadas nos anos vindouros.

Tabela 1.1 Elementos para os quais 20 ou mais laboratórios reportaram resultados na caracterização dos materiais de referência citados e no teste de proficiência GeoPt1

Ano	Amostra	Elementos com 20 ou mais resultados reportados
1980	AN-G	Ba, Co, Cr, Li, Ni, Pb, Rb, Sr, V, Y, Zn, Zr
1987	AC-E	Os mesmo que em 1980 mais: Be, Ce, Cs, Dy, Eu, Ga, Gd, Hf, La, Lu, Nb, Nd, Sc, Sm, Ta, Tb, U, Yb
1994	WS-E	Os mesmos de 1987 mais: Er, Ho, Mo, Pr, Sn, Tm (mas não incluindo Be, Cs, Li)
1997	OU-1	As, Ba, Ce, Co, Cr, Cu, Er, Eu, Ga, Gd, Hf, Ho, La, Lu, Nb, Nd, Ni, Pb, Pr, Rb, Sc, Sm, Sr, Tb, Th, V, Y, Yb, Zn, Zr

Potts (1997)

A FRX moderna é bem conhecida pela sua excelente performance na análise de rochas, sendo a técnica mais empregada na análise deste tipo de matriz (Potts 1997). Esta popularidade deve-se à simplicidade na preparação das amostras e à rapidez analítica. A FRX é uma técnica que utiliza um procedimento comparativo, isto é, as intensidades medidas nas amostras desconhecidas são comparadas às de padrões, que neste caso específico costumam ser materiais de referência. Portanto, antes da análise é efetuada a calibração do instrumento para as aplicações desejadas. A precisão analítica final e a exatidão dependem de vários fatores como a estabilidade instrumental, o procedimento de calibração, a incerteza associada aos valores recomendados dos materiais de referência usados para calibração do instrumento, a preparação da amostra e a estratégia adotada para manter os resultados dentro de

certos limites aceitáveis. Os espectrômetros modernos, em geral permitem obter medidas muito reprodutíveis, o que significa que no aspecto instrumental a precisão analítica não é mais fonte de grandes preocupações, nem para o analista e tampouco para o usuário.

O método analítico escolhido deve ter sido minuciosamente testado para a sua finalidade de uso. Entretanto, isto não exclui a possibilidade de erros sérios. Há duas categorias principais de erros analíticos: erros ao acaso e erros sistemáticos, que geram imprecisão e tendências, respectivamente. É importante categorizar os erros porque eles possuem diferentes fontes, correções e conseqüências para a interpretação dos dados. Erros ao acaso causam desvios positivos e negativos nos resultados, em relação à população média. Os erros sistemáticos se manifestam como uma anomalia, isto é, várias determinações apresentam uma tendência de resultados estarem acima ou abaixo do valor verdadeiro. Erros sistemáticos afetam a exatidão, isto é, a proximidade do resultado com o valor verdadeiro. Duas formas de erros sistemáticos podem ser consideradas. Tendências persistentes podem afetar todo o sistema analítico (para um determinado tipo de material) por um longo tempo e afetará todos os resultados. Como este erro costuma ser pequeno, comparado com o erro ao acaso, ele só será identificado depois do sistema estar em operação por longo tempo. Ele pode ser considerado um erro tolerável.

O segundo tipo é a tendência introduzida por uma deficiência ou defeito no sistema (por exemplo, o engano no uso do volume da pipeta). Este tipo de tendência não é tolerável, mas freqüentemente é grande e pode ser facilmente detectado pelo sistema de controle de qualidade. A Tabela 1.2 apresenta as prováveis fontes de erros nas medidas analíticas, conforme descritas por Kane (1997a).

Tabela 1.2 Fontes de erros mais prováveis nas medidas analíticas (Kane 1997a)

Incertezas associadas com a amostra <ul style="list-style-type: none">Amostra não apropriada para o propósito da medidaAmostra apropriada, mas instável durante o uso ou o armazenamentoIncerteza da amostra maior que o propósito da medidaAmostra não homogênea
Erros ao acaso <ul style="list-style-type: none">Repetibilidade da medida instrumentalRepetibilidade analítica
Erros espúrios <ul style="list-style-type: none">Erros de transcrição da massa e ou do sinal nos registros analíticosErro de leitura do sinal analógicoMal funcionamento do instrumento durante as medidasPerda de amostra devido à ineficiência técnica
Erros analíticos <ul style="list-style-type: none">Desconhecimento dos fatores que influenciam a exatidão das medidasNão correção ou correção incompleta dos efeitos de matrizNão correção ou correção incompleta de interferências espectraisSeparação ou pré-concentração incompleta do analito da sua matrizIncertezas nos valores dos materiais de referência utilizados na calibraçãoAproximações e suposições incorporadas no processo de medidaIncertezas em massas, materiais volumétricos, etc...Resolução instrumental insuficienteControle inadequado das condições ambientais

Thompson (2000), classifica os erros em grupos operacionais, e define essas fontes de erro hierarquicamente como uma “escada de erros” onde o resultado final é composto pela soma de cada um destes degraus:

$$\text{Resultado} = \text{valor verdadeiro} + \text{erro}_{\text{método}} + \text{erro}_{\text{laboratório}} + \text{erro}_{\text{lote}} + \text{erro}_{\text{repetibilidade}} \quad (1.1)$$

Estes níveis de erros formam uma hierarquia porque no curso normal dos eventos, muitas medidas são feitas em um lote, muitos lotes são conduzidos no laboratório, muitos laboratórios usam o mesmo método e, freqüentemente, muitos métodos são usados para os mesmos propósitos.

Os erros estão sempre presentes, mesmo que insignificantes. Em alguns casos, as fontes de erros são idênticas para cada material analisado, em outros casos, o método é aplicado a uma classe de materiais, com variações na matriz.

Um ponto de partida para detectar e minimizar os erros inicia-se com um procedimento de operação padrão (SOP) que é uma padronização de todos os métodos usados em rotina no laboratório (Kane 1991), e é parte importante em programas de controle de qualidade.

1.2 Controle de qualidade e garantia da qualidade

Programas de controle e de garantia da qualidade (CQ e GQ, respectivamente) tem a finalidade de "medir" os erros e assegurar ao usuário que eles são "aceitáveis" para o nível de confiança necessário. Somente conhecendo o nível de confiança da medida é que podemos responder às perguntas: quão largos são os erros? Eles são aceitáveis para o uso que queremos fazer dos resultados?

Na implantação de um programa de controle de qualidade devem ser observadas as seguintes etapas (Johnson 1993):

- ✓ Treinamento operacional. As pessoas que trabalham diretamente no manuseio das amostras no laboratório devem possuir nível de instrução adequado, ter conhecimento das metodologias e ser devidamente treinadas.
- ✓ Infra-estrutura adequada e bem mantida. O local de trabalho deve estar limpo, organizado e apresentar os materiais necessários ao trabalho, em boas e seguras condições de uso.
- ✓ Equipamentos calibrados. Para que um equipamento seja capaz de gerar resultados confiáveis é necessária uma escala de manutenção regular, um rigoroso ajuste, seguido de procedimento de calibração. Todos equipamentos devem possuir um

diário, onde são registradas informações relevantes sobre a operação do equipamento.

- ✓ Documentação. Todos os aspectos de manuseio das amostras desde o recebimento delas no laboratório até o resultado analítico devem ser reportados e descritos em detalhes no manual de procedimentos do laboratório.
- ✓ Controle de amostras. Podem ser utilizadas amostras de materiais de referência ou pares de amostras em duplicatas. Johnson (1993), sugere o uso de gráficos de controle estatísticos do tipo Shewart (Figura 1.1).
- ✓ Testes de proficiência. Além do controle de rotina, os laboratórios podem avaliar a qualidade dos dados obtidos participando de testes de proficiência específicos.

Na prática, o controle de qualidade de rotina é efetuado com a análise simultânea de amostras de referência, do uso de amostras duplicadas, de gráficos de controle (Johnson 1993), da verificação do total dos constituintes e mais recentemente da participação nos testes de proficiência elaborados para laboratórios geoquímicos. Cada laboratório tem seu próprio procedimento, mas em geral, se analisa pelo menos uma ou duas amostras de referência (internacional, interna ou ambas) com cada lote de amostras desconhecidas. Amostras de referência internacionais não podem ser preparadas a cada novo lote de amostras desconhecidas, portanto elas são utilizadas principalmente para verificar a exatidão instrumental. Neste ponto, cabe ao analista decidir se os resultados são ou não aceitáveis.

Gráficos de controle são utilizados para auxiliar o analista nesta decisão. Em cada gráfico, o analista usa a precisão analítica previamente avaliada, para colocar os limites de aceitação dos resultados, representados pelas linhas da Figura 1.1. As linhas assinaladas de mais e menos dois e três desvios-padrões em relação ao valor médio, são os limites de controle e de ação, respectivamente. Os gráficos de controle são muito úteis, porém requerem uma avaliação prévia da precisão para cada analito. Ao mesmo tempo, a exatidão deve ser checada a cada novo lote, com a análise de um material de referência.

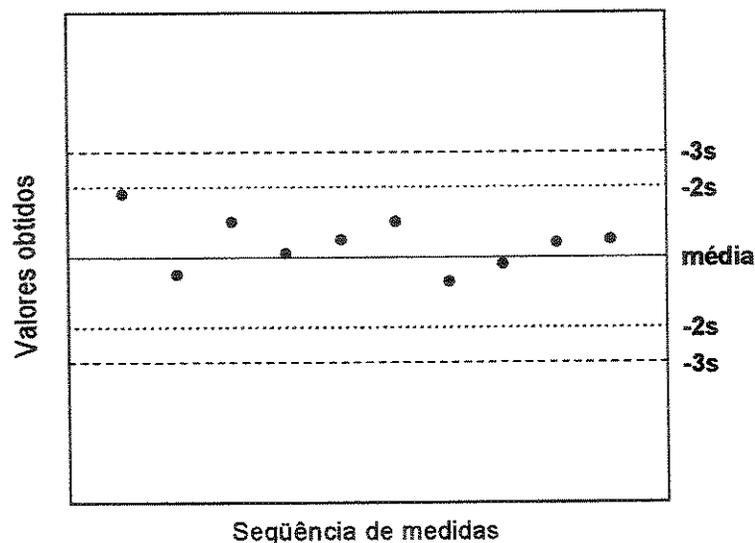


Figura 1.1 Gráfico de controle do tipo Shewart, onde as medidas obtidas numa seqüência temporal encontram-se representadas pelos pontos. As linhas representam o valor esperado e a incerteza associada (média $\pm 2s$; $3s$)

Para avaliar se um resultado é aceitável ou não, Kane (1991) sugere o uso do intervalo do valor certificado (ou recomendado) $\pm 2s$, onde s é o desvio padrão do conjunto de resultados usados por ocasião da caracterização do material de referência. No entanto, estes desvios-padrões nem sempre são conhecidos e podem estar dentro de um amplo intervalo. Uma alternativa melhor é verificar se os erros sistemáticos são significantes estatisticamente, pela comparação com o intervalo de 95% de confiança, fornecido pelo produtor do material de referência. Quando materiais de referência geológicos são considerados, nem sempre o intervalo de confiança é conhecido. Além disso, os valores recomendados para a maioria dos materiais de referência geológicos foram determinados sem uniformidade de preparação, isto é, cada laboratório participante do trabalho de certificação, usa seu próprio procedimento, o qual podem gerar incertezas. Portanto, muitas vezes o analista faz um julgamento subjetivo no momento de aceitar ou não o resultado de um determinado lote de amostras.

Uma proposta deste trabalho é utilizar a expressão modificada de Horwitz ($H_{(c)} = 0,01c^{0,8495}$) que prevê como a precisão analítica $H_{(c)}$ varia com a concentração c (expressa de forma potencial, sendo $1 \mu\text{g g}^{-1} = 10^{-6}$), para estabelecer limites de

aceitação dos resultados. Isto significa que para os materiais de referência, os valores certificados ou recomendados (VR) para cada analito mais ou menos a precisão $H_{(c)}$ são usadas para avaliar a exatidão obtida ($VR \pm H_{(c)}$).

I.3 Variação da precisão com a concentração

A investigação da relação existente entre a precisão analítica e a concentração do analito auxilia na identificação das fontes e natureza do erro analítico, o qual serve de referência para a garantia da qualidade. Num sistema analítico, onde o material testado difere somente em termos da concentração do analito, isto é, não há diferenças significativas na matriz, é esperado que se encontre uma relação definida entre a concentração do analito e a precisão que pode ser determinada. Em geral a precisão absoluta, ou o desvio padrão (σ), aumenta com a concentração (c), ao passo que a precisão relativa ou desvio padrão relativo [(RSD) = σ/c] decresce com a concentração (Thompson 1988).

Gao *et al.* (1999) em seu trabalho de investigação da relação entre a precisão e a concentração utilizando amostras de solos e água, descrevem diferentes modelos utilizados por alguns autores para o cálculo desta relação. Horwitz *et al.* (1980) estudaram os resultados analíticos dos constituintes maiores e traços em alimentos e medicamentos fornecidos por 50 laboratórios e estabeleceram uma equação geral na forma de função exponencial para a relação entre o desvio padrão e a concentração:

$$H_{(a)} = 0,02c^{0,8495} \quad (1.2)$$

onde, a precisão $H_{(a)}$ é dada em termos da concentração c , (expressa como sendo: $1 \mu\text{g g}^{-1}$ equivalente a 10^{-6}). Um estudo posterior realizado por Horwitz e Albert (1995) demonstrou a aplicabilidade desta expressão também para análises geoquímicas.

A expressão de Horwitz é utilizada pelos organizadores do teste de proficiência internacional para laboratórios geoquímicos "GeoPT Proficiency Test" (Thompson *et al.* 1996) para determinar a precisão (σ) de cada analito a partir dos valores atribuídos e calcular o escore (z) dos dados dos laboratórios participantes do teste. Os resultados são avaliados dentro de duas categorias distintas: geoquímica pura ou geoquímica aplicada, escolhida pelo laboratório participante. Por exemplo, se a produção de

análises num dado laboratório é preferencialmente destinada a estudos de litogeoquímica, os seus resultados no teste de proficiência são avaliados na categoria geoquímica pura, enquanto laboratórios cuja principal demanda é atender programas de exploração geoquímica e mapeamentos, escolheriam a categoria geoquímica aplicada. Para geoquímica pura, a precisão deve ser o dobro da fornecida pela expressão acima, isto é, $\sigma = 0,01c^{0,8495}$. Os resultados individuais de cada laboratório são convertidos em escore z usando a função $z = (x - Xa)/\sigma$, onde Xa é o valor atribuído, obtido pelo tratamento estatístico dos dados e σ o desvio padrão, calculado pela expressão. São considerados aceitáveis, valores compreendidos entre $z = \pm 2$. Quando os valores de z estão fora deste intervalo, as causas devem ser investigadas e ações corretivas efetuadas.

Neste trabalho, o intervalo usado para avaliação dos dados é a metade do posto acima, isto é, equivaleria a $z = \pm 1$. Este critério é importante, pois a incerteza dos resultados obtidos num dado laboratório é somente parte da escada dos erros mencionada anteriormente. Para adicionar os demais componentes que afetam a precisão total e a exatidão final, a contribuição da etapa de preparação das amostras, que inclui a sub-amostragem, também deve ser considerada. O método de análise de amostras em duplicatas permite uma estimativa rápida e realista da precisão do sistema analítico.

1.4 Uso de duplicatas no controle da precisão

A comparação de resultados de amostras analisadas em duplicata, tem sido usado por analistas para julgar a repetibilidade das suas análises (Thompson e Howarth 1973, 1976).

A variabilidade de um resultado analítico em geoquímica é dada pela soma de quatro fatores: a) a variabilidade de origem geológica, b) a variabilidade produzida durante a coleta, c) a variabilidade introduzida durante a preparação da amostra (trituração, quarteamento, moagem e sub-amostragem) e d) a incerteza associada à medida analítica (Richardson 1993). A variabilidade analítica resulta da soma das duas últimas.

$$V \text{ variabilidade total} = V \text{ geológica} + V \text{ coleta} + V \text{ analítica} \quad (1.3)$$

Para evidenciar qualquer variabilidade de origem geológica é necessário minimizar os demais componentes da expressão, tendo sido sugerido que a variabilidade de origem geológica represente 80% da variabilidade total (Richardson 1993). A variabilidade das partes do sistema analítico é determinada na prática pela medida da variância de cada uma das partes que o compõe. Exemplos de erros introduzidos durante a amostragem podem ser encontrados na literatura. Ramsey (1997), num trabalho realizado com solos, mostrou que a incerteza associada à amostragem pode chegar a 55%. A variância introduzida durante a coleta das amostras, apesar de poder ser significativa, não será objeto de estudo neste trabalho, ficando aqui em aberto esta possibilidade para ser desenvolvida num trabalho futuro. A variância total (v_t) é definida como sendo o quadrado do desvio-padrão (s^2), e pode ser obtida pela soma numérica das variâncias introduzidas em cada etapa do processo. Assim, em um processo com “r” passos tem-se:

$$v_t = v_1 + v_2 + \dots v_r = s_1^2 + s_2^2 + \dots s_r^2 \quad (1.4)$$

Neste estudo, as etapas avaliadas foram a moagem da amostra, a preparação das pastilhas prensadas e discos de vidro e a medida instrumental.

Na avaliação dos resultados obtidos, cada par de duplicatas (x_1 , x_2) é usado para calcular a média (\bar{x}), o módulo da diferença absoluta $|x_1 - x_2|$ e o módulo da diferença absoluta como uma percentagem da média $|x_1 - x_2| \%$, conforme sugerido por Thompson e Howarth (1976). O valor mediano destas percentagens fornece uma estimativa do coeficiente de variação (CV) da população de dados e, também, uma estimativa da precisão total, desde que, os resultados das determinações estejam bem acima do limite de detecção (Gill e Ramsey 1997).

A desvantagem de duplicação das amostras é o aumento do custo e do tempo analítico. É difícil, no entanto, avaliar as implicações do uso de dados analíticos incorretos, podendo ser necessário rejeitar os dados ou aceitar as conseqüências de interpretações incorretas. É simples demonstrar que um controle de qualidade efetivo pode representar um gasto pequeno e dar a segurança quanto à adequação dos resultados.

I.5 OBJETIVOS

Propor e avaliar os méritos do uso da expressão de Horwitz modificada ($H_{(c)} = 0,01c^{0,8495}$), para controlar a exatidão instrumental na análise de silicatos por fluorescência de raios X, utilizando amostras de materiais de referência. Estabelecer limites como critério de aprovação de lotes de amostras de rotina.

Avaliar a contribuição das etapas de cominuição (homogeneização e moagem), preparação das amostras e medida instrumental à qualidade final dos resultados analíticos de elementos maiores e traços, através da inserção de duplicatas nas diferentes fases do processo analítico.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

A espectrometria de fluorescência de raios X é uma técnica analítica comparativa. Durante a análise de amostras desconhecidas, o sinal obtido é transformado em concentração, após a comparação com amostras de composição conhecida, isto é, padrões. Frequentemente, estes são materiais de referência, idealmente certificados para os constituintes de interesse.

As seguintes etapas são necessárias na elaboração de um programa analítico:

- ✓ Estabelecimento das condições analíticas para cada elemento a ser analisado (linha analítica, cristal analisador, posição do background, tempos de leitura, seleção de altura de pulso, interferências espectrais que devem ser corrigidas)
- ✓ Escolha, preparação e leitura dos padrões
- ✓ Calibração
- ✓ Avaliação da calibração pela análise de materiais de referência independentes

Dois programas analíticos foram elaborados, sendo um deles destinado à determinação de elementos maiores e menores (SiO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , MnO , MgO , CaO , Na_2O , K_2O e P_2O_5) e outro, à determinação de 21 elementos-traços (Ba, Ce, Cr, Cs, Cu, Ga, La, Nb, Nd, Ni, Pb, Rb, Sc, Sn, Sr, Th, U, V, Y, Zn e Zr).

2.1 Materiais

Um espectrômetro de fluorescência de raios X seqüencial (Philips, PW2404), equipado com tubo de raios X com ânodo de ródio, com potência máxima de 4 kW foi utilizado.

As amostras de referência utilizadas na calibração do espectrômetro apresentadas na Tabela 2.1 foram selecionadas de forma a cobrir um amplo intervalo de concentração dos analitos, conforme ilustrado na Tabela 2.2.

Tabela 2.1 Materiais de referência utilizados na calibração dos programas analíticos (+) e/ou na avaliação dos resultados (*)

Amostra	Maiores	Traços	Classificação	Produtor
AGV-1	+	+	andesito	
BCR-2 *			basalto	
BHVO-1	+	+	basalto	
BHVO-2*			basalto	
BIR-1	+	+	basalto	
DNC-1	+	+	dolerito	
DTS-1	+		dunito	USGS - USA
GSP-2*		+	granodiorito	
QLO-1	+	+	quartzo-latito	
RGM-1*	+	+	riolito	
SDC-1	+	+	mica-xisto	
STM-1	+	+	sienito	
W-2	+	+	diabásio	
MRG-1	+	+	gabro	
SY-3	+	+	sienito	CCRMP - Canadá
SY-4	+		diorito gnaissé	
AC-E*	+	+	granito	
AL-I	+		albita	
AN-G	+	+	anortosito	
BE-N	+	+	basalto	
DR-N	+		diorito	
FK-N	+		feldspato potássico	
GS-N	+	+	granito	SARM, CRPG - França
MA-N	+	+	granito	
Mica-Fe		+	biotita	
Mica-Mg		+	flogopita	
PM-S*			microgabro	
UB-N*			serpentinita	
WS-E*			dolerito	
JR-1*			riolito	
JB-2		+	basalto	GSJ - Japão
GSR-1		+	granito	
GSR-2		+	andesito	
GSR-3		+	basalto	IGGE - China
GSR-4	+	+	arenito	
GSR-5		+	folhelho	
NIM-D	+	+	dunito	
NIM-G	+	+	granito	
NIM-L	+		lujaunito	
NIM-N	+		norito	MINTEK- África do Sul
NIM-P	+		piroxenito	
SARM-39		+	kimberlito	
NBS278	+	+	obsidiana	NIST - USA
NBS688	+	+	basalto	
SiO ₂	+	+	quartzo	Merck

* amostras de referência utilizadas no controle de qualidade analítico, para os dois programas.

Tabela 2.2 Intervalo de concentração coberto pelos materiais de referência utilizados como padrões nas curvas de calibração

Analito	Intervalo de concentração	Analito	Intervalo de concentração
Majores (%)			
SiO ₂	38,20 – 99,9	Na ₂ O	0 – 10,59
Al ₂ O ₃	0 – 29,8	K ₂ O	0 – 12,81
Fe ₂ O ₃	0 – 17,9	MnO	0 – 0,77
MgO	0 – 49,6	P ₂ O ₅	0 – 1,39
CaO	0 – 15,9	TiO ₂	0 – 3,77
Traços (µg g ⁻¹)			
Ba	0 – 4000	Rb	0 – 3600
Ce	0 – 2230	Sc	0 – 55
Cr	0 – 2900	Sn	0 – 900
Cs	0 – 640	Sr	0 – 1400
Cu	0 – 225	Th	0 – 1003
Ga	0 – 59	U	0 – 650
La	0 – 1340	V	0 – 575
Nb	0 – 270	Y	0 – 718
Nd	0 – 670	Zn	0 – 1300
Ni	0 – 2050	Zr	0 – 1210
Pb	0 – 133		

2.2 Preparação da amostra

As amostras de referência foram empregadas conforme recebidas dos produtores (normalmente com tamanho de partícula < 75 µm), ou seja, sem moagem adicional para evitar contaminações. As amostras foram homogeneizadas nos próprios recipientes, antes de tomar as alíquotas utilizadas nas análises. Os frascos de vidro foram agitados manualmente e as amostras fornecidas em pacotes foram homogeneizadas com espátula.

2.3 Preparação de pastilhas prensadas

A determinação dos elementos-traços foi efetuada nas amostras preparadas como pastilhas prensadas, confeccionadas com 9,0 g de amostra e 1,5 g de cera em pó (Hoeschst, Alemanha). Esta mistura foi homogeneizada em misturador automático Mixer Mill 8000 (Spex, USA) e prensada por um minuto com pressão de 119 MPa, em

prensa hidráulica HTP 40 (Herzog, Alemanha), obtendo-se pastilhas com 40 mm de diâmetro e espessura mínima de 3,5 mm.

2.4 Preparação dos discos de vidro

A determinação de elementos maiores foi feita nas amostras preparadas como discos de vidro. A amostra e o fundente, constituído por uma mistura de metaborato e tetraborato de lítio (80/20 p/p) (Spectroflux 100B, Johnson Matthey, USA), foram secados em estufa a 105 °C por pelo menos duas horas. Após o resfriamento em dessecador, a amostra (1,2000 g) e o fundente (6,0000 g) foram pesados diretamente em cadinho Pt–Au. Após a homogeneização com uma pequena espátula e a adição de duas gotas de solução de iodeto de lítio, a mistura foi fundida num equipamento de fusão Fluxy 300 (Claisse, Canadá). Ao término da fusão, o material fundido é automaticamente vertido em molde da mesma liga metálica, sendo o vidro formado por resfriamento controlado. O processo total de fusão tem duração de 10 minutos.

2.5 Determinação da perda ao fogo (% PF)

A percentagem de perda ao fogo foi determinada numa alíquota de 2 g de amostra seca (105 °C), pesada em cadinho de porcelana pré-calcinado e aquecida em forno a 1000 °C durante uma hora e meia. Esta medida é necessária porque durante a fusão para a preparação do disco, a perda de componentes voláteis (principalmente H₂O e CO₂), afeta a diluição final da amostra:fundente. O valor de perda ao fogo é utilizado para corrigir matematicamente aquele efeito.

2.6 Condições analíticas

Os parâmetros instrumentais utilizados nos dois programas analíticos são apresentados na Tabela 2.3. Para cada analito, são mencionados a linha analítica, o cristal analisador, os ângulos 2θ do pico e do background (bkg), o tempo de leitura, o(s) detetor(s), as interferências espectrais consideradas e os limites de detecção. Ao pé da tabela encontram-se informações adicionais, dentre as quais, as condições de operação do tubo de raios X.

Tabela 2.3 Parâmetros instrumentais empregados nos programas analíticos

Elemento	Linha	Cristal	Pico (2 θ)	bkg ($\pm 2\theta$)	Tempo pico+bkg (s)	Detetor	Linhas dos interferentes	LLD (3 σ) ($\mu\text{g g}^{-1}$)
Si	K $_{\alpha}$	InSb 111	144,67	2,37	20 + 4	F		73
Ti	K $_{\alpha}$	LiF 200	86,15	-0,96	20 + 10	F	BaL $_{\alpha 1}$	24
Al	K $_{\alpha}$	PE 002	145,01	2,39	30 + 4	F		86
Fe	K $_{\alpha}$	LiF 200	57,51	-0,92	14 + 4	Duplex		26
Mn	K $_{\alpha}$	LiF 200	62,98	0,96	16 + 4	Duplex	CrK $_{\beta 1,3}$	12
Mg	K $_{\alpha}$	PX1	22,95	2,06	24 + 4	F	AlK $_{\alpha}$	87
Ca	K $_{\alpha}$	LiF 200	113,12	-0,98	18 + 4	F		99
Na	K $_{\alpha}$	PX1	27,75	1,64	30 + 4	F	MgK $_{\alpha}$, ZnL $_{\alpha 1,2}$	150
K	K $_{\alpha}$	LiF 200	136,66	2,42	16 + 4	F		29
P	K $_{\alpha}$	Ge 111	141,03	2,05	26 + 10	F	Ca2K $_{\beta 1,3}$	29
Ba	L $_{\alpha 1}$	LiF 200	87,18	1,17	70 + 70	F	TiK $_{\alpha 1,2}$, ScK $_{\beta 1,3}$	7
Ce	L $_{\beta 1}$	LiF 200	71,63	2,44	80 + 60	Duplex	CsL $_{\gamma 1}$, NdL $_{\alpha 1,2}$	3
Cr	K $_{\alpha}$	LiF 200	69,35	1,16	40 + 80	F	VK $_{\beta 1,3}$, LaL $_{\beta 2}$	3
Cs	L $_{\alpha 1}$	LiF 200	91,81	1,05	30 + 30	F		11
Cu	K $_{\alpha}$	LiF 200	45,00	2,00	40 + 40	C		1
Ga	K $_{\alpha}$	LiF 200	38,89	0,75	20 + 10	C	Nb2K $_{\beta 1,3}$, PbL $_{\gamma 1}$	3
La	L $_{\alpha 1}$	LiF 200	82,90	1,64	80 + 60	F	CsL $_{\beta 1,4}$	4
Nb	K $_{\alpha 1}$	LiF 200	21,36	-0,45 0,34	80 + 50/50	C	YK $_{\beta 1,3}$, UL $_{\beta 2}$, ThL $_{\beta 1,3}$	0,5
Nd	L $_{\beta 1}$	LiF 200	65,14	0,49	80 + 60	Duplex	LaL $_{\gamma 1}$	8
Ni	K $_{\alpha}$	LiF 200	48,64	1,12	40 + 40	C	Y2K $_{\alpha}$, Rb2K $_{\beta 1,3}$	1
Pb	L $_{\beta 1}$	LiF 200	28,22	0,49	60 + 60	C	ThL $_{\alpha 2}$, Sn2K $_{\alpha 2}$	1
Rb	K $_{\alpha 1}$	LiF 200	26,58	0,49	50 + 50	C	UL $_{\alpha 2}$	0,5
Sc	K $_{\alpha}$	LiF 200	97,67	-0,58	80 + 60	F		5
Sn	K $_{\alpha 1}$	LiF 200	14,00	0,50	30 + 30	C		3
Rh	K $_{\alpha C}$	LiF 200	18,42		10	C		
Sr	K $_{\alpha 1}$	LiF 200	25,11	0,58	50 + 50	C		1
Th	L $_{\alpha 1}$	LiF 220	39,20	-0,43	60 + 60	C	PbL $_{\beta 3}$	1,5
U	L $_{\alpha 1}$	LiF 200	26,11	0,92	80 + 60	C	RbK $_{\alpha}$	2
V	K $_{\alpha}$	LiF 220	123,16	-1,31	50 + 50	F	CsL $_{\beta 2}$, TiK $_{\beta 1,3}$, BaL $_{\beta 3}$	3
Y	K $_{\alpha 1}$	LiF 200	23,75	0,50	50 + 50	C	RbK $_{\beta 1,3}$, PbL $_{\gamma 1}$	1
Zn	K $_{\alpha}$	LiF 200	41,76	0,70	30 + 30	C	U2L $_{\beta 1}$	1,5
Zr	K $_{\alpha 1}$	LiF 220	32,03	0,75	40 + 40	C	SrK $_{\beta 1,3}$, ThL $_{\beta 2,4}$	1,5

F= detetor proporcional de fluxo; duplex: detetor proporcional de fluxo e detetor de xenônio selado; C= detetor de cintilação. O tubo de raios X foi operado com 40 kV e 50 mA para Si, 40 kV e 60 mA para os demais elementos maiores; 50 kV e 60 mA para Cr, Sc e V; 40 kV e 80 mA para La; 50 kV e 70mA para Nd e Cs e 60 kV e 50 mA para os demais elementos-traços. LLD: limite de detecção inferior.

2.7 Limites de detecção

O limite de detecção é definido como o menor sinal analítico que pode ser distinguido do sinal do background, dentro de um limite de confiança especificado.

Em muitas técnicas analíticas, e também na FRX, a magnitude do desvio-padrão no background é dependente da matriz da amostra (Potts 1992). Para o cálculo do limite de detecção foi aplicada a expressão abaixo que considera os dados obtidos para os materiais de referência da curva de calibração e faz parte do programa usado no espectrômetro PW 2404.

$$LLD = \frac{30000}{S} * \sqrt{\sum_{i=1}^N \alpha_i^2 * \frac{R_i}{T_i}} \quad (2.1)$$

$$S = \frac{R_{pico} - R_{background}}{Concentração} \quad (2.2)$$

onde, **S** é a sensibilidade, **R** é medida da intensidade (kcps), α é o fator de correção do efeito de matriz, *i* é o elemento de interesse e **T** é o tempo analítico total (pico + background).

2.8 Monitor

Uma amostra monitora foi utilizada para fazer a correção da deriva instrumental (*drift*). A amostra utilizada é denominada *Ausmon* que é uma amostra vítrea fornecida pela Philips e produzida por Keith Norrish. Esta amostra foi lida imediatamente antes da leitura dos padrões de calibração, sendo este considerado o momento inicial a partir do qual as diferenças de intensidade serão corrigidas. Uma observação das variações do número de contagens com o passar do tempo foi feita para estimar a frequência necessária para a leitura da amostra monitora.

2.9 Calibração

O procedimento de calibração parte da relação entre intensidade líquida medida (isto é, descontado o background e a intensidade proveniente de linhas interferentes) e a concentração da série de padrões. A regressão linear entre a intensidade líquida e a concentração pode ser calculada e representada graficamente. Raramente este procedimento produz uma calibração satisfatória. Para isto, inicia-se o procedimento matemático de correção de efeitos de matriz. Há inúmeros modelos de correção destes efeitos (Lachance e Claisse 1995) e neste trabalho foram empregados os chamados coeficientes de influência alfa, com a seguinte equação, embutida no aplicativo do instrumento:

$$[1+M]_I = 1 + \sum_{j=1}^N \alpha_{i,j} * Z_j \quad (2.3)$$

Onde $[1+M]$ corresponde ao fator de correção do efeito matriz, Z é a concentração do elemento interferente ($\mu\text{g g}^{-1}$), N é o número de elementos considerados na correção, α é o coeficiente de influência do elemento "j" sobre o elemento de interesse "i" e j é o elemento interferente.

Para os elementos-traços a correção pode ser efetuada também pelo método da razão entre a intensidade dos picos de interesse e o pico Compton da linha característica do tudo de raios X.

2.10 Atualização da calibração

O aplicativo utilizado (SuperQ) permite o uso de uma ferramenta de atualização da calibração (*calibration update*). Este tipo de correção não é instrumental e é indicada quando há alteração na preparação da amostra, como por exemplo, quando um novo lote de fundente é utilizado. Para utilizar esta ferramenta, alguns (dois ou mais) padrões da calibração são previamente selecionados e lidos imediatamente antes ou após as amostras da calibração propriamente dita. Desta forma são estabelecidas as condições iniciais e que servirão de comparação para as futuras leituras e ajustes. A seleção dos padrões de atualização deve contemplar amostras que tenham tanto altas como baixas

concentrações dos analitos. No programa de elementos maiores foram empregadas as amostras NBS278 e NBS688 e no de elementos-traços foram utilizadas as amostras AC-E, BE-N e GSR-4.

2.11 Controle de qualidade das análises de rotina

Uma amostra de referência interna, denominada BAC, preparada no laboratório por Toledo (1998) foi analisada para avaliar a incerteza associada com a preparação da amostra e com a sub-amostragem. A amostra BAC, quando originalmente preparada, foi armazenada em vinte frascos, e sub-amostras de dez destes foram usadas, após agitar os frascos para assegurar a homogeneidade do pó. Após a sua preparação, os dez discos de vidro e as dez pastilhas foram analisados (elementos maiores e traços) e uma das amostras (BAC-4) foi analisada dez vezes. A média e o desvio-padrão dos dez resultados analíticos desta amostra e das diferentes sub-amostras (BAC-4, BAC-5, BAC-6, BAC-7, BAC-9, BAC-10, BAC-11, BAC-12, BAC-13, BAC-14) foram calculados para avaliar a precisão instrumental e analítica, respectivamente.

2.12 Análise de amostras duplicadas

A precisão do processo analítico também foi avaliada pela análise de amostras duplicadas como descrito a seguir.

As amostras de composição desconhecida (amostras de rotina) analisadas no laboratório foram duplicadas aleatoriamente com a frequência de uma a cada vinte amostras. As amostras trazidas do campo e preparadas pelos usuários (em geral alunos de pós-graduação e professores), foram britadas e quarteadas no laboratório de preparação de amostras. A duplicação foi realizada durante o quarteamento sendo que uma dada amostra "A" britada deu origem a duas amostras moídas, que foram cadastradas no laboratório para preparação das respectivas pastilhas prensadas e discos de vidro. Os métodos de preparação das amostras estão descritos nos procedimentos PA-01, PA-02, PA-03, PA-04 e PA-05 do Laboratório Geoquímico do Instituto de Geociências da Unicamp e constam do apêndice desta dissertação.

Cada amostra (A) duplicada gerou duas amostras moídas (M1 e M2) e cada uma delas deu origem a duas pastilhas prensadas (P1 e P2) e dois discos de vidro (D1 e D2), conforme o esquema mostrado na Figura 2.1. A duplicação das pastilhas prensadas e dos discos de vidro permitiu avaliar a precisão analítica na etapa de preparação da amostra. A precisão instrumental foi avaliada através da leitura em duplicata (L1 e L2) de cada um dos discos e pastilhas preparados.

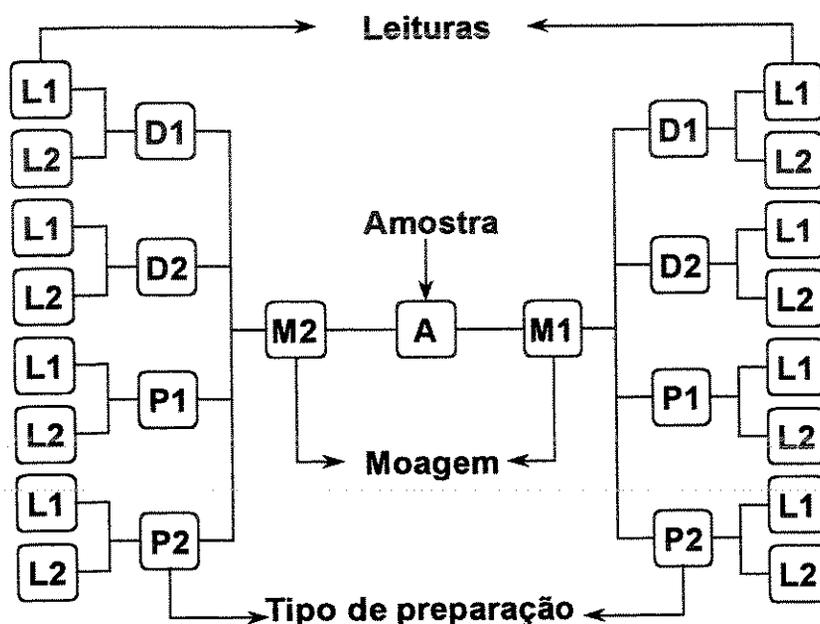


Figura 2.1 Esquema de duplicação das amostras de rotina

A duplicação das amostras de rotina, dependeu basicamente do trabalho dos usuários do laboratório. Com isso, o número de dados obtidos ficou prejudicado, pois alguns usuários do período em que esta avaliação foi realizada, já estavam com suas amostras moídas, impossibilitando a avaliação da precisão na fase de cominuição. Mesmo assim a duplicação foi feita nas fases subsequentes, mas os resultados não foram considerados na avaliação final. No total, doze amostras foram duplicadas e os resultados foram avaliados como sugerido por Thompson e Howarth (1976), pelo cálculo do coeficiente de variação e das diferenças entre as medidas (Gill e Ramsey 1997).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os elementos maiores, menores e traços foram determinados a partir da elaboração de dois programas analíticos distintos com preparação de amostras específica. A confecção do disco de vidro é um método bastante vantajoso, pois garante a homogeneização da amostra e foi usado na determinação de elementos maiores, menores e alguns traços, apesar destes últimos não terem sido considerados na avaliação. Por outro lado, esse método provoca uma inevitável diluição da amostra, que no caso de elementos-traços é indesejável, e por este motivo, para estes a determinação foi realizada em pastilhas prensadas.

Durante a fusão das amostras para a preparação dos discos de vidro, o enxofre presente pode reagir com a platina dos cadinhos, danificando-os irremediavelmente. Por este motivo, as amostras são inicialmente analisadas como pastilhas prensadas no programa de elementos-traços, para determinar a concentração de enxofre. Amostras com concentração de enxofre maior que $1000 \mu\text{g g}^{-1}$ são fundidas com adição de aproximadamente 0,01 g de LiNO_3 ao fundente (Tubrett *et al.* 1997).

3.1 Preparação da amostra

As amostras geológicas analisadas por FRX, devem estar na forma de pó com consistência de um talco, ser homogêneas e representativas. A especificação geral para trabalhos analíticos é que o pó deve passar através da peneira de 200 mesh, isto é, abertura de $74 \mu\text{m}$ (Potts 1992). Leake *et al.* (1969), num estudo sobre o tamanho das partículas obtidas após a moagem e o peneiramento (250 mesh, abertura $68 \mu\text{m}$) de amostras de vários tipos de rochas, observaram uma distribuição do tamanho dos grãos entre 10 e $55 \mu\text{m}$ com uma frequência máxima em torno de $35 \mu\text{m}$. Em aplicações de rotina o peneiramento de amostras não é comum, por ser demorado e poder ser uma fonte de contaminação da amostra. Uma forma prática de verificar se o pó está suficientemente fino, é friccionar uma pequena quantidade de amostra entre as pontas dos dedos, e verificar se os grãos não são percebidos.

A análise por FRX utilizando pastilhas prensadas pode dar origem ao chamado efeito pepita¹, decorrente da distribuição heterogênea dos minerais dentro da pastilha. A proveniência do sinal analítico depende da energia do fóton de raios X e da composição das amostras. Para elementos leves, a profundidade de penetração crítica é pequena, podendo ser menor que o tamanho do grão (Potts 1992). Por exemplo, em pastilha prensada, a profundidade de penetração da linha K α do Na é de 4,8 μm , enquanto a do Si é 13 μm e do Ca é 36 μm . A profundidade crítica de penetração aumenta com a energia dos fótons, sendo de 0,18 mm para Fe, 1,4 mm para Nb e mais de 10 mm para linhas K das terras raras. Um efeito mineralógico adicional pode ocorrer com minerais lamelares como a biotita, que tendem a alinhar-se preferencialmente com a superfície da pastilha durante a prensagem (Potts 1992).

Apesar da FRX apresentar as dificuldades mencionadas na preparação da amostra, o uso de outras técnicas analíticas nem sempre soluciona todos os problemas mineralógicos. Técnicas que envolvem o uso de ataques ácidos, como é ICP-OES e ICP-MS, também podem apresentar problemas de dissolução incompleta de certos minerais, como cromita e zircão. Com o zircão e outros minerais refratários, podem estar associados elementos terras raras, se a sua dissolução for incompleta, erros ocorrerão na determinação destes elementos (Hall e Plant 1992).

3.2 Elaboração dos programas analíticos

Na confecção do programa analítico, a escolha da linha espectral para cada elemento leva em conta principalmente, a obtenção do melhor sinal analítico. Entretanto, muitas vezes as linhas mais intensas não são as mais adequadas, por apresentarem sérias interferências espectrais. Uma pesquisa bibliográfica detalhada das principais linhas espectrais e dos parâmetros instrumentais (cristal, detetor, ângulo e tempo de leitura), foi realizada para a escolha das condições instrumentais apresentadas na Tabela 2.3 do Capítulo 2. Além da escolha da linha é necessário também estabelecer a posição do background. O background é o sinal de fundo de

¹ O efeito pepita pode ocorrer durante a retirada de uma alíquota da amostra e provem da presença de pequenos grãos minerais, disseminados na amostra. Em silicatos ele pode ocorrer com minerais como a cromita e zircão, entre outros. O efeito pepita pode ser eliminado ou minimizado empregando amostras bem pulverizadas, homogeneizadas e tomando alíquotas representativas.

qualquer medida analítica, e não contém informação analítica. A escolha da posição do background deve ser cuidadosa, isto é, estar livre de interferências espectrais de outros elementos. Diferentes estratégias podem ser adotadas na escolha do background. Pode-se utilizar uma posição de background para cada elemento ou um único background para um grupo de elementos, o que diminui o tempo total da análise. Esta alternativa não pode ser aplicada em nosso equipamento. Em algumas situações, duas posições de background, à esquerda e à direita do pico, melhoram a qualidade das determinações.

3.3 Avaliação dos programas analíticos com a expressão de Horwitz

Os dois programas analíticos foram avaliados por repetidas análises dos nove materiais de referência AC-E, PM-S, UB-N, WS-E (SARM, CRPG, França), BCR-2, BHVO-2, GSP-2, RGM-1 (USGS, USA) e JR-1 (GSJ, Japão). Estas amostras foram escolhidas considerando-se a concentração individual dos elementos maiores, menores e traços, e conseqüentemente, o intervalo a ser coberto. Potts (1993) sugere que vinte materiais de referência são necessários para uma completa avaliação da exatidão, justificando este número pelo largo intervalo de incerteza dos valores recomendados. Atualmente os materiais de referência são mais bem caracterizados, pelo menos para os elementos mais comuns. Giles *et al.* (1995), avaliaram a performance de um programa analítico de FRX de aplicação mais geral, calibrado com padrões sintéticos, analisando um conjunto de 43 materiais de referência, incluindo óxidos, silicatos e carbonatos. Mas aqueles autores consideraram somente elementos maiores e analisaram amostras com ampla composição em termos de matriz, isto é, incluindo silicatos, carbonatos e minérios. Na Tabela 3.1 são apresentados os resultados obtidos nas determinações dos elementos maiores, menores e traços. Para cada amostra de referência, a média e o desvio padrão de dez medidas são comparados com o valor recomendado e o limite calculado através da expressão de Horwitz. Pode-se observar que para a maior parte dos elementos, os resultados situam-se dentro do intervalo proposto.

Tabela 3.1 Média dos resultados de dez repetições de análises ($\pm 1s$) de materiais de referência e valores recomendados como apresentado por seus fornecedores, mais ou menos o intervalo da expressão de Horwitz. Valores omitidos referem-se a resultados menores que o limite de detecção ou a valores desconhecidos. Elementos maiores na forma de óxidos

Analito	AC-E		BCR-2		BHVO-2	
	Média $\pm 1s$	VR $\pm H_c$	Média $\pm 1s$	VR $\pm H_c$	Média $\pm 1s$	VR $\pm H_c$
Maiores	% m/m					
SiO ₂	70,68 $\pm 0,04$	70,35 $\pm 0,74$	53,85 $\pm 0,04$	54,1 $\pm 0,59$	49,64 $\pm 0,02$	49,9 $\pm 0,55$
TiO ₂	0,108 $\pm 0,002$	0,11 $\pm 0,003$	2,270 $\pm 0,005$	2,26 $\pm 0,04$	2,701 $\pm 0,007$	2,73 $\pm 0,05$
Al ₂ O ₃	14,62 $\pm 0,02$	14,70 $\pm 0,19$	13,37 $\pm 0,02$	13,5 $\pm 0,18$	13,51 $\pm 0,02$	13,5 $\pm 0,18$
Fe ₂ O ₃	2,49 $\pm 0,004$	2,53 $\pm 0,04$	13,73 $\pm 0,01$	13,8 $\pm 0,19$	12,17 $\pm 0,01$	12,3 $\pm 0,17$
MnO	0,057 $\pm 0,001$	0,058 $\pm 0,002$	0,200 $\pm 0,001$	0,196 $\pm 0,005$	0,169 $\pm 0,001$	0,167 $\pm 0,004$
MgO	0,02 $\pm 0,004$	0,03 $\pm 0,001$	3,61 $\pm 0,005$	3,59 $\pm 0,06$	7,30 $\pm 0,01$	7,23 $\pm 0,11$
CaO	0,35 $\pm 0,003$	0,34 $\pm 0,008$	7,15 $\pm 0,01$	7,12 $\pm 0,11$	11,34 $\pm 0,01$	11,4 $\pm 0,16$
Na ₂ O	6,62 $\pm 0,01$	6,54 $\pm 0,10$	3,18 $\pm 0,01$	3,16 $\pm 0,05$	2,27 $\pm 0,01$	2,22 $\pm 0,04$
K ₂ O	4,48 $\pm 0,01$	4,49 $\pm 0,07$	1,77 $\pm 0,01$	1,79 $\pm 0,03$	0,51 $\pm 0,004$	0,52 $\pm 0,01$
P ₂ O ₅	0,014 $\pm 0,001$	0,014 $\pm 0,001$	0,355 $\pm 0,002$	0,35 $\pm 0,008$	0,269 $\pm 0,002$	0,27 $\pm 0,007$
Traços	$\mu\text{g g}^{-1}$					
Ba	58 ± 3	55 $\pm 2,4$	675 ± 6	683 ± 20	125 ± 4	130 ± 5
Cr	5,2 $\pm 0,5$	3,4 $\pm 0,2$	17,9 $\pm 1,1$	18 $\pm 0,9$	293 ± 1	280 ± 10
Cu	4,8 $\pm 0,4$	4 $\pm 0,3$	20,7 $\pm 0,6$	19 $\pm 1,0$	129,7 $\pm 0,8$	127 ± 5
Ga	38,4 $\pm 0,5$	39 $\pm 1,8$	20,6 $\pm 0,8$	23 $\pm 1,1$	22,2 $\pm 0,7$	21,7 $\pm 1,1$
Nb	110,5 $\pm 0,2$	110 $\pm 4,3$	12,2 $\pm 0,1$		18,2 $\pm 0,2$	18 $\pm 0,9$
Ni	1,0 $\pm 0,5$	1,5 $\pm 0,1$	17,7 $\pm 0,9$		126,2 $\pm 0,9$	119 ± 5
Pb	39,5 $\pm 0,4$	39 $\pm 1,8$	9,5 $\pm 0,4$	11 $\pm 0,6$	1,9 $\pm 0,6$	
Rb	153,3 $\pm 0,3$	152 $\pm 5,7$	46,4 $\pm 0,2$	48 $\pm 2,1$	10,0 $\pm 0,4$	9,8 $\pm 0,6$
Sr	1,5 $\pm 0,1$	3 $\pm 0,2$	355,3 $\pm 0,6$	346 ± 12	402 $\pm 1,0$	389 ± 13
Th	19,3 $\pm 0,4$	18,5 $\pm 1,0$	6,1 $\pm 0,6$	6,2 $\pm 0,4$	1,8 $\pm 0,4$	1,2 $\pm 0,1$
V		3 $\pm 0,2$	426 $\pm 1,5$	416 ± 13	324 ± 2	317 ± 11
Y	184,5 $\pm 0,3$	184 ± 7	37,2 $\pm 0,3$	37 $\pm 1,7$	27,6 $\pm 0,2$	26 $\pm 1,3$
Zn	222,9 $\pm 0,7$	224 ± 8	124,1 $\pm 0,7$	127 ± 5	103,2 $\pm 0,9$	103 ± 4
Zr	770 ± 10	780 ± 23	190 ± 2	188 ± 7	180 ± 2	172 ± 6
Analito	GSP-2		JR-1		PM-S	
	Média $\pm 1s$	VR $\pm H_c$	Média $\pm 1s$	VR $\pm H_c$	Média $\pm 1s$	VR $\pm H_c$
Maiores	% m/m					
SiO ₂	66,29 $\pm 0,03$	66,6 $\pm 0,71$	75,22 $\pm 0,13$	75,45 $\pm 0,79$	47,49 $\pm 0,15$	47,00 $\pm 0,53$
TiO ₂	0,677 $\pm 0,002$	0,66 $\pm 0,014$	0,110 $\pm 0,002$	0,11 $\pm 0,003$	1,118 $\pm 0,005$	1,10 $\pm 0,02$
Al ₂ O ₃	14,70 $\pm 0,01$	14,9 $\pm 0,20$	12,74 $\pm 0,02$	12,83 $\pm 0,18$	17,29 $\pm 0,07$	17,15 $\pm 0,22$
Fe ₂ O ₃	4,96 $\pm 0,004$	4,90 $\pm 0,08$	0,88 $\pm 0,002$	0,89 $\pm 0,02$	10,15 $\pm 0,01$	10,10 $\pm 0,14$
MnO	0,038 $\pm 0,001$		0,097 $\pm 0,001$	0,099 $\pm 0,003$	0,159 $\pm 0,001$	0,16 $\pm 0,004$
MgO	0,96 $\pm 0,005$	0,96 $\pm 0,02$	0,122 $\pm 0,004$	0,12 $\pm 0,003$	9,41 $\pm 0,02$	9,34 $\pm 0,13$
CaO	2,10 $\pm 0,01$	2,10 $\pm 0,04$	0,70 $\pm 0,005$	0,67 $\pm 0,014$	12,50 $\pm 0,02$	12,48 $\pm 0,17$
Na ₂ O	2,78 $\pm 0,01$	2,78 $\pm 0,05$	3,97 $\pm 0,02$	4,02 $\pm 0,07$	2,09 $\pm 0,01$	2,08 $\pm 0,04$
K ₂ O	5,36 $\pm 0,01$	5,38 $\pm 0,08$	4,39 $\pm 0,01$	4,41 $\pm 0,07$	0,137 $\pm 0,003$	0,14 $\pm 0,004$
P ₂ O ₅	0,289 $\pm 0,001$	0,29 $\pm 0,007$	0,021 $\pm 0,001$	0,021 $\pm 0,001$	0,030 $\pm 0,001$	0,030 $\pm 0,001$
Traços	$\mu\text{g g}^{-1}$					
Ba	1339 ± 8	1340 ± 36	49,6 $\pm 1,7$	50,3 $\pm 2,2$	146 ± 3	148 ± 6
Cr	17,3 $\pm 0,6$	20 $\pm 1,0$	3,7 $\pm 0,5$	2,83 $\pm 0,2$	324 ± 2	314 ± 11
Cu	43,0 $\pm 0,3$	43 $\pm 2,0$	4,1 $\pm 0,3$	2,68 $\pm 0,2$	56,4 $\pm 1,6$	59 $\pm 2,6$
Ga	21,8 $\pm 0,5$	22 $\pm 1,1$	16,8 $\pm 0,3$	16,1 $\pm 0,8$	16,7 $\pm 0,5$	16 $\pm 0,8$
Nb	26,5 $\pm 0,1$	27 $\pm 1,3$	15,9 $\pm 0,1$	15,2 $\pm 0,8$	2,8 $\pm 0,2$	2,6 $\pm 0,2$
Ni	20,1 $\pm 0,8$	17 $\pm 0,9$		0,66 $\pm 0,1$	111,6 $\pm 0,8$	115 ± 5
Pb	42,9 $\pm 0,9$	42 $\pm 1,9$	20,3 $\pm 0,2$	19,3 $\pm 1,0$	2,5 $\pm 0,3$	2,5 $\pm 0,2$
Rb	245,2 $\pm 0,6$	245 ± 9	254,1 $\pm 0,5$	257 ± 9	2,4 $\pm 0,3$	1 $\pm 0,1$
Sr	244,2 $\pm 0,8$	240 ± 8	29,8 $\pm 0,2$	29,1 $\pm 1,4$	271 ± 1	280 ± 10
Th	103 ± 1	105 ± 4	27,9 $\pm 0,7$	26,7 $\pm 1,3$		0,05 $\pm 0,01$
V	52 ± 2	52 $\pm 2,3$	7,9 $\pm 0,9$	7,0 $\pm 0,4$	192 ± 2	192 ± 7
Y	28,2 $\pm 0,3$	28 $\pm 4,8$	40,6 $\pm 0,2$	45,1 $\pm 2,0$	11,4 $\pm 0,3$	11 $\pm 0,6$
Zn	118,7 $\pm 0,4$	120 ± 5	32,0 $\pm 0,3$	30,6 $\pm 1,5$	62,5 $\pm 0,4$	60 $\pm 2,6$
Zr	558 ± 6	550 ± 17	99,0 $\pm 1,0$	99,9 $\pm 4,0$	35,8 $\pm 0,7$	39 $\pm 1,8$

Tabela 3.1 (continuação) Média dos resultados de dez repetições de análises ($\pm 1s$) de materiais de referência e valores recomendados como apresentado por seus fornecedores, mais ou menos o intervalo da expressão de Horwitz. Valores omitidos referem-se a resultados menores que o limite de detecção ou a valores desconhecidos. Elementos maiores na forma de óxidos

Analito	RGM-1		UB-N		WS-E	
	Média $\pm 1s$	VR $\pm H_c$	Média $\pm 1s$	VR $\pm H_c$	Média $\pm 1s$	VR $\pm H_c$
Maiores						
% m/m						
SiO ₂	73,35 $\pm 0,11$	73,45 $\pm 0,76$	39,43 $\pm 0,05$	39,43 $\pm 0,45$	51,06 $\pm 0,05$	50,70 $\pm 0,56$
TiO ₂	0,273 $\pm 0,002$	0,267 $\pm 0,007$	0,123 $\pm 0,002$	0,11 $\pm 0,003$	2,417 $\pm 0,006$	2,40 $\pm 0,04$
Al ₂ O ₃	13,64 $\pm 0,03$	13,72 $\pm 0,18$	2,80 $\pm 0,01$	2,90 $\pm 0,05$	13,74 $\pm 0,04$	13,78 $\pm 0,19$
Fe ₂ O ₃	1,87 $\pm 0,002$	1,86 $\pm 0,03$	8,51 $\pm 0,02$	8,34 $\pm 0,12$	13,11 $\pm 0,02$	13,15 $\pm 0,18$
MnO	0,036 $\pm 0,001$	0,036 $\pm 0,001$	0,124 $\pm 0,001$	0,12 $\pm 0,003$	0,173 $\pm 0,001$	0,17 $\pm 0,004$
MgO	0,280 $\pm 0,004$	0,275 $\pm 0,007$	35,13 $\pm 0,13$	35,21 $\pm 0,41$	5,61 $\pm 0,01$	5,55 $\pm 0,066$
CaO	1,18 $\pm 0,01$	1,15 $\pm 0,02$	1,24 $\pm 0,01$	1,20 $\pm 0,02$	9,02 $\pm 0,01$	8,95 $\pm 0,13$
Na ₂ O	4,06 $\pm 0,01$	4,07 $\pm 0,07$	0,13 $\pm 0,02$	0,10 $\pm 0,003$	2,50 $\pm 0,01$	2,47 $\pm 0,04$
K ₂ O	4,30 $\pm 0,01$	4,30 $\pm 0,07$	0,015 $\pm 0,001$	0,02 $\pm 0,001$	0,99 $\pm 0,004$	1,00 $\pm 0,02$
P ₂ O ₅	0,048 $\pm 0,001$	0,048 $\pm 0,002$	0,013 $\pm 0,001$	0,04 $\pm 0,001$	0,303 $\pm 0,002$	0,30 $\pm 0,007$
Traços						
$\mu\text{g g}^{-1}$						
Ba	798 ± 6	807 ± 24	31,1 $\pm 2,8$	27 $\pm 1,3$	349 $\pm 5,1$	338 ± 11
Cr	7,0 $\pm 0,5$	3,7 $\pm 0,2$	2303 ± 18	2300 ± 57	96,3 $\pm 1,3$	99 ± 4
Cu	12,7 $\pm 0,5$	11,6 $\pm 0,6$	29,0 $\pm 0,4$	28 $\pm 1,4$	67,5 $\pm 0,4$	65 ± 3
Ga	16,4 $\pm 0,4$	15 $\pm 0,8$	6,3 $\pm 0,8$	3 $\pm 0,2$	22,2 $\pm 0,4$	23 $\pm 1,1$
Nb	9,4 $\pm 0,2$	8,9 $\pm 0,5$		0,05 $\pm 0,01$	17,5 $\pm 0,2$	18 $\pm 0,9$
Ni	2,8 $\pm 0,5$	4,4 $\pm 0,3$	2075 ± 4	2000 ± 51	58,4 $\pm 1,1$	55 $\pm 2,4$
Pb	24,0 $\pm 0,5$	24 $\pm 1,2$	25,0 $\pm 0,8$	13 $\pm 0,7$	10,7 $\pm 0,6$	13,8 $\pm 0,7$
Rb	150,8 $\pm 0,2$	149 ± 6	5,3 $\pm 0,3$	4 $\pm 0,3$	25,1 $\pm 0,2$	25 $\pm 1,2$
Sr	105,6 $\pm 0,2$	108 ± 4	11,8 $\pm 0,2$	9 $\pm 0,5$	420,6 $\pm 1,0$	410 ± 13
Th	15,2 $\pm 0,6$	15,1 $\pm 0,8$		0,07 $\pm 0,01$	3,0 $\pm 0,5$	3 $\pm 0,2$
V	13,9 $\pm 1,1$	13 $\pm 0,7$	77,2 $\pm 1,5$	75 ± 3	339 ± 3	340 ± 11
Y	23,0 $\pm 0,2$	25 $\pm 1,2$	5,5 $\pm 0,1$	2,5 $\pm 0,2$	33,6 $\pm 0,2$	30,4 $\pm 1,5$
Zn	36,0 $\pm 0,4$	32 $\pm 1,5$	84,8 $\pm 0,5$	85 ± 4	113,0 $\pm 0,4$	117 ± 5
Zr	222 ± 4	219 ± 8		4 $\pm 0,3$	202 ± 3	195 ± 7

Uma representação gráfica de alguns resultados foi feita para exemplificar e melhor visualizar os dados. A Figura 3.1 mostra em detalhes a seqüência de resultados obtidos para alguns elementos no dolerito WS-E (Govindaraju *et al.* 1994), comparada com os valores recomendados (VR) mais e menos o limite da expressão de Horwitz (H_c), representados pelas linhas horizontais tracejadas. Para elementos maiores, os resultados atendem o intervalo esperado ($VR \pm H_c$). Os resultados de sílica apresentam uma tendenciosidade para valores maiores que o valor recomendado. Mas nossos resultados foram obtidos na base seca, enquanto o valor recomendado foi derivado de aproximadamente uma centena de dados, fornecidos por laboratórios que utilizaram seus próprios procedimentos, nem sempre padronizados em relação a este aspecto (Govindaraju *et al.* 1994). Verma *et al.* (1998), numa reavaliação dos dados da amostra WS-E, propuseram 51,07 % como novo valor recomendado para SiO₂, neste material de referência.

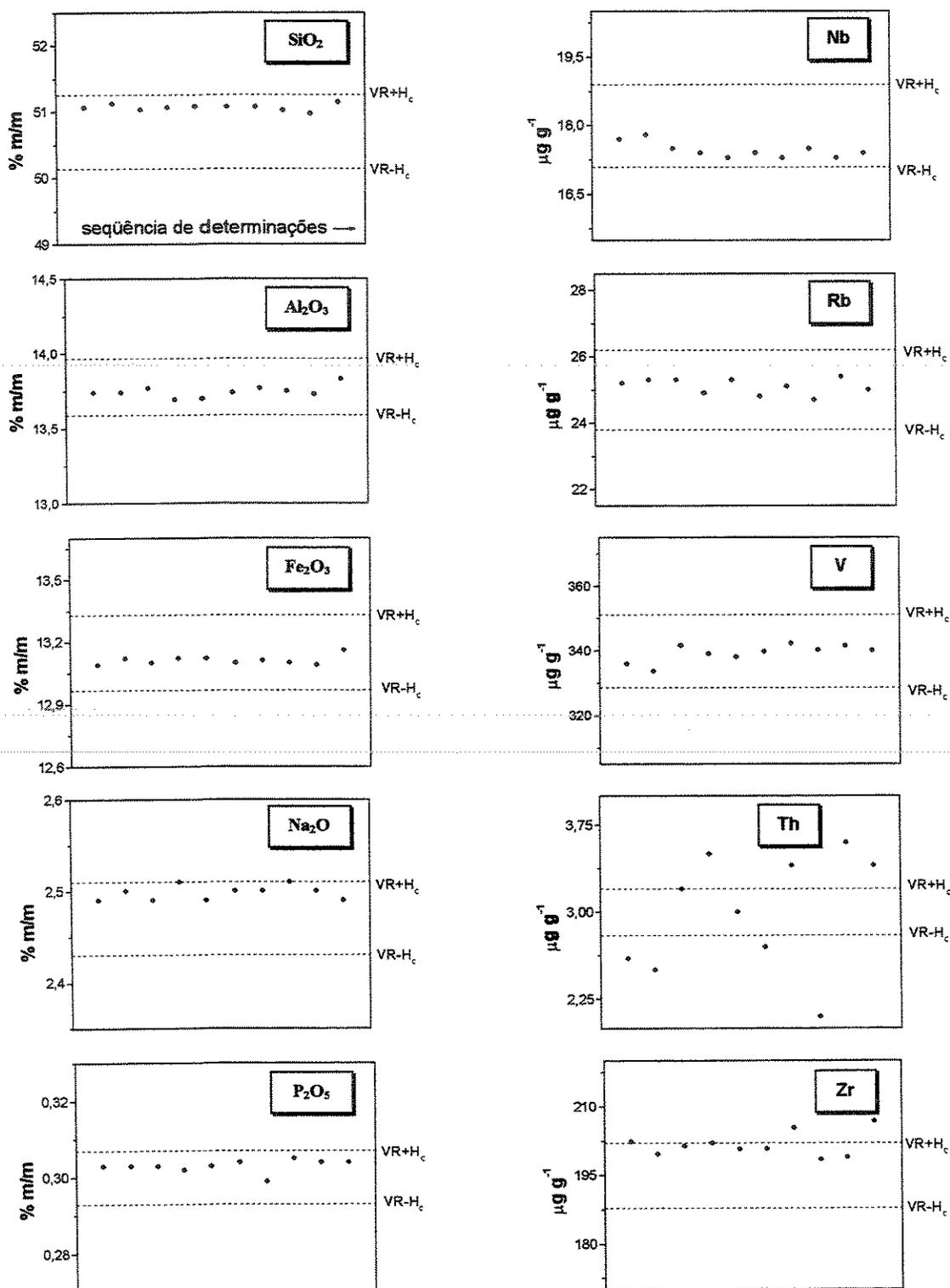


Figura 3.1 Seqüência de resultados (círculos cheios) para alguns analitos na amostra WS-E comparado com os valores recomendados (Govindaraju *et al.* 1994) mais e menos os limites da expressão de Horwitz (linhas horizontais tracejadas)

Muitos resultados de elementos-traços, mostrados na Tabela 3.1, também se encontram dentro do intervalo $VR \pm H_c$. Alguns exemplos são apresentados na Figura 3.1, também para o material de referência WS-E. Observa-se que os resultados de Nb, Rb e V são concordantes com o intervalo proposto. O elemento tório, cuja concentração na amostra WS-E é próxima do limite de detecção obtido ($1,5 \mu\text{g g}^{-1}$, Tabela 2.3 do Capítulo 2), apresenta vários resultados fora dos limites fixados. E em outros casos, como Zr, há alguns valores fora do intervalo. Apesar disso, o uso da expressão de Horwitz foi útil e serviu como referência para evidenciar alguns problemas nos resultados, o que nos levou a rescrever o programa para determinação de elementos-traços, buscando novas condições instrumentais que melhorassem os resultados analíticos. Muitos aspectos foram revistos, como a escolha da linha espectral, a posição do background, interferentes e coeficientes de correção usados na curva de calibração.

O uso da expressão de Horwitz também se mostrou útil para corrigir erros sistemáticos (Horwitz e Albert 1995), os quais podem estar relacionados com a preparação da amostra, as condições experimentais e as estratégias de calibração. Apesar de vários esforços, em alguns casos, especialmente para elementos-traços, não foi possível obter valores que atendessem ao intervalo proposto ($VR \pm H_c$). Os resultados da Tabela 3.1 que ainda permanecem insatisfatórios não apresentam as mesmas tendências, ou seja, não estão todos acima ou abaixo do valor recomendado, o que descarta a possibilidade de erros sistemáticos. Portanto, atribuímos estas diferenças às incertezas associadas aos valores recomendados, dificuldades na calibração e à possível heterogeneidade nas amostras.

Em baixas concentrações, as incertezas associadas aos valores recomendados para os materiais de referência tendem a ser maiores. Por esse motivo, a escolha das amostras deve ser feita com redobrado cuidado. Para alguns elementos, como o Nb, o ajuste das condições de leitura foi muito delicado. No primeiro programa desenvolvido, em baixas concentrações, a contagem líquida para este elemento era negativa, evidenciando problemas com a posição de leitura do background. No novo programa, nas posições de leitura do background foram consideradas as interferências das linhas do Th e Y.

Como conduta geral, amostras com a mais alta concentração possível de cada elemento foram utilizadas para a escolha da posição do pico (2 θ). Para a escolha da posição do background foram usadas amostras com concentrações altas, baixas e intermediárias do elemento em estudo e com concentração mais elevada possível dos elementos interferentes.

De modo geral, os valores de concentração utilizados nas curvas de calibração são os da compilação de Govindaraju (1994). Vários trabalhos recentes trazem novos resultados para alguns elementos-traços dos materiais de referência empregados. Por exemplo, Etoubleau *et al.* (1999) compararam seus resultados de Nb em vários materiais de referência, com os resultados de outros autores. Dentre elas, encontram-se as amostras AN-G, JB-2, BIR-1, DNC-1 e W-2, também utilizadas como padrões nas curvas de calibração elaboradas neste trabalho. Para estas amostras, os valores de Nb obtidos por Etoubleau *et al.* (1999) foram utilizados.

Algumas amostras de referência foram simultaneamente usadas na curva de calibração e no processo de avaliação: AC-E e RGM-1 para elementos maiores e AC-E, RGM-1 e GSP-2 para elementos-traços. Este procedimento em geral não é recomendado, mas neste caso foi usado para cobrir um intervalo maior de concentração. Apesar disto, observa-se que vários dos resultados obtidos para estas amostras (Tabela 3.1) encontram-se fora do intervalo proposto ($VR \pm H_c$). Muitos deles são analitos com baixa concentração, como Cr e Cu nas amostras AC-E e RGM-1 ou nem tanto, como Cr na amostra GSP-2. Podem ser citados ainda outros valores como os de Ni e Zn na amostra RGM-1. Estas discrepâncias demonstram que o uso simultâneo destes materiais de referência na calibração e no controle da exatidão dos resultados não implicou numa tendência de resultados mais acurados para eles.

3.4 Comparação de resultados com valores certificados

Um critério para avaliação dos resultados obtidos é a comparação destes com os valores certificados e seus intervalos de confiança. Poucas amostras de referência possuem intervalos de confiança conhecidos, associados aos valores recomendados. Das amostras de referência da Tabela 3.1, somente para AC-E, PM-S e WS-E são conhecidos os limites com 95% de confiança associados aos valores recomendados.

Em geral, os valores recomendados são derivados de procedimentos estatísticos de tratamento dos dados fornecidos por laboratórios participantes da caracterização da amostra (Kane e Potts 1997). Quando os resultados das amostras WS-E, PM-S e AC-E são comparados com os valores do intervalo de confiança (95%), apresentados pelo fornecedor nos certificados de análise, conforme Tabela 3.2, verifica-se que muitos deles situam-se dentro dos intervalos de confiança, alguns estão muito próximos destes, e outros estão fora do intervalo, mas não muito distantes. Vale ressaltar que o resultado obtido para SiO₂ (51,06%) para a amostra WS-E está de acordo com o intervalo de confiança (95%) apresentado por Verma *et al.* (1998) na reavaliação dos dados desta amostra.

Tabela 3.2 Comparação da média dos resultados de dez repetições de análises e desvio padrão ($\pm 1s$) obtidos neste trabalho com os intervalos de confiança (95%) apresentados pelos fornecedores nos certificados de análise para as amostras WS-E, PM-S e AC-E

	Média $\pm 1s$	Intervalo com 95% confiança		Média $\pm 1s$	Intervalo com 95% confiança	
WS-E				WS-E		
SiO ₂	51,06 \pm 0,05	50,58 – 50,82 50,99 – 51,15 *	✓	Cu	67,5 \pm 0,4	62,6 – 67,4
TiO ₂	2,417 \pm 0,006	2,38 – 2,42	✓	Ga	22,2 \pm 0,4	22,2 – 23,8 ✓
Al ₂ O ₃	13,74 \pm 0,04	13,72 – 13,84	✓	Nb	17,5 \pm 0,2	17,4 – 18,6 ✓
Fe ₂ O ₃	13,11 \pm 0,02	13,08 – 13,22	✓	Ni	58,4 \pm 1,1	53,4 – 56,6
MnO	0,173 \pm 0,001	0,168 – 0,172		Pb	10,7 \pm 0,6	13,2 – 14,4
MgO	5,61 \pm 0,01	5,51 – 5,59		Rb	25,1 \pm 0,2	23,9 – 26,0 ✓
CaO	9,02 \pm 0,01	8,90 – 9,00	✓	Sr	420,6 \pm 1,0	405,1 – 414,9
Na ₂ O	2,50 \pm 0,01	2,44 – 2,50	✓	Th	3,0 \pm 0,5	2,7 – 3,2 ✓
K ₂ O	0,99 \pm 0,004	0,99 – 1,01	✓	V	339 \pm 3	332,8 – 347,1 ✓
P ₂ O ₅	0,303 \pm 0,002	0,29 – 0,31	✓	Y	33,6 \pm 0,2	29,6 – 31,1
Ba	349 \pm 5,1	332,3 – 343,7		Zn	113,0 \pm 0,4	114,6 – 119,4
Cr	96,3 \pm 1,3	96,9 – 101,1		Zr	202 \pm 3	191,3 – 198,7
PM-S				PM-S		
SiO ₂	47,49 \pm 0,15	46,86 – 47,14		Cu	56,4 \pm 1,6	57,36 – 60,64
TiO ₂	1,118 \pm 0,005	1,09 – 1,11	✓	Ga	16,7 \pm 0,5	15,29 – 16,71 ✓
Al ₂ O ₃	17,29 \pm 0,07	17,05 – 17,25		Nb	2,8 \pm 0,2	2,12 – 3,08 ✓
Fe ₂ O ₃	10,15 \pm 0,01	10,04 – 10,16	✓	Ni	111,6 \pm 0,8	112,46 – 117,54
MnO	0,159 \pm 0,001	0,158 – 0,162	✓	Pb	2,5 \pm 0,3	1,96 – 3,04 ✓
MgO	9,41 \pm 0,02	9,26 – 9,42	✓	Rb	2,4 \pm 0,3	0,69 – 1,31
CaO	12,50 \pm 0,02	12,43 – 12,53	✓	Sr	271 \pm 1	275,54 – 284,46
Na ₂ O	2,09 \pm 0,01	2,06 – 2,1	✓	Th		0,01 – 0,09
K ₂ O	0,137 \pm 0,003	0,136 – 0,144	✓	V	192 \pm 2	186,94 – 197,06 ✓
P ₂ O ₅	0,030 \pm 0,001	0,02 – 0,04	✓	Y	11,4 \pm 0,3	10,51 – 11,49 ✓
Ba	146 \pm 3	144,79 – 151,21	✓	Zn	62,5 \pm 0,4	58,51 – 61,49
Cr	324 \pm 2	308,36 – 319,64		Zr	35,8 \pm 0,7	37,41 – 40,59
AC-E				AC-E		
SiO ₂	70,68 \pm 0,04	70,28 – 70,42		Cu	4,8 \pm 0,4	3,1 – 4,9 ✓
TiO ₂	0,108 \pm 0,002	0,09 – 0,13	✓	Ga	38,4 \pm 0,5	35,3 – 42,7 ✓
Al ₂ O ₃	14,62 \pm 0,02	14,65 – 14,75		Nb	110,5 \pm 0,2	105 – 115 ✓
Fe ₂ O ₃	2,49 \pm 0,004	2,51 – 2,55		Ni	1,0 \pm 0,5	1,0 – 2,0 ✓
MnO	0,057 \pm 0,001	0,056 – 0,060	✓	Pb	39,5 \pm 0,4	36 – 42 ✓
MgO	0,02 \pm 0,004	0,02 – 0,04	✓	Rb	153,3 \pm 0,3	149,9 – 154,1 ✓
CaO	0,35 \pm 0,003	0,32 – 0,36	✓	Sr	1,5 \pm 0,1	2,2 – 3,8
Na ₂ O	6,62 \pm 0,01	6,50 – 6,58		Th	19,3 \pm 0,4	17,8 – 19,2
K ₂ O	4,48 \pm 0,01	4,47 – 4,51	✓	V		2 – 4
P ₂ O ₅	0,014 \pm 0,001	0,010 – 0,018	✓	Y	184,5 \pm 0,3	179 – 189 ✓
Ba	58 \pm 3	50 – 60	✓	Zn	222,9 \pm 0,7	218 – 230 ✓
Cr	5,2 \pm 0,5	2,2 – 4,6		Zr	770 \pm 10	760 – 800 ✓

(✓) elementos para os quais os valores obtidos estão dentro do intervalo de confiança (95%)

(*) intervalo de confiança (95%) apresentado por Verma *et al.* (1998) na reavaliação dos dados da amostra WS-E

3.5 Determinação de Ce, Cs, La, Nd, Sc, Sn e U

No programa de leitura de elementos-traços, também foram incluídos os elementos Ce, Cs, La, Nd, Sc, Sn e U. Dentre eles, os cinco primeiros são utilizados junto com outros elementos-traços, na confecção de *spidergrams*. Estes consistem numa representação gráfica da comparação da abundância de diferentes elementos em uma única amostra ou com outras amostras (Sutcliffe 1993). Neste diagramas, as concentrações elementares são normalizadas em relação a sua composição em condritos, no manto, ou em basaltos e visualiza-se o enriquecimento ou empobrecimento da rocha em termos das concentrações dos elementos químicos. Estes diagramas indicam afinidades geoquímicas e o ambiente em que a rocha se formou.

Os resultados obtidos para Ce, Cs, La, Nd, Sc, Sn e U foram avaliados pela expressão de Horwitz original, utilizada pelos organizadores do GeoPT para avaliar os resultados dos laboratórios participantes na categoria geoquímica aplicada ($\sigma = 0,02c^{0,8495}$), onde o intervalo de precisão adotado é o dobro daquele utilizado na categoria geoquímica pura (usado neste trabalho, para os elementos maiores e os elementos-traços). A Tabela 3.3 apresenta as médias dos resultados obtidos e o desvio padrão associado e os valores recomendados com o respectivo intervalo de Horwitz. Nos casos onde o valor obtido está abaixo do limite de detecção os resultados encontram-se entre parênteses na tabela, e valores recomendados não informados na tabela, são desconhecidos. A Tabela 3.3 mostra que para alguns elementos os valores obtidos atendem ao intervalo da expressão de Horwitz, como é o caso do Ce e Nd para a maior parte das amostras. Já para La nas amostras BHVO-2, BCR-2, JR-1, RGM-1 e WS-E e Cs nas amostras JR-1, RGM-1 e UB-N os valores obtidos não satisfazem o intervalo da expressão de Horwitz. Isto indica que novos ajustes devem ser efetuados, isto é, as correções feitas para as curvas de calibração destes elementos devem ser revistas. Apesar disso, no Teste de Proficiência para Laboratórios Geoquímicos (GeoPT8 de fevereiro/2001), escores satisfatórios foram obtidos para estes elementos-traços e os resultados das amostras de rotina tem sido fornecidos aos usuários do laboratório com a ressalva de que devem ser considerados como valores informativos.

Tabela 3.3 Média dos resultados de dez repetições de análises ($\pm 1s$) de materiais de referência e valores recomendados como apresentado por seus fornecedores, mais ou menos o intervalo da expressão de Horwitz. Os resultados entre parênteses estão abaixo do limite de detecção. Valores omitidos referem-se a resultados não positivos ou a valores desconhecidos

Analito	AC-E		BCR-2		BHVO-2	
	Média $\pm 1s$	VR $\pm H_a$	Média $\pm 1s$	VR $\pm H_a$	Média $\pm 1s$	VR $\pm H_a$
Traço	$\mu\text{g g}^{-1}$					
Ce	153,2 \pm 3,6	154 \pm 11,5	55,9 \pm 3,1	53 \pm 4,7	40,0 \pm 3,5	38 \pm 3,5
Cs	(3,9 \pm 1,0)	3 \pm 0,4		1,1 \pm 0,2*	0,9 \pm 0,1	
La	58,8 \pm 1,8	59 \pm 5,1	21,6 \pm 2,0	25 \pm 2,5	10,3 \pm 1,9	15 \pm 1,6
Nd	89,5 \pm 2,3	92 \pm 7,5	33,7 \pm 2,5	28 \pm 2,7	29,8 \pm 2,0	25 \pm 2,4
Sc	(0,6 \pm 0,5)	0,11 \pm 0,02	32,9 \pm 1,3	33 \pm 3,1	36,6 \pm 1,6	32 \pm 3,0
Sn	13,7 \pm 0,8	13 \pm 1,4	5,1 \pm 1,2		(4,5 \pm 1,9)	1,9 \pm 0,3*
U	4,6 \pm 0,5	4,60 \pm 0,3	(1,5 \pm 0,5)	1,7 \pm 0,2	(1,3 \pm 0,5)	

Analito	GSP-2		JR-1		PM-S	
	Média $\pm 1s$	VR $\pm H_a$	Média $\pm 1s$	VR $\pm H_a$	Média $\pm 1s$	VR $\pm H_a$
Traço	$\mu\text{g g}^{-1}$					
Ce	401,2 \pm 5,2	410 \pm 26,5	50,0 \pm 2,7	47,2 \pm 4,2	8,5 \pm 2,0	6,8 \pm 0,8
Cs	(3,8 \pm 0,7)	1,2 \pm 0,2	14,4 \pm 1,5	20,8 \pm 2,1	(0,3 \pm 0,2)	0,35 \pm 0,1
La	175,7 \pm 2,6	180 \pm 13,2	26,9 \pm 0,9	19,7 \pm 2,0	(2,7 \pm 0,1)	2,8 \pm 0,4
Nd	205,4 \pm 4,4	200 \pm 14,4	23,7 \pm 2,3	23,3 \pm 2,3	(3,4 \pm 0,8)	5,5 \pm 0,7
Sc	5,2 \pm 1,0	6,30 \pm 0,8	(4,2 \pm 0,6)	5,1 \pm 0,6	35,8 \pm 1,7	34 \pm 3,2
Sn	9,9 \pm 1,2		(0,6 \pm 0,5)	2,7 \pm 0,4	4,4 \pm 1,2	3 \pm 0,4
U	(1,5 \pm 0,5)	2,4 \pm 0,3	9,6 \pm 0,5	9 \pm 1,0	(2,6 \pm 0,6)	0,03 \pm 0,01

Analito	RGM-1		UB-N		WS-E	
	Média $\pm 1s$	VR $\pm H_a$	Média $\pm 1s$	VR $\pm H_a$	Média $\pm 1s$	VR $\pm H_a$
Traço	$\mu\text{g g}^{-1}$					
Ce	49,0 \pm 2,0	47 \pm 4,2		0,8 \pm 0,1	63,2 \pm 4,1	61 \pm 5,3
Cs	(6,9 \pm 1,4)	9,6 \pm 1,1	17,7 \pm 2,2	10 \pm 1,1		0,5 \pm 0,1
La	27,3 \pm 1,8	24 \pm 2,4		0,35 \pm 0,1	21,5 \pm 1,7	27 \pm 2,6
Nd	22,1 \pm 2,6	19 \pm 2,0		0,6 \pm 0,1	36,8 \pm 3,4	33 \pm 3,1
Sc	(3,6 \pm 0,9)	4,4 \pm 0,6	19,2 \pm 1,6	13 \pm 1,4	29,1 \pm 1,4	28 \pm 2,7
Sn	(2,9 \pm 1,1)	4,1 \pm 0,5	1,9 \pm 1,4		20,0 \pm 1,5	18 \pm 1,9
U	5,0 \pm 0,3	5,8 \pm 0,7		0,07 \pm 0,02	(1,7 \pm 0,3)	0,65 \pm 0,1

* valores que constam do certificado de análise do produtor como valores indicativos.

As técnicas analíticas INAA, ICP-MS, ICP-OES e FRX são utilizadas na determinação destes elementos (Ce, Cs, La, Nd, Sc, Sn e U) pelos laboratórios participantes das quatro últimas rodadas do Testes de Proficiência Internacional para Laboratórios Geoquímicos (Potts *et al.* 2001). No entanto, a FRX não é a técnica mais adequada quando a concentração do analito é baixa, isto é, somente de alguns $\mu\text{g g}^{-1}$, que é o caso destes elementos na maior parte das amostras, a não ser que os tempos de contagem sejam aumentados significativamente ou que preparações especiais sejam feitas (Chappell 1969, Etoubleau *et al.* 1999). Além disto, as várias interferências espectrais de linhas de outros elementos, presentes em concentrações variadas, nem sempre são completamente corrigidas. Para elementos presentes em baixa concentração, são preferidos métodos mais sensíveis, podendo ser necessária a separação da matriz.

3.6 Precisão Instrumental

Quando a repetibilidade instrumental é considerada, a qual é dada pelo desvio padrão dos resultados na Tabela 3.1, observa-se que para elementos maiores, ela é menor que o intervalo esperado pela expressão de Horwitz modificada. Quando a concentração diminui, isto é, para os elementos-traços, a incerteza instrumental fica próxima da precisão esperada pela expressão de Horwitz modificada, por exemplo Cr na amostra BCR-2 e Nb na amostra PM-S. Quando a concentração é próxima do limite de detecção, a precisão instrumental é pior que o intervalo H_c . A Figura 3.2 mostra o coeficiente de variação obtido para todos os resultados de todos os elementos da Tabela 3.1 em função da concentração (pontos), comparado com a precisão esperada pela expressão de Horwitz modificada (linhas). Para altas concentrações, a precisão instrumental é melhor que a esperada, mas o inverso é observado para baixas concentrações. Kuznetsova *et al.* (1999) estudaram várias expressões usadas para avaliar a exatidão. Eles concluíram que os limites estabelecidos pela expressão de Horwitz original são muitos severos para concentrações no intervalo de 0,1- 1000 $\mu\text{g g}^{-1}$.

De acordo com os nossos resultados, nas nossas condições de rotina de análises de silicatos por FRX, os limites estabelecidos pela expressão de Horwitz são

muitos largos para o caso dos elementos maiores e muito estreitos para os elementos-traços.

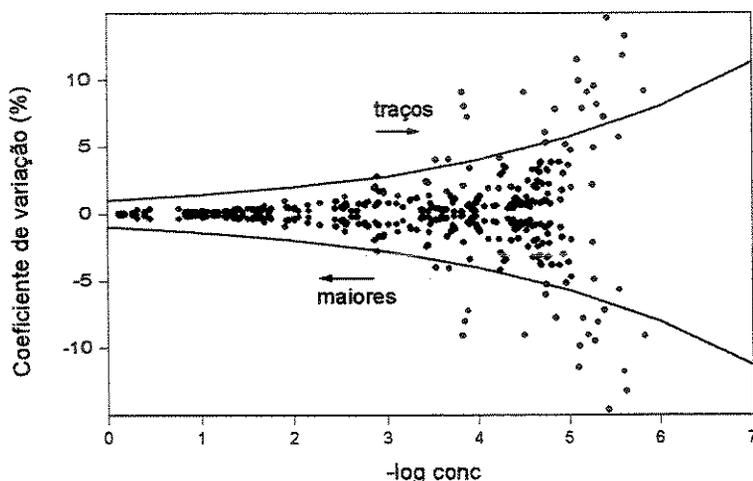


Figura 3.2 Coeficiente de variação em função da concentração ($1 \mu\text{g g}^{-1} = 10^{-6}$) para dez medidas repetidas de elementos maiores e traços em nove amostras de referência (pontos); comparados com a precisão esperada pela expressão de Horwitz (linhas)

A repetibilidade das medidas de fluorescência de raios X depende da contagem (estatística), dos erros causados pela imprecisão nos ajustes instrumentais e da apresentação da amostra (porta-amostras), da deriva instrumental (*drift*) e de erros na preparação da amostra (Giles *et al.* 1995). No espectrômetro empregado, a imprecisão causada na apresentação da amostra é mínima porque a troca de amostras é robotizada, sendo sempre empregado o mesmo porta-amostras.

A deriva é um desvio na intensidade do sinal analítico que ocorre com o tempo e que decorre de alterações nas condições instrumentais. As origens da deriva são a diminuição da intensidade de emissão do tubo de raios X, sujeira no detetor proporcional de fluxo, alteração das condições de calibração dos detetores ou mesmo pequenas alterações no posicionamento dos cristais. A deriva é compensada com o emprego de amostras monitoras. O monitor pode ser qualquer amostra que contenha uma alta concentração do analito em estudo (Rousseau *et al.* 1996). A amostra monitora é lida imediatamente antes dos padrões de calibração e a partir deste momento, a cada nova leitura da amostra monitora os ajustes são feitos pela

comparação com a intensidade inicial. A intensidade do sinal da amostra monitora deve ser a mais alta possível, para manter o erro estatístico de contagem o menor possível. É recomendado o uso de apenas uma amostra monitora para um dado analito, podendo ela ser um composto puro do analito ou um padrão e não necessita ter uma preparação semelhante a das amostras analisadas. O monitor não necessita ser (embora seja preferível) infinitamente espesso ou ter a superfície polida, desde que seja usado somente como referência, o único requisito é que sua composição seja estável com o tempo. Esta correção não é necessária para o background, para os interferentes espectrais e nem para o branco, desde que as medidas sejam feitas sempre sob as mesmas condições experimentais. A amostra monitora utilizada chama-se Ausmon (assim denominada por ser preparada na Austrália). Durante um período de aproximadamente 40 dias foram efetuadas 29 medidas de algumas amostras de referência sem utilizar a correção pela amostra monitora, isto é, sem corrigir a deriva instrumental. A Figura 3.3 mostra a diminuição nos valores obtidos para a concentração de SiO_2 com o passar do tempo causada pela deriva instrumental. O período de observação mostrado nos gráficos mostra que os resultados apresentam uma leve tendência a valores menores. Este efeito normalmente ocorre para os analitos com maior concentração, enquanto para os elementos-traços ela é mais difícil de ser percebida.

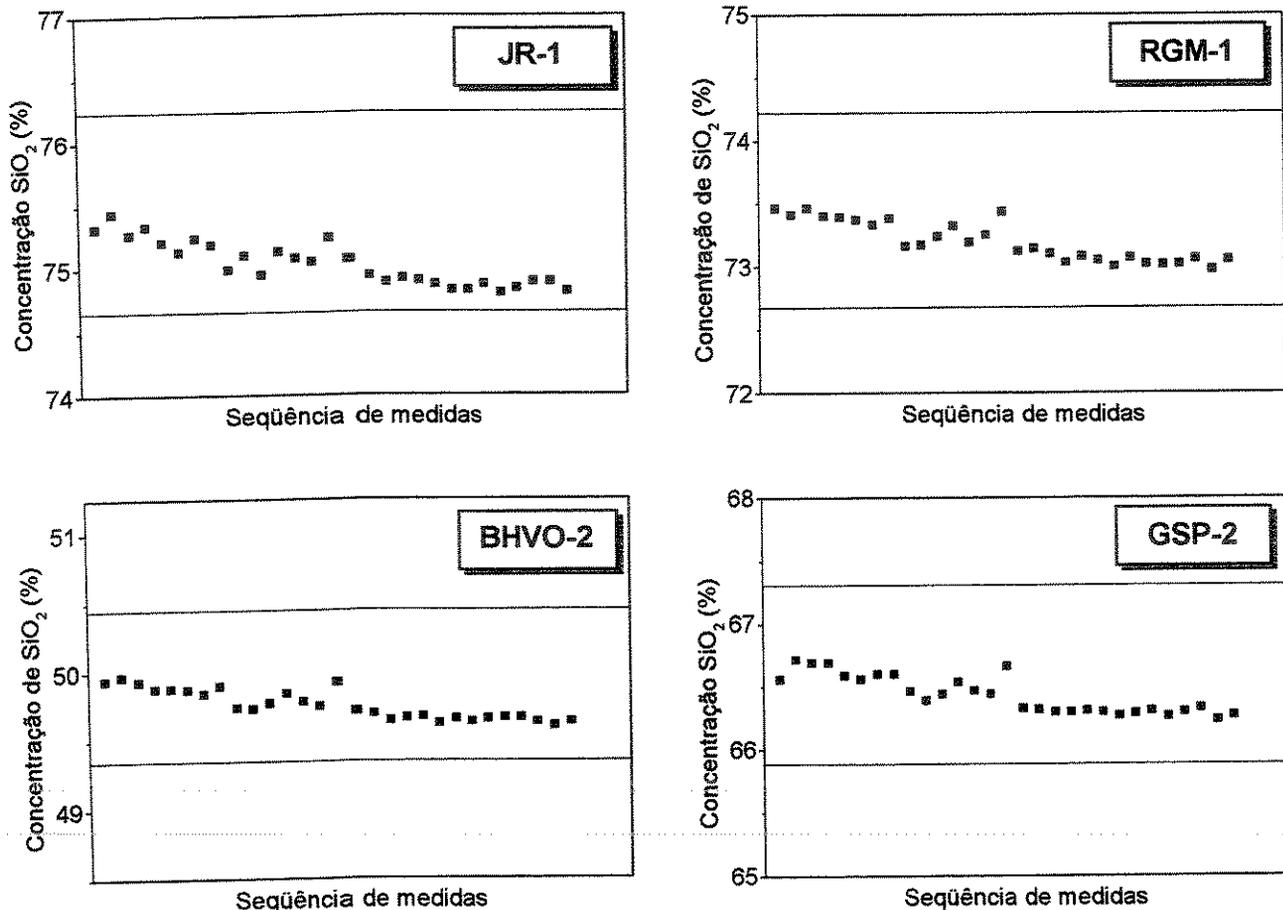


Figura 3.3 Seqüência de vinte nove determinações da %SiO₂ em amostras de referência, num período de quarenta dias, sem fazer uso da amostra monitora para corrigir a deriva instrumental. As linhas horizontais representam os valores recomendados mais e menos os limites da expressão de Horwitz ($VR \pm H_c$)

3.7 Avaliação da precisão na preparação da amostra e sub-amostragem

Os aspectos até aqui discutidos, referem-se à precisão instrumental, a qual é somente um dos componentes da precisão total e da exatidão final na análise de rochas silicáticas. A preparação da amostra e a sub-amostragem também são fontes potenciais de erro, por causa da heterogeneidade das amostras (Kane 1999b) e dos efeitos mineralógicos associados.

Uma forma de avaliar a precisão na preparação dos discos e pastilhas, seria a confecção de replicatas de amostras de materiais de referência, mas este procedimento não foi adotado porque isto as consumiria, o que é indesejável por elas serem caras e de difícil aquisição. Ao invés disso, utilizou-se uma amostra de material de referência interna, denominada "BAC" (basalto-Campinas), preparada por Toledo (1998) em seu trabalho de dissertação de mestrado. Dez discos de vidro e dez pastilhas prensadas foram preparados da amostra BAC, sendo as alíquotas provenientes de dez diferentes frascos de um total de vinte, após cuidadosa homogeneização. As dez preparações ou sub-amostras (BAC-4, BAC-5, BAC-6, BAC-7, BAC-9, BAC-10, BAC-11, BAC-12, BAC-13, BAC-14) foram analisadas e a sub-amostra BAC-4 foi analisada dez vezes. A média e o desvio padrão dos resultados obtidos encontram-se na Tabela 3.4. A comparação da precisão instrumental (desvios-padrão dos resultados da amostra BAC-4, Tabela 3.4) e aqueles obtidos para os materiais de referência (Tabela 3.1), mostra que eles são da mesma ordem de grandeza, ou seja, a precisão obtida nos dois casos é semelhante. Comparando-se os resultados da Tabela 3.4, por analito, observa-se que para SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 e Cu, a preparação da amostra e a sub-amostragem representam as principais contribuições à imprecisão total, enquanto para os analitos TiO_2 , Na_2O , Ba e Nb, o desvio padrão dos resultados de dez sub-amostras e aqueles obtidos para a mesma amostra são muito próximos, indicando que para estes analitos, a estatística de contagem é a principal componente da imprecisão.

Tabela 3.4 Resultados de análises replicatas de uma amostra de referência interna (BAC), com o coeficiente de variação analítico (CV) e coeficiente de variação da expressão de Horwitz (RH_c)

	BAC (1 disco ou pastilha)		BAC (dez discos ou pastilhas)		
	Média ± 1s % m/m	CV %	Média ± 1s % m/m	CV %	RH _c %
SiO ₂	51,90 ± 0,02	0,04	52,07 ± 0,18	0,3	1,1
TiO ₂	3,506 ± 0,01	0,3	3,520 ± 0,01	0,4	1,7
Al ₂ O ₃	13,75 ± 0,01	0,1	13,79 ± 0,05	0,4	1,3
Fe ₂ O ₃	12,09 ± 0,01	0,1	12,13 ± 0,04	0,3	1,4
MnO	0,162 ± 0,001	0,7	0,162 ± 0,001	0,8	2,6
MgO	4,30 ± 0,01	0,2	4,32 ± 0,02	0,5	1,6
CaO	7,95 ± 0,01	0,1	7,97 ± 0,02	0,2	1,5
Na ₂ O	2,74 ± 0,01	0,5	2,76 ± 0,01	0,5	1,7
K ₂ O	2,38 ± 0,01	0,4	2,38 ± 0,02	0,8	1,8
P ₂ O ₅	0,550 ± 0,001	0,2	0,550 ± 0,002	0,4	2,2
Traços	µg g⁻¹		µg g⁻¹		
Ba	548 ± 4	0,7	547 ± 6	1,1	3,1
Cr	51,7 ± 1,4	2,6	50,8 ± 1,3	2,5	4,4
Cu	138,6 ± 0,7	0,5	139 ± 4	2,6	3,8
Ga	25,7 ± 0,8	2,9	25,8 ± 1,1	4,1	4,9
Nb	20,4 ± 0,1	0,3	20,2 ± 0,1	0,7	5,1
Ni	50,6 ± 0,7	1,4	48,6 ± 1,1	2,3	4,5
Pb	4,8 ± 0,6	13,2	4,8 ± 0,6	12,2	6,3
Rb	52,8 ± 0,2	0,4	51,8 ± 0,5	0,9	4,4
Sr	640 ± 1	0,2	631 ± 4	0,6	3,0
Th	3,2 ± 0,6	19,1	3,0 ± 0,3	11,0	6,8
V	339 ± 2	0,7	337 ± 2	0,6	3,3
Y	38,6 ± 0,3	0,9	38,0 ± 0,5	1,3	4,6
Zn	106,0 ± 0,6	0,5	104 ± 1,1	1,1	4,0
Zr	257 ± 5	1,9	254 ± 5	2,0	3,5

O coeficiente de variação da análise das diferentes sub-amostras tende a ser maior que o obtido para a uma única sub-amostra, como já era esperado, mas eles permanecem mais baixos que os coeficientes de variação calculados pela expressão de Horwitz (última coluna da Tabela 3.4) para os elementos maiores e muito próximos ou piores (como por exemplo para Pb e Th), quando elementos-traços são considerados. Para melhorar os resultados para Pb e Th o tempo de análise teria que ser aumentado. Este tipo de avaliação permitiu concluir que a precisão das etapas de preparação das amostras, isto é, discos e pastilhas, e a medida instrumental são adequadas no

processo analítico adotado. No entanto, qualquer processo analítico deve ser constantemente avaliado, com controles de rotina. Qualquer alteração no processo que antecede a análise propriamente dita, pode ocasionar erros não detectados em resultados de materiais de referência, analisados em paralelo (Thompson *et al.* 1995). Desta forma, com cada lote de amostras desconhecidas, pelo menos uma amostra de referência interna, deve ser preparada e analisada.

3.8 Avaliação da precisão com o uso de duplicatas

As condições utilizadas na avaliação da precisão com a amostra de referência interna (BAC) não representam a realidade, isto é, muitas vezes no laboratório, lotes de amostras são preparadas pelos próprios usuários, isto é, operadores diferentes. Para tentar reproduzir esta condição, amostras de rotina foram analisadas em duplicata. Desta forma, foi possível avaliar a precisão analítica total e a precisão em cada etapa do processo analítico, incluindo a etapa de cominuição da amostra.

A duplicação das amostras foi efetuada na preparação primária, na preparação dos discos de vidro e pastilhas prensadas e na leitura instrumental. As amostras em duplicatas foram preparadas por cada usuário do laboratório, e tentou-se reduzir ao máximo as diferenças de ação experimental entre eles com treinamento e a disponibilização da documentação dos procedimentos experimentais. No total foram duplicadas 20 amostras, mas somente os resultados de 12 amostras foram utilizados por estarem completos, isto é, com as três etapas. Os resultados das análises das amostras duplicadas encontram-se no Anexos A-1 e A-2.

Cada uma das três etapas foram avaliadas em separado e para isso cada conjunto de dados foi selecionado conforme exemplificado no Anexo B para um elemento de uma das amostras. Os oito valores de leituras finais obtidos para cada elemento (coluna Instrumental), foram separados em dois grupos de quatro (Moagem 1 e Moagem 2). Dentro destes grupos foram selecionados o maior e o menor valor provenientes de pastilhas ou discos diferentes (assinalados em negrito). De modo semelhante, destes quatro últimos valores de leitura (coluna preparação de discos) foram selecionados o maior e o menor valor de moagens diferentes para a avaliação desta etapa.

Estes conjuntos de dados foram tratados da seguinte forma: cada par de duplicatas (x_1, x_2) listados foi usado para calcular a média \bar{x} , a diferença absoluta $|x_1 - x_2|$, os quais foram utilizados para obter a percentagem da média $|x_1 - x_2| \%$, conforme sugerido por Thompson e Howarth (1976). A mediana de um conjunto destas percentagens fornece uma estimativa do coeficiente de variação da população de dados, e também uma estimativa da precisão total. A Tabela 3.5 apresenta os coeficientes de variação, conforme o procedimento acima descrito, das duplicatas dos resultados de elementos maiores e traços em cada uma das três etapas do processo analítico: preparação primária da amostra (homogeneização da amostra britada e moagem), preparação das pastilhas prensadas e discos de vidro e medida instrumental.

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL
SEÇÃO CIRCULANTE

Tabela 3.5 Coeficientes de variação (%) dos resultados em duplicata dos elementos maiores e traços em cada uma das três fases do processo analítico: preparação primária da amostra (homogeneização da amostra britada e moagem), preparação das pastilhas prensadas ou discos de vidro e medida instrumental

Analito	Preparação		Medida Instrumental
	Moagem	Disco ou pastilha	
Coeficiente de Variação (%)			
Maiores			
SiO ₂	0,91	0,35	0,06
TiO ₂	4,66	1,23	0,58
Al ₂ O ₃	1,29	0,72	0,10
Fe ₂ O ₃	1,86	0,49	0,08
MnO	4,73	2,63	1,18
MgO	2,88	0,74	0,23
CaO	1,51	0,40	0,18
Na ₂ O	2,38	1,06	0,38
K ₂ O	5,76	1,08	0,44
P ₂ O ₅	5,64	2,27	1,40
Traços			
Ba	4,09	2,73	0,76
Cr	8,79	3,30	0,93
Cu	6,23	2,91	1,08
Ga	8,00	5,89	2,81
Nb	6,89	5,47	2,52
Ni	11,49	3,07	1,36
Pb	11,92	8,24	2,91
Rb	3,73	2,53	0,49
Sr	1,23	0,46	0,13
Th	13,03	11,33	4,48
V	3,92	2,55	1,32
Y	5,08	2,53	1,21
Zn	3,35	1,35	0,55
Zr	4,82	3,69	1,40

Na comparação dos coeficientes de variação da Tabela 3.5 por analito, observa-se que a maior contribuição à imprecisão analítica total ocorre na etapa de moagem da amostra, seguida da preparação das pastilhas ou discos de vidro. A imprecisão instrumental comparada à imprecisão obtida nas demais fases do processo analítico, é pequena para a maior parte dos elementos.

Uma observação interessante resulta da comparação entre os coeficientes de variação obtidos com as amostras de rotina duplicadas e a amostra de referência interna BAC. A Tabela 3.6 traz os valores das Tabelas 3.4 e 3.5 conjuntamente, e verifica-se que os valores obtidos para as mesmas etapas estudadas são nos dois casos, próximos ou da mesma ordem de grandeza. Isto demonstra a validade do uso de duplicatas de amostras de rotina na avaliação da precisão do processo analítico.

Tabela 3.6 Comparação entre os coeficientes de variação obtidos na avaliação das amostras de rotina duplicadas e da amostra de referência interna BAC (Tabelas 3.4 e 3.5)

Analito	% CV moagem		% CV preparação		% CV instrumental	
	Duplicatas rotina	Duplicatas rotina	BAC	Duplicatas rotina	BAC	
SiO ₂	0,91	0,35	0,3	0,06	0,04	
TiO ₂	4,66	1,23	0,4	0,58	0,3	
Al ₂ O ₃	1,29	0,72	0,4	0,10	0,1	
Fe ₂ O ₃	1,86	0,49	0,3	0,08	0,1	
MnO	4,73	2,63	0,8	1,18	0,7	
MgO	2,88	0,74	0,5	0,23	0,2	
CaO	1,51	0,40	0,2	0,18	0,1	
Na ₂ O	2,38	1,06	0,5	0,38	0,5	
K ₂ O	5,76	1,08	0,8	0,44	0,4	
P ₂ O ₅	5,64	2,27	0,4	1,41	0,2	
Ba	4,09	2,73	1,1	0,76	0,7	
Cr	8,79	3,30	2,5	0,93	2,6	
Cu	6,23	2,91	2,6	1,08	0,5	
Ga	8,00	5,89	4,1	2,81	2,9	
Nb	6,89	5,47	0,7	2,52	0,3	
Ni	11,49	3,07	2,3	1,36	1,4	
Pb	11,92	8,24	12,2	2,91	13,2	
Rb	3,73	2,53	0,9	0,49	0,4	
Sr	1,23	0,46	0,6	0,13	0,2	
Th	13,03	11,33	11,0	4,48	19,1	
V	3,92	2,55	0,6	1,32	0,7	
Y	5,08	2,53	1,3	1,21	0,9	
Zn	3,35	1,35	1,1	0,55	0,5	
Zr	4,82	3,69	2,0	1,40	1,9	