



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS

PÓS-GRADUAÇÃO EM GEOCIÊNCIAS

ÁREA DE METALOGÊNESE


MARIA A. A. TOLEDO

DETERMINAÇÃO DE ELEMENTOS TRAÇO EM SILICATOS POR ESPECTROMETRIA DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X: ESTUDO E AVALIAÇÃO DE METODOLOGIA.

Dissertação apresentada ao Instituto de Geociências como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Geociências, Área de Metalogênese.

Orientador: Profa. Dra. Jacinta Enzweiler - UNICAMP

Este exemplar corresponde a redação final da tese defendida por Maria Auxiliadora A. Toledo e aprovada pela Comissão Julgadora em 02/04/98.


ORIENTADOR

CAMPINAS - SÃO PAULO

T575d

24516/BC



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS

PÓS-GRADUAÇÃO EM GEOCIÊNCIAS
ÁREA DE METALOGÊNESE

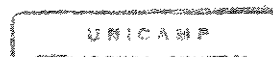
MARIA A. A. TOLEDO

DETERMINAÇÃO DE ELEMENTOS TRAÇO EM SILICATOS POR
ESPECTROMETRIA DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X: ESTUDO E AVALIAÇÃO DE
METODOLOGIA

Dissertação apresentada ao Instituto de Geociências como requisito
parcial para obtenção do título de Mestre em Metalogênese.

Orientador: : Prof^ª Dr^ª Jacinta Enzweiler - UNICAMP

CAMPINAS - SÃO PAULO



2415632

| | |
|--------------|-------------------------------------|
| UNIDADE | BC |
| N.º CHAMADA: | T575d |
| V.º | 1 |
| T.º | 34546 |
| PROJ. | 395/98 |
| C | <input type="checkbox"/> |
| D | <input checked="" type="checkbox"/> |
| PREÇO | R\$ 11,00 |
| DATA | 30/07/98 |
| N.º CPD | |

FICHA CATALOGRAFICA ELABORADA
PELA BIBLIOTECA I.G. - UNICAMP

CM-00113819-5

Toledo, Maria Auxiliadora Andrade
T575d Determinação de elementos traço em silicatos por espectrometria de fluorescência de raios X: estudo e avaliação de metodologias. / Maria Auxiliadora Andrade Toledo - Campinas, SP.: [s.n.], 1998.

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

1. Fluorescência de raios X 2. Elementos traço - análise.
3. Análise química. 4. Geoquímica. I. Enzweiler, Jacinta.
II. Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Geociências.
III. Título.



UNICAMP

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS

PÓS-GRADUAÇÃO EM GEOCIÊNCIAS

ÁREA DE METALOGÊNESE

AUTOR: Maria A. A. Toledo

TÍTULO DA DISSERTAÇÃO: DETERMINAÇÃO DE ELEMENTOS TRAÇO EM SILICATOS POR ESPECTROMETRIA DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X: ESTUDO E AVALIAÇÃO DE METODOLOGIA

ORIENTADOR: : Profª Drª Jacinta Enzweiler

Aprovada em: 02/04/98

PRESIDENTE:

EXAMINADORES:

Profª Drª Jacinta Enzweiler

- Presidente

Profª. Drª. Giuliana Ratti

Prof. Dr. Bernardino R. Figueiredo

Campinas, 02 de abril de 1998

Agradecimentos

A Deus por seu infinito amor.

Ao CNPq pelo apoio financeiro, concedido na forma de bolsa de estudo.

À Jacinta Enzweiler pelo constante apoio, orientação, e incentivo em todos esses meses de trabalho.

A todos os professores do IG-UNICAMP em especial aos professores Bernardino R. Figueiredo e Roberto P. Xavier pelas sugestões e confiança depositada neste trabalho.

A Ronaldo Luiz Mincato e ao Prof. Dr. Alfonso Schrank pela coleta e descrição da amostra empregada no presente trabalho.

Ao Dr. P. C. Webb e Sr. J. S. Watson, da *Open University* pelas análises realizadas.

Aos funcionários e amigos do IG-UNICAMP pelo carinho e apoio, em especial às amigas Valdirene, Aparecida, D. Cida e D. Dora.

Aos amigos Amauri e Zilmara que nos receberam em seu lar, viabilizando esta última etapa de trabalho, em especial aos seus filhos Gustavo e Thiago pelo amor e alegria com que sempre nos receberam.

Aos meus pais pelo amor e incansável apoio.

A todos que de forma direta ou indireta contribuíram, tornando possível a realização desse trabalho.

E por fim, não menos importante, a meu amado esposo, obrigado por seu amor, atenção e grande incentivo. Por confiar em mim quando eu mesma já não conseguia fazê-lo.

SUMÁRIO

| | |
|---|-----------|
| Agradecimentos | i |
| Resumo | viii |
| Abstract | x |
| I Introdução | 1 |
| I.1 Geoquímica analítica de silicatos | 1 |
| I.2 Determinação de elementos traço por FRX | 5 |
| I.3 Materiais de referência internacionais | 6 |
| I.4 Figuras de mérito | 11 |
| I.5 Objetivos | 13 |
| II Materiais e Métodos | 14 |
| II.1 Determinações por fluorescência de raios X (FRX) | 14 |
| II.1.1 Procedimento para preparação das amostras | 14 |
| II.1.1.1 Preparação das pastilhas prensadas | 14 |
| II.1.1.2 Preparação de discos fundidos | 16 |
| II.1.2 Condições experimentais empregadas na determinação de elementos traço | 16 |
| II.1.3 Correção das interferências espectrais | 20 |
| II.1.4. Correção da interferência do tubo de raios X na determinação do cobre | 23 |
| II.1.5 Correção dos efeitos de matriz | 24 |
| II.2 Determinação dos limites de detecção para FRX | 25 |
| II.3 Preparação do material de referência interno | 26 |
| II.3.1 Descrição da amostra | 27 |
| II.3.2 Preparação primária | 27 |
| II.3.3 Determinação de elementos maiores | 28 |

| | |
|---|----|
| II.3.4 Determinação de elementos traço | 28 |
| II.4 Determinações por espectrometria de absorção atômica | 28 |
| II.4.1 Dissolução da amostra com HF-HClO ₄ | 28 |
| II.4.2 Condições experimentais | 29 |
| III Resultados | 32 |
| III.1 Precisão instrumental e de preparação de amostra | 33 |
| III.2 Limites de detecção para FRX | 35 |
| III.3 Exatidão | 37 |
| III.3.1 Nb, Rb, Sr, Y e Zr | 37 |
| III.3.2 Cu, Ni e Zn | 44 |
| III.3.3 Ba, Cr e V | 49 |
| III.3.4 Pb | 54 |
| III.3.5 Ce, La e Th | 56 |
| III.4 Material de referência interno (BAC) | 58 |
| III.4.1 Determinação dos elementos maiores | 58 |
| III.4.2 Determinação de elementos traço por FRX | 60 |
| III.4.3 Determinação de elementos traço por AAS | 62 |
| III.4.4 Teste de homogeneidade | 63 |
| III.5. Influência da pressão empregada na preparação de pastilhas prensadas na intensidade da radiação fluorescente obtida. | 64 |
| IV. Discussão | 67 |
| V. Conclusões | 76 |
| Referências Bibliográficas | 76 |
| Apêndice A | 83 |
| Apêndice B | 83 |
| Apêndice C | 88 |

ÍNDICE DE TABELAS

| | |
|--|----|
| Tabela 1.1 Faixas de concentração e categorias de limite de confiança, baseados no coeficiente de variação (C.V.). | 9 |
| Tabela 1.2 Comparação entre a terminologia utilizada nos programas de certificação da ISO e os propostos por cooperação internacional. | 10 |
| Tabela 2.1 Condições experimentais empregadas na determinação de elementos traço por fluorescência de raios X. | 17 |
| Tabela 2.2 Procedência dos materiais de referência internacionais utilizados na preparação das curvas de calibração e na determinação da exatidão e precisão dos programas analíticos propostos. | 19 |
| Tabela 2.3 Parâmetros empregados na determinação de elementos traço por espectrometria de absorção atômica. | 30 |
| Tabela 3.1 Resultados para precisão instrumental, utilizando o material de referência internacional WS-E. | 33 |
| Tabela 3.2 Verificação da precisão na preparação das amostras. Resultados obtidos ($\mu\text{g g}^{-1}$) na determinação de elementos traço para o material de referência interno BIG. | 34 |
| Tabela 3.3 Limites de detecção obtidos na determinação de elementos traço por FRX ($\mu\text{g g}^{-1}$). | 36 |
| Tabela 3.4 Comparação entre os limites de detecção citados na literatura (Potts; (1992); Bower e Valentine (1986) e os determinados ($\mu\text{g g}^{-1}$). | 37 |
| Tabela 3.5 Resultados obtidos por FRX na determinação de elementos traço (Nb, Rb, Sr, Y e Zr) e valores apresentados na literatura para materiais de referência internacionais ($\mu\text{g g}^{-1}$). | 38 |
| Tabela 3.6 Resultados obtidos por FRX na determinação de elementos traço (Cu, Ni e Zn) e valores apresentados na literatura para materiais de referência internacionais ($\mu\text{g g}^{-1}$). | 45 |
| Tabela 3.7 Resultados obtidos por FRX na determinação de elementos traço (Ba, Cr e V) e valores apresentados na literatura para materiais de referência | |

| | |
|---|----|
| internacionais ($\mu\text{g g}^{-1}$). | 50 |
| Tabela 3.8 Resultados obtidos por FRX na determinação de chumbo e valores apresentados na literatura para materiais de referência internacionais ($\mu\text{g g}^{-1}$). | 54 |
| Tabela 3.9 Resultados obtidos por FRX na determinação Cério ($\mu\text{g g}^{-1}$). | 56 |
| Tabela 3.10 Resultados obtidos por FRX na determinação lantânio ($\mu\text{g g}^{-1}$). | 57 |
| Tabela 3.11 Resultados obtidos por FRX na determinação ($\mu\text{g g}^{-1}$). | 57 |
| Tabela 3.12 Determinação de elementos maiores para o material de referência interno BAC. Resultados obtidos (%) por FRX, exceto Na_2O e MgO que foram determinados por AAS. | 58 |
| Tabela 3.13 Comparação entre os resultados obtidos (%) pela <i>Open University</i> e IG-UNICAMP, para o material de referência interno BAC. | 59 |
| Tabela 3.14 Resultados obtidos na determinação de elementos traço para o material de referência interno BAC ($\mu\text{g g}^{-1}$), por FRX. | 60 |
| Tabela 3.15 Resultados obtidos pelos laboratórios da <i>Open University</i> e IG-UNICAMP para os elementos traço, na amostra BAC (valores em $\mu\text{g g}^{-1}$, \pm o desvio padrão) | 61 |
| Tabela 3.16 Resultados obtidos na determinação de elementos traço ($\mu\text{g g}^{-1}$) através de AAS. | 62 |
| Tabela 3.17 Resultados para o teste de homogeneidade do material de referência interno BAC. | 64 |
| Tabela 3.18 Contagens por segundo (cps), para pastilhas prensadas, preparadas sob pressões diferentes. | 66 |
| Tabela 4.1 Resultados obtidos para amostra BAC e cálculo da precisão esperada (desvio padrão relativo) de acordo com a concentração do elemento na amostra, aplicando a equação de Horwitz, considerando-se a utilização dos dados em geoquímica puta (classe 1). | 73 |

ÍNDICE DE FIGURAS

| | |
|---|----|
| Figura 2.1 Intensidade da radiação Compton em função do inverso do coeficiente de atenuação de massa ($1/\mu$). | 25 |
| Figura 3.1 Correlação entre valores apresentados na literatura e os valores obtidos durante a calibração do equipamento (concentrações em $\mu\text{g g}^{-1}$). | 32 |
| Figura 3.2 Diagrama de comparação normalizado para nióbio, nas amostras de referência analisadas. | 39 |
| Figura 3.3 Diagrama de comparação normalizado para rubídio, nas amostras de referência analisadas. | 40 |
| Figura 3.4 Diagrama de comparação normalizado para estrôncio, nas amostras de referência analisadas. | 41 |
| Figura 3.5 Diagrama de comparação normalizado para ítrio, nas amostras de referência analisadas. | 42 |
| Figura 3.6 Diagrama de comparação normalizado para zircônio, nas amostras de referência analisadas. | 43 |
| Figura 3.7 Diagrama de comparação normalizado para cobre, nas amostras de referência analisadas. | 46 |
| Figura 3.8 Diagrama de comparação normalizado para níquel, nas amostras de referência analisadas. | 47 |
| Figura 3.9 Diagrama de comparação normalizado para zinco, nas amostras de referência analisadas. | 48 |
| Figura 3.10 Diagrama de comparação normalizado para bário, nas amostras de referência analisadas. | 51 |
| Figura 3.11 Diagrama de comparação normalizado para cromo, nas amostras de referência analisadas. | 52 |
| Figura 3.12 Diagrama de comparação normalizado para vanádio, nas amostras de referência analisadas. | 53 |
| Figura 3.13 Diagrama de comparação normalizado para chumbo, nas amostras de referência analisadas. | 55 |

| | |
|--|----|
| Figura 3.14 Comparação entre os resultados obtidos por FRX e AAS, na determinação de elementos traço ($\mu\text{g g}^{-1}$) para o material de referência interno BAC. | 63 |
| Figura 3.15 Intensidade da radiação fluorescente numa pastilha prensada de zinco em função do tamanho da partícula e pressão aplicada (Tertian e Claisse, 1982). | 65 |
| Figura 4.1 Gráfico de controle estatístico para a determinação do zinco. | 69 |
| Figura 4.2 Gráfico de controle estatístico para a determinação do cromo. | 70 |
| Figura 4.3 Gráfico de controle estatístico para a determinação do níquel. | 70 |
| Figura 4.4 Gráfico de controle estatístico para a determinação do vanádio. | 71 |



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS/
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS

PÓS-GRADUAÇÃO EM GEOCIÊNCIAS
ÁREA DE METALOGÊNESE

DETERMINAÇÃO DE ELEMENTOS TRAÇO EM SILICATOS POR
ESPECTROMETRIA DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X: ESTUDO E AVALIAÇÃO DE
METODOLOGIA

RESUMO

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Maria A. A. Toledo

Esta dissertação trata da avaliação da qualidade dos dados obtidos na determinação de elementos traço em silicatos, por espectrometria de fluorescência de raios X. Os critérios utilizados nesta avaliação foram, precisão (instrumental e total), exatidão e limites de detecção.

São apresentados os resultados da determinação de Ba, Ce, Cr, Cu, La, Nb, Ni, Pb, Rb, Sr, Th, V, Y, Zn e Zr, tendo sido todos analisados na forma de pastilhas prensadas.

A precisão instrumental foi verificada utilizando repetidas determinações em uma mesma pastilha prensada do material de referência internacional WS-E. Os dados obtidos indicam boa precisão na determinação dos elementos Rb, Sr, Y, Zr, Nb, V e Zn com coeficientes de variação inferiores a 5%. Os elementos Pb, Ni e Cu apresentaram coeficientes entre 5 e 10%. Para Ba e Cr os dados obtidos indicam menor precisão com coeficientes 13 e 20%, respectivamente. A precisão instrumental representa a maior contribuição à precisão analítica total.

Para avaliar a exatidão do método, os resultados obtidos para 21 materiais de referência internacionais foram comparados com os valores apresentados na literatura. Os elementos Nb, Rb, Sr, Y, Zn e Zr apresentaram diferenças relativas menores que 5%, em relação aos valores recomendados, para a maioria das determinações. Para Ni, Cr, V e Pb apresentam diferenças relativas superiores de 10% para a maioria das determinações foram obtidas.

Os limites de detecção foram obtidos a partir da sensibilidade do instrumento para as condições analíticas empregadas. Os limites de detecção (6σ) variam de $2,5 \mu\text{g g}^{-1}$ (Y) a $43 \mu\text{g g}^{-1}$ (Ba) e tendem a ser superiores a limites de detecção apresentados na literatura.

Foi preparado um material de referência interno, à partir de uma amostra de basalto. Para esse material além dos elementos traço, foram também determinados os elementos maiores. As

análises foram feitas através de espectrometria de raios X e de absorção atômica. A amostra preparada também foi analisada num laboratório externo, havendo boa concordância entre os resultados dos dois laboratórios para a maior parte dos elementos.

Os resultados obtidos foram avaliados utilizando-se critérios de controle de qualidade. A variabilidade dos resultados analíticos foi comparada com a precisão ideal, requerida para a utilização de dados analíticos em geoquímica pura. A comparação mostrou que o coeficiente de variação obtido na determinação de Nb, Rb, Sr, Y, Zn e Zr é satisfatório. Para os demais elementos uma precisão analítica menor foi obtida.



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS/
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS

PÓS-GRADUAÇÃO EM GEOCIÊNCIAS
ÁREA DE METALOGÊNESE

**DETERMINAÇÃO DE ELEMENTOS TRAÇO EM SILICATOS POR
ESPECTROMETRIA DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X: ESTUDO E AVALIAÇÃO DE
METODOLOGIA**

ABSTRACT

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Maria A. A. Toledo

In this work, the quality of analytical data obtained by X-ray fluorescence spectrometry, for trace elements in silicates, was evaluated. Precision (instrumental and total), accuracy and detection limits were considered.

Analytical programs were prepared for the determination of the following elements: Ba, Ce, Cr, Cu, La, Nb, Ni, Pb, Rb, Sr, Th, V, Y, Zn and Zr. Instrumental precision, obtained by replicate analysis of the same powder pellet of a reference material is better than 5% (RSD) for Rb, Sr, Y, Zr, Nb, V and Zn. Relative standard deviation for Pb, Ni and Cu was between 5 and 10%. Ba and Cr determinations had lower precision, with RSD of 13 and 20%, respectively. Instrumental precision was the main contribution to the total analytical precision.

Accuracy was evaluated by analysis of 21 international reference materials and results were compared with recommended values. Relative differences lower than 5% were obtained for Nb, Rb, Sr, Y, Zn and Zr in most reference samples. Relative differences higher than 10% were obtained for Ni, Cr, Pb and V.

Detection limits were evaluated considering sensitivities for the analytical conditions employed. Detection limits (6σ) were between $2.5 \mu\text{g g}^{-1}$ (Y) and $43 \mu\text{g g}^{-1}$ (Ba) and tended to higher values than those reported in the literature.

A sample of basalt was prepared for use as an in house reference material. For this sample, beside the trace elements, also major elements were determined. Analysis were made using XRF

and AAS. The same sample was also analyzed in an external laboratory, and good agreement between data of both laboratories was observed for the majority of elements.

The results were evaluated considering quality control criteria. The variability of data was compared with the ideal precision required for use of analytical data in pure geochemistry. The comparison showed that the relative standard deviation for Nb, Rb, Sr, Y, Zn and Zr is satisfactory. For all other elements evaluated in this study, lower analytical precision was obtained.

I INTRODUÇÃO

I.1 Geoquímica analítica de silicatos

O avanço das técnicas analíticas, sem dúvida favoreceu o desenvolvimento da Geoquímica. De 1950 até os dias de hoje, muitas técnicas instrumentais se firmaram, favorecendo a determinação, principalmente de elementos traço, em concentrações cada vez menores. Até 1950, as análises químicas eram baseadas em métodos clássicos, principalmente os métodos gravimétricos. Estes permitiam a determinação de elementos maiores em silicatos, com excelente precisão e exatidão, entretanto, eram extremamente limitados quando se tratava da determinação de elementos traço. Além disso exigiam muita habilidade do analista e eram extremamente demorados. Mesmo para um analista experiente era difícil fazer mais que uma dúzia de análises por semana. Neste período para a determinação de elementos traço eram empregados os métodos de colorimetria, espectrografia óptica de emissão e fotometria de chama.

Os laboratórios geoquímicos começaram a substituir os procedimentos clássicos por técnicas instrumentais analíticas à partir de 1960. A espectrometria de fluorescência de raios X (FRX) e a espectrometria absorção atômica (AAS) foram os primeiros instrumentos analíticos desenvolvidos comercialmente. Isto gerou não apenas um enorme avanço nos procedimentos analíticos, mas principalmente na sensibilidade com que uma série de elementos traço passaram a ser determinados, conduzindo a uma correspondente revolução na Geoquímica (Potts et al., 1993).

Claro que muitos desenvolvimentos geanalíticos ocorreram em consequência dos avanços em eletrônica e tecnologia em informática. Entretanto, é importante destacar que tem ocorrido um número significativo de desenvolvimentos na ciência analítica, isso tem levado diretamente à introdução de novas técnicas como por exemplo a espectrometria de emissão atômica com fonte de plasma induzido (ICP-AES) e espectrometria de massa com fonte de plasma induzido (ICP-MS) e outras. Atualmente são empregadas diversas técnicas instrumentais, cada qual com suas características, vantagens e desvantagens. Será feito a seguir um breve histórico de algumas das técnicas mais utilizadas pelos geanalistas.

Em 1948 foi descrito, por Friedman e Birks, um dos primeiros instrumentos de fluorescência de raios X com capacidade de exploração comercial. Por volta de 1960, a tecnologia eletrônica disponível já era suficiente à operação em rotina de instrumentos para análise por FRX, tornando-a uma das principais técnicas para a determinação de elementos

maiores e também para determinação de muitos elementos traço com limites de detecção na ordem de $\mu\text{g g}^{-1}$ (Potts et al., 1993).

A espectrometria de absorção atômica (AAS) representou uma progressão natural para laboratórios que possuíam uma tradição de métodos análises por via úmida. A técnica foi rapidamente estabelecida sendo aplicada à análises de elementos em solução, podendo ser utilizada na análise de rochas, solos e minerais e ideal para métodos de controle e análise de água. Depois que a instrumentação comercial para a absorção atômica passou a ser desenvolvida (por volta de 1960) ela rapidamente foi adaptada às aplicações geológicas, substituindo os métodos clássicos e apresentando determinações rápidas de elementos maiores e uma série elementos traço.

Comparada a outros métodos instrumentais modernos, por exemplo FRX, a absorção atômica possuía algumas limitações, em geral, os elementos eram determinados individualmente, cada qual com sua respectiva lâmpada (fonte), o que requer aquecimento prévio (embora hoje também sejam utilizadas lâmpadas multielementares). Além disso, as amostras devem ser preparadas na forma de soluções (Potts, 1992). Provavelmente isso fez com que o impacto da absorção atômica na geoquímica, para a determinação de elementos traço, tenha sido ofuscado pelos desenvolvimentos em FRX que oferecia uma cobertura similar de elementos (exceto na determinação de elementos com número atômico baixo), com uma produtividade analítica superior (Potts et al., 1993).

A instrumentação e manutenção do equipamento para técnica de absorção tem custo relativamente baixo. Permite a obtenção de limites de detecção bons, e com o uso acoplado de um forno de grafite pode atingir limites de detecção melhores ainda. Na literatura são propostos inúmeros métodos de preparação de amostras envolvendo pré-concentrações dos elementos de interesse atingindo limites de detecção na ordem de *ppb* e até mesmo *ppt*. Entretanto a maior desvantagem do uso da absorção atômica para silicatos continua sendo a necessidade dissolução das amostras e diluições (para elementos maiores).

A determinação de elementos como As, Bi, Ge, Sb, Sn e Te por AAS é realizada com o uso de um gerador de hidretos, no qual a solução da amostra é tratada com borohidreto de sódio (NaBH_4) e são formados hidretos voláteis daqueles elementos. A determinação de mercúrio pode ser realizada utilizando um gerador de vapor, onde a amostra deve ser tratada com soluções de cloreto estanoso (ou borohidreto de sódio) liberando vapor de mercúrio, sendo determinado diretamente sem necessidade de utilizar a chama (Potts, 1993).

Os princípios da análise por ativação por nêutrons instrumental (INAA) eram conhecidos desde a década de 30, mas ela não era aplicada na análise de amostras geológicas, pois os detectores de cintilação de iodeto de sódio tinham resolução apenas para espectros gama relativamente simples. O uso da análise por ativação com nêutrons consolidou-se com o melhor conhecimento das propriedades nucleares dos elementos químicos, e com o avanço da qualidade dos sistemas de detecção de radiação com detectores semicondutores de alta resolução. A técnica tem sido utilizada predominantemente para as análises de elementos traço e é especialmente sensível na determinação de elementos de terras raras (Potts, 1992). A INAA não requer que as amostras sejam solubilizadas, o que é uma grande vantagem. Segundo Rollinson (1993) a técnica é ainda sensível para elementos do grupo da platina e uma série de elementos traços incluindo Ta, Hf e Th, que requerem atenção especial em outras técnicas. A ativação por nêutrons tem sido uma das técnicas mais utilizadas na determinação de elementos do grupo da platina (Nogueira, 1994). O principal fator limitante do uso da técnica é a necessidade de acesso a um reator nuclear para a irradiação das amostras. Outro aspecto limitante da INAA, são os longos tempos analíticos, decorrentes da necessidade de se deixar decair a radioatividade induzida, para que muitos dos radioisótopos possam ser adequadamente detectados.

No final dos anos 70 e início dos anos 80 duas novas técnicas foram introduzidas, ICP-AES e ICP-MS, oferecendo uma rota alternativa à determinação desses elementos (Potts, 1993).

A instrumentação comercial para a espectrometria de emissão atômica com fonte de plasma induzido (ICP-AES) foi introduzida no mercado em meados de 1970. Esta instrumentação teve rápida aceitação em aplicações geoquímicas principalmente porque apresentava maior produtividade e sensibilidade analítica que as técnicas já estabelecidas, principalmente para as determinações de elementos de terras raras. Trata-se de um método analítico extremamente rápido pois os elementos podem ser determinados simultaneamente, desta forma, uma análise completa pode ser feita no espaço de aproximadamente 2 minutos (Rollinson, 1993). Determinações de rotina podem ser feitas para elementos maiores e uma série de elementos traço (B, Ba, Ce, Co, Cr, Cu, Ga, La, Li, Mo, Nb, Ni, Pb, Sb, Sc, Sn, Th, U, V, Y, Zn e Zr). Nas determinações de terras raras, normalmente, são feitas separações e pré-concentrações (Potts et al., 1993). Uma das desvantagens desta técnica é o fato da amostra ser analisada na forma de solução.

A espectrometria de massa com fonte de plasma induzido (ICP-MS) só foi lançada comercialmente em 1983. Ela causou um grande impacto na geoquímica analítica pois pode, potencialmente, ser usada na determinação da maioria dos elementos da tabela periódica e também nas determinações de razões isotópicas. Em geral apresenta limites de detecção muito baixos, principalmente em função de *backgrounds* baixos e estáveis (Jarvis e Williams, 1989).

A capacidade analítica do ICP-MS tem sido relevante à geoquímica pois permite determinação direta de terras raras, sem pré-concentrações e determinação dos elementos do grupo da platina, com pré concentração. Além disso é possível determinar razões isotópicas de ósmio com boa precisão (Potts et al. 1993). Jarvis e Williams (1989) obtiveram bons resultados na determinação de Th e U, elementos que geralmente são de difícil determinação por outras técnicas, por exemplo fluorescência de raios X. Determinaram também Nb e Ta, que apresentam baixa solubilidade quando em fases minerais. Além desses, determinaram Se, Cr e As que são parcialmente (ou totalmente) volatilizados durante a digestão ácida. Para a maioria desses elementos foram obtidos boa precisão e limites de detecção inferiores aos de outras técnicas analíticas. Balaram et al. (1997), reportaram os resultados obtidos na determinação de 34 elementos traço (Sc, V, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Cs, Ba, Hf, Ta, Pb, Th, U e ETR's), utilizando ICP-MS.

No início dos anos 80 a FRX e INAA representavam a combinação de técnicas mais empregadas em laboratórios geoquímicos. Nos últimos anos tem ocorrido um declínio na popularidade da AAS e INAA (por exemplo, na determinação de Sr, Ba e Zr) e um crescimento no uso de ICP-MS. Hoje a FRX acompanhada do ICP-MS representam as técnicas mais aplicadas nas determinações de elementos traço em silicatos (Potts et al., 1997).

A FRX continua a desempenhar um papel importante na obtenção de dados para a geoquímica de minerais e rochas, sendo amplamente usada para a determinação em rotina dos elementos maiores e de um grande número de elementos traço em amostras geológicas. Isso porque apresenta várias vantagens, entre elas: comportamento previsível dos elementos, boa reprodutibilidade, limites de detecção relativamente baixos, facilidade na preparação de amostras, isto é, a ausência de ataques químicos demorados e complexos, o que torna este método relativamente rápido e econômico. Além disso, existe a possibilidade de dosar elementos maiores e diversos elementos traço com precisão suficiente em relação à utilização da maior parte dos dados geoquímicos.

I.2 Determinação de elementos traço por FRX

A fluorescência de raios X baseia-se na excitação da amostra por raios X nos seus níveis eletrônicos mais internos e durante um subseqüente rearranjo eletrônico o átomo volta ao estado fundamental emitindo radiação X secundária (radiação fluorescente) característica da transição eletrônica envolvida. A intensidade da radiação secundária é usada para determinar as concentrações dos elementos presentes por comparação com curvas de calibração. Entretanto, uma das principais desvantagens das análises por FRX, é que a intensidade da radiação fluorescente medida não é diretamente proporcional à concentração, pois esta é afetada pelas concentrações de todos os elementos presentes na amostra. Essas interferências são denominadas efeito de matriz interelementares ou ainda efeitos de absorção-acentuação (Potts, 1992).

Os efeitos de matriz podem ser extremamente severos quando se trata de amostras geológicas. A correção desses efeitos é feita química e /ou matematicamente. Por exemplo, na análise de elementos maiores os melhores resultados são obtidos quando as amostras são fundidas e analisadas na forma de discos fundidos. No caso de elementos traço a fusão é indesejável pois dilui a amostra e aumenta os limites de detecção, portanto, pastilhas prensadas são mais indicadas para efetuar as análises.

Uma das correções mais empregadas para efeitos de matriz na determinação de elementos traço mais pesados que o ferro, e adotada no presente trabalho, é a utilização do método proposto por Reynolds (1963) que emprega o espalhamento Compton da radiação $K\alpha$ do tubo de raios X. A radiação incoerente ou Compton é proveniente da perda de energia da radiação primária para os elétrons mais afastados do núcleo. O efeito Compton é facilmente observado como picos de energia um pouco inferiores aos picos do característico do tubo de raios X utilizado. A intensidade do espalhamento Compton é inversamente proporcional ao coeficiente de atenuação de massa da amostra (Potts, 1992).

O método utilizando a radiação Compton, onde as intensidades de radiação fluorescente de interesse são normalizados em relação à intensidade da radiação Compton, corrige apenas efeitos de absorção e não os efeitos de acentuação. Entretanto, os efeitos de acentuação causados por outros elementos traço podem ser negligenciados porque suas concentrações são relativamente baixas, $\leq 0,1\%$ (Rousseau et al., 1996). Portanto a medida da intensidade da radiação Compton permite corrigir, de maneira muito simples, efeitos de matriz na determinação de elementos traço mais pesados que o ferro.

A qualidade dos dados obtidos dependerá, entre outras coisas, da faixa de concentração do elemento de interesse na amostra e do limite de detecção da técnica. Hall e Plant (1992) mostraram as variações encontradas nas determinações realizadas por FRX em diferentes laboratórios, e destacaram problemas em interpretações geoquímicas quando as determinações são feitas em amostras cuja faixa de concentração está muito próxima aos limites de detecção da técnica.

Uma das maiores limitações da FRX é a sistemática de empregar materiais de referência para efetuar a calibração dos instrumentos, pois a calibração geralmente envolve uma comparação entre as concentrações obtidas pelo instrumento e as apresentadas na literatura (Potts e Webb, 1992). Os teores apresentados na literatura podem diferir significativamente, havendo uma incerteza inerente a esse procedimento (Gardner 1990; Abbey 1992). Além disso, a matriz das amostras de referência utilizadas para a calibração, deve ser semelhante à das amostras a serem analisadas. Isto é razoavelmente fácil no caso de silicatos, uma vez que há um número consideravelmente grande de amostras de referência disponíveis. Nos últimos anos mais amostras de referência de materiais como minérios, solos e sedimentos tornaram-se disponíveis, facilitando a análise de amostras com tais matrizes.

I.3 Materiais de Referência Internacionais

Os materiais de referência internacionais são usados como padrões na obtenção de curvas de calibração, para estabelecer a exatidão de dados obtidos durante o desenvolvimento de métodos analíticos, e para controle de qualidade dos resultados. Portanto, é fundamental que tais materiais sejam bem caracterizados, homogêneos e estáveis. O material de referência de uma rocha ou mineral pode ser definido como um material de granulometria fina, de composição conhecida em termos de todos seus constituintes de interesse, e o mais homogêneo possível (Abbey, 1992).

Os dois primeiros materiais de referência foram apresentados na literatura por Fairburn (1951). Eles foram preparados no final da década de 40 no *U. S. Geological Survey*, com o objetivo de obter materiais de composição bem definida para a avaliação de uma nova metodologia que estava sendo desenvolvida, a espectrografia óptica de emissão. Foram selecionadas duas rochas, um granito e um diabásio, denominados G-1 e W-1, respectivamente. Uma grande quantidade destas amostras foi triturada e moída, inicialmente distribuídas a 34 laboratórios em 10 países.

Os resultados fornecidos por esses laboratórios foram principalmente de elementos maiores, determinados por procedimentos clássicos por via úmida. Também foi fornecido um pequeno número de resultados para elementos traço. Os resultados apresentados mostraram uma grande discrepância entre os dados obtidos, causando um grande impacto na comunidade geoquímica, demonstrando que os resultados analíticos precisam constantemente de controle de qualidade e projetando a importância que viriam a ter amostras de referência em geoquímica. Posteriormente, muitos outros materiais de referência foram preparados e atualmente há diversos fornecedores para materiais de referência.

Embora a grande maioria dos materiais de referência seja de origem natural, têm sido feitas algumas tentativas para preparar amostras sintéticas. Em 1973 a *ANRT (Association Nationale de la Recherche Technique, Paris)*, preparou a amostra VS-N com 28 elementos traço, com níveis de $1000 \mu\text{g g}^{-1}$ como óxidos. Entretanto na preparação de tais amostras surgem problemas como a volatilidade de alguns elementos durante a preparação do vidro e a incompatibilidade de alguns elementos com a matriz. Isso deprecia o uso desses materiais como amostras de composição conhecida. Outras amostras sintéticas têm sido preparadas, mas segundo Govindaraju (1993), os materiais de referência compostos de rochas "reais" continuam sendo preferíveis. Abbey (1992) destacou uma série de vantagens que o uso de materiais de referência naturais têm sobre as misturas sintéticas, tais como o fato das suas propriedades químicas, físicas e mecânicas serem mais próximas às das amostras a serem analisadas.

As informações sobre a avaliação dos materiais de referência para o desenvolvimento de programas de pesquisa e controle de qualidade de rotina deve ser de fácil acesso para os geoanalistas. Existem várias publicações que divulgam informações sobre materiais de referência internacionais. Dentre elas, destaca-se o periódico *Geostandards Newsletter*, sendo hoje intitulado: *Geostandards Newsletter, The Journal of Geostandards and Geoanalysis*. A primeira publicação do *Geostandards Newsletter* ocorreu em 1977, tendo sido o primeiro periódico onde todos os aspectos dos materiais de referência internacionais foram discutidos (Potts, 1992).

Potts et al. (1992) fizeram uma compilação da composição de materiais de referência geoquímicos, citando aproximadamente 500 amostras, entre rochas, minerais, sedimentos, concentrados de minérios, solos e argilas.

A maior parte dos materiais de referência utilizados em geoquímica analítica foram produzidos por organismos que se valeram de análises efetuadas por laboratórios voluntários que fornecem resultados analíticos. As concentrações dos diversos elementos são obtidas por vários laboratórios credenciados e os resultados são tratados estatisticamente. Eventuais discrepâncias entre dados de diferentes laboratórios, particularmente no caso de elementos traço são analisados e os dados não pertencentes a um conjunto consistente não são levados em consideração para o estabelecimento dos melhores valores.

A caracterização química, isto é, a derivação dos *melhores valores* para os elementos de interesse, nos candidatos a materiais de referência, é um estágio crítico na sua produção. Com o objetivo de determinar os melhores teores para os elementos, são empregados diversos tratamentos estatísticos, diferentes entre os organismos fornecedores. Abbey (1992) avaliou uma série de tratamentos estatísticos, empregados pelos programas de certificação e concluiu que ocasionalmente todos os resultados produzidos são questionáveis.

O termo utilizado para esses melhores valores também tem sido definido de forma diferente em vários trabalhos podendo implicar em diferentes graus de confiança, tais como: valor aceito, valor atestado, valor certificado, média de consenso, valor de consenso, valor médio, valor proposto, valor recomendado e outros. Adotaremos aqui os termos recomendados por Potts e Kane (1992), como se segue:

a. Valor certificado equivalente: O termo *valor certificado equivalente* é proposto para valores que tenham sido caracterizados com alto grau de confiança, o suficiente para justificar seu uso na calibração de instrumentos para medidas geoanalíticas ou na avaliação da exatidão. A expectativa é que valores colocados nesta categoria não requeiram revisões durante a vida-útil do material de referência.

b. Valor recomendado: Esta categoria está reservada para valores que têm sido caracterizados com um menor grau de confiança. Embora os valores colocados nesta categoria possam ser submetidos a leve revisão durante sua vida-útil, há a expectativa que os dados estejam caracterizados com suficiente confiança para justificar seu uso em calibração de instrumentos para medidas geoanalíticas ou para medir a exatidão, contanto que tal uso esteja associado ao emprego de pelo menos 5 materiais de referência com alto grau de confiança (*valor certificado equivalente*).

c. Valor informativo: Os valores que não satisfazem as duas categorias anteriores, mas ainda considerados analiticamente informativos são colocados neste grupo. Esta categoria é também

utilizada para concentrações que tenham sido derivadas de uma pequena série de dados ou que tenham sido derivadas pela aplicação de avaliações subjetivas para uma série de resultados incoerentes.

A Tabela 1.1 apresenta a classificação proposta por Potts e Kane (1992) acompanhada da faixa de concentração elementos de interesse, bem como do coeficiente de variação ao qual está inserido este valor dos respectivos limites de confiança.

Tabela 1.1 Faixas de concentração e categorias de limite de confiança, baseados no coeficiente de variação (C.V.)

| Faixa de concentração do analito | Valor Certificado | Valor recomendado | Valor informativo |
|----------------------------------|---|--|---|
| 10 - 100% | < 1% | < 5% | = 5% |
| 1 - 10% | < 2,5% | < 10% | = 10% |
| 0,1 - 1% | < 5,0% | < 15% | = 15% |
| 10 - 1000 $\mu\text{g g}^{-1}$ | < 5,0% | < 20% | = 20% |
| 0,1 - 10 $\mu\text{g g}^{-1}$ | < 7,5% | < 30% | = 30% |
| < 0,1 $\mu\text{g g}^{-1}$ | < 10% | < 40% | = 40% |
| Critérios analíticos | 6 valores independentes obtidos de pelo menos 2 técnicas independentes bem estabelecidas. | 10 valores independentes obtidos de pelo menos uma técnica bem estabelecida. | Os dados não satisfazem nenhuma das duas categorias anteriores, mas podem ser considerados analiticamente informativos. |

Potts e Kane (1992)

Potts e Kane (1992), apresentaram alguns conceitos da ISO (*International Organisation for Standardisation*), sobre materiais de referência. A terminologia recomendada pela ISO e descrita a seguir apresenta poucas informações sobre os valores obtidos para os materiais de referência. Não determina quantos laboratórios ou técnicas devem ser utilizados para a certificação dos dados, além disso não apresenta os coeficientes de variação. Convém destacar que, por exemplo, o *status* de “valor não certificado” e “valor recomendado” não são equivalentes.

material de referência certificado - um material de referência com uma ou mais de suas propriedades avaliadas por um procedimento técnico válido, acompanhado por um certificado ou outra documentação que seja usado pelo órgão certificante.

valor certificado - o valor quantitativo, para um material de referência, obtido por testes interlaboratoriais, ou pela avaliação apropriada entre os órgãos especializados.

valor não certificado - o valor quantitativo, para um material de referência, é declarado pelo produtor do material, mas que não é certificado pelo produtor ou por outro órgão certificante.

órgão certificante - órgão competente tecnicamente, organização ou firma pública ou privada, que emite um certificado de material de referência.

A Tabela 1.2 apresenta um quadro comparativo entre os conceitos apresentados por Potts e Kane (1992) e pela ISO.

Tabela 1.2 Comparação entre a terminologia utilizada nos programas de certificação da ISO e os propostos por cooperação interlaboratorial.

| Origem dos dados | Dados derivados de um programa de certificação | Dados derivados de medidas de cooperação interlaboratorial |
|------------------------------|--|--|
| Critérios para classificação | Valores classificados de acordo com as definições da ISO | Valores classificados de acordo com as melhores estimativas dos coeficientes de variação, em relação a faixa de concentração (citados na Tabela 1.1) |
| Categoria 1 | valor certificado (definição da ISO) | valor certificado equivalente |
| Categoria 2 | Valor não-certificado (definição da ISO) | valor recomendado |
| Categoria 3 | composição aproximada | valor informativo |

Potts e Kane (1992)

Uma das aplicações dos materiais de referência, é no controle de qualidade de procedimentos analíticos de rotina. Entretanto, nestes casos, cada vez mais, é recomendado o uso de materiais de referência próprios, com o objetivo de evitar o esgotamento precoce dos materiais de referência internacionais. Buscando atender esta necessidade devem ser preparados materiais de referência internos, obtendo o máximo de informação da amostra preparada: classificação, descrição, granulometria, homogeneidade e composição química.

A preparação do material de referência interno dependerá da natureza e qualidade da amostra a ser preparada. É necessária uma avaliação da composição química, da homogeneidade e granulometria do material. A quantidade preparada irá depender das necessidades locais, geralmente de 10 a 30 kg. Deve-se selecionar o material a ser preparado, cortar em pedaços pequenos, britar, homogeneizar e moer. A granulometria final deve estar em torno de 200 *mesh* (Govindaraju, 1993).

Quando são preparados vários materiais de referência ou amostras de rotina em um mesmo laboratório, existe o perigo de contaminação entre amostras. Para evitar este tipo de problema rotinas de limpeza criteriosas devem ser empregadas. A cada estágio é necessário avaliar a contaminação metálica, provocada pelo desgaste do equipamento. Entretanto o principal requisito para o material de referência é a homogeneidade, por isso os testes para avaliá-la são indispensáveis nos esquemas de preparação de amostras e são feitos antes e durante a sua distribuição (Govindaraju, 1993).

Muitos parâmetros são utilizados para avaliar a qualidade dos dados obtidos pelas diversas técnicas de análise. Alguns desses parâmetros serão vistos a seguir.

I.4 Figuras de mérito

A qualidade dos dados obtidos pode ser avaliada por critérios como precisão, exatidão, sensibilidade, limite de detecção e outros. Esses critérios são expressos numericamente através das figuras de mérito (desvio padrão absoluto, desvio padrão relativo, coeficiente de variação, erro sistemático absoluto, erro sistemático relativo, sensibilidade etc.).

A exatidão é a concordância entre o resultado analítico e o valor de referência aceito. É um dos critérios mais difíceis de se caracterizar satisfatoriamente. O método mais aplicado na avaliação da exatidão é a determinação dos elementos de interesse em materiais de referência. Nestas circunstâncias é essencial que seja avaliado um número relativamente grande de materiais (pelo menos 20), para que a conclusão não seja tendenciosa pelos dados de apenas um tipo de amostra (Potts, 1992). Nos os testes de exatidão são utilizados materiais de referência internacionais, para os quais a “concentração verdadeira” da amostra não é exatamente conhecida. No presente trabalho é utilizado o termo “diferença relativa” para caracterizar a diferença entre o valor apresentado na literatura e o valor obtido experimentalmente. A fórmula utilizada para o cálculo da diferença relativa foi:

$$\text{Diferença relativa (\%)} = \frac{(\text{valor obtido} - \text{valor da literatura})}{(\text{valor obtido})} \times 100$$

Potts e Webb (1992) destacaram alguns fatores que influenciam negativamente na exatidão dos resultados obtidos por FRX, são eles (1) a estabilidade instrumental, mesmo para espectrômetros modernos, com alta estabilidade, ocorrem desvios na resposta do sinal, especialmente quando o dado obtido é comparado à curva feita muito anteriormente (semanas ou meses). A correção destes desvios é realizada pelo uso de monitor instrumental. (2) A existência de interferências espectrais, que devem ser apropriadamente corrigidas quando muito intensas. (3) As calibrações são feitas com materiais de referência internacionais, ou seja, amostras reais de rocha. Apesar de muito bem caracterizados não possuem concentração exatamente conhecida.

A precisão dos dados analíticos refere-se a reprodutibilidade das medidas. Pode ser avaliada com medidas repetidas da mesma amostra. As figuras de mérito empregadas na avaliação da precisão incluem o desvio padrão relativo, desvio padrão da média e coeficiente de variação. No presente trabalho foi adotado o coeficiente de variação (C.V.). A expressão utilizada seu cálculo foi a seguinte:

$$CV (\%) = \frac{s}{\bar{X}} \times 100$$

Onde,

C.V. = coeficiente de variação (%)

s = desvio padrão

\bar{X} = média

O desvio padrão das medidas pode ser calculado de forma diferente de acordo como número de determinações efetuadas. Quando o número de medidas for menor que 20 ($n < 20$), o desvio será representado por “s” sendo calculado pela expressão:

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2}{n - 1}}$$

Onde,

n = número de medidas

X_i = medidas individuais

Para um grande número de medidas (acima de 20) o desvio padrão σ é dado pela expressão acima, substituindo “n-1” por “n”.

O limite de detecção é um parâmetro que reflete o grau de confiança com o qual o sinal analítico pode ser distinguido do *background*. O melhor termo a ser utilizado em espectrometria de raios X seria “menor limite de detecção”. O menor limite de detecção baseado no critério de confiança 3σ representa o limite da análise qualitativa, sendo que, abaixo deste limite o sinal é confundido com o *background*. O limite para análises quantitativas, isto é, o limite acima do qual o sinal pode ser melhor distinguido do *background* é 6σ . (Potts, 1992).

A avaliação dos parâmetros acima discutidos, ou seja, a qualidade dos dados obtidos é um dos objetivos do presente trabalho.

I.5 Objetivos

O principal objetivo deste trabalho foi avaliar a qualidade dos dados obtidos nas determinações de elementos traço por FRX. Para alcançar este objetivo foi necessário:

- Avaliar a precisão analítica
- Determinar os limites de detecção.
- Avaliar a exatidão do método aplicado utilizando materiais de referência internacionais fornecidos por órgãos internacionais.

II MATERIAIS E MÉTODOS

Com o objetivo de verificar a qualidade dos dados obtidos utilizando o Espectrômetro Seqüencial de Fluorescência de raios X, VRA-30, SEIFERT FPM GmbH, foram preparados alguns programas analíticos, elaboradas as curvas de calibração e preparada uma série de pastilhas prensadas e discos fundidos de vários materiais de referência internacionais.

Para verificação da exatidão do método foram efetuadas determinações sistemáticas nos materiais de referência internacionais. A avaliação da precisão instrumental foi obtida através de diversas determinações efetuadas no material de referência internacional WS-E.

A avaliação da preparação das amostras foi realizada em duas etapas. A primeira foi a verificação da precisão da preparação. A Segunda foi a avaliação da pressão empregada na preparação sobre a intensidade da radiação fluorescente medida. Estes testes foram realizados com materiais de referência interno.

II.1 Determinações por fluorescência de raios X (FRX)

As medidas de fluorescência de raios X foram obtidas num o Espectrômetro Seqüencial de Fluorescência de raios X, VRA-30, cuja configuração encontra-se descrita no Apêndice A.

A seguir são apresentados a preparação das amostras, as condições experimentais e as correções empregadas na determinação de elementos traços por FRX

II.1.1 Procedimento para Preparação das Amostras

Para as determinações por FRX foram necessários dois tipos de preparação de amostra. Para determinar elementos traço foram preparadas pastilhas prensadas, já a determinação de elementos maiores foi realizada em discos fundidos.

II.1.1.1 Preparação das pastilhas prensadas

As pastilhas prensadas, utilizadas na determinação de elementos traço por FRX, foram preparadas de acordo com o método proposto por Watson (1996), com pequenas adaptações.

Os materiais utilizados foram: ligante (solução de metil celulose e Polivinilpirrolidona); ácido bórico, anel de baquelite, pastilhador de aço, balança, estufa e prensa hidráulica (Press DP-36). O procedimento utilizado está descrito a seguir.

1. Uma alíquota de 7 g de amostra, previamente pulverizada a granulometria < 200 *mesh*, foi transferida para um saquinho plástico de fecho hermético (tipo “zip-zap”).
2. Adicionou-se 2 gotas de solução ligante por grama de amostra.
3. A amostra e o ligante foram cuidadosamente misturados dentro do próprio saquinho e a mistura foi transferida para o pastilhador.
4. Pressionou-se suavemente a amostra com o pistão do pastilhador, este foi retirado e aproximadamente 3 g de ácido bórico foi depositado sobre a amostra.
5. O pistão foi recolocado, levando-se o pastilhador de aço para a prensa, aplicando-se uma pressão de 20 MPa, durante um minuto.
6. Depois de pronta, a pastilha foi colocada em estufa a 100 °C, por um período mínimo de 2 horas, depois do qual foi transferida para o dissecador até o momento da leitura.

Preparação do ligante

Os reagentes utilizados na preparação do ligante foram: Polivinilpirrolidona (massa molecular nominal média 40.000), metil celulose (massa molecular nominal média 41.000), ambos Aldrich, e etanol (p.a.) Synth.

Duas soluções, denominadas A e B, foram preparadas. Para a solução A, foram colocados 70 mL de etanol em um béquer de vidro, adicionando-se lentamente 14 g de Polivinilpirrolidona, sob agitação vigorosa até a completa dissolução.

Para a solução B foram aquecidos 80 mL de água deionizada a 90 °C, o béquer foi retirado da fonte de calor e acrescentou-se lentamente 8 g de metil celulose, agitando-se vigorosamente com um bastão durante a adição, até a dispersão uniforme do reagente em água. Deixou-se esfriar até aproximadamente 40 °C.

Em seguida adicionou-se lentamente a solução A à solução B, mexendo lentamente, obtendo-se um líquido viscoso levemente amarelado.

II.1.1.2 Preparação de discos fundidos

Para a determinação de elementos maiores foram preparados discos fundidos com a diluição 1:5, de acordo com Potts e Webb (1992), com algumas adaptações.

Os materiais utilizados para a preparação dos discos fundidos foram os seguintes: metaborato de lítio (Spectromelt A - 20, Merck), tetraborato de lítio Spectromelt A-10, Merck, iodeto de lítio (99%, Aldrich) e amostra calcinada.

O procedimento adotado foi o seguinte:

1. Para a preparação dos discos fundidos na proporção 1:5, a massa de fundente foi calculada considerando sua perda ao fogo, na proporção final 4,800 g de metaborato de lítio, 1,2000 g de tetraborato de lítio e 1,2000g de amostra.

O metaborato e o tetraborato de lítio foram previamente secos em estufa, a aproximadamente 105 °C, por pelo menos 4 horas e a amostra foi previamente calcinada a 1000 °C, para determinação de perda ao fogo.

2. Para a preparação do disco fundido na proporção 1:5, as quantidades necessárias de fundente e amostra foram exatamente pesadas, em cadinho de platina com 5% de ouro.
3. A mistura fundente-amostra foi homogeneizada cuidadosamente com um pequeno bastão de plástico e foram adicionadas de 1 a 2 gotas de solução de iodeto de lítio (250 g/L).
4. Os cadinhos foram colocados no preparador de pastilhas fundidas (Claisse Fluxy), e a pastilha preparada de acordo com o programa de fusão adotado no Laboratório Geoquímico.
5. Depois de prontas, as pastilhas foram devidamente identificadas e acondicionadas em saquinhos herméticos até o momento da leitura.

II.1.2 Condições experimentais empregadas na determinação de elementos traço

Foi utilizado um Espectrômetro Sequencial de fluorescência de raios X (VRA-30), equipado com um tubo de raios X com ânodo de ródio, com janela lateral de berílio de 0,5 mm de espessura. A potência aplicada para os elementos traço foi de 50 kV e 30 mA (exceto para La, Ce e Th que foi de 50 kV e 40 mA). As análises foram feitas em pastilhas prensadas.

A correção dos efeitos de matriz foi efetuada utilizando o espalhamento inelástico (espalhamento Compton). Na prática a correção foi obtida medindo-se a intensidade do pico

de espalhamento Compton da radiação $K\alpha$ do ródio, nos materiais de referência utilizados nas curvas e nas amostras. O resultado foi um fator pelo qual a intensidade líquida da radiação fluorescente de cada elemento traço a ser determinado foi dividido (Enzweiler, 1993). As demais condições experimentais estão descritas na Tabela 2.1.

Tabela 2.1 Condições experimentais empregadas na determinação de elementos traços por fluorescência de raios X.

| Elemento | Linhas de raios X | | Cristal | Detector | Tempo de leitura (s) | Angulo utilizado | |
|-----------------|----------------------|-------------------|---------|----------|----------------------|------------------|----------------|
| | Notação* Siegbahn | Notação* IUPAC | | | | Pico | Background |
| Ba ¹ | $L\alpha_1$ | L_3-M_5 | LiF200 | DF | 200 | 87,17 | 88,37 |
| Ce | $L\beta_1$ | L_2-M_4 | LiF200 | DF | 250 | 71,62 | 70,80 |
| Cr ² | $K\alpha_{1,2}$ | $K-L_3$ | LiF200 | DF | 120 | 69,34 | 70,54 |
| Cu ³ | $K\alpha_{1,2}$ | $K-L_3$ | LiF200 | FC | 70 | 45,01 | 46,0 |
| Fe | $K\alpha_{1,2}$ | $K-L_3$ | LiF200 | FC | 25 | 57,49 | 55,00 |
| La | $L\alpha_1$ | L_3-M_5 | LiF220 | DF | 250 | 138,73 | 137,50 |
| Nb ⁴ | $K\alpha_1$ | $K-L_3$ | LiF220 | DC | 150 | 21,37 | 21,00 21,75 |
| Ni | $K\alpha_{1,2}$ | $K-L_3$ | LiF200 | FC | 70 | 48,66 | 49,75 |
| Pb | $L\beta_1$ | L_2-M_4 | LiF200 | DC | 200 | 28,21 | 28,60 |
| Rh | $K\alpha_1-Cm$ | $K-L_3$ | LiF220 | DC | 25 | 26,17 | - |
| Rb | $K\alpha_1$ | $K-L_3$ | LiF200 | DC | 50 | 26,55 | 27,05 |
| Sr | $K\alpha_1$ | $K-L_3$ | LiF200 | DC | 70 | 25,11 | 24,25 |
| Ti | $K\alpha_{1,2}$ | $K-L_3$ | LiF200 | FC | 50 | 86,12 | 84,44 |
| Th | $L\alpha_1$ | L_3-M_5 | LiF220 | DC | 250 | 39,14 | 40,00 |
| V ⁵ | $K\alpha_{1,2}$ | $K-L_3$ | LiF220 | DF | 120 | 123,05 | 121,75 |
| Y ⁶ | $K\alpha_1$ | $K-L_3$ | LiF200 | DC | 150 | 23,75 | 24,25 |
| Zn | $K\alpha_{1,2}$ | $K-L_3$ | LiF200 | DC | 70 | 41,78 | 42,48 |
| Zr ⁷ | $K\alpha_1$ | $K-L_3$ | LiF200 | DC | 80 | 22,50 | 23,00 |

*Jenkins et al., (1991). $K\alpha_1 - Cm$ – pico de espalhamento Compton.

DC-Detector cintilador, DF-Detector proporcional de fluxo, FC-Detectores de fluxo e cintilador.

Colimador e absorvedor 1 para todos os elementos (exceto Fe, absorvedor 3)

Correções de interferências:¹0,033480 de Ti $K\alpha_{1,2}$,

²0,1316943 de V $K\beta_{1,2}$,

³2,973 Cu do tubo de raios X,

⁴0,021 de Y $K\beta$,

⁵0,0078499 de Ti $K\beta_{1,3}$,

⁶0,2169 de Rb $K\beta_{1,3}$,

⁷0,1069 Sr $K\beta$.

Para a preparação das curvas de calibração foram utilizados materiais de referência internacionais do USGS (*United States Geological Survey*), IWG (*International Working Group*), CCRMP (*Canadian Certified Reference Materials Project*), MINTEK (*Council for Mineral Technology*), ANRT (*Association Nationale de la Recherche Technique*) e eventualmente algumas amostras do GSJ (*Geological Survey of Japan*). A Tabela 2.2 apresenta a origem e classificação de cada material de referência internacional empregado. A relação dos materiais de referência internacionais utilizados para preparação de cada curva de calibração, para os diversos elementos, está no Apêndice C.

A preparação da curva de calibração é necessária pois a medida da intensidade da radiação secundária, emitida pela amostra, não é diretamente proporcional às concentrações dos elementos. Entretanto, a intensidade obtida deverá ser comparada com a intensidade medida para uma série de materiais de referência, pois eles possuem sua composição conhecida em termos de todos seus constituintes de interesse. Os materiais de referência internacionais foram escolhidos para cada curva, em função da faixa de concentração do elemento de interesse, da sua classificação e da qualidade dos resultados apresentados.

Além das correções de efeito de matriz, durante a preparação das curvas de calibração para muitos elementos se torna necessária a correção das interferências espectrais, estas correções serão vistas a seguir.

Tabela 2.2 Procedência dos materiais de referência internacionais utilizados na preparação das curvas de calibração, na determinação da precisão e exatidão dos programas analíticos propostos.

| Amostra | Classificação | Procedência |
|---------|----------------|------------------------|
| BHVO-1 | Basalto | USGS - USA |
| QLO-1 | Quartzo-latito | USGS - USA |
| RGM-1 | Riolito | USGS - USA |
| SDC-1 | Mica-Xisto | USGS - USA |
| STM-1 | Sienito | USGS - USA |
| BIR-1 | Basalto | USGS - USA |
| DNC-1 | Dolerito | USGS - USA |
| W-2 | Diabásio | USGS - USA |
| SY-3 | Sienito | CCRMP - Canadá |
| MRG-1 | Gabro | CCRMP - Canadá |
| DR-N | Diorito | ANRT - França |
| BX-N | Bauxita | ANRT - França |
| GS-N | Granito | ANRT - França |
| BE-N | Basalto | GIT-IWG- França |
| AC-E | Granito | GIT-IWG - França |
| JG-1a | Granodiorito | GSJ - Japão |
| JG-2 | Granito | GSJ - Japão |
| JB-2 | Basalto | GSJ - Japão |
| JB-3 | Basalto | GSJ - Japão |
| JR-1 | Riolito | GSJ - Japão |
| JR-2 | Riolito | GSJ - Japão |
| JA-2 | Andesito | GSJ - Japão |
| JA-3 | Andesito | GSJ - Japão |
| JGb-1 | Gabro | GSJ - Japão |
| GSR-3 | Basalto | IGGE - China |
| NIM-D | Dunito | MINTEK- África do Sul |
| SARM-39 | Kimberlito | MINTEK - África do Sul |
| PM-S | Microgabro | GIT-IWG- França |
| WS-E | Dolerito | GIT-IWG- França |
| FK-N | K-Feldspato | ANRT- França |
| MICA-Fe | Biotita | CRPG - França |
| MICA-Mg | Flogopita | CRPG - França |

II.1.3 Correção de interferências espectrais

As correções de interferências espectrais podem ser feitas de várias formas. Em alguns casos a resolução do espectrômetro pode ser suficiente para eliminar a interferência, como por exemplo a mudança do cristal analisador utilizado, ou ainda do colimador. Segundo Potts (1992), o uso do tubo com ânodo de ródio elimina interferências na determinação de elementos traços pesados, mas pode haver algum efeito na determinação de Mg, Al, K, Ti, Ni com as linhas $K\alpha$.

Normalmente a linha selecionada para análise é a mais intensa, $K\alpha$ ou $L\alpha$. Entretanto, algumas vezes se faz uso de uma linha menos intensa para evitar problemas de interferências espectrais com linhas próximas de outros elementos presentes. Um exemplo disto é o chumbo, onde a linha utilizada foi a $L\beta_1$, pois a linha $K\alpha$ do arsênio se sobrepõe a linha $L\alpha_{1,2}$ do Pb.

Quando a correção espectral é necessária, deve ser preparada uma amostra contendo apenas o elemento interferente. Em seguida são medidas as intensidades de radiação fluorescente nos ângulos dos dois elementos (o interferente e o de interesse). A contagem líquida (contagem no pico – contagem no *background*) do elemento de interesse é dividida pela contagem líquida do interferente, obtendo-se uma razão que representa a interferência. Esta razão é inserida no programa analítico, sendo multiplicada pela intensidade do elemento nas amostras, descontando-se, portanto, a contribuição do interferente.

A escolha das linhas de raios X utilizadas e das correções espectrais empregadas, na determinação de elementos traços são apresentados a seguir.

Bário

Foram realizados vários testes para a escolha da melhor linha a ser empregada na determinação de bário. A princípio foi feito um programa exclusivamente para bário, onde utilizou-se a linha $L\beta_2$ ($\lambda=2.404 \text{ \AA}$ e cristal LIF220). Esta linha apresenta a grande vantagem de não possuir nenhuma interferência espectral, entretanto, na prática, ela mostrou-se pouco intensa.

A linha $L\beta_1$ do bário, também pouco intensa, apresenta uma interferência da linha $L\alpha_1$ do cério (Chappell, 1981). Desta forma existiriam problemas em determinar bário em amostras com altas concentrações de cério. Portanto, foi utilizada a linha $L\alpha_1$. Esta linha

normalmente não é utilizada, devido a interferência da linha $K\alpha$ do titânio (Chappell, 1981) que deve ser corrigida.

Para efetuar a correção espectral da linha $K\alpha$ do titânio sobre a linha $L\alpha_1$ do bário foi preparada uma pastilha prensada contendo 3,0 g de SiO_2 (Johnson Matthey - Alfa Aesar) e 0,12 g de TiO_2 (Johnson Matthey - Alfa Aesar). Foram repetidas, nesta pastilha, pelo menos 10 vezes a contagem por segundos (*cps*), no pico e *background*, tanto do bário quanto do titânio. O fator foi obtido através da expressão:

$$f = \frac{\text{cps Ba}_{L\alpha_1} - \text{cps Ba}_{\text{back}}}{\text{cps Ti}_{K\alpha_1} - \text{cps Ti}_{\text{back}}}$$

O fator obtido para pastilha prensada (0,0317268) foi introduzido no programa analítico para descontar a interferência da linha $K\alpha$ do titânio. Quando empregado o fator os resultados apresentaram-se sistematicamente menores do que o esperado. Foi preparado um disco fundido (1,1 g de SiO_2 e 0,12 g de TiO_2) e repetida a mesma operação acima descrita, sendo obtido outro fator de correção (0,0352332). Em seguida calculou-se a média entre os fatores (0,033480), sendo esta média inserida em um segundo programa analítico apenas para a determinação do bário. Os resultados obtidos foram consideravelmente melhores que os anteriores. Além deste programa para bário foi feito um terceiro, acrescentando o chumbo como elemento analisado e conservando estas condições para bário.

Cério

Existem dificuldades na determinação do cério utilizando as linhas K , devido a presença de linhas de segunda ordem e potência do tubo de raios X a ser utilizada (que deve ser elevada). Além disso poderia haver interferência da linha $K\beta_{1,3}$ do cério (Leake et al., 1970). Foi empregada a linha $L\beta_1$, menos intensa, mas sem necessidade correções espectrais. As interferências citadas por Potts (1992) das linhas $L\beta_4$ de Ce e a linha $L\gamma_1$ do Cs e Chappell (1981) de V, Cs, Ba, Cr, La e Nd, apresentam baixa intensidade e não requerem correções.

Chumbo

A linha $L\beta_1$ foi empregada na determinação do chumbo. Esta linha foi escolhida devido a ausência de interferências, entretanto, ela é pouco intensa.

Chappell (1981), citou a interferência do Th, mas as concentrações de tório na maioria das amostras é muito pequena, assim não foi feita tal correção. Potts (1992), mostrou a interferência da linha $L\beta_3$ do próprio chumbo, que também dispensa correção espectral pois é pouco intensa.

Cromo

A linha $K\beta_{1,2}$ do V interfere na linha $K\alpha_{1,2}$ do Cr, portanto o vanádio foi medido e os valores de Cr corrigidos.

Para a correção da interferência do vanádio sobre o cromo, foi feita uma pastilha fundida de SiO_2 e V_2O_5 . O fator obtido (0,1316943) foi inserido no programa analítico da mesma forma que para o bário.

Ítrio

O ítrio é facilmente determinado por FRX, mas existe a interferência da linha $K\beta_{1,3}$ do Rb que deve ser corrigida. Foi utilizado o coeficiente 0,2169, utilizado anteriormente por Hua e Yap (1994). Esse fator foi utilizado nas correções, pois não foi possível preparar pastilhas de óxidos puros pela indisponibilidade destes na época da confecção do programa. O mesmo ocorreu para a correção de Y e Zr e Nb. Em programa analítico anterior, desenvolvido no laboratório, eram empregados fatores obtidos com amostras de silicatos com elevada concentração do elemento interferente e baixa concentração no elemento de interesse, pela indisponibilidade, à época, dos óxidos puros.

Lantânio

Potts (1992), citou a interferência das linhas $L\beta_1$, $L\beta_3$ e $L\beta_4$ do Cs na linha $L\alpha_1$ do lantânio. Entretanto estas linhas são pouco intensas, não sendo necessária nenhuma correção de interferência espectral.

Nióbio

A correção da interferência da linha $K\beta$ do ítrio sobre a linha $K\alpha$ do nióbio foi feita através do fator 0,021 (Hua e Yap, 1994).

Tório

Para a determinação do tório foi empregada a linha $L\alpha_1$, para qual Potts (1992), citou a interferência da linha $L\alpha_2$ do Th e a linha $L\beta_3$ do Pb. Não foram feitas correções para estas linhas, pois apresentam baixa intensidade. Provavelmente não causam problemas na determinação do tório.

Vanádio

Existe uma interferência da linha $K\beta_{1,3}$ do Ti para a qual foi necessário medir e fazer a correção. Foi feita uma pastilha prensada com 3,0 g de SiO_2 e 0,12 g de TiO_2 , efetuadas as contagens no pico e *background* o fator obtido foi 0,0078499.

II.1.4 Correção da interferência do tubo de raios X na determinação do cobre

Para resolver o problema relacionado à interferência do tubo de raios X (com radiação $\text{Cu } K\alpha$), Leake et al. (1970) propôs a obtenção de um fator de correção na determinação do cobre, utilizando pastilhas de sílica pura. O fator proposto foi obtido através da expressão:

$$f = \frac{I_{2\theta}}{I_{\text{back}}}$$

Onde,

$I_{2\theta}$ = intensidade do cobre no pico

I_{back} = a intensidade do cobre no *background*

No programa analítico o fator foi multiplicado pela intensidade do *background*, o resultado descontado da leitura total de cobre. No presente trabalho foram realizadas algumas modificações no método proposto por Leake et al. (1970), por não terem sido obtidos bons resultados. Além de uma pastilha prensada, também foi preparado um disco fundido de sílica,

e o fator utilizado foi uma média dos fatores obtidos. Esta média (2,973) foi utilizada no programa analítico pelo qual se determinou o cobre.

II.1.5 Correção dos efeitos de matriz

A determinação de elementos traço por FRX está sujeita a efeitos de matriz, como a maioria das técnicas instrumentais analíticas. Para a dosagem de elementos maiores por FRX é indicado o uso de discos fundidos pois minimizam os efeitos de matriz. Para os elementos traço as pastilhas prensadas são preferíveis, pois não ocorrem diluições nas concentrações dos elementos de interesse e os efeitos de matriz, para elementos mais pesados que o ferro são corrigidos normalizando as intensidades obtidas em relação à radiação de espalhamento incoerente do tubo de raios X.

A Figura 2.1 mostra a intensidade da radiação Compton da linha $K\alpha$ do rádio em função do inverso do coeficiente de atenuação de massa ($1/\mu$), para um conjunto de materiais de referência internacionais. Os dados foram obtidos no Laboratório Geoquímico do IG-UNICAMP. Os coeficientes de absorção de massa foram obtidos a partir da composição das amostras de referência (Govindaraju, 1994) e os valores de absorção de massa individuais de Jenkins and Vries, (1982). Conforme a equação:

$$\mu_{\text{amostra}} = \sum (\mu_{\text{elemento}} \times c_{\text{elemento}})$$

Onde,

μ_{amostra} – coeficiente de absorção de massa da amostra

μ_{elemento} – coeficiente de absorção de massa do elemento

C_{elemento} – concentração do elemento na amostra

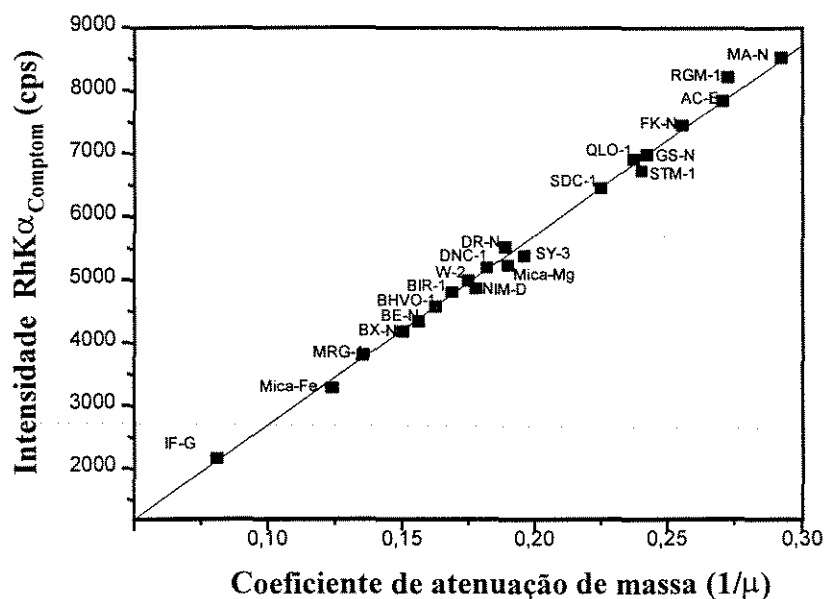


Figura 2.1 Intensidade da radiação Compton em função do inverso do coeficiente de atenuação de massa ($1/\mu$).

II.2 Determinação dos limites de detecção para FRX

Os limites de detecção para fluorescência de raios X variam de acordo com a matriz, portanto, foram utilizados os dados de aproximadamente 15 materiais de referência internacionais na sua avaliação.

Para o cálculo do limite de detecção foi aplicada a fórmula abaixo (Potts e Webb, 1992). Para os elementos em que foram feitas correções espectrais foram considerados também os fatores de correção e a contagem líquida do interferente.

$$LD = (3\sigma) = \frac{6}{M} \sqrt{\frac{C(\text{background})}{\text{Tempo}}}$$

onde,

LD = limite de detecção

Tempo = tempo da leitura no pico + tempo de leitura do *background*, em segundos.

C é a contagem em cps no background

e M é a sensibilidade:

$$M = \frac{\text{cps}_{\text{pico}} - \text{cps}_{\text{back}}}{\text{concentração } (\mu\text{g/g})}$$

onde,

$(\text{cps}_{\text{pico}} - \text{cps}_{\text{back}})$ = contagem líquida por segundo

Para elementos onde foram empregadas correções espectrais, foi acrescentado o fator de correção e a contagem líquida do interferente. Estes foram descontados da contagem líquida do elemento de interesse.

$$M = \frac{(\text{cps}_{\text{pico}} - \text{cps}_{\text{back}}) - \text{fator} \times \text{cps}_{\text{liq}} \text{ do interferente}}{\text{concentração } (\mu\text{g g}^{-1})}$$

Onde,

fator = fator obtido através das contagens em pastilhas preparadas com óxidos puros

cps_{liq} do interferente = contagem por segundo do interferente, descontado o *background*

II.3 Preparação do material de referência interno

A preparação de um material de referência surgiu da necessidade do laboratório ter disponível um material bem caracterizado, com concentrações conhecidas de vários elementos. Esses materiais são importantes para o controle de qualidade de rotina, para verificação da preparação de amostras (massa de amostra em pastilhas, quantidade de ligante, pressão aplicada etc.), precisão das análises, testes de granulometria e, principalmente, para evitar o esgotamento precoce de materiais de referência internacionais.

Com o objetivo de preparar um novo material de referência interno para o laboratório do IG-UNICAMP foram coletados, em novembro de 1992, aproximadamente 120 kg de basalto da Formação Serra Geral, Bacia do Paraná, pelo geólogo Ronaldo Luiz Mincato (doutorando do IG-UNICAMP) e Prof. Dr. Alfonso Schrank (IG-UNICAMP).

A amostra foi coletada entre os municípios de Bom Jardim e Guatá, no Estado de Santa Catarina com localização 28° 37' S e 49° 56' W (altitude 902 m). Desse material foi retirada uma alíquota de aproximadamente 10 kg, que passou pelas seguintes etapas de preparação: britagem, moagem, homogeneização e quarteamento.

II.3.1 Descrição da amostra

A amostra preparada é uma rocha ígnea vulcânica de caráter básico, com estrutura maciça e granulação fina a vítrea. O seu posicionamento, textura e composição mineralógica permitem classificá-la como basalto.

Ao microscópio petrográfico apresenta matriz pilotaxítica com micrólitos de plagioclásio imersos numa massa vítrea devitrificada. Ocorrem também micrólitos de magnetita e ilmenita. É comum a presença, ainda, de porções maiores (sub-milimétricas) de vidro devitrificado na forma de esferulitos. Vacúolos sub-milimétricos preenchidos por quartzo ou calcedônia recristalizada também estão presentes.

A textura geral da rocha é sub-afírica com microfenocristais de plagioclásio e de clinopiroxênio (augita). Os plagioclásios são amplamente predominantes, e por vezes, apresentam-se zonados (Mincato, 1996, comunicação pessoal).

II.3.2 Preparação primária

Cerca de 10 kg de amostra foi selecionada, cortada em pedaços pequenos e britada em um britador de mandíbulas de aço temperado (Fritsch, Alemanha). A amostra foi britada sucessivamente, até granulometria menor que 3 mm, aproximadamente.

Depois de britada, a amostra passou por um processo de homogeneização e quarteamento. Para homogeneização, a amostra foi colocada ao centro de uma folha de papel vegetal e tombada sobre si mesma, levantando-se um dos cantos do papel. Esta operação foi repetida com os outros três cantos, no sentido horário. Foram feitos aproximadamente 100 movimentos, foi dada uma pausa, sendo repetido o processo por aproximadamente 10 vezes. Depois de homogeneizada, a amostra foi dividida em 4 partes e tomadas 2 partes opostas para moagem. O restante do material foi armazenado em dois potes plásticos.

A alíquota recolhida da amostra foi moída em um moinho planetário (Fritsch, Alemanha), com potes e bolas de ágata, durante um período de 20 minutos e rotação 200 rpm. Em cada pote de ágata eram colocadas alíquotas de aproximadamente 100 g de amostra. Depois de moída esta era reservada para posterior homogeneização e o processo repetido com uma nova alíquota.

Depois de moída a amostra passou pelo mesmo processo de homogeneização do item 2 e todo o material moído (aproximadamente 5 Kg) foi armazenado em 24 potes de vidro.

Uma alíquota de 10,0100 g foi retirada para se fazer um estudo da granulometria da amostra. Esta alíquota foi peneirada à úmido em peneiras de aço inox de 100, 200 e 250 *mesh*. Em seguida, as peneiras foram colocadas em uma estufa para secagem. Depois de secas, as frações foram pesadas separadamente. Do material peneirado 95,8% passou pela peneira de 250 *mesh*, apresentando a granulometria desejada para a preparação das pastilhas prensadas e discos fundidos.

Para se testar a homogeneidade foram selecionados 6 potes de vidro ao acaso. Destes potes foram retiradas alíquotas para análises por AAS e FRX.

II.3.3 Determinação de elementos maiores

Os elementos maiores SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , CaO , K_2O , TiO_2 , MnO e P_2O_5 foram determinados por espectrometria de fluorescência de raios X, utilizando o programa analítico rotineiramente empregado no laboratório. Para as determinações foram preparados discos de vidro conforme descrito anteriormente e empregando a rotina analítica do laboratório. Ao passo que Na_2O e MgO foram determinados por espectrometria de absorção atômica. As amostras foram preparadas como descrito no item II.4.1.

Foram analisadas 6 alíquotas do material de referência interno (denominado BAC) e alíquotas dos materiais de referência internacionais: PM-S, WS-E, GSR-3 e JGb-1.

II.3.4 Determinação de elementos traço

Um grupo de elementos traço (Ba, Ce, Cr, Cu, La, Nb, Ni, Pb, Rb, Sr, Th, V, Y, Zn e Zr) foi determinado por FRX em pastilhas prensadas. Os elementos Co e Cu foram determinados por absorção atômica, na mesma solução da amostra preparada para determinar MgO e Na_2O . Os elementos Ba, Cr, Ni, Sr, V e Zn também foram determinados por AAS, como objetivo de comparar os resultados com os obtidos por FRX.

II.4 Determinações por espectrometria de absorção atômica

II.4.1 Dissolução das amostras com HF-HClO₄

Para a dissolução das amostras, no presente trabalho, foi utilizado o procedimento de rotina do laboratório do IG-UNICAMP.

Os materiais utilizados foram: bombas de Teflon (PTFE), ácidos nítrico, clorídrico, fluorídrico e perclórico, todos concentrados e para análise (p.a., Merck), amostra previamente pulverizada e seca a 105 °C.

O procedimento adotado para a dissolução foi o seguinte:

1. Transferiu-se a amostra (0,5 g) para uma bomba de Teflon (a estática foi previamente eliminada com o instrumento anti-estático).
2. Adicionou-se 1 mL de água-régia (HCl + HNO₃; 3:1) recém preparada, 10 mL de ácido fluorídrico e 3 mL de ácido perclórico. As bombas foram fechadas com suas tampas até o dia seguinte.
3. As bombas foram abertas e a mistura foi evaporada em chapa de aquecimento, a temperatura moderada. A evaporação foi interrompida quando o resíduo ainda estava bem úmido (pastoso).
4. Uma nova alíquota de ácido perclórico (0,5 mL) foi adicionada e a solução novamente evaporada, desta vez com a temperatura um pouco mais elevada, mas sem deixar secar.
5. Este procedimento (4) foi repetido. Na última evaporação o resíduo ficou completamente seco.
6. Adicionou-se 5 mL de ácido clorídrico 1:1. Aqueceu-se suavemente na chapa para dissolver os sais formados.
7. A solução foi quantitativamente transferida para balões volumétricos de 50 mL. O volume foi completado, a solução foi homogeneizada e transferida imediatamente para frascos de polipropileno limpos e secos.

II.4.2 Condições experimentais

Para a preparação da curva de calibração, na determinação de todos os elementos por absorção atômica, foram utilizadas soluções com concentração de 1000 µg/mL preparadas à partir de ampolas Titrisol (Merck). Em seguida foi preparada uma solução intermediária com os elementos de interesse e as respectivas curvas de calibração.

As determinações foram realizadas num espectrômetro de absorção atômica Varian, modelo AA1475. As demais condições experimentais, utilizadas para a determinação de elementos traço por AAS, encontram-se na Tabela 2.3.

Tabela 2.3. Parâmetros empregados na determinação de elementos traço por espectrometria de absorção atômica.

| Elemento | Comprimento de onda (nm) | Fenda (nm) | Concentração da curva de calibração (µg/mL) | Combustível /comburente |
|----------|--------------------------|------------|---|--|
| Ba | 553,6 | 0,5 | 2-20 | C ₂ H ₂ / N ₂ O |
| Co* | 240,7 | 0,2 | 1-5 | C ₂ H ₂ / ar |
| Cu | 324,7 | 0,2 | 1-5 | C ₂ H ₂ / ar |
| Cr | 357,9 | 0,2 | 1-5 | C ₂ H ₂ / N ₂ O |
| Mg | 202,5 | 1,0 | 4-20 | C ₂ H ₂ / ar |
| Ni* | 232,0 | 0,2 | 1-5 | C ₂ H ₂ / ar |
| Na | 330,2 | 0,2 | 40-200 | C ₂ H ₂ / ar |
| V | 318,5 | 0,2 | 2-20 | C ₂ H ₂ / N ₂ O |
| Sr | 460,7 | 0,2 | 1-10 | C ₂ H ₂ / N ₂ O |
| Zn | 213,9 | 0,2 | 0,20-2,0 | C ₂ H ₂ / ar |

* Foi utilizada lâmpada de deutério para a correção de interferências moleculares.

Durante a preparação da amostra para a determinação por absorção atômica foram adicionados reagentes que visavam eliminar a interferência química, evitar a ionização parcial do elemento de interesse ou evitar a formação de óxidos refratários. Todos os reagentes utilizados também foram adicionados aos padrões preparados para as curvas de calibração, pois eles devem ser semelhantes às amostras. As determinações foram efetuadas por grupos de elementos conforme descritas a seguir.

Bário, Estrôncio e Sódio

Para a leitura dos elementos Ba, Sr e Na foi necessária a diluição da amostra na proporção 1:1.

A presença de fosfatos e alumínio diminuem a absorbância do bário, se utilizada a chama acetileno/ar. A chama acetileno/óxido nitroso elimina estas interferências. Para sódio e estrôncio foram utilizadas as chamas acetileno/ar e acetileno/óxido nitroso, respectivamente.

Acrescentou-se 2000 µg/mL de potássio, com o objetivo de se evitar a ionização parcial de sódio, estrôncio e bário.

Magnésio

Na determinação do magnésio em rochas, a presença de alumínio pode causar problema de interferência química, pela formação de óxidos refratários na chama. Tal interferência pode ser minimizada pela adição de 1000 a 5000 $\mu\text{g/mL}$ de estrôncio.

Para a leitura do magnésio a amostra foi diluída na proporção de 2:50, e tanto nas amostras como nos padrões foi acrescentada uma solução de cloreto de estrôncio, com concentração final de 1000 $\mu\text{g/mL}$ de Sr.

Vanádio

A ionização parcial do vanádio foi controlada pela adição de cloreto de potássio. A maioria das interferências químicas, na leitura de vanádio pode ser eliminada pela adição de um excesso de alumínio (100 a 1000 $\mu\text{g/mL}$) para amostras e soluções padrões. Foram adicionados os demais elementos (Fe e Ca) na curva, pois a presença deles pode aumentar o sinal do vanádio.

Desta forma foram acrescentados à curva de calibração, 2000 $\mu\text{g/mL}$ de potássio, 100 $\mu\text{g/mL}$ alumínio, 100 $\mu\text{g/mL}$ de ferro e 60 $\mu\text{g/mL}$ de cálcio.

Cobalto, Cromo, Cobre, Níquel e Zinco

A correção dos efeitos de matriz é efetuada por adição, às soluções da curva de calibração, elementos maiores presentes na amostra. Com isto se obtém padrões com matriz semelhante às das amostras, tanto em termos de teores dos elementos a serem dosados quanto em termos dos reagentes adicionados (ácidos para a solubilização, supressores de ionização, etc.). Desta forma foi acrescentada à curva de calibração, solução padrão dos elementos presentes na matriz, em quantidades obtendo as seguintes concentrações finais: 300 $\mu\text{g/mL}$ de Fe, 300 $\mu\text{g/mL}$ de Al, 100 $\mu\text{g/mL}$ de Ca, 100 $\mu\text{g/mL}$ de Mg, HCl 0,6 mol L^{-1} .

Os resultados das determinações por absorção atômica e fluorescência de raios X são apresentados no capítulo a seguir.

III RESULTADOS

Neste capítulo serão apresentados os resultados obtidos no que diz respeito à precisão analítica instrumental e total, exatidão, limites de detecção e caracterização química do material de referência interno. Alguns destes resultados já serão discutidos enquanto aspectos mais gerais serão abordados no capítulo seguinte.

Os programas analíticos para determinação de elementos traço por FRX foram desenvolvidos por grupos de elementos. O *software* do espectrômetro prevê que após a montagem do programa analítico, sejam lidas as amostras escolhidas para calibrar o instrumento. No Apêndice B há um exemplo de programa analítico, denominado “zinco”, desenvolvido para determinar Cr, Cu, Ni, V e Zn.

Após a leitura das amostras escolhidas como padrões do programa analítico, deve-se ajustar a curva de calibração, para o que é utilizada a equação de correção de efeitos interelementares descrita no Apêndice B. No Apêndice C também é apresentada a lista de materiais de referência empregados nos diferentes programas analíticos preparados e avaliados.

A Figura 3.1 mostra a correlação entre os valores apresentados na literatura (Govindaraju, 1994) e os valores obtidos durante a calibração, para o rubídio. Pode ser observada uma ótima correlação entre os valores obtidos e os valores recomendados.

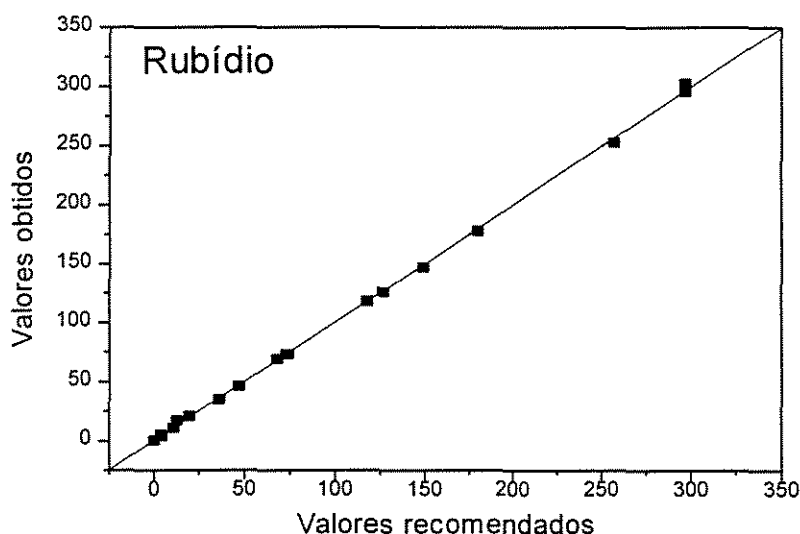


Figura 3.1. Correlação entre os valores apresentados na literatura e os valores obtidos durante a calibração do equipamento (concentrações em $\mu\text{g g}^{-1}$).

Após otimizados, os programas preparados passaram a ser utilizados sistematicamente para a obtenção de dados de exatidão e precisão, bem como, para a caracterização do novo material de referência interno preparado.

III.1 Precisão instrumental e de preparação de amostra

Para a precisão instrumental foram realizadas diversas determinações em uma mesma pastilha do material de referência internacional WS-E. As determinações para os elementos traço foram efetuadas em programas diferentes, por isso o número de determinações difere. Os resultados da precisão instrumental são apresentados na Tabela 3.1.

Tabela 3.1 Resultados para precisão instrumental, utilizando o material de referência internacional WS-E.

| Elemento | Número de análises | Valor da literatura* ($\mu\text{g g}^{-1}$) | Valor obtido ($\mu\text{g g}^{-1}$) | Desvio padrão ($\mu\text{g g}^{-1}$) | C.V. (%) |
|----------|--------------------|---|---------------------------------------|--|----------|
| Ba | 13 | 338 | 321 | 64 | 20 |
| Cr | 29 | 99 | 97 | 12,7 | 13 |
| Cu | 29 | 65 | 88 | 5,5 | 6,3 |
| Nb | 10 | 18 | 18 | 0,7 | 3,9 |
| Ni | 29 | 55 | 56 | 4,1 | 7,3 |
| Pb | 5 | 13,8 | 13,2 | 1,3 | 9,8 |
| Rb | 10 | 25 | 29 | 0,9 | 3,1 |
| Sr | 10 | 410 | 416 | 4,9 | 1,2 |
| V | 29 | 340 | 320 | 16,1 | 5,0 |
| Y | 10 | 30,4 | 32 | 0,8 | 2,5 |
| Zn | 29 | 117 | 111 | 3,5 | 3,1 |
| Zr | 10 | 195 | 201 | 1,6 | 0,8 |

Todos os valores são certificados equivalente (Govindaraju et al., 1994)

Os dados obtidos para amostra WS-E indicam boa precisão na determinação dos elementos Rb, Sr, Y, Zr, Nb, V e Zn, com coeficientes de variação inferiores a 5%. Pb, Ni e Cu apresentaram coeficiente de variação entre 5 e 10%. Já Ba e Cr apresentaram coeficientes elevados 13 e 20%, respectivamente.

A precisão do método de preparação de pastilhas foi avaliada pela análise sistemática de seis (6) pastilhas prensadas do material de referência interno denominado BIG, preparado no Laboratório Geoquímico do IG-UNICAMP em 1990. A pastilha BIG-IPEN foi preparada com pressão de 133 MPa, enquanto para as demais pastilhas foi utilizada a pressão de 20 MPa. Os dados obtidos na determinação de elementos traço para a amostra encontram-se na Tabela 3.2.

Tabela 3.2 Verificação da precisão na preparação das amostras. Resultados obtidos ($\mu\text{g g}^{-1}$) na determinação de elementos traço para o material de referência interno BIG.

| Elemento/ amostra | BIG-1 | BIG-2 | BIG-3 | BIG-4 | BIG-5 | BIG-6 | BIG- IPEN* | Média geral | C.V. (%) |
|----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|------------------------|-------------|
| Ba | 201 | 340 \pm 33,1 n=5 | 357 \pm 21,5 n=3 | 369 \pm 19,9 n=3 | 312 \pm 18,4 n=2 | 214 | 335 \pm 8,7 n=3 | 329 \pm 51,3 n=18 | 16 |
| Cr | 31 \pm 4,2 n=4 | 33 \pm 0,7 n=2 | 44 \pm 2,1 n=2 | 35 \pm 2,3 n=4 | 36 \pm 3,0 n=4 | 53 \pm 2,1 n=4 | 39 \pm 13,0 n=3 | 39 \pm 8,8 n=23 | 22,5 |
| Cu | 142 \pm 15,9 n=4 | 117 \pm 14,8 n=3 | 119 \pm 14,2 n=3 | 124 \pm 14,8 n=5 | 112 \pm 15,5 n=5 | 111 \pm 12,2 n=5 | 120 \pm 13,9 n=3 | 120 \pm 16,0 n=28 | 13 |
| Nb | 12 \pm 0,8 n=9 | 13 \pm 0,9 n=5 | 13 \pm 0,6 n=4 | 13 \pm 0,6 n=4 | 11 | 13 | 13 \pm 0,7 n=2 | 12 \pm 0,7 n=26 | 5,8 |
| Ni | 31 \pm 2,6 n=4 | 31 \pm 2,3 n=3 | 29 \pm 1,0 n=3 | 29 \pm 1,4 n=5 | 31 \pm 1,3 n=5 | 30 \pm 2,8 n=5 | 30 \pm 2,5 n=3 | 30 \pm 2,0 n=28 | 6,6 |
| Pb | 13 | 13 | 12 | 14 | 14 | 14 | - | 13 \pm 0,8 n=6 | 6,1 |
| Rb | 73 \pm 1,7 n=9 | 75 \pm 1,5 n=5 | 75 \pm 1,7 n=4 | 75 \pm 1,4 n=4 | 73 | 74 | 75 \pm 2,8 n=2 | 74 \pm 1,6 n=26 | 2,1 |
| Sr | 206 \pm 1,7 n=9 | 205 \pm 2,1 n=5 | 210 \pm 1,3 n=4 | 210 \pm 2,9 n=4 | 201 | 201 | 205 \pm 3,5 n=2 | 206 \pm 3,0 n=26 | 1,5 |
| V | 357 \pm 13,8 n=4 | 323 \pm 26,6 n=3 | 310 \pm 12,2 n=3 | 328 \pm 25,8 n=5 | 323 \pm 16,7 n=5 | 320 \pm 14,0 n=5 | 324 \pm 10,2 n=3 | 324 \pm 21,7 n=28 | 6,7 |
| Y | 33 \pm 0,7 n=9 | 33 \pm 0,8 n=5 | 34 \pm 0,6 n=4 | 34 \pm 0,6 n=4 | 33 | 32 | 33 \pm 0 n=2 | 33 \pm 0,7 n=26 | 2,1 |
| Zn | 104 \pm 3,9 n=4 | 101 \pm 2,6 n=3 | 100 \pm 3,2 n=3 | 99 \pm 6,7 n=5 | 97 \pm 5,4 n=5 | 95 \pm 4,7 n=5 | 94 \pm 4,6 n=3 | 98 \pm 5,3 n=28 | 5,4 |
| Zr | 163 \pm 2,1 n=9 | 162 \pm 0,9 n=5 | 163 \pm 2,1 n=4 | 163 \pm 1,0 n=4 | 156 | 155 | 158 \pm 4,2 n=2 | 162 \pm 2,8 n=26 | 1,7 |

A pastilha BIG-IPEN foi preparada com maior pressão

Os resultados da amostra BIG para Rb, Sr, Y e Zr apresentam coeficientes de variação inferiores a 5%. Nb, Ni, Pb e Zn entre 5 e 7%. Ba, Cr e Cu apresentaram maiores coeficientes

de variação 16, 22,5 e 13%, indicando a maior imprecisão na determinação desses elementos. A comparação destes valores com os obtidos para a precisão instrumental (Tabela 3.1) mostra que a maior contribuição para os elevados valores de coeficiente de variação para o bário é oriunda da última variável. No caso do cromo a concentração presente na amostra BIG é 50% inferior à da amostra WS-E, ficando difícil atribuir à variações de preparação de pastilhas os maiores coeficientes de variação obtidos. É preciso lembrar que certos elementos como o cromo, podem ocorrer distribuídos de forma heterogênea na amostra, gerando o conhecido efeito pepita.

Para os demais elementos, os dados de coeficiente de variação da Tabela 3.2 mostram que a contribuição adicional à imprecisão, oriunda da preparação de pastilhas prensadas é pequena, se comparada à precisão instrumental.

III.2 Limites de detecção para FRX

Os limites de detecção foram determinados utilizando-se diferentes tipos de rochas, através dos dados de contagem nos picos e *backgrounds* dos materiais de referência internacionais obtidos durante a calibração. A Tabela 3.3 apresenta os limites obtidos no Laboratório Geoquímico do IG-UNICAMP.

Os limites de detecção obtidos, para Th e Cu aparentemente muito baixos, não representam a realidade observada no laboratório, pois os resultados obtidos para estes elementos não apresentaram boa exatidão. Provavelmente, para o cobre, o problema na obtenção do limite de detecção deve ser a interferência do tubo de raios X. Já o tório, aparentemente, apresenta alguma interferência que não foi corrigida (provavelmente a interferência das linhas $L\alpha_2$ do próprio tório ou $L\beta_5$ do Pb).

Para Ce, La os limites apresentados são altos mostrando a inviabilidade de determinar estes elementos com as condições analíticas descritas.

Tabela 3.3. Limites de detecção obtidos na determinação de elementos traço por FRX ($\mu\text{g g}^{-1}$).

| Elemento | LD (3σ) | LD (6σ) |
|----------|------------------|------------------|
| Ba | 21,5 | 43 |
| Ce | 37 | 74 |
| Cr | 4,4 | 8,8 |
| Cu | 0,7 | 1,3 |
| La | 28 | 56 |
| Nb | 2,2 | 4,5 |
| Ni | 5,5 | 11 |
| Pb | 3,1 | 6,2 |
| Rb | 1,5 | 3,6 |
| Sr | 1,9 | 3,9 |
| Th | 1,6 | 3,3 |
| V | 12 | 24 |
| Y | 1,2 | 2,5 |
| Zn | 4,2 | 8,5 |
| Zr | 1,7 | 3,3 |

A Tabela 3.4 apresenta os limites de detecção dos laboratórios de fluorescência de raios X do IG-UNICAMP e os apresentados na literatura (Bower e Valentine, 1986; Potts, 1992). Convém destacar que tais comparações tem apenas caráter ilustrativo pois a comparação entre limites obtidos por diferentes laboratórios é muito complexa. Tal dificuldade é motivada pela inconstância do *background*, pela variação de sensibilidade de acordo com a matriz e pela dificuldade de manutenção de condições analíticas idênticas quando se passa de um laboratório para outro (principalmente diferenças nos tempos de contagem utilizados). Os limites de detecção dependem, portanto, das condições analíticas e instrumentais utilizadas.

No caso específico do equipamento empregado, a ineficiência da excitação e do sistema de detecção são determinantes em muitas das dificuldades encontradas.

Os elementos Nb, Rb, Sr, Y, Zn e Zr apresentaram limites de detecção próximos dos citados por Potts (1992), entretanto os demais elementos apresentam limites relativamente altos, principalmente V, Ce e La.

Bower e Valentine (1986) justificaram os limites de detecção relativamente altos para Ba e V devido a presença de moderadas quantidades de Ce e Ti.

Tabela 3.4 Comparação entre os limites de detecção citados na literatura (Bower e Valentine, 1986; Potts, 1992) e os determinados ($\mu\text{g g}^{-1}$).

| Elemento | IG-UNICAMP (6σ) | Bower e Valentine (1986) | Potts (1992) (6σ) |
|----------|-----------------------------|-----------------------------|-------------------------------|
| Ba | 43 | 36 | 24 |
| Ce | 74 | 28 | 30 |
| Cr | 8,8 | 4 | 10 |
| Cu | | | 6 |
| La | 56 | 17 | 15 |
| Nb | 4,5 | | 6 |
| Ni | 11 | 4 | 6 |
| Pb | 6,2 | | 6 |
| Rb | 3,6 | 6 | 3 |
| Sr | 4 | 3 | 3 |
| Th | | | 9 |
| V | 24 | 8 | 10 |
| Y | 2,5 | 3 | 3 |
| Zn | 8 | 6 | 9 |
| Zr | 4 | 5 | 6 |

III.3 Exatidão

A exatidão das determinações de elementos traço por FRX, foi avaliada através da análise de materiais de referência internacionais. Os resultados são apresentados em grupos de acordo com os programas efetuados.

III.3.1 Nióbio, rubídio, estrôncio, ítrio e zircônio

Os resultados obtidos por FRX, para Nb, Rb, Sr, Y e Zr são apresentados na Tabela 3.5. Para uma melhor visualização dos resultados obtidos foram preparados gráficos, conforme proposto por Bedard (1994), onde a normalização dos resultados permite uma

melhor visualização das amostras com maiores diferenças relativas, independente da sua concentração. Para os resultados normalizados, quanto mais próximo o ponto estiver de zero, mais exata será a medida.

Tabela 3.5 Resultados obtidos por FRX na determinação dos elementos traço (Nb, Rb, Sr, Y e Zr) e valores apresentados na literatura para materiais de referência internacionais ($\mu\text{g g}^{-1}$).

| Amostra | NIOBIO | | RUBIDIO | | ESTRONCIO | | ITRIO | | ZIRCÓNIO | |
|----------------|--------|---------------|---------|---------------|-----------|---------------|-------|---------------|----------|---------------|
| | V. L. | V. O. | V. L. | V. O. | V. L. | V. O. | V. L. | V. O. | V. L. | V. O. |
| BHVO-1 n=6 | 19 | 20 \pm 0,5 | 11 | 11 \pm 0,6 | 403 | 400 \pm 3,7 | 27,6 | 27 \pm 0,4 | 179 | 177 \pm 2,1 |
| QLO-1 n=3 | 10,3 | 10 \pm 0,6 | 74 | 76 \pm 2,8 | 336 | 338 \pm 2,8 | 24 | 26 \pm 0,7 | 185 | 189 \pm 0,7 |
| SDC-1 n=2 | 18 | 18 \pm 0,7 | 127 | 128 \pm 0,7 | 183 | 189 \pm 1,4 | 40 | 40 \pm 0 | 290 | 292 \pm 4,2 |
| W-2 n=2 | 7,9 | 8 \pm 0 | 20 | 21 \pm 1,4 | 194 | 200 \pm 1,4 | 24 | 23 \pm 0,7 | 94 | 94 \pm 2,1 |
| SY-3 n=3 | 148 | 132 \pm 4,6 | 206 | 312 \pm 0,6 | 302 | 224 \pm 2,0 | 718 | 683 \pm 4,0 | 320 | 344 \pm 2,3 |
| MRG-1 n=3 | 20 | 24 \pm 1,0 | 8,5 | 8 \pm 1,2 | 266 | 278 \pm 5,1 | 14 | 14 \pm 0 | 108 | 110 \pm 3,1 |
| DR-N n=1 | 7 | 6 | 73 | 74 | 400 | 389 | 26 | 28 | 125 | 124 |
| BX-N n=3 | 52 | 55 \pm 0,6 | 3,6 | 16 \pm 1,0 | 110 | 124 \pm 1,5 | 114 | 116 \pm 2,1 | 550 | 545 \pm 6,4 |
| GS-N n=4 | 21 | 22 \pm 0,8 | 185 | 189 \pm 1,0 | 570 | 580 \pm 6,2 | 16 | 21 \pm 1,3 | 235 | 227 \pm 4,2 |
| BE-N n=3 | 105 | 116 \pm 4,0 | 47 | 51 \pm 1,2 | 1370 | 1371 \pm 14 | 30 | 30 \pm 0,6 | 260 | 261 \pm 7,9 |
| AC-E n=4 | 110 | 118 \pm 1,5 | 152 | 172 \pm 1,4 | 3 | 6 \pm 0 | 184 | 180 \pm 0,8 | 780 | 830 \pm 7,6 |
| JG-1a n=1 | 12 | 10 | 180 | 178 | 185 | 181 | 31,6 | 35 | 121 | 120 |
| JB-2 n=3 | 0,8 | 0,7 \pm 0,3 | 6,2 | 8 \pm 0,6 | 178 | 179 \pm 1,5 | 24,9 | 23 \pm 1,2 | 51,4 | 51 \pm 0,6 |
| JB-3 n=1 | 2,3 | 2 | 13 | 16 | 395 | 416 | 27 | 28 | 98,3 | 98 |
| JA-2 n=1 | 9,8 | 9 | 68 | 70 | 252 | 244 | 18,1 | 18 | 119 | 115 |
| JA-3 n=2 | 3 | 3 \pm 0,7 | 36 | 36 \pm 0 | 294 | 283 \pm 4,2 | 21,3 | 21 \pm 0,7 | 119 | 116 \pm 1,4 |
| JGb-1 n=2 | 2,8 | 2,5 \pm 0,7 | 4 | 4 \pm 0 | 321 | 331 \pm 2,1 | 10,75 | 11 \pm 0 | 33,5 | 37 \pm 1,4 |
| GSR-3 n=3 | 68 | 73 \pm 0,6 | 37 | 38 \pm 1,0 | 1100 | 1105 \pm 16 | 22 | 23 \pm 0,6 | 277 | 271 \pm 3,8 |
| SARM-39 n=3 | 110 | 102 \pm 1,2 | 52 | 50 \pm 1,2 | 1400 | 1416 \pm 12 | 17 | 16 \pm 0 | 239 | 237 \pm 6,9 |
| PM-S n=6 | 2,6 | 3 \pm 0,8 | 1 | 1 \pm 0,9 | 280 | 278 \pm 5,0 | 11 | 12 \pm 0,5 | 39 | 41 \pm 1,5 |
| WS-E n=10 | 18 | 18 \pm 0,7 | 25 | 29 \pm 0,9 | 410 | 416 \pm 4,9 | 30,4 | 32 \pm 0,8 | 195 | 201 \pm 1,6 |

Os valores certificados equivalente estão em negrito, valores sublinhados são apenas informativos e os demais valores são recomendados (Govindaraju, 1994). Para PM-S e WS-E todos os valores são certificados equivalente (Govindaraju et al., 1994). V. L. - Valor da literatura, V. O. - Valor obtido

Nióbio

Os resultados obtidos para nióbio, apresentados na Tabela 3.5 foram normalizados em relação ao valor apresentado na literatura e são mostrados na Figura 3.2.

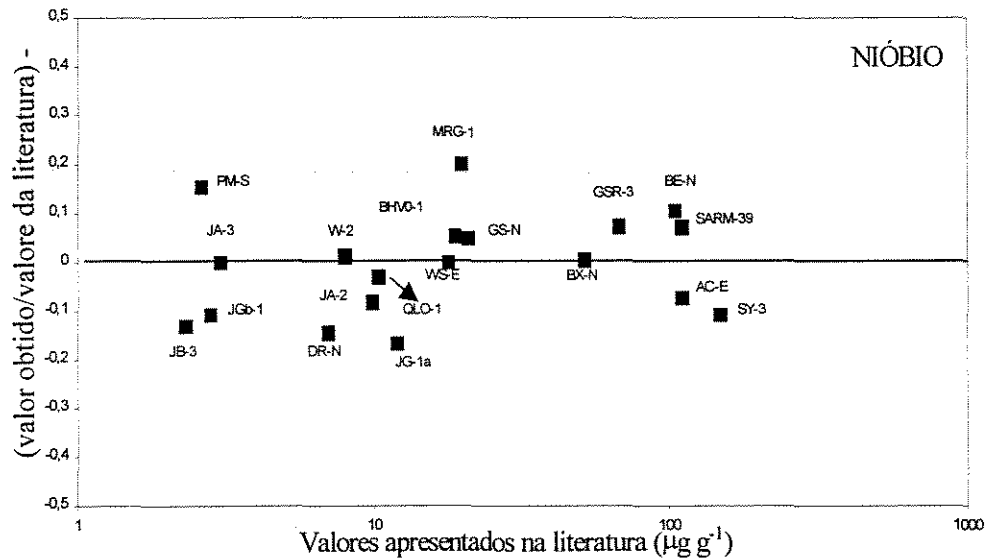


Figura 3.2 Diagrama de comparação normalizado para nióbio, nas amostras de referência analisadas.

Para a maior parte das amostras a concordância obtida foi muito boa, especialmente considerando as amostras AC-E, WS-E e outras, que não constam no grupo de amostras utilizadas na calibração do instrumento. Muitas amostras possuem concentração menor que o limite de detecção (PM-S, JB-3, JGb-1, JB-2, JA-3) mas os resultados obtidos ainda são satisfatórios. A exceção foi a amostra MRG-1 para a qual foram obtidos $24 \mu\text{g g}^{-1}$, sendo o valor recomendado por Govindaraju (1994) de $20 \mu\text{g g}^{-1}$. Entretanto Xie et al. (1994) também obtiveram o teor de $24 \mu\text{g g}^{-1}$.

Rubídio

Os resultados obtidos para o rubídio, apresentados na Tabela 3.5 foram normalizados em relação ao valor da literatura e são mostrados na Figura 3.3.

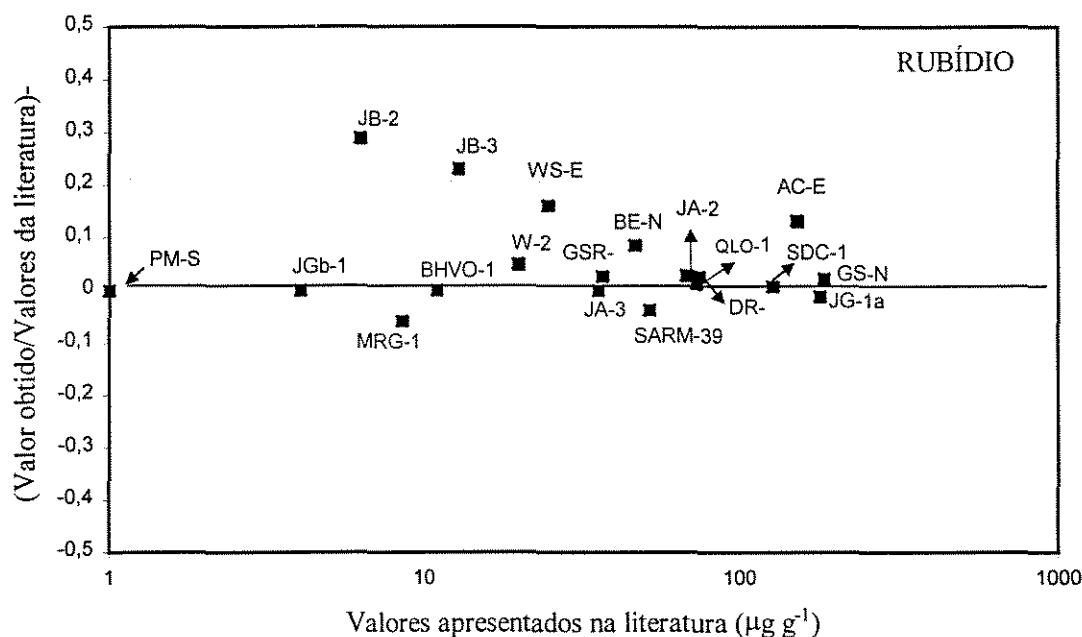


Figura 3.3 Diagrama de comparação normalizado para rubídio, nas amostras de referência analisadas.

O resultado obtido para a amostra SY-3, não mostrada na Figura 3.2, foi 51,4% inferior ao valor recomendado para o nióbio. Esta elevada diferença provavelmente está associada à interferência espectral da linha $L\alpha_2$ do urânio não corrigida no programa analítico (a concentração de urânio na amostra SY-3 é $650 \mu\text{g g}^{-1}$).

As amostras JB-2 e JB-3 não possuem valor certificado equivalente. A concentração recomendada por Govindaraju (1994) para a amostra JB-2 é $6,2 \mu\text{g g}^{-1}$. O valor obtido ($8 \mu\text{g g}^{-1}$) compara-se bem com o reportado por Imai et al. (1995) de $7,4 \mu\text{g g}^{-1}$. Já para a amostra JB-3 foi obtida a concentração de $16 \mu\text{g g}^{-1}$, enquanto o valor recomendado é $13 \mu\text{g g}^{-1}$ e Imai et al. (1995) obtiveram $15,1 \mu\text{g g}^{-1}$.

A observação visual da Figura 3.3 mostra que os resultados obtidos para rubídio apresentam uma leve tendência a serem maiores que os valores recomendados.

Estrôncio

Os resultados obtidos para o estrôncio, apresentados na Tabela 3.5 foram normalizados em relação ao valor da literatura e são mostrados na Figura 3.4.

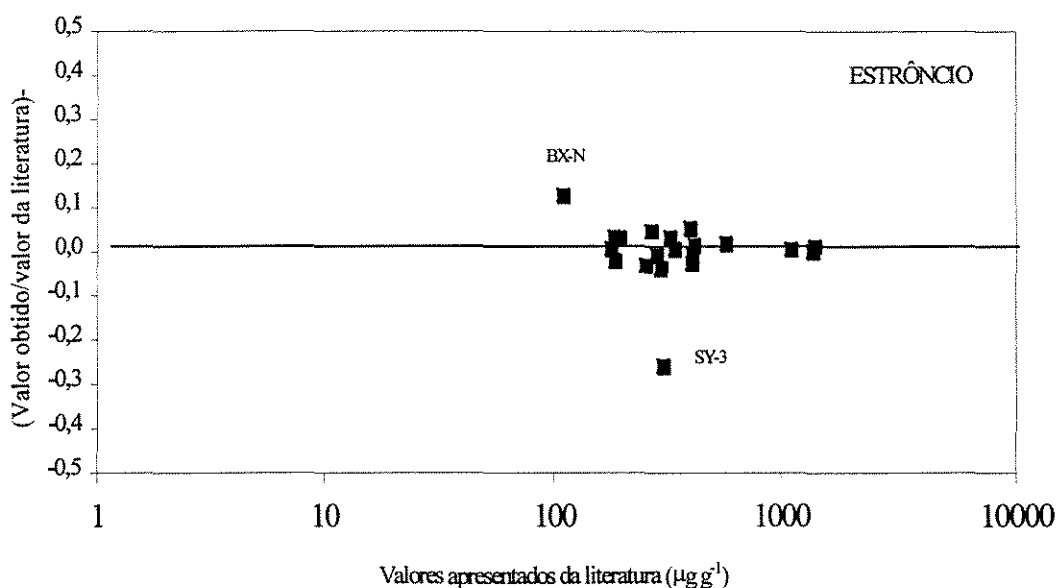


Figura 3.4 Diagrama de comparação normalizado para estrôncio, nas amostras de referência analisadas.

Das amostras analisadas, a amostra BX-N, uma bauxita, apresentou a maior diferença relativa entre o valor obtido e o recomendado, de 12,7%. Em função da diferença de matriz, não há muito significado neste resultado. Este é um exemplo da importância do efeito de matriz, e dos cuidados que devem ser tomados durante a preparação dos programas analíticos com relação à sua correção e também quanto à escolha (de acordo com a disponibilidade) de materiais de referência internacionais na preparação das curvas de calibração.

A amostra de referência SY-3, é um sienito com $1003 \mu\text{g g}^{-1}$ de Th e $133 \mu\text{g g}^{-1}$ de Pb. De acordo com Potts (1992) utilizando-se a linha $K\alpha_1$ na determinação do estrôncio, podem ocorrer interferências das linhas $L\gamma_5$ do chumbo e L_n do tório. Estas interferências não foram corrigidas. A concentração obtida, 25,8% superior à recomendada, provavelmente pode ser atribuída à contribuição espectral do Th e Pb presentes na amostra.

Ítrio

Os resultados obtidos para o ítrio, apresentados na Tabela 3.5, foram normalizados em relação ao valor da literatura e são mostrados na Figura 3.5.

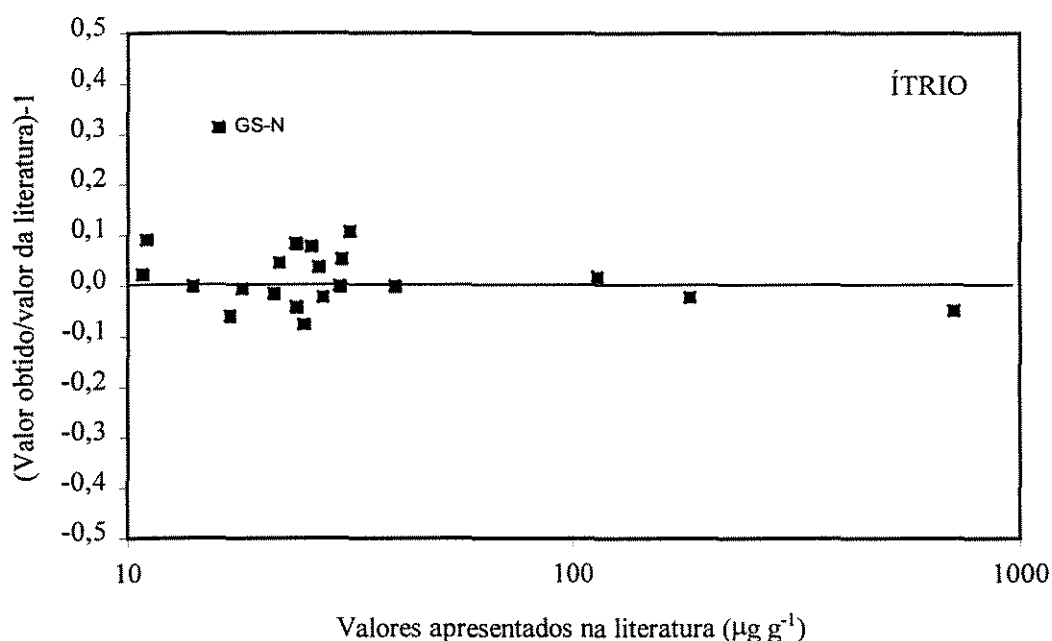


Figura 3.5 Diagrama de comparação normalizado para ítrio, nas amostras de referência analisadas.

Os resultados obtidos para ítrio mostraram boa concordância com os recomendados, com diferenças relativas inferiores a 5 %, exceto para a amostra GS-N. Para esta amostra foi efetuada apenas uma determinação. O valor recomendado para esta amostra é $16 \mu\text{g g}^{-1}$, tendo sido obtidos $21 \mu\text{g g}^{-1}$. A linha $K\alpha_1$ do ítrio, empregada na sua determinação, sofre

interferência da linha $K\beta_{1,3}$ do rubídio. Nesta amostra a concentração do rubídio é $185 \mu\text{g g}^{-1}$. Há suspeita de que a correção empregada não tenha sido suficiente para amostras com teores elevados de rubídio. Potts et al. (1984) citaram esta interferência e recomendam que materiais de referência com concentrações de rubídio acima de $300 \mu\text{g g}^{-1}$ devem ser eliminados das curvas de calibração para ítrio.

Zircônio

Os resultados obtidos para o zircônio, apresentados na Tabela 3.5, foram normalizados em relação ao valor da literatura e são mostrados na Figura 3.6.

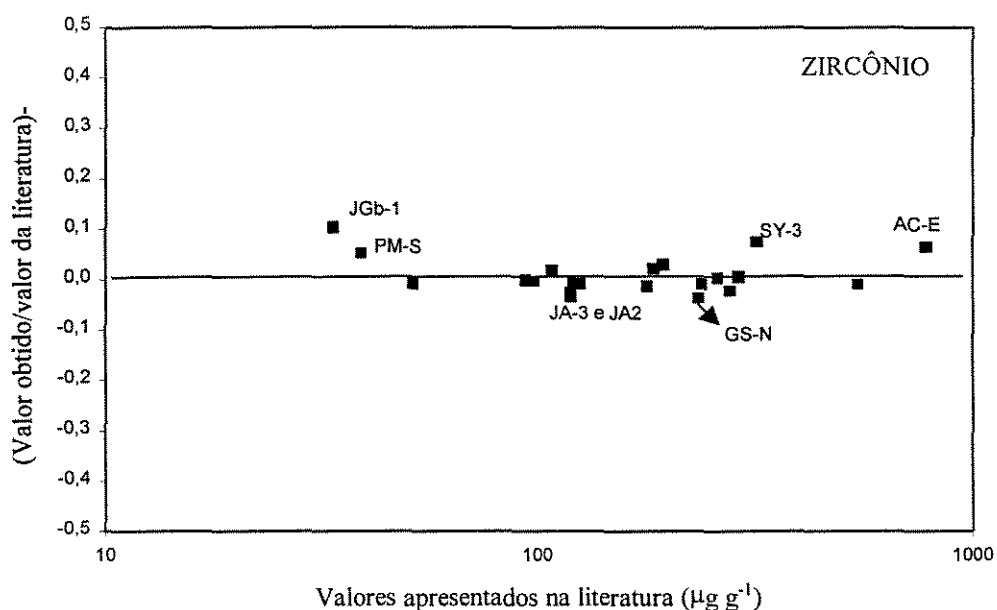


Figura 3.6 Diagrama de comparação normalizado para zircônio, nas amostras de referência analisadas.

O zircônio apresenta boa concordância entre os valores obtidos e os valores esperados, conforme pode ser observado na Figura 3.6. As amostras que apresentaram menor exatidão foram: JGb-1 com 10,4%, seguida por SY-3 com 7,5% e AC-E com 6%. Exceto as amostras citadas, as demais apresentaram diferenças relativas inferiores a 5%, entre os resultados obtidos e os compilados por Govindaraju (1994).

III.3.2 Cobre, níquel e zinco

A Tabela 3.6 apresenta as concentrações obtidas para cobre, níquel e zinco por FRX. Os resultados obtidos na determinação de cobre não foram satisfatórios, sendo apresentados apenas em caráter informativo. No Laboratório Geoquímico (IG-UNICAMP) os teores de cobre têm sido obtidos por AAS.

Tabela 3.6 Resultados obtidos por FRX na determinação de elementos traço (Cu, Ni e Zn) e valores apresentados na literatura para materiais de referência internacionais ($\mu\text{g g}^{-1}$).

| AMOSTRA | COBRE | | NÍQUEL | | ZINCO | |
|----------------|-------------|---------------|------------|----------------|------------|---------------|
| | V. L. | V. O. | V. L. | V. O. | V. L. | V. O. |
| BHVO-1 n=1 | 136 | 138 | 121 | 109 | 105 | 110 |
| QLO-1 n=1 | 29 | 58 | <u>5,8</u> | 10 | 61 | 62 |
| SDC-1 n=5 | 30 | 35 \pm 1,1 | 38 | 30 \pm 0,9 | 103 | 103 \pm 3,4 |
| W-2 n=1 | 103 | 148 | 70 | 72 | 77 | 84 |
| SY-3 n=1 | 17 | 7 | 11 | - | 244 | 236 |
| MRG-1 n=1 | 134 | 109 | 193 | 173 | 191 | 207 |
| DR-N n=5 | 50 | 40 \pm 9,7 | 15 | 16 \pm 2,7 | 145 | 137 \pm 3,3 |
| BX-N n=1 | 18 | 73 | 180 | 431 | 80 | 86 |
| GS-N n=4 | 20 | 41 \pm 1,8 | 34 | 27 \pm 0,8 | 48 | 44 \pm 1,9 |
| BE-N n=1 | 72 | 88 | 267 | 261 | 120 | 123 |
| AC-E n=2 | 4 | - | 1,5 | - | 224 | 213 \pm 3,5 |
| JG-1a n=10 | 1,3 | 37 \pm 2,8 | 6,4 | 10 \pm 0,3 | 38,8 | 41 \pm 1,3 |
| JB-2 n=9 | 227 | 169 \pm 7,1 | 14,2 | 2,7 \pm 2 | 110 | 103 \pm 3,2 |
| JB-3 n=9 | 198 | 147 \pm 9,1 | 38,8 | 32 \pm 2,5 | 106 | 98 \pm 3,1 |
| JA-2 n=8 | 28,6 | 54 \pm 2,1 | 142 | 87 \pm 2,4 | 62,7 | 67 \pm 2,1 |
| JA-3 n=10 | 45,3 | 51 \pm 2,3 | 35,5 | 30 \pm 1,1 | 67,5 | 69 \pm 2,1 |
| JGb-1 n=10 | 86,8 | 110 \pm 6,3 | 25,4 | 14 \pm 5,8 | 111 | 106 \pm 3,2 |
| GSR-3 n=6 | 48,6 | 60 \pm 3,5 | 140 | 140 \pm 4,6 | 150 | 143 \pm 3,6 |
| SARM-39 n=8 | 58 | 49 \pm 4,5 | 994 | 997 \pm 32,4 | 70 | 72 \pm 2,1 |
| PM-S n=19 | 59 | 77 \pm 6,5 | 115 | 103 \pm 3,5 | 60 | 62 \pm 2,0 |
| WS-E n=29 | 65 | 88 \pm 5,5 | 55 | 56 \pm 4,1 | 117 | 111 \pm 3,5 |

Os valores certificados equivalente estão em negrito, valores sublinhados são apenas informativos, os demais valores são recomendados (Govindaraju, 1994). Para PM-S e WS-E todos os valores são certificados equivalente (Govindaraju et al., 1994).

V. L. – Valor da literatura, V. O. – Valor obtido

Cobre

Apesar de não existirem prováveis interferências sobre o cobre, além da borda de absorção do ferro, não foi possível determiná-lo com boa exatidão por FRX. A correção do problema de contaminação do tubo de raios X (com radiação $\text{Cu } K\alpha$) e dos efeitos da borda de absorção do ferro não foram suficientes. Os valores dispersos que podem ser observados na Figura 3.7 evidenciam a pequena concordância entre os valores obtidos e apresentados na literatura. A maior parte das amostras mostrou diferença superior a 20%.

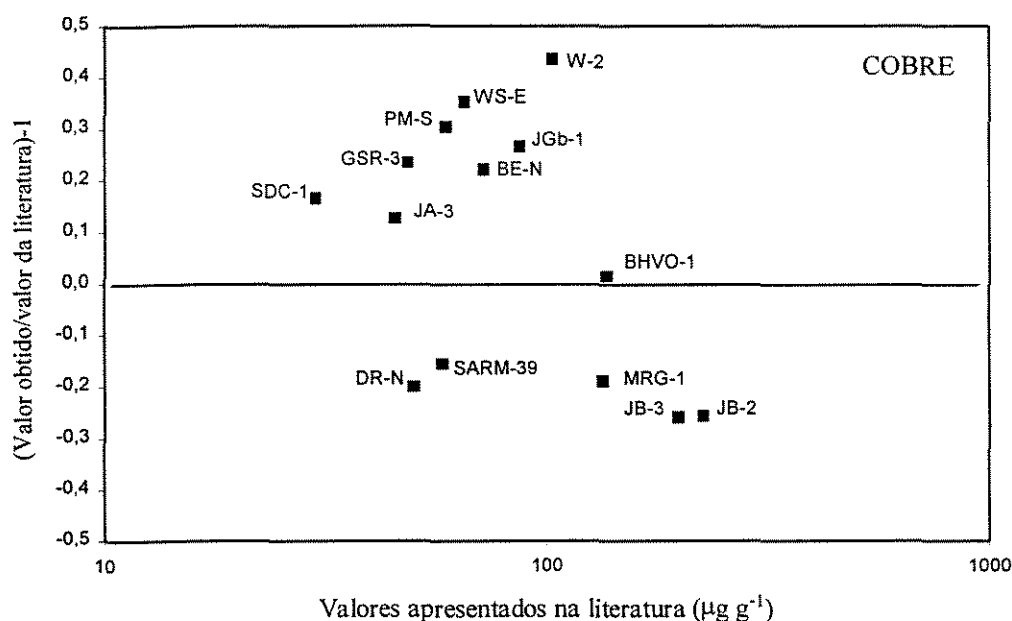


Figura 3.7 Diagrama de comparação normalizado para cobre, nas amostras de referência analisadas.

Níquel

Os resultados obtidos para o níquel, apresentados na Tabela 3.6 foram normalizados em relação ao valor da literatura e são mostrados na Figura 3.8.

A comparação dos resultados obtidos para o níquel com os valores apresentados na literatura mostra uma boa concordância, exceto para as amostras BX-N, JA-2 e JB-2.

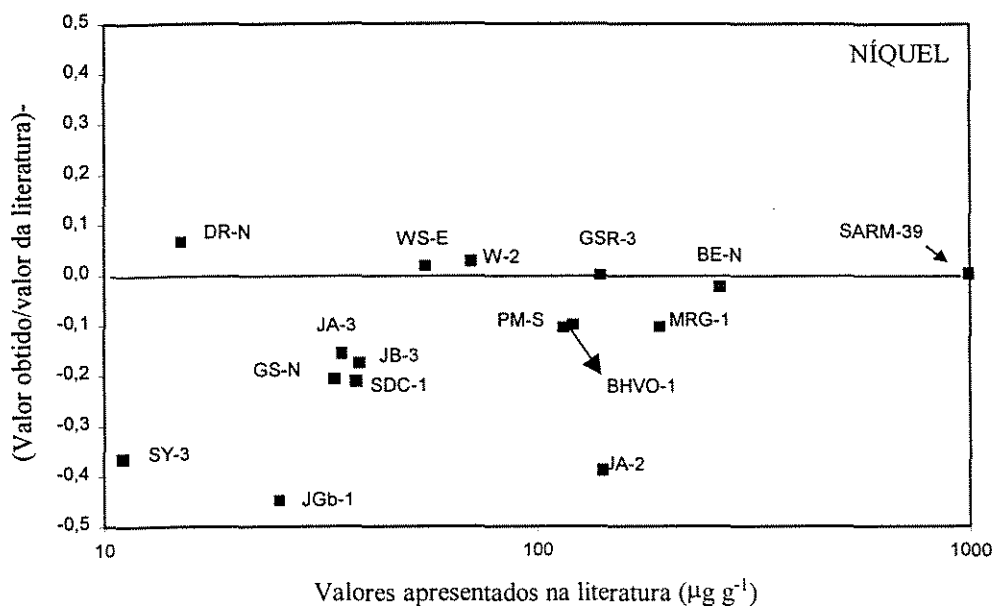


Figura 3.8 Diagrama de comparação normalizado para níquel, nas amostras de referência analisadas.

O resultado obtido para a amostra JB-2, não apresentado na Figura 3.8, é muito inferior tanto ao valor recomendado quanto ao limite de detecção ($11 \mu\text{g g}^{-1}$, 6σ). As amostras SY-3 e JGb-1 apresentam respectivamente as concentrações 7 e $14 \mu\text{g g}^{-1}$, estando próximas ao limite de detecção.

A amostra JA-2 é um andesito, sendo o valor recomendado (não possui valor certificado equivalente) para níquel de $142 \mu\text{g g}^{-1}$ tendo sido obtida a concentração de $87 \pm 2,4 \mu\text{g g}^{-1}$, consideravelmente menor. Stix et al.(1996) obtiveram $138 \mu\text{g g}^{-1}$ e Imai et al. (1995) $130 \mu\text{g g}^{-1}$, valores que se comparam fortemente com os recomendados por Govindaraju (1994), demonstrando que provavelmente houve algum problema com a preparação desta amostra.

A observação visual da Figura 3.9 mostra que os resultados obtidos para níquel tendem a ser menores que os recomendados, indicando a possibilidade de algum erro sistemático, não identificado. Existe a possibilidade de problemas relacionados à proximidade de energia entre a borda de absorção do ferro e a linha utilizada na leitura do níquel, pois a

energia da linha $K\alpha_{1,2}$ é 7,49 keV enquanto a energia da borda de absorção do ferro é 7,11 keV.

Zinco

Os resultados obtidos para o zinco, apresentados na Tabela 3.6 foram normalizados em relação ao valor da literatura e são mostrados na Figura 3.9.

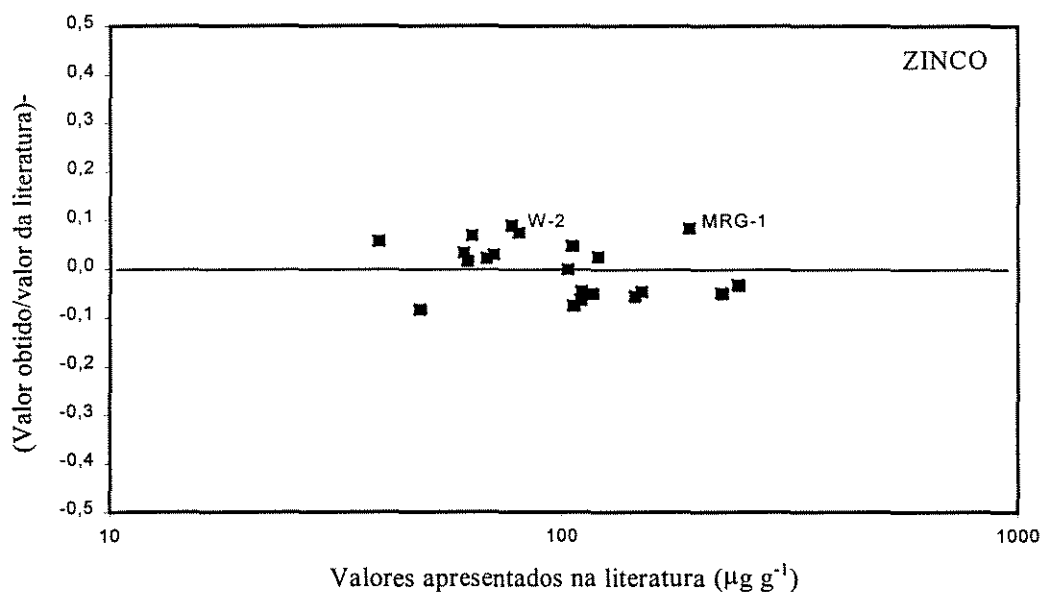


Figura 3.9 Diagrama de comparação normalizado para zinco, nas amostras de referência analisadas.

Para zinco houve boa concordância entre os resultados obtidos e os valores apresentados na literatura. Para a maioria das amostras a diferença relativa apresentada foi sempre menor que 10%. As maiores diferenças apresentadas foram para as amostras W-2 com 9% e MRG-1 com 10 %.

III.3.3 Bário, cromo e vanádio

Os elementos Ba, V e Cr, apresentam problemas de exatidão devido às problemáticas correções das bordas de absorção do Fe, Mn e Ti. O ideal seria incluir alguns elementos como V, Ba, e Cr, nos programas analíticos para elementos maiores. Isso facilitaria a correção dos problemas relacionados à efeitos interelementares relacionados com borda de absorção daqueles elementos. O *software* utilizado no VRA-30 só permite no máximo a leitura de 10 elementos por programa, impedindo a inclusão destes traços nos programas analíticos de elementos maiores. Por outro lado, conforme visto na Tabela 3.3 os limites de detecção obtidos para Ba, Cr e V, nas pastilhas prensadas já são relativamente elevados. A diluição das amostras durante a preparação dos discos fundidos (1:5), usados na determinação de elementos maiores, aumentaria ainda mais aqueles limites. Os resultados obtidos para esses elementos são apresentados na Tabela 3.7.

Tabela 3. 7 Resultados obtidos por FRX na determinação dos elementos traço (Ba, Cr e V) e valores apresentados na literatura para materiais de referência internacionais ($\mu\text{g g}^{-1}$).

| AMOSTRA | BARIO | | CROMO | | VANADIO | |
|---------|-------------|------------------------|-------------|------------------------|------------|------------------------|
| | V. L. | V. O. | V. L. | V. O. | V. L. | V. O. |
| BHVO-1 | 139 | | 289 | 263 | 317 | 356 |
| QLO-1 | 1370 | 1374 \pm 23,3 n=2 | <u>3,2</u> | 30 | 54 | 60 |
| SDC-1 | 630 | | 64 | 74 \pm 2,3 n=5 | 102 | 101 \pm 3,6 n=5 |
| W-2 | 182 | | 93 | 93 | 262 | 279 |
| SY-3 | 450 | | <u>11</u> | 43 | 50 | 59 |
| MRG-1 | 61 | | 430 | 492 | 526 | 505 |
| DR-N | 385 | | 40 | 47 \pm 4,2 n=5 | 220 | 200 \pm 4,6 n=5 |
| BX-N | 30 | | 280 | 161 | 350 | 52 |
| GS-N | 1400 | | 55 | 75 \pm 3,9 n=4 | 65 | 62 \pm 2,4 n=4 |
| BE-N | 1025 | 1020 | 360 | 327 | 235 | 220 |
| AC-E | 55 | | 3,4 | 44 \pm 9,9 n=2 | 3 | 14 \pm 3,5 n=2 |
| JG-1a | 458 | 429 \pm 33,7 n=4 | 18,6 | 37 \pm 2,5 n=10 | 23 | 26 \pm 2,2 n=10 |
| JB-2 | 208 | 212 \pm 70,7 n=2 | 27,4 | 32 \pm 5,0 n=9 | 578 | 563 \pm 35,4 n=9 |
| JB-3 | 251 | 225 \pm 31,9 n=4 | 60,4 | 51 \pm 3,3 n=9 | 383 | 391 \pm 13,7 n=9 |
| JA-2 | 317 | 285 \pm 9,1 n=4 | 465 | 399 \pm 16,2 n=8 | 130 | 112 \pm 3,7 n=8 |
| JA-3 | 318 | 294 \pm 14,7 n=4 | 67,5 | 72 \pm 4,3 n=10 | 172 | 149 \pm 5,1 n=10 |
| JGb-1 | 63 | | 59,3 | 17 \pm 5,3 n=10 | 640 | 587 \pm 20,7 n=10 |
| GSR-3 | 526 | | 134 | 132 \pm 12,5 n=6 | 167 | 170 \pm 11,1 n=6 |
| SARM-39 | 1700 | 1562 \pm 104 n=6 | 1300 | 1235 \pm 55 n=8 | 109 | 89 \pm 3,5 n=8 |
| PM-S* | 148 | 134 \pm 45,3 n=2 | 314 | 299 \pm 15,4 n=19 | 192 | 174 \pm 9,8 n=19 |
| WS-E* | 338 | 321 \pm 64 n=13 | 99 | 97 \pm 12,7 n=29 | 340 | 320 \pm 16,1 n=29 |

Os valores certificados equivalente estão em negrito, os valores sublinhados são valores informativos os demais são valores recomendados, (Govindaraju, 1994). Para PM-S e WS-E todos os valores são certificados equivalente (Govindaraju et al., 1994).

V. L. - valor da literatura, V.O. - valor obtido

Bário

Os resultados obtidos para o bário, apresentados na Tabela 3.7, foram normalizados em relação ao valor da literatura e são mostrados na Figura 3.10.

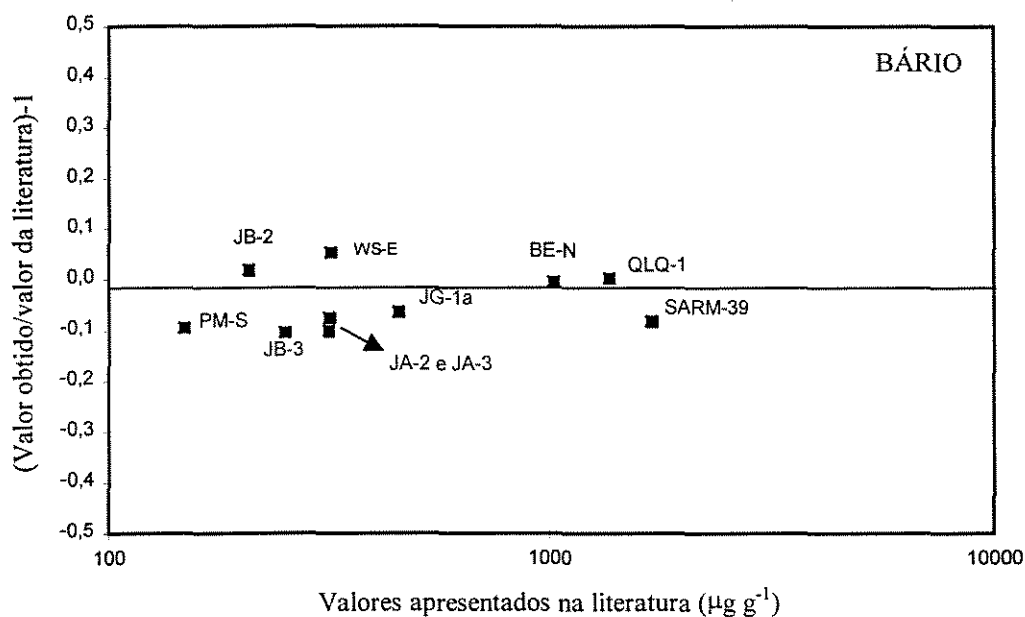


Figura 3.10 Diagrama de comparação normalizado para bário, nas amostras de referência analisadas.

Na Figura 3.10 destacam-se as amostras JB-3 e JA-2 com as maiores diferenças relativas, respectivamente, 10,4 e 10% menores que os valores esperados.

Pode ser observada uma leve tendência das amostras em apresentarem resultados menores que o esperado. Isto pode caracterizar uma correção espectral maior que a necessária. Entretanto outros autores também reportaram resultados menores que os valores compilados por Govindaraju (1994). Por exemplo, Germanique (1994), obteve para a amostra JB-3 o teor de $217 \mu\text{g g}^{-1}$ (FRX) e $236 \mu\text{g g}^{-1}$ por ICP-OES, sendo o valor recomendado $251 \mu\text{g g}^{-1}$, enquanto para a amostra JA-2 obteve $284 \mu\text{g g}^{-1}$ (FRX) e 309 por ICP-OES, sendo o valor recomendado $318 \mu\text{g g}^{-1}$.

Cromo

Os resultados obtidos para o cobre, apresentados na Tabela 3.7 foram normalizados em relação ao valor da literatura e são mostrados na Figura 3.11.

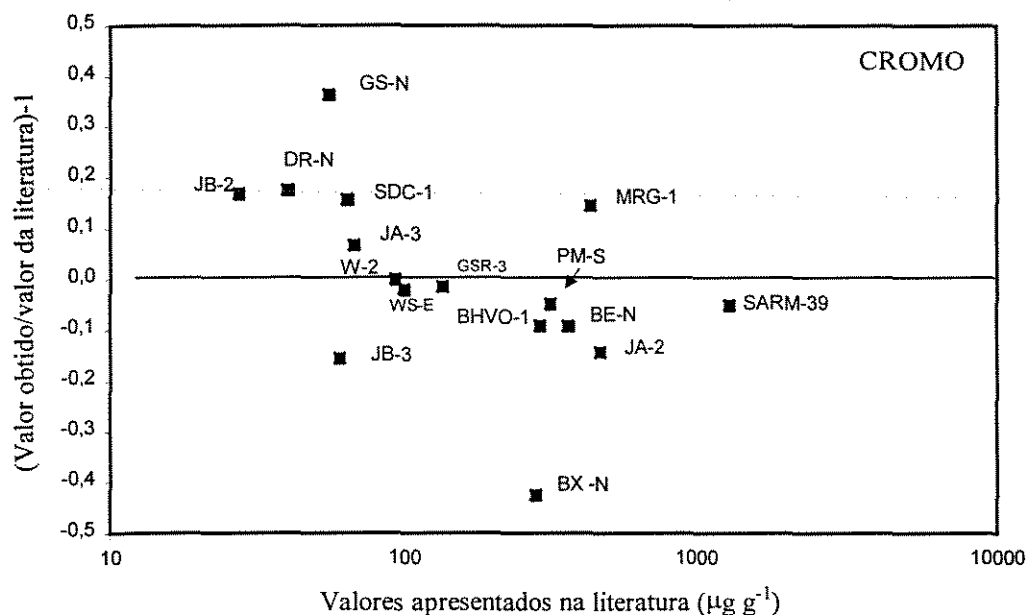


Figura 3.11 Diagrama de comparação normalizado para cromo, nas amostras de referência analisadas.

As amostras AC-E e QLQ-1 possuem concentrações menores que o limite de detecção (6σ , $8,8 \mu\text{g g}^{-1}$) e a amostra SY-3 possui concentração muito próxima ao limite ($11 \mu\text{g g}^{-1}$). Estas amostras apresentaram diferenças relativas altas (acima de 50%), tendo sido excluídas da Figura 3.11. Além destas também foram excluídas as amostras BX-N (bauxita), JG-1a e JGb-1 todas apresentam diferenças relativas superiores a 50%.

Verma et al. (1992) obtiveram para amostras com concentrações menores que $20 \mu\text{g g}^{-1}$ de cromo, a diferença relativa de 25%. Para as demais amostras as diferenças são menores que 10%.

Vanádio

Os resultados obtidos para o cobre, apresentados na Tabela 3.7 foram normalizados em relação ao valor da literatura e são mostrados na Figura 3.12.

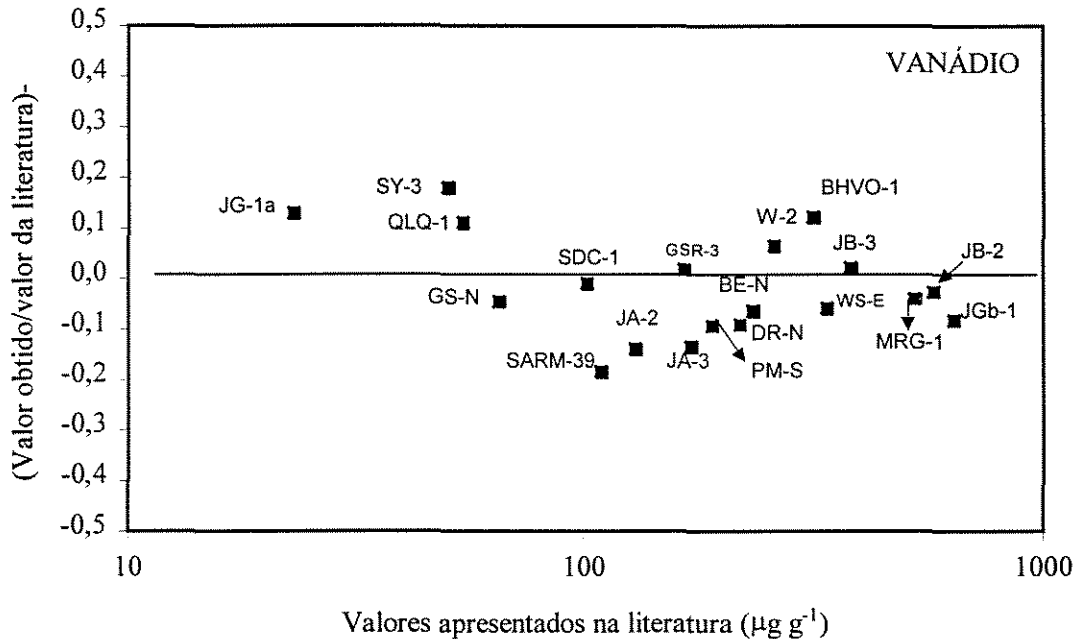


Figura 3.12 Diagrama de comparação normalizado para vanádio, nas amostras de referência analisadas.

As amostras que apresentaram menor concordância foram: AC-E, que possui valor recomendado $3 \mu\text{g g}^{-1}$, este valor está abaixo do limite de detecção para o vanádio ($6\sigma = 24,2 \mu\text{g g}^{-1}$) sendo excluída da Figura 3.12. Outra amostra com concentração menor que o limite de detecção foi a JG-1-a que possui valor recomendado $23 \mu\text{g g}^{-1}$.

Para a amostra JA-3 o valor recomendado por Govindaraju (1994) é $172 \mu\text{g g}^{-1}$, o sendo o valor obtido de $149 \mu\text{g g}^{-1}$. Stix et al. (1996) tiveram o valor obtido de $105 \mu\text{g g}^{-1}$, também consideravelmente menor que o valor

III.3.4 Chumbo

A Tabela 3.8 apresenta os resultados obtidos para chumbo, com as diferenças relativas entre os valores obtidos e os valores apresentados na literatura, com destaque para amostras com concentrações inferiores ao limite de detecção (LD).

Tabela 3.8 Resultados obtidos por FRX na determinação de chumbo e valores apresentados na literatura para materiais de referência internacionais ($\mu\text{g g}^{-1}$).

| AMOSTRA | CHUMBO | | | Diferença relativa |
|---------|-------------|-----------------------|------|--------------------|
| | V. L. | V. O. | | |
| BHVO-1 | 2,6 | 9 | <LD | |
| QLO-1 | 20,4 | 25 \pm 1,0 n=7 | | 18,4% |
| SDC-1 | 25 | 27 | | 7,4% |
| W-2 | 9,3 | 12 | | 22,5% |
| SY-3 | 133 | 167 \pm 6,4 n=2 | | 20,4% |
| MRG-1 | 10 | 6 | | 66,7% |
| DR-N | 55 | 48 \pm 0 n=2 | | 14,6% |
| BX-N | 135 | 125 | | 8,0% |
| GS-N | 53 | 52 \pm 0,6 n=3 | | 1,9% |
| BE-N | 4 | 8,4 \pm 1,5 n=5 | <LD | |
| AC-E | 39 | 42 | | 7,1% |
| JG-1a | 27 | 31 \pm 0,8 n=7 | | 13% |
| JB-2 | 5,4 | 7 \pm 1,4 n=2 | ~ LD | |
| JB-3 | 5,5 | 10 \pm 0 n=2 | ~ LD | |
| JA-2 | 19,3 | 22 \pm 2,8 n=6 | | 12,3% |
| JA-3 | 6,7 | 15 | ~ LD | |
| JGb-1 | 1,9 | 4 | <LD | |
| GSR-3 | 7,2 | 8 | | 10% |
| SARM-39 | 25 | 18 \pm 2,2 n=5 | | 39% |
| PM-S | 2,5 | 8 | <LD | |
| WS-E | 13,8 | 13,2 \pm 1,3 n=5 | | 4,6% |

Os valores certificado equivalente estão em negrito, os demais valores são recomendados (Govindaraju, 1994). Para PM-S e WS-E todos os valores são certificados equivalente (Govindaraju et al., 1994). V. L. - Valor da literatura, V. O. - Valor obtido

Os resultados obtidos para chumbo não mostraram tão boa concordância com os valores da literatura. A Figura 3.13 apresenta os dados obtidos para o chumbo, apresentados na Tabela 3.8, estes foram normalizados em relação ao valor da literatura e são mostrados na Figura 3.13.

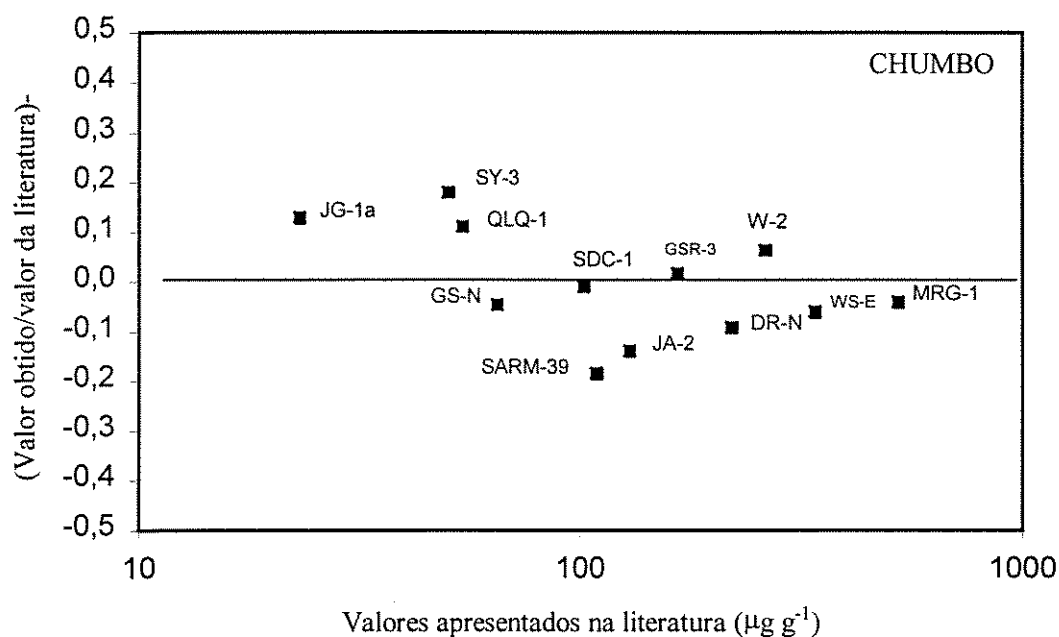


Figura 3.13 Diagrama de comparação normalizado para chumbo, nas amostras de referência analisadas.

Para a maioria das amostras a diferença relativa é superior a 10%. As amostras que mostram maior discrepância, entre os valores obtidos e os recomendados, foram as seguintes: SY-3, SARM-39 e MRG-1, desconsiderando-se as amostras cujos teores são próximos, ou abaixo, do limite de detecção $6,2 \mu\text{g g}^{-1}$ (BHVO-1, JGb-1, BE-N e PM-S).

A ausência (no laboratório) de amostras de referência internacionais com concentrações intermediárias, dificultou a determinação de chumbo, além disso, utilizou-se uma linha pouco intensa ($L\beta_1$) na sua determinação.

III.3.5 Cério, lantânio e tório

Os valores obtidos para La, Ce e Th são apenas informativos. Os dados obtidos apresentaram baixa exatidão, considerando-se os valores de referência internacional.

Cério

A amostra de menor concentração de cério na curva de calibração é a amostra W-2 com 24 $\mu\text{g/g}$ de Ce. Os testes feitos com amostras de concentrações menores apresentaram uma contagem de *background* superior a contagem no pico, dando assim, contagens líquidas negativas. O limite de detecção obtido foi 74 $\mu\text{g g}^{-1}$, muito alto. A ausência de materiais de referência com altas concentrações de cério limitou a confecção de uma curva de calibração adequada. Os resultados obtidos para as amostras AC-E, BE-N e GSR-3, junto com os valores recomendados e as diferenças entre estes dados. Pode ser observado a diferença relativa para todas as amostras é elevada, chegando a 85% na amostra BE-N.

Tabela 3.9 Resultados obtidos para cério por FRX ($\mu\text{g g}^{-1}$)

| Amostra | Cério | | | |
|---------|-------|--------------------|------|-----------------------|
| | V. L. | V. O. \bar{X} | s | Diferença relativa |
| AC-E | 154 | 133 | 26,8 | 14% |
| BE-N | 152 | 281 | 51,7 | 85% |
| GSR-3 | 105 | 120 | 21,9 | 14% |

Lantânio

Para lantânio o limite de detecção obtido foi 56 $\mu\text{g g}^{-1}$. Na Tabela 3.10 podem ser observados os resultados obtidos para as amostras AC-E e BE-N e GSR-3.

Tabela 3.10 Resultados obtidos para lantânio por FRX ($\mu\text{g g}^{-1}$)

| Amostra | Lantânio | | | |
|---------|----------|--------------------|------|-----------------------|
| | V. L. | V. O. \bar{X} | s | Diferença relativa |
| AC-E | 59 | 74 | 10,8 | 25% |
| BE-N | 82 | 106,5 | 13,1 | 30% |
| GSR-3 | 56 | 54 | 11 | 4% |

Tório

Na Tabela 3.11 são apresentados os resultados obtidos para tório. Todas amostras apresentam diferença relativa superior a 10%.

Tabela 3.11 Resultados obtidos para tório por FRX ($\mu\text{g g}^{-1}$)

| Amostra | Tório | | | |
|---------|-------|--------------------|-----|-----------------------|
| | V. L. | V. O. \bar{X} | s | Diferença relativa |
| AC-E | 18,5 | 24 | .96 | 30% |
| JR-1 | 26,5 | 31 | 1,2 | 17% |
| JR-2 | 32,2 | 36 | 1,9 | 12% |

A maior dificuldade encontrada para determinar o tório foi a necessidade de uma alta potência para excitá-lo. Por ser um elemento de número atômico alto (90), para conseguir uma produção de raios X adequada à leitura, seria necessária uma alta potência. Potts (1992) e Chappell (1981), aplicaram a voltagem de 100 kV ao tubo de raios X (utilizaram tubo de Mo). O tubo de ródio apresenta uma limitação com relação a potência aplicada. Pode ser aplicada uma voltagem máxima de 50 kV e uma corrente máxima de 40 mA, portanto, uma a potência máxima que pode ser aplicada ao tubo de raios X é de 2.000 W.

Não foi possível determinar o limite de detecção pois a maioria das contagens obtidas foi negativa. Entretanto na literatura são apresentados limites relativamente baixos como por exemplo $4 \mu\text{g g}^{-1}$ (Leake et al., 1970), $9 \mu\text{g g}^{-1}$ para condições de rotina, ou $2,4 \mu\text{g g}^{-1}$ para 400 segundos de contagem por elemento (Potts, 1992).

III.4 Material de referência interno (BAC)

Para a caracterização do novo material de referência interno, denominado BAC, foi feita a determinação de elementos maiores, traço e teste de homogeneidade. Assim as alíquotas foram retiradas de potes diferentes escolhidos como múltiplos de 4. Os números que acompanham o nome indicam os diferentes potes (BAC-1, BAC-4, BAC-8, BAC-12, BAC-16 e BAC-20).

III.4.1 Determinação dos elementos maiores

Foram preparadas 6 discos fundidos utilizando-se alíquotas dos 6 acima mencionados. Os resultados obtidos através de FRX para elementos maiores são apresentados na Tabela 3.12. Na₂O e MgO foram determinados por espectrometria de absorção atômica.

Tabela 3.12. Determinação de elementos maiores para o material de referência interno BAC. Resultados obtidos por FRX, exceto para Na₂O e MgO que foram determinados por AAS.

| Amostra/ elemento | BAC-1 | BAC-4 | BAC-8 | BAC-12 | BAC-16 | BAC-20 | Média | s % | C.V. (%) |
|--------------------------------|-------|-------|-------|--------|--------|--------|-------|--------|-------------|
| SiO ₂ | 52,45 | 52,05 | 51,61 | 52,78 | 52,86 | 51,79 | 52,25 | 0,53 | 1,0 |
| TiO ₂ | 3,51 | 3,46 | 3,52 | 3,52 | 3,52 | 3,45 | 3,50 | 0,03 | 0,9 |
| Al ₂ O ₃ | 13,91 | 14,07 | 13,73 | 12,84 | 12,76 | 13,26 | 13,43 | 0,56 | 4,2 |
| Fe ₂ O ₃ | 12,09 | 12,06 | 12,13 | 12,15 | 12,17 | 12,13 | 12,12 | 0,04 | 0,3 |
| MnO | 0,16 | 0,16 | 0,16 | 0,16 | 0,16 | 0,15 | 0,16 | 0,004 | 2,5 |
| MgO | 4,17 | 4,22 | 4,16 | 4,18 | 4,18 | 4,17 | 4,18 | 0,02 | 0,5 |
| CaO | 7,83 | 7,95 | 7,85 | 7,80 | 7,91 | 7,85 | 7,87 | 0,06 | 0,8 |
| Na ₂ O | 2,32 | 2,13 | 2,26 | 2,12 | 2,07 | 2,10 | 2,17 | 0,099 | 4,6 |
| K ₂ O | 2,37 | 2,40 | 2,39 | 2,38 | 2,39 | 2,39 | 2,39 | 0,01 | 0,4 |
| P ₂ O ₅ | 0,45 | 0,48 | 0,52 | 0,51 | 0,53 | 0,47 | 0,49 | 0,03 | 6,1 |
| LOI | 0,44 | 0,56 | 0,56 | 0,61 | 0,62 | 0,72 | 0,59 | 0,09 | 15,3 |
| Total | 99,7 | 99,54 | 98,89 | 99,05 | 99,17 | 98,48 | 99,15 | | |

Uma alíquota do material de referência interno BAC foi enviada para o Laboratório de Raios X do Departamento de Ciências da Terra da *Open University* (Inglaterra), que

gentilmente fez diversas determinações. A alíquota enviada recebeu a denominação BAC-*Open*.

Como pode ser observado na Tabela 3.13, os resultados obtidos nos dois laboratórios mostraram-se bastante concordantes, com exceção do sódio. A diferença relativa observada para sódio é de 21,2%. Este elemento foi determinado na *Open University* por FRX, enquanto que no presente trabalho foi determinado por AAS. A faixa de concentração empregada na determinação de sódio (Tabela 2.3) não é a de melhor sensibilidade. Aparentemente os problemas de ionização da chama não foram completamente resolvidos. Foi feita uma análise posterior para a amostra BAC-12, mudando a faixa de concentração e obtendo-se 2,59% de Na₂O.

Para os demais elementos as diferenças relativas são pequenas. A somatória das concentrações resulta num fechamento aquém do “ideal”, o que se deve principalmente aos baixos valores de Na₂O.

Tabela 3.13. Comparação entre os resultados obtidos (%), pela *Open University* e IG-UNICAMP, para o material de referência interno BAC.

| Amostra/ elemento | <i>Open University</i> | IG-UNICAMP | Diferença Relativa (%) |
|--------------------------------|----------------------------|------------|---------------------------|
| SiO ₂ | 52,07 | 52,25 | 0,34 |
| TiO ₂ | 3,542 | 3,50 | 1,2 |
| Al ₂ O ₃ | 13,76 | 13,43 | 2,5 |
| Fe ₂ O ₃ | 12,37 | 12,12 | 2,0 |
| MnO | 0,162 | 0,16 | 1,3 |
| MgO | 4,24 | 4,18 | 1,4 |
| CaO | 7,98 | 7,87 | 1,4 |
| Na ₂ O | 2,63 | 2,17 | 21,2 |
| K ₂ O | 2,37 | 2,39 | 0,8 |
| P ₂ O ₅ | 0,525 | 0,49 | 7,1 |
| LOI | 0,61 | 0,59 | 3,4 |
| Total | 100,26 | 99,15 | |

III.4.2 Determinação de elementos traço por FRX

Para a determinação de elementos traço, foram preparadas 6 pastilhas prensadas da amostra BAC. Os números que acompanham a denominação BAC referem-se aos diferentes potes dos quais foram retiradas as alíquotas. A pastilha preparada com maior pressão foi denominada BAC-IPEN.

A Tabela 3.14 mostra os resultados obtidos, as médias individuais, a média de todas as determinações, os desvios padrão e os coeficientes de variação.

Tabela 3.14 Resultados obtidos na determinação de elementos traço (em $\mu\text{g g}^{-1}$), por de FRX.

| Elemento /amostra | BAC-1 | BAC-4 | BAC-8 | BAC-12 | BAC-16 | BAC-20 | BAC-IPEN* | Média | C.V. (%) |
|-------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|--|-------------|
| Ba | 638 \pm 23,6 n=3 | 556 \pm 29,8 n=3 | 566 \pm 80,3 n=6 | 613 \pm 48,2 n=3 | 531 \pm 80,2 n=3 | 567 \pm 77,6 n=3 | 594 \pm 43,7 n=4 | 580\pm61,6 n=25 | 10,6 |
| Cr | 47 \pm 4,3 n=4 | 41 \pm 3,6 n=4 | 41 \pm 3,8 n=7 | 65 \pm 12,6 n=5 | 63 \pm 10,7 n=4 | 43 \pm 5,3 n=4 | 42 \pm 8,3 n=4 | 49\pm11,9 n=32 | 24 |
| Cu | 141 \pm 9,5 n=4 | 131 \pm 4,5 n=4 | 143 \pm 18,7 n=7 | 135 \pm 8,4 n=5 | 134 \pm 3,9 n=4 | 137 \pm 5,1 n=4 | 142 \pm 2 n=4 | 138\pm10,6 n=32 | 7,7 |
| Nb | 29 \pm 0,6 n=3 | 29 \pm 0,7 n=2 | 28 \pm 2,1 n=2 | 27 \pm 1,5 n=6 | 29 \pm 0,7 n=2 | 28 \pm 1,4 n=2 | 28 \pm 1,2 n=3 | 28\pm1,37 n=20 | 4,9 |
| Ni | 49 \pm 5,6 n=4 | 49 \pm 5,2 n=4 | 50 \pm 4,1 n=7 | 54 \pm 3,0 n=5 | 51 \pm 2,4 n=4 | 51 \pm 3,4 n=4 | 50 \pm 3,6 n=4 | 51\pm3,9 n=32 | 7,6 |
| Pb | 11 \pm 0 n=2 | 12 \pm 2,1 n=2 | 11 \pm 0,96 n=5 | 12 \pm 0,7 n=2 | 11 n=2 | 12 n=2 | 11 \pm 1,0 n=4 | 11\pm0,97 n=17 | 8,8 |
| Rb | 61 \pm 0 n=3 | 61 \pm 0 n=2 | 61 \pm 2,8 n=2 | 60 \pm 1,4 n=6 | 61 \pm 0,7 n=2 | 60 \pm 0,7 n=2 | 61 \pm 0 n=3 | 60\pm1,16 n=20 | 1,9 |
| Sr | 643 \pm 7,2 n=3 | 644 \pm 6,4 n=2 | 642 \pm 7,8 n=2 | 637 \pm 6,8 n=6 | 646 \pm 1,4 n=2 | 645 \pm 7,1 n=2 | 650 \pm 9,8 n=3 | 643\pm7,4 n=20 | 1,1 |
| V | 354 \pm 30,1 n=3 | 338 \pm 25,5 n=4 | 346 \pm 47,6 n=6 | 348 \pm 26,2 n=4 | 360 \pm 14,5 n=3 | 358 \pm 17,8 n=3 | 373 \pm 25,0 n=3 | 359\pm34,3 n=26 | 9,6 |
| Y | 37 \pm 0 n=3 | 36 \pm 0 n=2 | 37 \pm 2,1 n=2 | 36 \pm 0,8 n=6 | 37 \pm 0 n=2 | 37 \pm 0 n=2 | 38 \pm 1,2 n=3 | 37\pm0,97 n=20 | 2,6 |
| Zn | 114 \pm 2,2 n=4 | 112 \pm 4,8 n=4 | 114 \pm 3,6 n=7 | 113 \pm 2,8 n=5 | 115 \pm 3,9 n=4 | 113 \pm 4,2 n=4 | 113 \pm 3,2 n=4 | 113\pm3,3 n=32 | 2,9 |
| Zr | 305 \pm 4,5 n=3 | 307 \pm 2,1 n=2 | 307 \pm 7,8 n=2 | 301 \pm 3,5 n=6 | 307 \pm 0,7 n=2 | 308 \pm 7,8 n=2 | 310 \pm 7,6 n=3 | 305\pm5,1 n=20 | 1,7 |

*Pastilha preparada com maior pressão.

Os resultados obtidos nas diferentes pastilhas mostraram-se bastante concordantes, exceto para o cromo. Este resultado será discutido no item com o teste de homogeneidade.

Os elementos traço também foram determinados pelo laboratório de raios X da *Open University*. Os resultados obtidos nas duas instituições foram comparados, sendo apresentados na Tabela 3.15.

Tabela 3.15 Resultados obtidos pelos laboratórios da *Open University* e IG-UNICAMP para os elementos traço, na amostra BAC (valores em $\mu\text{g g}^{-1}$, \pm o desvio padrão).

| Elemento | IG-UNICAMP | <i>Open University</i> | Diferença relativa (%) |
|----------|------------------------|-------------------------|------------------------|
| Ba | 580 \pm 61,6 n=25 | 597,6 \pm 10,5 n=8 | 3,0 |
| Cr | 49 \pm 11,9 n=32 | 57 \pm 2,6 n=8 | 16 |
| Cu | 138 \pm 10,6 n=32 | 138,3 \pm 1,4 n=8 | 0,2 |
| Nb | 28 \pm 1,37 n=20 | 26,7 \pm 0,5 n=8 | 4,6 |
| Ni | 51 \pm 3,9 n=32 | 52,1 \pm 1,2 n=8 | 2,2 |
| Pb | 11 \pm 0,97 n=17 | 8,9 \pm 1,96 n=8 | 19 |
| Rb | 60 \pm 1,16 n=20 | 58,5 \pm 0,5 n=8 | 2,5 |
| Sr | 643 \pm 7,4 n=20 | 644 \pm 2,9 n=8 | 0,2 |
| V | 359 \pm 34,3 n=26 | 340 \pm 3,6 n=8 | 5,3 |
| Y | 37 \pm 0,97 n=20 | 39,3 \pm 0,7 n=8 | 6,2 |
| Zn | 113 \pm 3,3 n=32 | 116,6 \pm 2,7 n=8 | 3,2 |
| Zr | 305 \pm 5,1 n=20 | 318 \pm 2,1 n=8 | 4,3 |

Comparando-se os valores obtidos pelos dois laboratórios, para a maioria dos elementos a diferença relativa obtida foi menor que 5%, exceto para vanádio (5,3%), ítrio (6,2%), cromo (16%) e chumbo (19%).

III.4.3 Determinação de elementos traço por AAS

O Co foi determinado apenas através de AAS pela dificuldade de fazê-lo em FRX. A linha $K\alpha_{1,2}$ do cobalto sofre interferência da linha $K\beta_{1,3}$ do Fe (Potts, 1992) sendo de difícil correção, principalmente para materiais geológicos, onde a concentração de ferro é sempre elevada. Os demais elementos traço foram determinados para comparação dos resultados com os obtidos por FRX.

A Tabela 3.16 mostra os resultados obtidos através de AAS para cada alíquota da amostra BAC, em seguida a média dos resultados obtidos

Tabela 3.16 Resultados obtidos na determinação de elementos traço através de AAS ($\mu\text{g g}^{-1}$).

| Amostra/ elemento | Ba | Co | Cr | Cu | Ni | Sr | Zn | V |
|----------------------|-------------|------------|------------|------------|------------|-------------|------------|-------------|
| BAC-1 | 657 | 37 | 64 | 180 | 48 | 545 | 117 | 377 |
| BAC-4 | 597 | 37 | 54 | 179 | 47 | 535 | 116 | 326 |
| BAC-8 | 611 | 36 | 59 | 179 | 48 | 537 | 114 | 351 |
| BAC-12 | 554 | 36 | 59 | 175 | 48 | 515 | 115 | 375 |
| BAC-16 | 529 | 36 | 63 | 173 | 47 | 483 | 116 | 350 |
| BAC-20 | 454 | 36 | 57 | 174 | 45 | 541 | 114 | 354 |
| Média | 567 | 36 | 59 | 177 | 47 | 526 | 115 | 356 |
| Desvio padrão | 71,2 | 0,5 | 3,7 | 3,0 | 1,2 | 23,5 | 1,2 | 18,8 |
| C.V. | 12,6 | 1,4 | 6,3 | 1,7 | 2,6 | 4,5 | 1,0 | 5,3 |

Comparando-se os resultados obtidos por AAS e FRX, pode ser observada uma boa concordância entre os resultados

Para estrôncio o valor obtido por AAS é 22% menor que o obtido por FRX. O estrôncio é um dos elementos que, normalmente, apresenta ótimos resultados em FRX. Aparentemente na determinação deste elemento por AAS a ionização parcial não foi completamente eliminada.

Para cobre já era esperado que fosse obtida uma diferença relativa elevada, pois os dados obtidos por FRX mostram-se imprecisos. Para cromo a diferença relativa obtida foi 17%.

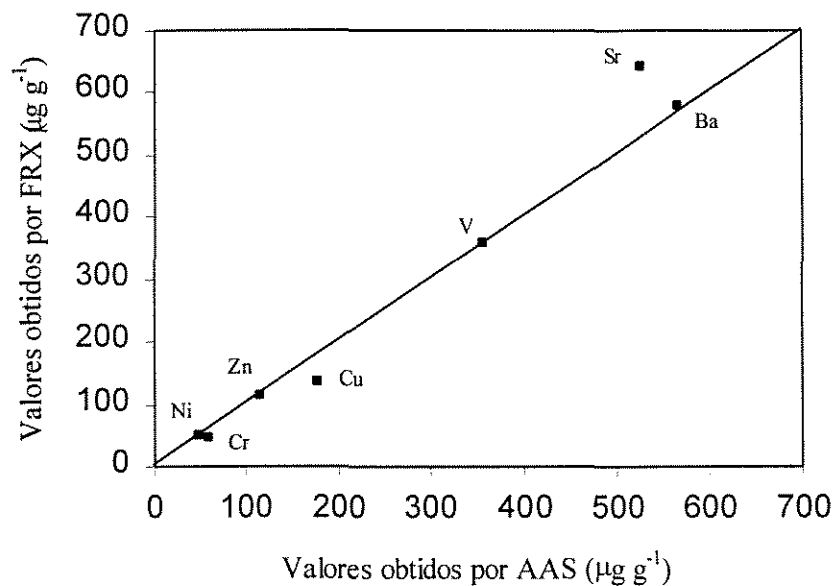


Figura 3.14 Comparação entre os resultados obtidos por FRX e AAS, na determinação de elementos traço ($\mu\text{g g}^{-1}$) para o material de referência interno BAC.

III.4.4 Teste de homogeneidade

Os testes de homogeneidade são parte integrante da caracterização de materiais de referência. Para avaliá-lo considera-se os erros aleatórios provém i) dos erros instrumentais (σ_{intrum}), ii) dos erros de preparação (σ_{prep}), e iii) dos efeitos de heterogeneidade (σ_{heterog}), (Govindaraju et al., 1994). Uma estimativa do erro instrumental foi apresentada na Tabela 3.1 obtidos para a amostra WS-E. O erro associado com a preparação das amostras (pastilhas) (σ_{prep}) é muito pequeno, conforme mostrado nos resultados da Tabela 3.2. Enquanto os resultados da Tabela 3.5 fornecem uma estimativa do erro total (σ_{total}). O erro proveniente da heterogeneidade pode ser derivado da expressão abaixo:

$$(\sigma_{\text{total}})^2 = (\sigma_{\text{intrum}})^2 + (\sigma_{\text{prep}})^2 + (\sigma_{\text{heterog}})^2$$

A precisão total obtida apresentada na Tabela 3.5 é inferior à precisão instrumental para os seguintes elementos: Ba, Cr, Ni, Pb e Zn. Para os demais elementos foi calculado o erro proveniente da heterogeneidade. Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 3.17.

Tabela 3.17 Resultados obtidos para o teste de homogeneidade do material de referência interno BAC.

| Elemento | Concentração ($\mu\text{g g}^{-1}$) | Precisão instrumental | Precisão total | LSH* | σ_{heterog} |
|----------|--|--------------------------|-------------------|------|---------------------------|
| Nb | 28 | 0,7 | 1,37 | 1,18 | 4,2% |
| Rb | 60 | 0,9 | 1,16 | 0,73 | 1,2% |
| Sr | 643 | 4,9 | 7,4 | 5,55 | 0,86% |
| V | 359 | 16,1 | 34,3 | 30,3 | 8,4% |
| Y | 37 | 0,8 | 0,97 | 0,55 | 1,5% |
| Zr | 305 | 1,6 | 5,1 | 4,8 | 1,6% |

*LSH – limite superior de heterogeneidade

Nesta avaliação preliminar observa-se que possíveis efeitos de heterogeneidade entre os potes das amostras não puderam ser constatados, o que é corroborado pela precisão obtida nas análises de elementos traço por AAS (Tabela 3.16). Em testes mais detalhados de homogeneidade de materiais de referência são feitos testes estatísticos, como por exemplo o teste F (Lister, 1982 e Govindaraju et al. 1994).

III.5 Influência da pressão empregada na preparação das pastilhas prensadas na intensidade de radiação fluorescente obtida

A determinação de elementos traço foi efetuada em pastilhas prensadas utilizando-se a pressão de 20 MPa, pois as condições experimentais do Laboratório IG-UNICAMP (prensa e pastilhador) permitem apenas esta pressão máxima.

Os resultados pouco satisfatórios, em relação à exatidão, obtidos para elementos mais leves ou para aqueles (Ba, Pb, La, Ce e Th) que são determinados em energias afetadas pelas bordas de absorção de elementos maiores poderiam ter alguma relação com a pressão empregada para confeccionar pastilhas prensadas.

Tertian e Claisse (1982), mostraram que a intensidade da radiação fluorescente do zinco em pastilhas prensadas do metal, depende da pressão na confecção das pastilhas e da granulometria das amostras. Segundo aqueles autores a variação no grau de compactação e

segregação dos grãos na superfície da amostra podem produzir uma reprodutibilidade insuficiente da intensidade de raios X, como pode ser visto na Figura 3.15.

Intensidade em cps (10^4)

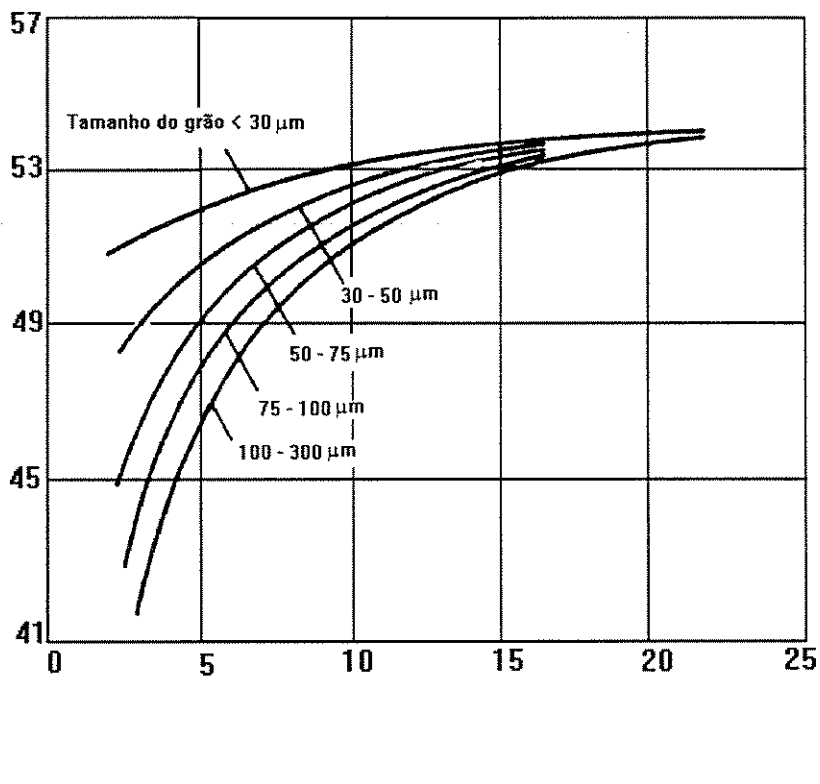


Figura 3.15 Intensidade de radiação fluorescente numa pastilha prensada de zinco em função do tamanho da partículas e pressão aplicada (Tertian e Claisse, 1982)

Conforme a Figura 3.15 na faixa de 200 a 300 MPa (15 a 20 toneladas por polegada quadrada) é obtida uma intensidade de raios X constante, independente da granulometria da amostra. Tertian e Claisse (1982), concluíram que materiais com granulometria de 50 μm (aproximadamente 255 *mesh*) ou menos, podem ser preparados com pressões de 30 - 70 MPa, embora alguns materiais, com pouca propriedade auto-ligante, possam necessitar pressões entre 200 - 400 MPa.

Durante o trabalho experimental, foi levantada a hipótese de que a intensidade obtida, nas determinações de elementos traço, poderiam estar inferiores às que seriam obtidas utilizando-se pastilhas prensadas com pressões maiores. Isto influenciaria negativamente nos limites de detecção, precisão e exatidão.

Para avaliar a influência da pressão algumas pastilhas foram preparadas pastilhas com pressão de aproximadamente 133 MPa (10 toneladas por polegada quadrada). Estas amostras foram denominadas BAC-IPEN e BIG-IPEN.

Estas duas pastilhas dos materiais de referência interna foram analisadas nos programas analíticos desenvolvidos e os resultados obtidos foram apresentados nas Tabelas 3.2 e 3.14.

Os resultados obtidos mostram que a pressão empregada não influencia os resultados obtidos. Um teste adicional foi efetuado medindo-se as intensidades de radiação fluorescente no pico e no *background* dos elementos de interesse. Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 3.18. Não há diferença significativa de intensidades, o que corrobora a conclusão anterior.

Tabela 3.18 Contagens por segundo (cps), para pastilhas das preparadas sob pressões diferentes.

| Elemento | BAC-IPEN 133 MPa (cps) | BAC 20 MPa (cps) |
|-----------------|---------------------------------------|---------------------------------|
| Ba | 544 | 539 |
| Ce | 135 | 136 |
| Cu | 1074 | 1090 |
| La | 102 | 100 |
| Nb | 1562 | 1559 |
| Ni | 291 | 293 |
| Pb | 608 | 604 |
| Rb | 1019 | 1013 |
| Sr | 5070 | 5037 |
| Y | 1309 | 1312 |
| Zn | 285 | 276 |
| Zr | 4364 | 4354 |

IV DISCUSSÃO

A análise geoquímica ideal de uma rocha é a representação química exata de sua composição elementar. Aproximar-se deste ideal é essencial se os dados geoquímicos forem usados como evidência na interpretação de processos geológicos. A análise química tem início com a escolha da amostra, a qual deve ser internamente uniforme e o mais representativa possível da unidade amostrada. Da mesma forma, em cada estágio da preparação, a sub-amostragem deve ser representativa (Webb e Watson, 1992). Recentemente, Kane (1997) lembrou que todas as amostras geológicas são heterogêneas em algum grau, para alguns dos seus elementos constituintes. Levando isso em consideração, um esforço é efetuado para que o material final levado ao instrumento analítico seja representativo da amostra original em todo o aspecto composicional: elementos maiores, menores, traço e constituintes voláteis.

A variabilidade de um resultado analítico em geoquímica é a soma da influência de quatro fatores: a) a variância de origem geológica e objeto do interesse em trabalhos geoquímicos, b) a variância inadvertidamente produzida durante a coleta, empacotamento e transporte, c) a variância introduzida durante a preparação da amostra (trituração, moagem, quarteamento e sub-amostragem e d) a incerteza associada à medida analítica (Richardson, 1993; Ramsey, 1997):

$$s^2_{\text{total}} = s^2_{\text{geológica}} + s^2_{\text{amostragem}} + s^2_{\text{sub-amostragem}} + s^2_{\text{analítico}}$$

Conforme esta expressão demonstra, para evidenciar qualquer variabilidade de origem geológica é necessário minimizar os demais componentes da expressão. Exemplos de erros introduzidos durante a amostragem podem ser encontrados na literatura. Ramsey (1997), mostrou que a incerteza associada à amostragem pode ser considerável, chegando a 55%, num trabalho realizado com solos contaminados.

A incerteza associada com a sub-amostragem é bastante conhecida e um exemplo é o efeito pepita, que pode ocorrer quando elementos traço formam fases próprias, disseminadas na amostra.

Quando métodos gravimétricos eram os predominantemente utilizados para realizar a análise química de rochas, praticamente o único critério utilizado para controlar a “qualidade” dos resultados obtidos para elementos maiores e menores, era expressar os resultados na forma percentual dos seus óxidos e somá-los. O valor obtido era comparado com 100% e servia como controle de qualidade interno. Hoje, outros critérios são adotados, havendo a

sugestão para que o hábito de reportar resultados na forma de óxidos seja abandonado (Thompson, 1997). Quando a espectrometria ótica de emissão era praticamente a única técnica disponível para dosar elementos traço, diferenças relativas de até 20% eram aceitas facilmente (J. Enzweiler, comunicação pessoal).

A necessidade de controlar a qualidade analítica de dados geoquímicos tornou-se patente no início da década de 50 quando foram publicados os resultados analíticos das primeiras amostras de referência de silicatos (G-1 e W-1) produzidas pelo *USGS* (Fairburn, 1951). Hoje, vários autores descrevem as etapas de programas de controle de qualidade e garantia de qualidade que podem ser aplicados a laboratórios geoquímicos (Thompson, 1992; Johnson, 1993).

O controle de qualidade de rotina é realizado para assegurar a manutenção dos erros analíticos dentro de certos limites aceitáveis. Este controle pode ser intralaboratorial ou interlaboratorial. O controle intralaboratorial procura identificar a natureza e a magnitude dos erros num sistema analítico, a fim de adotar ações corretivas convenientes.

Os resultados obtidos no presente trabalho, quanto a precisão analítica e a exatidão são fundamentais para aplicar métodos de controle de qualidade intralaboratorial. Para visualizar os resultados e facilitar a detecção de quaisquer problemas Johnson (1993) sugeriu a utilização de gráficos de controle estatístico do tipo Shewhart, onde os resultados obtidos são apresentados graficamente em função da seqüência temporal das análises. A Figura 4.1 mostra um gráfico deste tipo, com os resultados obtidos para zinco na amostra de referência WS-E, ao longo de aproximadamente quatro meses. A linha central representa a média obtida e os dois pares de linhas são, respectivamente, os limites de tolerância ($LT = \text{média} \pm 2\sigma$) e os limites de controle ou de ação ($LC = \text{média} \pm 3\sigma$).

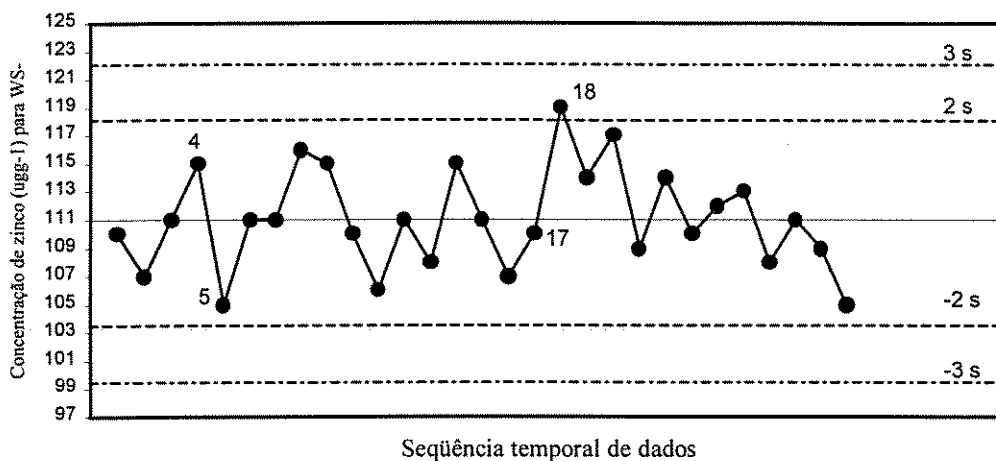


Figura 4.1 Gráfico de controle estatístico para as determinações de zinco.

A interpretação dos gráficos de controle estatístico descrita por Johnson (1993), baseia-se nas seguintes regras: 1) nenhum ponto deve ultrapassar o limite de controle, 2) menos que 5% dos dados podem ultrapassar o limite de tolerância, 3) dois pontos sucessivos fora dos limites de tolerância significam perda de controle, 4) mais de quatro pontos sucessivos no mesmo lado do valor médio podem indicar tendência nos resultados, e 5) um súbito aumento na variação de cada lado da média indica uma perda de precisão.

A Figura 4.1 mostra uma menor precisão durante as determinações das amostras 4-5 e 17-18, onde ocorre um aumento brusco na variação dos resultados. Os demais dados da Figura 4.1 estão de acordo com os critérios acima citados

O mesmo tipo de gráfico foi confeccionado com os resultados de cromo, níquel e vanádio (Figuras 4.2, 4.3 e 4.4). Nos três casos, observa-se que alguns dos critérios de controle sugeridos por Johnson (1993) foram transgredidos, especialmente para cromo e vanádio.

Para cromo (Figura 4.2), as seis primeiras determinações apresentavam valores acima valor recomendado de 99 µg g⁻¹ (Govindaraju, 1994). Após identificada, esta tendência foi corrigida mediante nova avaliação da curva de calibração, utilizando o programa CALI, do *software* do espectrômetro.

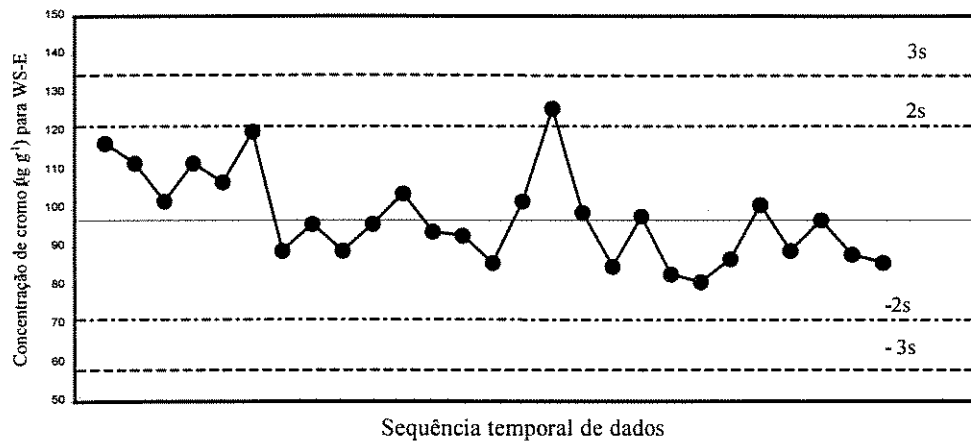


Figura 4.2 Gráfico de controle estatístico para as determinações de cromo.

Na Figura 4.3 pode ser observada uma diminuição de precisão nas determinações de níquel para os dados de número 14 e 15.

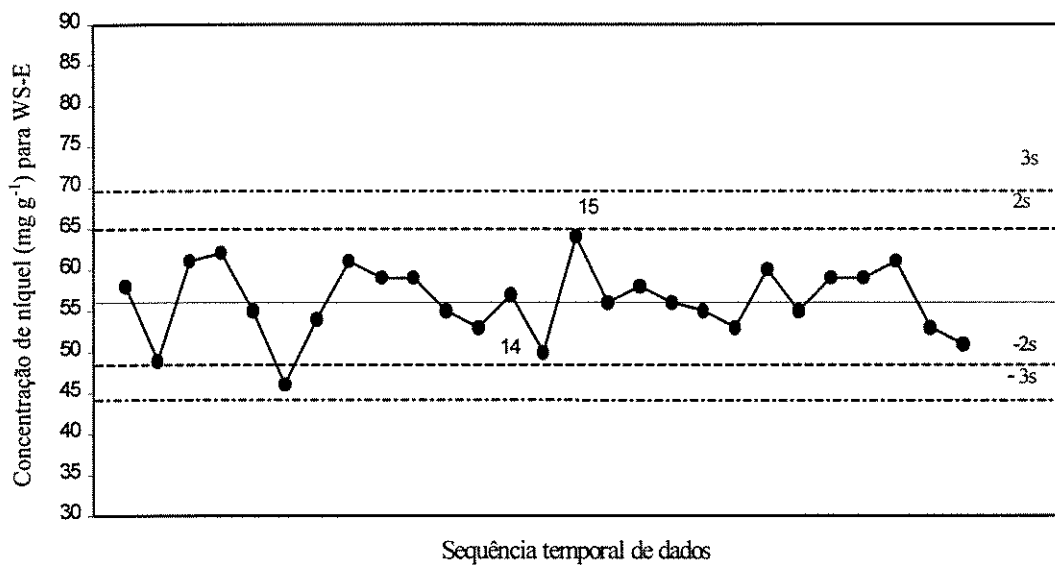


Figura 4.3 Gráfico de controle estatístico para as determinações de níquel.

Nas determinações de vanádio o gráfico de controle de qualidade, Figura 4.4, destaca a determinação de número 21, como a de menor precisão. Este resultado ultrapassa o limite de controle e segundo o *Analytical Methods Committee* (1989) neste caso todos os resultados do conjunto de amostras analisado deve ser desprezado. Nas determinações de número 18 a 22 pode ser observada uma baixa precisão nas medidas, com bruscas variações nos resultados.

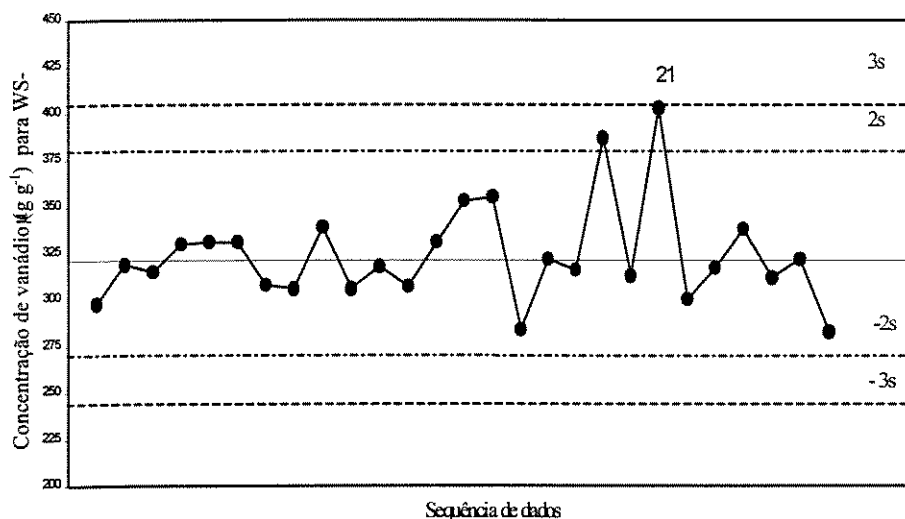


Figura 4.4 Gráfico de controle estatístico para as determinações de vanádio.

A confecção deste tipo de diagrama é recomendada somente para um conjunto de dados superiores a 20 (Johnson, 1993). O número de resultados dos demais elementos na Tabela 3.1 não são suficientes para a confecção de diagramas.

Além do controle de rotina intralaboratorial, os laboratórios podem avaliar a qualidade dos dados obtidos participando de testes de proficiência interlaboratoriais. Os laboratórios participam com resultados de análise e posteriormente podem detectar problemas quanto a exatidão dos dados apresentados e corrigi-los.

Recentemente foram realizados dois testes de proficiência dedicados a laboratórios geoquímicos, denominados *GeoPT1* e *GeoPT2* (Thompson et al., 1996, 1997). Para avaliar os dados obtidos pelos laboratórios participantes foi utilizada a função de Horwitz que relaciona a precisão com a concentração (Thompson et al., 1997).

$$H(c) = 0,02 c^{0,8495}$$

Esta expressão foi utilizada em testes de proficiência aplicados ao setor de alimentos e remédios. Foi mostrado que ela representa a precisão em intervalo de concentração abrangente (por exemplo de 5 ng g⁻¹ a 10%) independente do elemento, matriz ou método analítico empregado.

Os organizadores dos testes de proficiência *GeoPT* decidiram criar duas classes para os dados analíticos de acordo com a aplicação dos dados: geoquímica pura (classe 1) onde $\sigma_p = H(c)/2$; e geoquímica aplicada (classe 2) $\sigma_p = H(c)$. Ao definirem a classe 1, os organizadores pretendiam dizer que para aplicação em geoquímica pura os dados necessitam de uma precisão melhor que os de análise de alimentos (Thompson et al., 1997). Os valores de σ_p são utilizados para calcular o desvio padrão relativo isto é, $DPR\% = 100 \sigma_p/c$.

Aplicando a função de Horwitz aos dados obtidos para a amostra BAC, obtém-se os resultados da Tabela 4.2. A comparação do coeficiente de variação das medidas efetuadas com o desvio padrão relativo obtido de acordo com a função Horwitz mostra que a precisão obtida para os elementos Nb, Rb, Sr, Y, Zn e Zr é adequada para a utilização dos dados em geoquímica pura. Para os demais elementos a precisão obtida é inferior à prevista pela equação, sendo muito diferente do esperado para o cromo (C.V. = 24% enquanto o DPR é de 4,5%).

Deve ser observado que a equação normalmente é aplicada a conjuntos de dados maiores, provenientes de um universo maior, ao qual são aplicados métodos de estatística robusta, para eliminar dados discrepantes (Thompson et al., 1996).

Tabela 4.1 Resultados obtidos para amostra BAC e cálculo da precisão esperada (desvio padrão relativo) de acordo com a concentração do elemento na amostra, aplicando a equação de Horwitz, considerando-se a utilização dos dados em geoquímica pura (classe 1).

| Elemento/ amostra | Concentração Média ($\mu\text{g g}^{-1}$) | C.V. (%) | Desvio padrão relativo (DPR%)* |
|----------------------|--|-------------|--------------------------------------|
| Ba | 580 \pm 61,6 | 10,6 | 3,1 |
| Cr | 49 \pm 11,9 | 24 | 4,5 |
| Cu | 138 \pm 10,6 | 7,7 | 3,8 |
| Nb | 28 \pm 1,37 | 4,9 | 4,8 |
| Ni | 51 \pm 3,9 | 7,6 | 4,4 |
| Pb | 11 \pm 0,97 | 8,8 | 5,6 |
| Rb | 60 \pm 1,16 | 1,9 | 4,3 |
| Sr | 643 \pm 7,4 | 1,1 | 3,0 |
| V | 359 \pm 34,3 | 9,6 | 3,3 |
| Y | 37 \pm 0,97 | 2,6 | 4,6 |
| Zn | 113 \pm 3,3 | 2,9 | 5,6 |
| Zr | 305 \pm 5,1 | 1,7 | 3,4 |

*Desvio padrão relativo, calculado de acordo com a fórmula de Horwitz (Thompson et al., 1996).
desvio padrão relativo = $100 \sigma/c$, Onde σ e a concentração de cada elemento são dados em frações,
isto é $1\mu\text{g g}^{-1} \equiv 10^{-6}$ sendo $\sigma = 0,01c^{0,8495}$.

Nos testes de proficiência, a performance dos laboratórios é avaliada na forma de score, que é obtida pela fórmula $z = (x - X_a)/\sigma_p$ onde x é o valor fornecido pelo laboratório e X_a é o valor atribuído representando a melhor estimativa do valor verdadeiro. Os scores no intervalo ± 2 são considerados satisfatórios. Scores fora deste intervalo sugerem que o laboratório participante deve avaliar a fonte de sua má performance para tomar medidas reparadoras.

Quando um laboratório apresenta muitos resultados com scores fora do intervalo uma avaliação é requerida e provavelmente há necessidade de instalar-se um programa de controle de qualidade interno mais eficiente. Contudo se apenas poucos elementos (ou um elemento) apresentam problemas é necessário que se faça uma investigação para detectar a fonte do erro. Isso pode ser feito através de repetidas determinações do material do teste. Se o resultado variar pode ter ocorrido um erro aleatório, ou ainda, a concentração do elemento na amostra pode ser próxima do limite de detecção do método aplicado (Thompson et al., 1997). Se o

erro persistir e se for de mesma magnitude em todas as determinações, pode estar ocorrendo um erro sistemático.

Os escores obtidos para as análises fornecidas pelo Laboratório Geoquímico nos testes de proficiência GeoPT1 e GeoPT2 corroboram a avaliação da exatidão apresentada no presente trabalho. Para a maioria dos elementos os escores obtidos apresentaram-se dentro do limite aceitável. As exceções foram Ba, Cr, Ni e Pb. O que coincide com o resultado do presente trabalho, em que foi mostrada a maior imprecisão e menor exatidão obtida na determinação destes elementos.

O ítrio apresentou escore elevado (+3,5) no primeiro teste de proficiência (GeoPT1). A amostra analisada contém aproximadamente $148 \mu\text{g g}^{-1}$ de rubídio e há suspeita de que a correção aplicada para a interferência da linha $K\beta_{1,3}$ do rubídio sobre a linha analítica do ítrio tenha sido insuficiente. A Figura 3.3 de certa forma já mostrava uma tendência deste tipo.

No segundo teste de proficiência (GeoPT2) o escore obtido pelo rubídio foi elevado (+9,7). A concentração de rubídio na amostra analisada tem valor atribuído de $2,05 \mu\text{g g}^{-1}$, enquanto o valor fornecido pelo laboratório foi de $3,4 \mu\text{g g}^{-1}$. Este valor é inferior ao limite de detecção (6σ) do rubídio determinado neste trabalho (Tabela 3.3), o que demonstra um problema já anteriormente comentado.

A questão dos limites de detecção merece uma atenção especial. De acordo com o *Analytical Methods Committee* (1989), a concentração do elemento a ser determinado deve ser pelo menos uma ordem de magnitude maior que o limite de detecção. Mas de acordo com M. Thompson (1998, comunicação pessoal) esta é uma regra útil, mas não é rigorosa, dependendo mais das circunstâncias e da finalidade da análise.

Hall e Plant (1992) demonstraram as dificuldades que podem ocorrer quando resultados analíticos muito próximos dos limites de detecção são utilizados em interpretações geoquímicas. No exemplo dado, as autoras (Hall e Plant, 1992) mostraram as dificuldades que podem ocorrer quando diagramas do tipo Winchester-Floyd são empregados para classificar rochas. Num diagrama de $\log \text{Zr/TiO}_2$ em função de $\log \text{Nb/Y}$, os pontos apresentaram uma dispersão grande, quando os resultados utilizados eram provenientes de análises realizadas por FRX num laboratório comercial, com limites de detecção elevados. Quando as mesmas amostras foram analisadas por ICP-MS, que apresenta limites de detecção bem inferiores, foi possível obter um diagrama com pontos próximos e classificar as amostras com precisão.

Os limites propostos (equação de Horwitz) quanto à precisão para uma dada concentração são bastante rigorosos, considerando-se a precisão obtida no presente trabalho,

para alguns elementos (Tabela 4.1). Quando algumas tentativas foram realizadas para avaliar as conseqüências que poderiam advir da utilização de tais dados na interpretação de dados geoquímicos, nenhum efeito importante pôde ser constatado. Uma possível sugestão e seqüência do presente trabalho poderia ser a de avaliar tais implicações conjuntamente com os usuários de dados obtidos no laboratório.

A utilização de técnicas analíticas cujo desempenho foi adequadamente avaliado juntamente com programas de controle de qualidade e participação em testes de proficiência são fundamentais para obter-se dados de alta qualidade, que podem ser utilizados com confiança em interpretações de processos geológicos.

CONCLUSÕES

Os programas analíticos preparados foram avaliados quanto a qualidade dos dados obtidos. Os critérios utilizados foram a precisão, limites de detecção e exatidão.

A precisão analítica total e a precisão instrumental foram avaliadas. Foi mostrado que a precisão instrumental é o componente que mais contribui para a precisão analítica total. Os coeficientes de variação obtidos são inferiores a 5% para os elementos Rb, Sr, Y, Zr, Nb, V e Zn, enquanto para Pb, Ni e Cu eles variam entre 5 e 10%. Para o Ba e Cr os dados obtidos indicam menor precisão, com coeficientes 13 e 20%, respectivamente.

Os limites de detecção (6σ) variam de 2,5 (Y) a 43 $\mu\text{g g}^{-1}$ (Ba). São exceções os elementos (Ce, Cu, La, V e Th).

A exatidão foi avaliada pela análise de 21 amostras de referência internacionais. Os resultados para os elementos Nb, Rb, Sr, Y, Zr e Zn apresentaram diferenças relativas inferiores a 5% para a maioria das determinações. Nas determinações de rubídio foi observada uma leve tendência dos resultados serem superiores aos valores recomendados. Os resultados obtidos para cobre apresentaram baixa exatidão, com diferenças relativas que variam de 14 a 75% para a maioria das amostras. Para os elementos Ni, Cr, V e Pb, na maior parte das determinações diferenças relativas superiores a 10% foram observadas. O níquel apresentou uma tendência para valores menores que os recomendados.

A qualidade dos dados obtidos foi avaliada utilizando-se diagramas que consideram a variação analítica temporal. Para a maior parte dos elementos, a variação encontrada está dentro de níveis aceitáveis, sendo exceções, em situações específicas os resultados de cromo e vanádio.

Os coeficientes de variação obtidos na determinação de elementos traço na amostra de referência interna, caracterizada neste trabalho, foram comparados com os desvios padrão relativos obtidos à partir da equação que prevê como a precisão varia em função da concentração do elemento na amostra. A precisão obtida para os elementos Nb, Rb, Sr, Y, Zn e Zr é superior à prevista pela equação, podendo os dados ser utilizados em geoquímica pura. Para os demais elementos a precisão é inferior à prevista pela equação, não havendo ainda, no entanto, avaliações sobre as conseqüências que a utilização de dados com precisão menor poderiam ter em geoquímica.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABBEY, S. 1992. Evaluation and application of reference materials for the analysis of rocks and minerals. *Chemical Geology*, 95: 123-130.
- BALARAM V.; RAMESH S. L.; ANJALIAH K.V. 1997. New trace element and REE in thirteen GSF reference samples by ICP-MS. *Geostandards Newsletter*, 20: 71-78.
- BEDARD, L. P. 1994. Graphical comparison of geochemical results. *Geostandards Newsletter*, 18:101-103.
- BOWER, N. W.; VALENTINE, G. 1986. Critical Comparison of sample preparation methods for major and trace element determinations using X-ray fluorescence. *Geostandards Newsletter*, 15: 73-78.
- CHAPPELL, B.W. 1981. Trace element analysis of rocks by x-ray spectrometry. *Advances in X-Ray Analysis*, 34: 263-275.
- ELLIS, A. T.; POTTS, P.J.; HOLMES M.; OLIVER G.J.; STRRELI, C.; WOBRAUSCHEK P. 1997. Atomic spectrometry update – X-ray fluorescence spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 12:461R-490R.
- ENZWEILER, J. 1993. Determinação de elementos maiores e traços em silicatos por FRX com pastilhas prensadas: uso e limitações do VRA-30. *Cadernos IG-UNICAMP*, 3: 73-81.
- FAIRBURN, H.W. 1951. A cooperative investigation of precision and accuracy in chemical, spectrochemical and model analysis of silicate rocks. *U. S. Geological Survey Bulletin*. 980. 71p.
- GARDNER, L.R. 1990. Geochemical Analysis of silicate rocks and soils by XRF using pressed powders and two-stage calibration procedure. *Chemical Geology*, 88: 169-182.

- GERMANIQUE, J.C. 1994. Major, trace and rare-earth elements in fourteen GSJ reference samples. Determination by X-ray fluorescence spectrometry and inductively coupled plasma optical emission spectrometry. *Geostandards Newsletter*, 18, (1): 91-100.
- GOVINDARAJU, K. 1993 Geostandards: preparation, sources, and evaluation. In: RIDDLE, C. 1 ed. *Analysis Of Geological Materials*. New York, Marcel Dekker. p. 303-343.
- GOVINDARAJU, K. 1994. 1994 Compilation of working values and sample description for 383 geostandards. *Geostandards Newsletter*, 18 (2): 1-158.
- GOVINDARAJU, K.; POTTS, P.J.; WEEB, P. C.; WATSON, J. S. 1994. 1994 report on Whin Sill dolerite WS-E from England and Pitscurrie microgabro PM-S from Scotland: assessment by hundred and four international laboratories. *Geostandards Newsletter*, 18(2): 221-300.
- HALL, G.E.M.; PLANT, J.A. 1992. Analytical errors in the determination of high field strength elements and their implications in tectonic interpretation studies. *Chemical Geology*, 95: 141-156.
- HUA, Y.; YAP C.T. 1994. Simultaneous matrix and background correction method and its application in XRF concentration determination of trace elements in geological materials. *X-Ray Spectrometry*, 23:27-31.
- IMAI, N; TERASHIMA; ITOH, S.; ANDO, A. 1995. 1994 compilation of analytical data for minor and trace elements in seventeen GSJ geochemical reference samples, igneous rock series. *Geostandards Newsletter*, 19: 135-213.
- JARVIS, K.E.; WILLIAMS J.G. 1989. The analysis of geological samples by slurry nebulisation inductively coupled plasma – mass spectrometry (ICP-MS). *Chemical Geology*, 77: 53-63.
- JENKINS, R. VRIES, J.L. 1982 *Practical X-ray Spectrometry*. 2 ed. New York, Springer. 190p.

- JENKINS, R.; MANNE, R.; ROBIN, R.; SENEMAUD, C. 1991. Nomenclature, symbols, units and their usage in spectrochemical analysis – VIII. Nomenclature system for x-ray spectroscopy. *X-Ray Spectrometry*, 20: 149-155.
- JOHNSON, W.M. 1991. Use of geochemical reference materials in a quality control and quality assurance program. *Geostandards Newsletter*, 15:23-31.
- JOHNSON, W.M. 1993. Quality Control and Quality Assurance. In: RIDDLE, C. 1 ed. *Analysis Of Geological Materials*. New York, Marcel Dekker. p. 343-377.
- KANE J.S. 1997. Homogeneity of reference materials. *Analyst*, 122: 1289-1292.
- LEAKE, B.E. et al. 1970. The chemical analysis of rock powders by automatic X-ray fluorescence. *Chemical Geology*, 5: 7-86.
- LISTER, B. 1982. Evaluation of analytical data: A practical guide for geoanalysts. *Geostandards Newsletter*, 6:175-205.
- NOGUEIRA, C.A. 1994. Determinação de Pt, Pd, Ir e Au em materiais geológicos de referência por análise por ativação com nêutrons: uma comparação entre dois métodos. 85p. (Dissertação de Mestrado, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares).
- POTTS, P.J.; WEBB, P.C.; WATSON, J.S. 1984. Energy-dispersive X-ray fluorescence analysis of silicate rocks for major and Trace Elements. *X-ray Spectrometry*, 13: 2-15.
- POTTS, P.J.; 1992. *A Handbook Of Silicate Rock Analysis*. 2 ed. London, Blackie, Glasgow. 622p.
- POTTS, P.J.; WEBB, P.C. 1992. X-ray fluorescence spectrometry. *Journal of Geochemical Exploration*, 44: 251-296.

- POTTS, P.J.; KANE, J.S. 1992. Terminology for geological reference material values: a proposal to the International Organisation for Standardisation (ISO), producers and users. *Geostandards Newsletter*, 16: 333-341.
- POTTS, P.J.; TINDLE, A.G.; WEBB, P.C. 1992. *Geochemical Reference Material Compositions: Rocks, Mineral, Sediments, Soils, Carbonates, Refractories And Ores Used In Research An Industry*. Boca Raton, CRC Press Fl. 313 p.
- POTTS, P.J. 1993. Laboratory methods of analysis. In: RIDDLE, C. 1 ed. *Analysis of Geological Materials*. New York, Marcel Dekker. p. 123-220.
- POTTS, P.J.; HAWKESWORTH, C. J.; CALSTEREN, P. 1993. Advances in analytical technology and its influence on the development of modern inorganic geochemistry: a historical perspective. *Magmatic Processes and Plate Tectonics*, Geological Society Special Publication. 76:501-520.
- POTTS P.J. 1997. Geoanalysis: Past, present and future. *Analyst*, 122: 1179-1186.
- POTTS, P.J.; 1997. A glossary of terms and definitions used in analytical chemistry. *Geostandards Newsletter*, 21:157-161.
- POTTS P.J.; THORPE O.W.; WEBB, P.C. 1997. The bulk analysis of silicate rocks by portable x-ray fluorescence: effect of sample mineralogy in relation to the size of the excited volume. *Geostandards Newsletter*, 21:29-41.
- RAMSEY, M.H. 1997. Measurement uncertainty arising from sampling implication for the objectives of geoanalysis. *Analyst*, 122: 1255-1260.
- REYNOLDS, R. C. 1963. Matrix corrections in trace element analyses by X-ray fluorescence: estimation of mass absorption coefficient by Compton scattering. *American Mineralogist*, 48: 1113-1143.

- RICHARDSON J. M. 1993 A practical guide to field sampling for geological programs. In: RIDDLE, C. 1 ed. *Analysis Of Geological Materials*. New York, Marcel Dekker. p. 37-64.
- ROLLINSON, H.R. 1993. *Using Geochemical Data: Evaluation, Presentation, Interpretation*. 1 ed. New York, Longman Scientific & Technical. 352p.
- ROUSSEAU M.R.; WILLIS J.P.; DUNCAN A..R. 1996. Practical XRF calibration procedures for major e trace elements. *X-Ray Spectrometry*, 25:179-189.
- STIX, J.; GORTON, M.P.; FONTAINE, E. 1996. Major and trace element analysis of fifteen Japanese igneous reference rocks by XRFS and INAA. *Geostandards Newsletter*, 20: 87-94.
- TERTIAN, R.; CLAISSE, F. 1982. Principles Of Quantitative X-Ray Fluorescence Analysis. ed. London, Heyden&Son Ltd, 385 p.
- THOMPSON, M.; BEE, M.H.; EVANS W.H.; GARDNER, M.J.; GREENHOW, E.J.; HOWARTH, R. J.; NEWMAN, E.J.; RIPLEY, B. D.; WOOD, R.; WILSON, J.J. 1989. Principles of data quality control in Chemical Analysis (Analytical Methods Committee). *Analyst*, 114: 1497-1503.
- THOMPSON, M. 1992. Data quality in applied geochemistry: The requirements, and how to achieve them. *Journal of Geochemical Exploration*, 44: 3-22.
- THOMPSON, M.; POTTS, P.J.; WEBB, P.C. 1996. GeoPT1. International proficiency test for analytical geochemistry laboratories – report on round 1 (July 1996). *Geostandards Newsletter*, 20: 295-325.
- THOMPSON, M.; POTTS, P.J.; WEBB, P.C. 1997. GeoPT2. International proficiency test for analytical geochemistry laboratories – report on round 2. *Geostandards Newsletter*, 21 (in press).

- THOMPSON, M., POTTS J.P.; WEBB C.; KANE, J.S. 1997. *GeoPT*, A proficiency test for geoanalysis, *Analyst*, 122: 1249-1254.
- VERMA, P. S.; BESCH, T.; GUEVARA, M; DOBRICH, S. 1992. Determination of twelve trace elements in twenty-seven and ten major elements in twenty-three geochemical reference samples by fluorescence spectrometry. *Geostandards Newsletter*, 16(2): 301-309.
- WATSON J. S. 1996. Fast, simple method of powder pellet preparation for X-ray fluorescence analysis. *X-Ray Spectrometry*, 25:173-174.
- WEEB, P. WATSON. 1994. A user's guide to sample preparation for x-ray fluorescence analysis of geological materials. Dept. of Earth Sciences, XRF Laboratory. Open University.
- XIE Q.; JAIN J.; SUN M.; KERRICH R.; FAN J. 1994. ICP-MS analysis of basalt BIR-1 for trace elements. *Geostandards Newsletter*, 18: 53-63

APÊNDICE A

Configuração do espectrômetro seqüencial de fluorescência de raios X (VRA-30)

Gerador de raios X com potência nominal máxima de 75kV, três tubos de raios X com ânodos de tungstênio, ródio e cromo com potência máxima de 3000, 2000 e 2500 Watt, respectivamente. Os cristais disponíveis são: LiF 220, LiF 200, PE, ADP, KAP e Si. Os detectores disponíveis são um cintilador (NaI dopado com Tl) e um contador de fluxo que utiliza a mistura argônio com metano como gás ionizável. Há três colimadores e cinco possibilidades de absorvedores (lâminas de alumínio com diferentes espessuras). Além da mesa de controle, o equipamento possui acoplado um microcomputador *Scopus*, com *software* que permite realizar análises com mínima interferência do operador, depois de montados os programas analíticos e de efetuadas as calibrações (Ezweiler, 1993).

APÊNDICE B

1 Análises por FRX

Uma das aplicações mais importantes da FRX em Geoquímica Analítica tem sido a determinação de elementos maiores, onde a técnica provê em um único método, a medida da concentração de todos os elementos com número atômico maior que 10 ($Z > 10$), com excelente precisão. Além disso é um ótimo método para dosar um grande número de elementos traço.

A determinação de qualquer elemento utilizando esta técnica envolve vários estágios. Estes estágios incluem o tratamento da amostra (britagem, moagem e preparação da pastilha), preparação de pastilhas de materiais de referências internacionais (ou seleção), escolha das linhas a serem empregadas e dos parâmetros instrumentais (cristal analisador, colimador, detector), confecção do programa analítico e preparação da curva de calibração.

Para a escolha dos parâmetros a serem empregados vários aspectos são estudados previamente. Para cada elemento deve ser observada a possibilidade de linhas interferentes, se houver a interferência, estudar como eliminá-la. Esta interferência pode ser eliminada com a escolhas de parâmetros diferentes (como cristal e colimador) ou ainda ser utilizado o métodos de correção espectral.

O programa depois de pronto e calibrado poderá ser utilizado por um longo período. Isso se deve ao fato de se utilizar um “monitor instrumental”. Em cada intervalo de tempo pré-determinado o monitor instrumental é lido e qualquer flutuação no sinal é corrigida.

O monitor instrumental escolhido deverá ser um material estável. Foram utilizados como monitores uma amostra de riolito e outra de basalto, cortadas e polidas.

2 Preparação do programa analítico

Os programas analíticos que foram feitos para o espectrômetro de fluorescência de raios X (VRA-30), utilizaram a linguagem *BASIC*. Nesses programas foram inseridos os parâmetros a serem utilizados pelo equipamento durante a leitura de cada amostra e do monitor instrumental.

Para a montagem dos programas analíticos foi utilizado o *software* que acompanha o equipamento, este utiliza a linguagem *BASIC*. Os programas foram montados em diretórios denominados *FLAP*. A seguir é apresentado o algoritmo do programa ZINCO, utilizado para a determinação dos elementos Zn, Ni, Cu, Cr e V. Todos os parâmetros foram escolhidos mediante pesquisa bibliográfica das melhores condições de determinação para cada elemento, assim como, das correções necessárias para sua determinação.

```
ZINCO.TXV          <SAMPLE>          17-OUT-95          08:05:34
V(RHF)=(RHKA1A[RF]/RHKA1A[R]);T,P
V(FEF)=(FEKA1B[RF]/FEKA1B[R]);T,P
V(NIF)=(NIKA1B[RF]/NIKA1B[R]);T,P
V(CUF)=(CUKA1B[RF]/CUKA1B[R]);T,P
V(ZNF)=(ZNKA1B[RF]/ZNKA1B[R]);T,P
V(TIF)=(TIKA1B[RF]/TIKA1B[R]);T,P
V(VVF)=(VKA1A[RF]/VKA1A[R]);T,P
V(CRF)=(CRKA1B[RF]/CRKA1B[R]);T,P
V(RHC)=((RHA1A*V(RHF))/1000);T,P
V(FE)=((FEKA1B-FENN1B)*V(FEF));T,P
V(NIB)=((NIKA1B-NINN2B)*V(NIF));T,P
V(NI)=(V(NIB)/V(RHC));T,P
V(CUB)=((CUKA1B-(CUNN2B*2.973))*V(CUF));T,P
V(CU)=V(CUB)/V(RHC);T,P
V(ZNB)=((ZNKA1B-ZNNN2B)*V(ZNF));T,P
V(ZN)=(V(ZNB)/V(RHC));T,P
V(TI)=((TIKA1B-TINN1B0*V(TIF));T,P
V(VVB)=(((VKA1A-VNN1A)*V(VVF))-0.0078499*V(TI));T,P
V(VV)=(V(VVB)/V(RHC));T,P
V(CRB)=(((CRKA1B-CRNN2B)*V(CRF))-0.1316943*V(TI));T,P
V(CR)=(V(CRB)/V(RHC));T,P
```

| | | | |
|---------------------|------------|--------------|----------|
| ZINCO.LIN | <SAMPLE> | 17-OUT-95 | 08:07:24 |
| COMMENT | | RH-50/30-VAC | |
| BASE OF CALCULATION | | R | |
| TI KA1 B | 50.0s T,P | | |
| TI KA1 B [11] | 50.0s T,P | 1.50 H | |
| TI NN1 B | 50.0s T,P | | |
| V KA1 A | 120.0s T,P | | |
| V KA1 A [11] | 120.0s T,P | 1.50 H | |
| V NN1 A | 120.0s T,P | | |
| CR KA1 B | 120.0s T,P | | |
| CR KA1 B [11] | 120.0s T,P | 1.50 H | |
| CR NN2 B | 120.0s T,P | | |
| FE KA1 B | 25.0s T,P | | |
| FE KA1 B [11] | 25.0s T,P | 1.50 H | |
| FE NN1 B | 25.0s T,P | | |
| NI KA1 B | 70.0s T,P | | |
| NI KA1 B [11] | 70.0s T,P | 1.50 H | |
| NI NN2 B | 70.0s T,P | | |
| CU KA1 B | 70.0s T,P | | |
| CU KA1 B [11] | 70.0s T,P | 1.50 H | |
| CU NN2 B | 70.0s T,P | | |
| ZN KA1 B | 70.0s T,P | | |
| ZN KA1 B [11] | 70.0s T,P | 1.50 H | |
| ZN NN2 B | 70.0s T,P | | |
| RH KA1 A | 25.0s T,P | | |
| RH KA1 A [11] | 25.0s T,P | 1.50 H | |

| | | | |
|-----------------------------------|----------|-----------|----------|
| ZINCO.TXC | <SAMPLE> | 17-OUT-95 | HH:MM:SS |
| C(FE),VE:FE,NI,CU,ZN,TI,VV,CR;T,P | | | |
| C(NI),VE:NI,FE,CU,ZN,TI,VV,CR;T,P | | | |
| C(CU),VE:CU,FE,NI,ZN,TI,VV,CR;T,P | | | |
| C(ZN),VE:ZN,FE,NI,CU,TI,VV,CR;T,P | | | |
| C(TI),VE:TI,FE,NI,CU,ZN,VV,CR;T,P | | | |
| C(VV),VE:VV,FE,NI,CU,ZN,TI,CR;T,P | | | |
| C(CR),VE:CR,FE,NI,CU,ZN,TI,VV;T,P | | | |

| | | | |
|---------------------|----------|-----------|----------|
| ZINCO.TXN | <SAMPLE> | 17-OUT-95 | HH:MM:SS |
| N(FE)=C(FE);T,P | | | |
| N(TI)=C(TI);T,P | | | |
| N(NI)=C(NI)*100;T,P | | | |
| N(CU)=C(CU)*100;T,P | | | |
| N(ZN)=C(ZN)*100;T,P | | | |
| N(VV)=C(VV)*100;T,P | | | |
| N(CR)=C(CR)*100;T,P | | | |

| ZINCO.TXN | | <CINP> | | 17-OUT-95 | HH:MM:SS | | | |
|-----------|-----|--------|-------|-----------|----------|-------|-------|-------|
| CN | SN | FE | NI | CU | ZN | TI | VV | CR |
| 1 | 9 | 12.23 | 1.21 | 1.36 | 1.05 | 2.71 | 3.17 | 2.89 |
| 2 | 11 | 4.35 | 0.058 | 0.29 | 0.61 | 0.624 | 0.54 | 0.032 |
| 3 | 12 | 1.86 | 0.044 | 0.116 | 0.32 | 0.267 | 0.13 | 0.037 |
| 4 | 14 | 6.90 | 0.38 | 0.30 | 1.03 | 1.01 | 1.02 | 0.64 |
| 5 | 16 | 5.22 | 0.03 | 0.046 | 2.35 | 0.135 | 0.087 | 0.043 |
| 6 | 17 | 11.26 | 1.66 | 1.26 | 0.71 | 0.96 | 3.13 | 3.82 |
| 7 | 18 | 9.93 | 2.47 | 0.96 | 0.66 | 0.48 | 1.48 | 2.85 |
| 8 | 19 | 10.74 | 0.70 | 1.03 | 0.77 | 1.06 | 2.62 | 0.93 |
| 9 | 31 | 17.94 | 1.93 | 1.34 | 1.91 | 3.77 | 5.26 | 4.30 |
| 10 | 55 | 26.65 | 0.35 | 0.05 | 13.00 | 2.50 | 1.35 | 0.90 |
| 11 | 57 | 9.70 | 0.15 | 0.50 | 1.45 | 1.09 | 2.20 | 0.40 |
| 12 | 63 | 0.09 | 0.015 | 0.02 | 0.10 | 0.02 | 0.005 | 0.05 |
| 13 | 66 | 12.84 | 2.67 | 0.72 | 1.20 | 2.61 | 2.35 | 3.60 |
| 14 | 207 | 9.29 | 9.94 | 0.58 | 0.70 | 1.58 | 1.09 | 13.00 |
| 15 | 201 | 16.96 | 20.50 | 0.10 | 0.90 | 0.02 | 0.40 | 29.00 |

3 Calibração

Inicialmente foi preparado um programa analítico e as medidas dos elementos de interesse (pico, *background* e do espalhamento Compton) efetuadas num grupo significativo de materiais de referência internacionais para a calibração do instrumento, pois as análises quantitativas em FRX são produto de um procedimento de comparação, ou seja, as amostras de concentração desconhecida são analisadas e comparadas com amostras de composição conhecida (materiais de referência internacionais). Essas amostras devem ser preparadas exatamente da mesma maneira.

As intensidades obtidas, na determinação dos elementos em cada amostra, são comparadas com relação obtida na curva de calibração. Portanto é fundamental que a relação da intensidade de radiação e as concentrações seja proporcional. Para o estabelecimento da relação entre a concentração dos materiais de referência internacionais e intensidade de radiação os dados são plotados em gráficos. No eixo X as concentrações dos materiais apresentadas na literatura e no eixo Y as intensidades de radiação medidas (Rousseau et al., 1996).

A calibração do instrumento foi efetuada através da equação empírica do *software* que acompanha o equipamento. A otimização da calibração feita com sucessivas correções interelementares (Enzweiler, 1993). Para a otimização dos resultados é utilizado o programa *CALI*. O objetivo principal do programa é otimizar uma série potencial, que descreve a relação entre os valores medidos (também chamados valores conectivos) e as concentrações (dos materiais de referência internacionais apresentadas na literatura) inseridas no programa *CINP*. A base dos cálculos das concentrações é feita através da série potencial

$$C_1 = a_{01} + \sum_{i=1}^m a_{i1} v_i + \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^i b_{ij1} v_i v_j$$

onde:

C_1 - é a concentração do elemento 1

a_{01} , a_{i1} , b_{ij1} -são coeficientes do elemento 1

$v_i v_j$ - valores conectivos

m - número de elementos

Através desta série potencial, é possível relacionar os efeitos internos de interações interelementares. Mas na prática, nem todos os elementos da série potencial são requeridos e não apenas o valor do elemento individual deve ser determinado durante a calibração. Em alguns casos é conveniente se fazer a leitura de outros elementos para se fazer as interações. No programa ZINCO, por exemplo, não foram determinados Fe e Ti, mas tiveram suas intensidades medidas. O objetivo principal da leitura do Fe era fazer estas interações.

A otimização estabelecida no programa *CALI* é feita pela exclusão, ou não, de determinados elementos. O resultado é melhorado devido a redução de medidas imperfeitas.

Os materiais de referência internacionais utilizados para preparação da curva de calibração, para cada elemento, estão no Apêndice C. Estes materiais foram escolhidos, principalmente, em função da faixa de concentração de interesse para silicatos.

APÊNDICE C

Tabela 1 Materiais de referência internacionais utilizados durante a preparação das curvas de calibração.

| Amostra | Ba | Ce | Cr | Cu | La | Nb | Ni | Pb | Rb | Sr | Th | V | Y | Zn | Zr |
|---------|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|---|---|----|----|
| BHVO-1 | | | X | X | | X | X | | X | X | | X | X | X | X |
| QLO-1 | X | | X | X | | X | X | X | X | X | | X | X | X | X |
| RGM-1 | X | | X | X | | X | X | X | X | X | | X | X | X | X |
| SDC-1 | X | | X | X | | X | X | X | X | X | | X | X | X | X |
| STM-1 | X | | X | X | | X | X | X | X | X | | X | X | X | X |
| BIR-1 | | | X | X | | X | X | | X | X | | X | X | X | X |
| DNC-1 | | | X | X | | X | X | | X | X | | X | X | X | X |
| W-2 | X | | X | X | | X | X | X | X | X | | X | X | X | X |
| SY-3 | X | | | | | | | X | | | | | | | |
| MRG-1 | | | X | X | | | X | | | | | X | | X | |
| DR-N | X | | X | X | | X | X | X | X | X | | X | X | X | X |
| GS-N | X | | | | | | | X | | | | | | | |
| BE-N | X | | X | X | | X | X | X | X | X | | X | X | X | X |
| AC-E | | | | | | | | X | | | | | | | |
| JG-1a | | | | | | X | | | X | X | | | X | | X |
| JG-2 | | | | | | X | | | X | X | | | X | | X |
| JB-3 | | | | | | X | | | X | X | | | X | | X |
| JR-1 | | | | | | X | | | X | X | | | X | | X |
| JR-2 | | | | | | X | | | X | X | | | X | | X |
| JA-2 | | | | | | X | | | X | X | | | X | | X |
| JA-3 | | | | | | X | | | X | X | | | X | | X |
| JGb-1 | | | | | | X | | | X | X | | | X | | X |
| SARM-39 | | | X | X | | | X | X | | | | X | | X | |
| WS-E | | | | | | | | X | | | | | | | |
| FK-N | X | | X | X | | | X | X | | | | X | | X | |
| MICA-Fe | | | X | X | | | X | X | | | | X | | X | |
| MICA-Mg | X | | | | | | | X | | | | | | | |