

## ROBUSTEZ E VERSATILIDADE NA ANÁLISE DE AMOSTRAS GEOLÓGICAS POR FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X

Vendemiatto, M. A. & Enzweiler, J.  
Instituto de Geociências - UNICAMP, CP 6152 Campinas-SP, Brasil CEP 13083-970  
e-mail: [aparecida@ige.unicamp.br](mailto:aparecida@ige.unicamp.br)

### ABSTRACT

Wavelength dispersive X-ray fluorescence spectrometry (WD-XRF) is the most used technique to analyze rocks and other related samples. The quality of results depends on sample presentation, element, counting time, the reference materials used as standards to calibrate the instrument and the robustness of the corrections the matrix effects. In this study, we evaluated the performance of a method (commercially available), which uses single elements or compounds as standards and fundamental parameters (FP) to correct matrix effects, and obtain quantitative analytical results on samples prepared as glass discs. Since analytical lines of the whole spectrum are measured and counting times can be changed according to necessity, the method offers the possibility of analyzing samples with anomalous high concentration in major or trace elements and to detect (trace) elements which are not commonly included in routine calibrations used for major elements.

### RESUMO

A fluorescência de raios X é uma das técnicas mais usadas para análises de rochas, solos e outras amostras geológicas. A qualidade dos resultados depende da preparação da amostra, dos elementos analisados, tempos de contagem, materiais de referência utilizados e da robustez do método de correção de efeitos matriz adotado. Neste trabalho foi avaliado o desempenho de um método (disponível comercialmente) que utiliza parâmetros fundamentais (PF) para correção dos efeitos de matriz, na obtenção de resultados analíticos quantitativos em amostras preparadas como discos de vidro. Neste caso, linhas analíticas de espectro são medidas e os tempos de contagens podem ser alterados de acordo com os elementos de interesse. A principal vantagem deste método é a possibilidade de analisar amostras com concentrações anômalas de elementos-traço e ou detectar outros normalmente não incluídos em calibrações analíticas de rotina.

### INTRODUÇÃO

A espectrometria de fluorescência de raios X (FRX) é uma das técnicas mais usadas nas determinações de elementos maiores e traços em amostras geológicas como rochas, solos e sedimentos. A escolha desta técnica baseia-se principalmente, na facilidade da preparação das amostras, na boa precisão instrumental e no fato de que as calibrações podem ser usadas por longos períodos. Uma das maiores dificuldades na análise por fluorescência de raios X é que a intensidade da linha fluorescente observada não é diretamente proporcional a concentração, pois é afetada pela concentração de todos os elementos presentes na amostra. Essa interferência é chamada de efeito matriz e vários modelos matemáticos já foram propostos para

corrigir esses efeitos interelementares (Potts, 1992). Comumente, uma série de padrões (materiais de referência) é usada para calibrar os elementos de interesse. Após a medida das intensidades de raios X, em condições bem definidas, são efetuadas as correções baseadas em coeficientes de influência (alfas). Este método, embora possibilite a obtenção de dados com boa precisão e exatidão, apresenta como principais restrições, a necessidade da amostra desconhecida ser semelhante aos padrões (materiais de referência) usados, ter composição que se situe dentro dos intervalos de concentração das curvas de calibração e somente os elementos previamente incluídos no método podem ser determinados. Caso estas limitações não sejam satisfeitas, novas calibrações devem ser efetuadas.

Uma alternativa é corrigir o efeito matriz com os chamados parâmetros fundamentais (Criss & Birks, 1968, Lachance & Claisse, 1995), isto é, propriedades elementares de excitação, emissão e atenuação de raios X. Para efeitos de calibração somente dados de sensibilidade elementar são necessários. Em princípio, todos os elementos presentes e que não podem ser determinados por FRX, tanto em padrões como em amostras desconhecidas, devem ser medidos ou, caso isto não seja possível, informados durante os cálculos. Esta é uma das principais dificuldades quando se usa pastilha prensada, pois nem sempre conhecemos a concentração e a forma como estes elementos estão presentes na amostra. Em discos de vidro esta dificuldade é eliminada, uma vez que durante a fusão, elementos não medidos na FRX (H, C) são volatilizados.

Dois tipos de preparação de amostras são comuns: pós-prensados e vidros. A escolha de um ou outro depende dos elementos a serem determinados e da finalidade de uso dos resultados. Por exemplo, a qualidade final dos resultados de elementos leves (o que inclui os elementos maiores Na, Mg, Al, Si) está associada à ocorrência dos analitos em minerais diferentes, o que inclui a sua composição, tamanho de grão e forma. Estes efeitos, chamados mineralógicos, só podem ser adequadamente corrigidos quando a amostra é fundida e transformada em vidro, conforme o método originalmente proposto por Claisse (1957). A fusão da amostra é realizada com um fundente, em geral tetraborato de lítio ou este misturado com metaborato de lítio, em cadinho de Pt - Au 5%.

O objetivo deste trabalho é avaliar resultados analíticos obtidos empregando correções de efeitos matriz baseados em parâmetros fundamentais e compará-los com os obtidos pelo método de correção baseado em coeficientes alfa. Resultados obtidos para um conjunto de materiais de referência são apresentados.

## EXPERIMENTAL

Um espectrômetro de fluorescência de raios X seqüencial PW 2404 (Philips, Holanda), equipado com tubo de raios X com ânodo de

ródio foi utilizado. As intensidades de um conjunto de linhas de raios X foram medidas com o aplicativo SUPERQ 3.0, e as correções do efeito matriz foram efetuadas com o aplicativo UNIQUANT 5.0 (ODS, Holanda). Originalmente 114 linhas do espectro de raios X foram calibradas, utilizando-se padrões com concentrações elevadas para cada elemento, e tempos de contagens entre 4 a 16 segundos, dependendo da região do espectro. Neste trabalho, do conjunto original de linhas analíticas calibradas, utilizou-se um subconjunto de somente 64 linhas, representativas de elementos passíveis de ocorrer em amostras geológicas em concentrações determináveis por FRX. A Tabela 1 apresenta as condições experimentais empregadas. Os tempos de contagem das linhas de maior interesse, no caso deste trabalho, especificamente dos elementos maiores e alguns elementos-traço foram aumentados a fim de melhorar a precisão. O método utilizado permite refinar as calibrações individuais, inserindo valores de sensibilidade obtidos, por exemplo, em materiais de referência escolhidos para tal finalidade.

### *Preparação dos discos de vidro*

A amostra e o fundente, constituído de uma mistura de metaborato e tetraborato de lítio (80/20 m/m) (Spectroflux 100B Johnson Matthey, USA), foram secos em estufa a 105 °C, por pelo menos duas horas. Após resfriamento em dessecador, a amostra (1,2000 g) e o fundente (6,0000 g) foram pesados diretamente em cadinho de Pt - Au 5%. Após a homogeneização com uma pequena espátula e a adição de duas gotas de solução de iodeto de lítio, a mistura foi fundida num equipamento de fusão Fluxy 300 (Claisse, Canadá). Ao término da fusão, o material fundido é automaticamente vertido em molde da mesma liga metálica, sendo o vidro formado por resfriamento controlado. O processo total de fusão tem duração de 10 minutos.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

Dois conjuntos de materiais de referência geológicos foram usados para avaliar a exatidão e versatilidade do método. Um deles é composto por três solos (GSS-1, GSS-5, GSS-6; IGGE, China), um dolerito (WS-E, SARM,

**Tabela 1** – Condições experimentais.

Canal	Linha	2 Theta	PHD1	PHD1	Tempo (s)	Canal	Linha	2 Theta	PHD1	PHD1	Tempo (s)
Ba	K $\alpha$	15,550	30	70	8	Dy	L $\beta$ 1	73,865	38	65	8
Cs	K $\alpha$	16,165	30	70	8	Co	K $\alpha$	77,906	37	65	8
Bkg		17,064	30	70	8	Fe	K $\alpha$	85,743	36	65	14
Te	K $\alpha$	18,241	30	70	8	Mn	K $\alpha$	95,232	35	66	16
Sb	K $\alpha$	19,025	30	70	8	Eu	L $\alpha$	96,345	35	65	8
Sn	K $\alpha$	19,854	30	70	8	Pr	L $\beta$ 1	105,031	35	65	40
In	K $\alpha$	20,729	30	70	8	Cr	K $\alpha$	107,149	35	65	40
Cd	K $\alpha$	21,664	30	70	8	V	K $\alpha$	123,200	35	65	40
Ag	K $\alpha$	22,667	30	70	8	La	L $\alpha$	48,205	35	65	8
Mo	K $\alpha$	28,864	30	70	60	Ti	K $\alpha$	49,819	35	65	20
Nb	K $\alpha$	30,395	25	65	60	Cs	L $\alpha$	52,601	35	65	8
Th	L $\beta$ 1	31,145	25	65	60	Sc	K $\alpha$	55,348	35	65	8
Zr	K $\alpha$	32,060	25	65	60	Sb	L $\beta$ 1	59,213	35	65	8
Bkg		32,977	25	65	60	Ca	K $\alpha$	61,946	35	66	18
Y	K $\alpha$	33,856	25	65	8	In	L $\beta$ 1	65,990	35	66	6
Sr	K $\alpha$	35,820	25	65	8	Sn	L $\alpha$	66,934	35	67	6
U	L $\alpha$	37,271	25	65	8	K	K $\alpha$	69,939	35	67	16
Rb	K $\alpha$	37,955	25	65	8	Ag	L $\beta$ 1	74,119	35	68	6
Pb	L $\beta$ 1	40,375	25	65	20	Cd	L $\alpha$	74,595	35	68	6
As	K $\beta$	43,591	25	65	20	Cl	K $\alpha$	92,806	35	70	6
Se	K $\alpha$	45,670	25	65	20	Ru	L $\alpha$	95,847	35	70	8
Bi	L $\alpha$	47,361	25	65	8	S	K $\alpha$	110,649	35	70	60
Hg	L $\alpha$	51,676	25	65	6	Nb	L $\alpha$	122,481	35	70	60
W	L $\beta$ 1	53,505	25	65	6	P	K $\alpha$	140,963	35	70	26
Ga	K $\alpha$	56,169	25	65	8	Sr	L $\alpha$	15,839	25	75	60
Hf	L $\beta$ 1	57,706	25	65	8	Si	K $\alpha$	16,466	25	75	20
Lu	L $\beta$ 1	60,005	40	65	6	Al	K $\alpha$	19,333	25	75	30
Zn	K $\alpha$	60,569	40	65	4	Se	L $\alpha$	20,861	25	75	10
W	L $\alpha$	62,475	40	65	6	Mg	K $\alpha$	22,987	25	75	24
Ta	L $\alpha$	64,635	39	65	6	Na	K $\alpha$	27,767	25	75	30
Cu	K $\alpha$	65,555	39	65	8	Co	L $\beta$ 1	36,846	25	75	12
Ni	K $\alpha$	71,265	38	65	8	F	K $\alpha$	43,260	25	75	24

Colimador: 150  $\mu$ m; Filtro: latão 300  $\mu$ m: Ba - Mo; nenhum para as demais linhas; Cristal: LiF220: Ba - V; Ge 111: La - P; PX1: Sr - F. Detector: cintilação: Ba - Hf; xenônio selado + Fluxo: Lu - V; Fluxo: La - F; Potência: 60 kV/40mA: Ba - Hf; 40 kV/60mA: Lu - P; 40 kV/40 mA: Sr - F.

França) e um riolito (RGM-1, USGS, USA), cujos resultados são apresentados na Tabela 2. O outro conjunto é composto de amostras com concentrações anômalas de alguns elementos, UB-N, MA-N, Mica-Mg (SARM, CRPG, França) e NIM-D e NIM-L (MINTEK, África do Sul), mostrados na Tabela 3.

Na Tabela 2 os resultados obtidos pelo método testado (coluna A) são comparados com os obtidos no método de rotina usado no laboratório (coluna B) e os respectivos valores

recomendados para estes materiais de referência. Os resultados obtidos com os dois métodos são próximos dos valores recomendados, mas os obtidos com o método de rotina tendem a ser mais exatos. Algumas diferenças observadas nos resultados obtidos pelo método testado, em relação aos valores recomendados, foram diminuídas com a introdução de novos valores de sensibilidade para elementos que apresentavam resultados sistematicamente diferentes dos esperados (p. ex, Al). Observou-se também que para os materiais de referência

**Tabela 2** - Comparação entre os resultados obtidos pelo método testado (A), os valores obtidos pelo método de rotina (B) e os valores recomendados e incerteza de um desvio padrão (VR±1s). Valores entre parênteses são valores propostos ou indicativos, conforme certificado de análise.

%	GSS-1			GSS-5			GSS-6			RGM-1			WSE		
	A	B	VR±1s	A	B	VR±1s	A	B	VR±1s	A	B	VR±1s	A	B	VR±1s
SiO <sub>2</sub>	62,78	62,35	62,60±0,22	52,80	52,48	52,57±0,25	56,95	56,36	56,93±0,27	72,52	72,94	73,4±0,53	51,22	51,15	50,70±0,58
TiO <sub>2</sub>	0,75	0,809	0,81±0,04	0,99	1,043	1,05±0,05	0,68	0,724	0,73±0,03	0,25	0,276	0,27±0,02	2,32	2,424	2,40±0,08
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	14,64	14,21	14,18±0,21	22,36	21,46	21,58±0,23	22,06	21,17	21,23±0,25	13,77	13,72	13,7±0,19	14,01	13,78	13,78±0,28
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,95	5,29	5,19±0,13	12,09	12,82	12,62±0,27	7,75	8,25	8,09±0,19	1,80	1,88	1,86±0,03	13,00	13,25	13,15±0,37
MnO	0,22	0,225	0,23±0,01	0,17	0,178	0,18±0,01	0,19	0,189	0,19±0,02	0,037	0,037	0,036±0,004	0,17	0,170	0,17±0,01
MgO	1,60	1,89	1,81±0,12	0,47	0,63	0,61±0,08	0,20	0,34	0,34±0,07	0,21	0,30	0,28±0,03	5,08	5,68	5,55±0,21
CaO	1,74	1,70	1,72±0,08	0,05	0,06	(0,095)	0,19	0,21	0,22±0,04	1,19	1,22	1,15±0,07	9,16	9,09	8,95±0,25
Na <sub>2</sub> O	1,59	1,60	1,66±0,05	<0,06	0,10	0,12±0,03	<0,06	0,18	0,19±0,02	3,88	4,03	4,07±0,15	2,36	2,50	2,47±0,14
K <sub>2</sub> O	2,67	2,78	2,59±0,06	1,54	1,58	1,50±0,06	1,75	1,76	1,70±0,08	4,42	4,29	4,30±0,10	1,03	1,00	1,00±0,06
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,20	0,172	0,168±0,001	0,05	0,081	0,09±0,01	0,02	0,064	0,07±0,01	<0,02	0,051	(0,048)	0,44	0,304	0,30±0,04

GSS-1, GSS-5 e GSS-6, ora não foi possível obter resultados de sódio e magnésio, ora os resultados possuem diferenças grandes em relação aos valores recomendados. Isto se deve à baixa concentração destes elementos nestas amostras. Os tempos de contagem destes elementos foram aumentados, porém as diferenças foram apenas minimizadas (Tabela 2). Essa é a principal desvantagem do uso deste método, que apresenta limites de detecção mais elevados que os obtidos com o método de rotina e baixas concentrações

geralmente não podem ser determinadas. Em geral, os limites de detecção são mais elevados, porque as condições instrumentais usadas na medida das intensidades de fluorescência de raios X são escolhidas para minimizar interferências espectrais. Essas condições são, principalmente, o uso de cristais com maior resolução espectral e a medida de linhas analíticas menos intensas. A potência do tubo de raios X usada também é relativamente baixa.

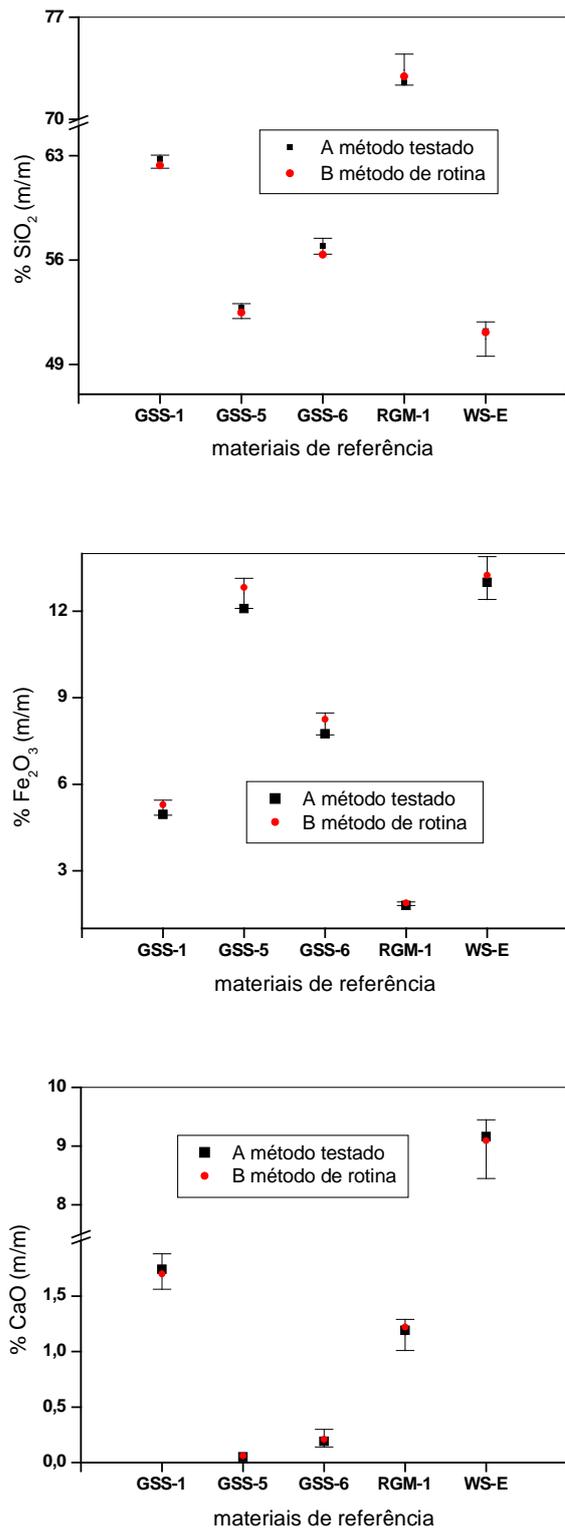
**Tabela 3** - Comparação entre os resultados obtidos pelo método testado (A) e os valores recomendados com incerteza de um desvio padrão (VR±1s), quando presente no certificado de análise. Valores entre parênteses são valores propostos ou indicativos, conforme certificado de análise.

%	MA-N		MICA-Mg		UB-N		NIM-D		NIM-L	
	A	(RV±1s)	A	(RV±1s)	A	(RV±1s)	A	(RV)	A	(RV)
SiO <sub>2</sub>	66,61±0,24	66,60±0,8	38,01±0,5	38,30±0,36	39,31±0,5	39,43±0,53	38,23±0,54	38,96	52,60±0,55	52,40
TiO <sub>2</sub>	0,017±0,002	0,01±0,06	1,55±0,09	1,63±0,1	0,106±0,008	0,11±0,05	0,017±0,002	0,02	0,47±0,04	0,48
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	17,07±0,42	17,62±0,61	15,32±0,04	15,20±0,44	2,53±0,01	2,90±0,3	0,11±0,01	(0,3)	13,66±0,03	13,64
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,48±0,05	0,47±0,51	9,11±0,29	9,46±0,34	7,78±0,27	8,34±0,36	16,47±0,37	17,00	10,30±0,31	9,91
MnO	0,041±0,002	0,04±0,01	0,25±0,002	0,26±0,04	0,116±0,002	0,12±0,03	0,215±0,002	0,22	0,752±0,007	0,77
MgO	<0,06	0,04±0,09	20,20±0,45	20,40±0,68	35,79±0,53	35,21±0,62	43,03±0,55	43,51	0,19±0,021	0,28
CaO	0,62±0,006	0,59±0,11	<0,04	0,08±0,04	1,19±0,01	1,20±0,11	0,27±0,003	0,28	3,27±0,02	3,22
Na <sub>2</sub> O	5,82±0,26	5,84±0,26	<0,06	0,12±0,21	<0,06	0,10±0,11	<0,06	(0,04)	8,31±0,31	8,37
K <sub>2</sub> O	3,31±0,12	3,18±0,21	10,37±0,20	10,00±0,29	0,021±0,001	0,02±0,06	<0,02	(0,01)	5,64±0,15	5,51
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1,45±0,06	1,39±0,14	<0,02	0,01±0,27	<0,02	0,04±0,04	<0,02	(0,01)	<0,02	0,059

Os resultados obtidos (Tabela 2) apresentam boa concordância com os valores recomendados, mais e menos dois desvios padrão como exemplificado na Figura 1 para  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e  $\text{CaO}$ . Uma avaliação semelhante foi efetuada por Enzweiler & Vendemiatio (2003), para elementos-traço em pastilhas prensadas e os resultados também se mostraram concordantes com os valores recomendados.

A vantagem do método estudado é que ele é aplicável a amostras de composições variadas, inclusive quando elementos maiores e/ou traços, presentes com concentração anômala, impossibilitam a análise da amostra pelo método de rotina. Ou também, no caso de amostras desconhecidas, é possível detectar a presença de elementos não previstos no método de rotina. A Tabela 3 apresenta resultados para materiais de referência que possuem altas concentrações de alguns elementos maiores (por exemplo, Mg, Na e K) comparados com os valores recomendados. Os resultados apresentados nas Tabelas 3 e 4 estão acompanhados da incerteza associada à medida, calculada durante a análise. Esta incerteza é composta pelos seguintes componentes: contagens estatísticas, erros sistemáticos no cálculo do *background*, e correções de sensibilidade usadas para calibrar o espectrômetro. As contagens estatísticas são a principal fonte de incertezas para elementos-traço.

Os materiais de referência da Tabela 3 foram escolhidos para ilustrar o caso de amostras com altas concentrações de alguns elementos-traço que, num método tradicional, poderiam não ser percebidos. Neste caso, a calibração é mais genérica e pode ser usada para uma maior variedade de composições de amostras, tornando o método mais versátil. Para amostras desconhecidas, isso pode ser muito importante, pois se um dado elemento como, por exemplo, Cr ou Ni não estiverem incluídos na aplicação tradicional, embora presentes em altas concentrações, eles não serão determinados. Na Tabela 4 são apresentados valores obtidos para elementos-traço presentes em altas concentrações nestas amostras. Os resultados obtidos, em sua maioria estão dentro da incerteza do valor recomendado. Nota-se, por exemplo, nas



**Figura 1** - Comparação entre os valores obtidos pelo método testado (A), o método de rotina (B) e os intervalos dos valores recomendados e dois desvios-padrão, para  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e  $\text{CaO}$ , em alguns materiais de referência.

amostras MA-N e Mica-Mg a presença significativa de F, sendo que este é um elemento que normalmente não está incluído nos métodos de determinação de elementos maiores.

**Tabela 4** - Comparação entre os resultados obtidos pelo método testado e os valores recomendados com incerteza de um desvio padrão (VR±1s), quando presente no certificado de análise, para alguns elementos-traço presentes nas amostras em altas concentrações.

$\mu\text{g g}^{-1}$	<b>Ba</b> (LD = 150)	<b>Cr</b> (LD = 50)		<b>F</b> (LD = 0,4%)		<b>Nb</b> (LD = 10)		
	Mica-Mg	UB-N	NIM-D	MA-N	Mica-Mg	MA-N	Mica-Mg	NIM-L
Obtido	3500±220	2250±40	2800±130	1,65±0,14%	2,83±0,18%	216±22	129±22	1060±50
(RV±1s)	4000±552	2300±340	2900	1,7±0,21%	2,85±0,11%	173±21	116±20	960

$\mu\text{g g}^{-1}$	<b>Ni</b> (LD = 60)		<b>Rb</b> (LD = 20)		<b>Sr</b> (LD = 30)	<b>Zr</b> (LD = 60)	<b>Ta</b> (LD = 80)
	UB-N	NIM-D	MA-N	Mica-Mg	NIM-L	NIM-L	MA-N
Obtido	1900±21	2000±220	3640±40	1300±20	5100±260	11100±400	164±40
(RV±1s)	2000±276	2050	3600±373	1300±114	4600	11000	290±91

LD = limite de detecção do método testado.

## CONCLUSÕES

O método avaliado permite analisar quantitativamente amostras geológicas de composição incomum, com a determinação de todos os constituintes presentes em concentração acima dos limites de detecção e não somente aqueles normalmente incluídos nas calibrações de rotina. Desta forma, o desenvolvimento de métodos específicos, que em alguns casos é dificultado pela ausência de materiais de referência bem caracterizados para todos elementos de interesse, não é necessário. As principais desvantagens do método são os limites de detecção, especialmente de elementos-traço, comparativamente elevados (devido às condições experimentais usadas nas análises) quando

comparados com os obtidos em calibrações tradicionais.

## AGRADECIMENTOS

À Agência para a Formação Profissional da UNICAMP (AFPU) e à direção do Instituto de Geociências da UNICAMP pelo apoio financeiro concedido ao primeiro autor para participação e apresentação deste trabalho no IX Congresso Brasileiro de Geoquímica, Belém – PA (2003).

O segundo autor agradece à FAPESP, os auxílios concedidos (Procs. 97/10885-5 e 01/09908-8).

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- CLAISSE F. (1957) Accurate X-ray fluorescence analysis without internal standards. *Norelco Reporter*, **4**: 3-7.
- CRISS J.W. & BIRKS L.S. (1968) Calculation methods for fluorescence X-ray spectrometry. Empirical coefficients versus fundamental parameters. *Analytical Chemistry*, **40**:1080-1086.
- ENZWEILER J. & VENDEMIATTO M. A. (2004) Analysis of sediments and soils by X-ray fluorescence spectrometry using matrix corrections based on fundamental parameters. *Geostandards and Geoanalytical Research*, **28** (1): 103-112.
- LACHANCE G.R. & CLAISSE F. (1995) *Quantitative X-Ray Fluorescence Analysis, Theory and Application*, John Wiley & Sons, Chichester, New York, 402p.
- POTTS P.J. (1992) *A Handbook of Silicate Rock Analysis*. 1 ed. London, Blackie. 622 p.