

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA

NATÁLIA ISABEL MALÜE VIEIRA

**VALIDAÇÃO DE METODOLOGIA DE ANÁLISE DE ELEMENTOS
MINORITÁRIOS EM ROCHAS POR ESPECTROSCOPIA DE FLUORESCENCIA
DE RAIOS X COM DISPERSÃO EM COMPRIMENTO DE ONDA**

Porto Alegre, 2022

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA

NATÁLIA ISABEL MALÛE VIEIRA

**VALIDAÇÃO DE METODOLOGIA DE ANÁLISE DE ELEMENTOS
MINORITÁRIOS EM ROCHAS POR ESPECTROSCOPIA DE FLUORESCENCIA
DE RAIOS X COM DISPERSÃO EM COMPRIMENTO DE ONDA**

Trabalho de conclusão apresentado junto à
atividade de ensino “Trabalho de Conclusão
de Curso - QUI” do Curso de Química, como
requisito parcial para a obtenção do grau de
Bacharela em Química

Prof. Dr. Norberto Dani
Orientador

Porto Alegre, 2022

CIP - Catalogação na Publicação

Vieira, Natália Isabel Malüe
Validação de metodologia de análise de elementos
minoritários em rochas por Espectroscopia de
Fluorescência de Raios X com Dispersão em Comprimento
de Onda / Natália Isabel Malüe Vieira. -- 2022.
44 f.
Orientador: Norberto Dani.

Trabalho de conclusão de curso (Graduação) --
Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Instituto
de Química, Bacharelado em Química, Porto Alegre,
BR-RS, 2022.

1. Geoquímica. 2. Espectroscopia de Fluorescência
de Raios X (FRX). 3. Validação. 4. Analítica. 5.
Análise Elementar. I. Dani, Norberto, orient. II.
Título.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço a todos e todas cientistas que vieram antes e trilharam os caminhos iniciais da ciência propiciando que eu chegasse até aqui.

Ao meu orientador toda ajuda e boa vontade em partilhar seus ensinamentos.

Aos amigos que ajudaram cada um de sua forma.

Ao meu amor Pedro que me anima e me apoia.

E à Universidade Pública por ser minha morada há tantos anos e que me permite desenvolver ciência e tecnologia.

“Estou entre aqueles que acham que a ciência tem uma grande beleza”.

Marie Curie

RESUMO

O presente trabalho avaliou a metodologia de análise de elementos minoritários e traço em rochas aplicado pelo Laboratório de Geoquímica da Universidade Federal do Rio Grande do Sul. A técnica analítica empregada é a Espectroscopia de Fluorescência de Raios X com Dispersão em Comprimento de Onda. Os elementos de interesse avaliados foram: Bário, Cobre, Cromo, Níquel, Nióbio, Chumbo, Rubídio, Estrôncio, Ítrio, Zinco e Zircônio. A metodologia empregada foi a de construção de curvas de calibração para cada um dos onze elementos empregando-se dezenove Materiais de Referência Certificados. A partir das curvas foram avaliadas as seguintes figuras de mérito: sensibilidade e faixa linear de trabalho. Para determinação dos Limites de Detecção e Quantificação foram confeccionados 10 brancos (amostras somente com aglutinante). Para a precisão, avaliou-se a repetibilidade e precisão intermediária através do desvio padrão (s) e coeficiente de variação (CV), analisando-se múltiplas vezes a um MRC (JG-1a). Já a exatidão foi avaliada comparando-se os resultados obtidos para esse MRC com os valores certificados. Os resultados mostram que a metodologia é sensível na determinada faixa de trabalho e apresenta repetibilidade para todos os elementos. Foram estabelecidos os Limites de detecção e quantificação para cada um dos 11 elementos. Quanto à exatidão, a técnica pode ser considerada exata para os elementos Bário, Cromo, Cobre, Chumbo, Ítrio, Rubídio, Estrôncio, Zinco e Zircônio.

Palavras chave: geoquímica, FRX, análise elementar, rochas, Espectrometria, Validação.

ABSTRACT

Le présent travail a évalué la méthodologie d'analyse des éléments minoritaires et traces dans les roches appliquée par le Laboratoire de géochimie da Universidade Federal do Rio Grande do Sul. La technique d'analyse utilisée est la spectrometrie de fluorescence a rayons X à dispersion de longueur d'onde. Les éléments d'intérêt évalués étaient : le baryum, le cuivre, le chrome, le nickel, le niobium, le plomb, le rubidium, le strontium, l'yttrium, le zinc et le zirconium. La méthodologie utilisée a été la construction de courbes d'étalonnage pour chacun des onze éléments à l'aide de dix-neuf Matériaux de Référence Certifiés. A partir des courbes, les valeurs de mérito suivantes ont été évaluées : sensibilité et plage de travail linéaire. Pour déterminer les limites de détection et de quantification, 10 blancs ont été réalisés (échantillons uniquement avec liant). Pour la précision, la répétabilité et la précision intermédiaire ont été évaluées par l'écart type (s) et le coefficient de variation (CV), en analysant plusieurs fois à un CRM (JG-1a). La précision a été évaluée en comparant les résultats obtenus pour ce MRC avec les valeurs certifiées. Les résultats montrent que la méthodologie est sensible dans une plage de travail donnée et présente une répétabilité pour tous les éléments. Des limites de détection et de quantification ont été établies pour chacun des 11 éléments. Quant à la précision, la technique peut être considérée comme précise pour les éléments Baryum, Chrome, Cuivre, Plomb, Yttrium, Rubidium, Strontium, Zinc, et Zirconium.

Mots clés : géochimie, XRF, analyse élémentaire, roches, Spectrometrie, Validation .

LISTA DE FIGURAS

| | |
|---|----|
| Figura 1 Representação da Fluorescência de Raio X característicos. | 12 |
| Figura 2 Diagrama esquemático de um Espectrômetro de FRX WDS | 13 |
| Figura 3 Amostras na forma de pastilhas prensadas e porta amostras RIX 2000 | 20 |
| Figura 4 Espectrômetro de Raios X RIX 2000 da marca Rigaku do Laboratório de Geoquímica | 21 |
| Figura 5 Condições de medição para o Bário | 22 |
| Figura 6 Visão geral da metodologia criada TRAH..... | 23 |
| Figura 7 Fluxograma das etapas de montagem do Programa para Análise quantitativa. | 24 |
| Figura 8 Curva de calibração para o Bário no software do equipamento..... | 25 |
| Figura 9 Valores de concentração dos padrões e respectivas intensidade no software após eliminação dos pontos fora da curva (método visual). | 26 |
| Figura 10 Curva de calibração com os dados da análise feita no Microsoft Excel..... | 27 |
| Figura 11 Curva de calibração do Chumbo | 27 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|---|----|
| Tabela 1 Materiais de Referência Certificados empregados na calibração | 18 |
| Tabela 2 Concentração dos elementos de interesse nos MRC, em ug.g^{-1} (ppm) | 19 |
| Tabela 3 Condições de análise para cada elemento | 23 |
| Tabela 4 Dados de calibração recuperados do software para cada elemento | 28 |
| Tabela 5 Faixa de trabalho para os 11 elementos em ppm | 28 |
| Tabela 6 Dados obtidos a partir dos brancos de amostras, valores em ug.g^{-1} (ppm) | 29 |
| Tabela 7 Dados para o padrão JG-1a utilizados para avaliar a repetibilidade, em ug.g^{-1} (ppm) | 30 |
| Tabela 8 Leituras do padrão JG-1a para cálculos da precisão intermediária, em ug.g^{-1} (ppm) .. | 30 |
| Tabela 9 Avaliação da exatidão no MRC JG-1 ^a , em ug.g^{-1} (ppm) | 31 |
| Tabela 10 Comparação dos valores tabelados e Limites de quantificação estabelecidos na metodologia para o MRC JG-1a..... | 31 |
| Tabela 11 Valores de erro para o padrão de Andesito JA-2, em ug.g^{-1} (ppm)..... | 32 |
| Tabela 12 Incerteza expandida U para os elementos de interesse no padrão JG-1a | 32 |
| Tabela 13 Valores de erro normalizado E_n para todos os elementos..... | 33 |
| Tabela 14 Resumo das figuras de mérito para cada um dos analitos no JG-1 ^a | 33 |

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

IGeo - Instituto de Geociências

UFRGS - Universidade Federal do Rio Grande do Sul

WDSXRF - Espectroscopia de fluorescência de raios x com dispersão em comprimento de onda

ppm - parte por milhão

ppb - parte por bilhão

MRC - Material de referência certificado

LD - Limite de detecção

LQ - Limite de quantificação

FRX - Espectroscopia de Fluorescência de Raios X

AA - Absorção Atômica

ICP - Espectrometria de Plasma Indutivamente Acoplado

GSJ - Geological Survey of Japan

USGS - United States Geological Survey);

CRPG - Centre de Recherches Petrographiques et Geochimiques – France;

CCRMP - Canadian Certified Reference Materials Project.

Å - angstrom

SUMÁRIO

| | | |
|------|--|----|
| 1. | INTRODUÇÃO | 10 |
| 2. | OBJETIVO | 10 |
| 2.1. | OBJETIVOS ESPECÍFICOS | 10 |
| 3. | REVISÃO DA LITERATURA | 11 |
| 3.1. | AMOSTRAS DE ORIGEM GEOLÓGICA..... | 11 |
| 3.2. | FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X..... | 11 |
| 3.3. | METODOLOGIA EM USO..... | 14 |
| 3.4. | VALIDAÇÃO DE METODOLOGIAS | 14 |
| 4. | EXPERIMENTAL | 18 |
| 4.1. | MATERIAIS: | 18 |
| 4.2. | PREPARO DE AMOSTRA | 19 |
| 4.3. | INSTRUMENTAL: | 21 |
| 4.4. | CALIBRAÇÃO DO ESPECTRÔMETRO E ANÁLISES | 24 |
| 4. | RESULTADOS E DISCUSSÃO | 26 |
| 5. | CONCLUSÃO | 34 |
| 6. | TRABALHOS FUTUROS | 36 |
| | BIBLIOGRAFIA | 37 |
| | APÊNDICE A – CURVAS DE CALIBRAÇÃO OBTIDAS NO SOFTWARE | 39 |

1. INTRODUÇÃO

O principal equipamento do Laboratório de Geoquímica do Instituto de Geociências da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (IGeo/UFRGS) é o Espectrômetro de Fluorescência de Raios-X por Dispersão de Comprimento de Onda (WDSXRF), empregado para a análise elementar tanto qualitativa como quantitativa de materiais sólidos, principalmente rochas. Destina-se a quantificar elementos majoritários nas rochas, denominados de “maiores” (concentrações em % m/m), minoritários, agrupados em “menores” (concentração de 0,1 % a 0,01 %) e traços (menor que 0,01 % até 1 ppm).

Ao longo dos anos, os resultados foram metodologicamente confrontados com Materiais de Referência Certificados (MRC) de diversos tipos de rochas e minerais. Contudo, se faz necessário uma forma padronizada de avaliar a qualidade de uma metodologia, estabelecendo os parâmetros através da determinação das figuras de mérito, etapa conhecida como validação de metodologia. Tais parâmetros envolvem *seletividade*, ajuste da curva analítica e determinação da sua faixa de linearidade, *sensibilidade* do método, representada pelos Limites de Detecção (LD) e Quantificação (LQ), *precisão*, *exatidão* e *robustez*. Desta forma, este estudo visa à implantação de uma sistemática de validação dos resultados e a avaliação da qualidade das análises feitas.

2. OBJETIVO

Avaliar a metodologia denominada “TRAH” usada na quantificação de elementos minoritários em amostras de origem geológica (Bário, Cromo, Cobre, Nióbio, Níquel, Chumbo, Rubídio, Estrôncio, Zinco e Zircônio) em uso no Laboratório de Geoquímica que faz parte do Centro de Estudos em Petrologia e Geoquímica (CPGq) do Instituto de Geociências/UFRGS (IGEO/UFRGS) . Demonstrar que esta fornece resultados confiáveis e reprodutíveis.

2.1. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Determinar as figuras de mérito da metodologia: faixa de trabalho e linearidade, Limites de Detecção (LD), Limite de Quantificação (LQ), precisão através da reprodutibilidade e a exatidão através da comparação com materiais de referência certificados (MRC).
- Verificar pontos que devam ser aperfeiçoados na metodologia em uso;
- Propor uma rotina de avaliação e correção quando necessário.

3. REVISÃO DA LITERATURA

3.1. AMOSTRAS DE ORIGEM GEOLÓGICA

Em geoquímica, a análise elementar de rochas é fundamental no intuito de entender os processos e evolução do Planeta Terra, bem como para aplicações comerciais para a caracterização de matérias-primas. Nesse sentido, a determinação de elementos minoritários e traço em silicatos e outras rochas tornou-se rotina nos laboratórios de geoquímica. Após os anos 1960, quando a técnica de Espectroscopia de Fluorescência de Raios X (FRX) se consolidou comercialmente, ela foi adotada como técnica padrão de análise em grande parte do mundo (POTTS, 1987).

Esse tipo de estudo pode proporcionar informações cruciais sobre origem e evolução de materiais geológicos, principalmente por sua variação apresentar um comportamento muito diferente do observado nos elementos majoritários, possibilitando o rastreamento de processos geológicos distintos em cada caso (WEGNER *et al.*, 2021).

Os elementos minoritários são os que aparecem entre 0,01 % e 1 % ($\% = \text{cg.g}^{-1}$), já os traço são aqueles encontrados entre 1ppb a 100 ppm ($1 \text{ ug.g}^{-1} = 1 \text{ ppm}$) (SKOOG *et al.*, 2014). Atualmente, são frequentemente determinados por técnicas espectroscópicas como a Absorção Atômica (AA) ou a Espectrometria de Plasma Indutivamente Acoplado (ICP). Estas são técnicas extremamente sensíveis que fornecem excelentes resultados, mas são técnicas que exigem um preparo de amostra extremamente demorado, caro e que gera muitos resíduos, tornando a análise de grande quantidade de amostras onerosa por estas metodologias. Já a FRX, apesar de antiga e bem estabelecida, continua a ser largamente empregada por contar com uma técnica simples de preparo de amostra para os elementos minoritários e traço, além de ser uma técnica não destrutiva e multielementar (do Na ao U). Também é uma técnica de baixo custo de manutenção (BARREDA *et al.*, 2016).

Dentre os elementos mais relevantes para aplicações geoquímicas a atual metodologia foca nos seguintes: Bário, Cromo, Cobre, Nióbio, Níquel, Chumbo, Rubídio, Estrôncio, Zinco e Zircônio.

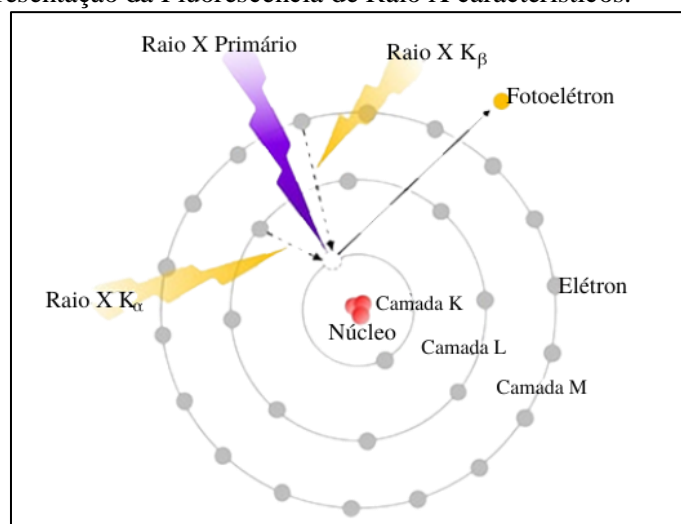
3.2. FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X

Os raios X são ondas eletromagnéticas com comprimentos de 0,1-100 Å. Dentre muitas de suas propriedades, salienta-se; a propagação na velocidade da luz sem transferência de massa e em linhas retas; absorção diferencial pela matéria; dispersão pela matéria; difração pelos cristais; além disso, ao interagir com a matéria, inúmeros efeitos acontecem simultaneamente, e esta interação acaba gerando um espectro com linhas características de

raios X, o que propicia a distinção de elementos químicos, sendo essa a base da Espectroscopia por Fluorescência de Raios X (SALVADOR, 2005).

Os Raios X possuem alta energia e têm grande capacidade penetrante. Na Figura 1 está representada sua interação com a eletrosfera. Os raios X primários fazem com que elétrons das camadas mais internas sejam ejetados, provocando o efeito fotoelétrico. Em seguida há um rearranjo de toda a estrutura eletrônica com o intuito de estabilizar o átomo: os elétrons das camadas mais externas ocupam os orbitais das camadas internas que ficaram vazios (em geral K e L). Assim, a energia correspondente à diferença de energia desses níveis eletrônicos é liberada. Tal energia é característica para cada elemento químico. Todo este processo, representado na Figura 1, é a Fluorescência de Raios X propriamente dita (SALVADOR, 2005; HINRICHS, 2009; POTTS, 1987).

Figura 1 Representação da Fluorescência de Raio X característicos.



Fonte: Traduzido de (HITACHI, 2001)

A intensidade dessa radiação emitida é proporcional à quantidade dos átomos da mesma espécie, então essa propriedade permite não somente a identificação de cada elemento químico, como também sua quantificação. Portanto, a análise por FRX, baseia-se na determinação da intensidade dos picos produzidos por essas emissões características (que podem ser primárias e secundárias) de cada elemento químico, permitindo a identificação e quantificação dos mesmos (SALVADOR, 2005).

A técnica se aplica mais comumente em amostras sólidas (“*bulk*”) na forma de pastilhas fundidas ou prensadas, porém tem possibilidade para aplicação em soluções líquidas, e filmes finos, a depender do equipamento e acessórios.

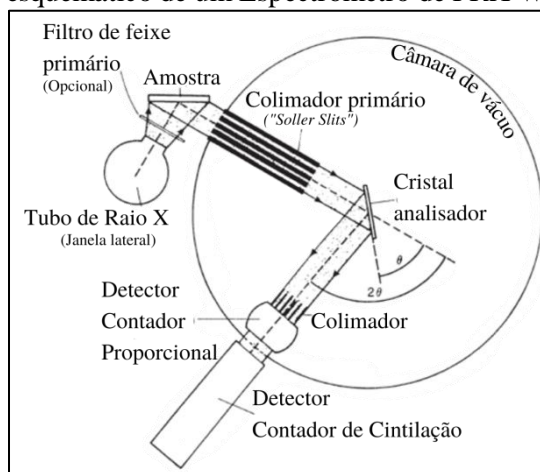
A análise ocorre em toda superfície da amostra (cerca de 7 cm²) e até uma profundidade que varia com a densidade média do material (entre 10 e 50 µm, em amostras de carvão pode chegar à ordem de mm) (HINRICHS, 2009).

Os Raios X provenientes da amostra apresentam diversos comprimentos de onda em função dos diversos elementos presentes e dos vários fenômenos físicos que ocorrem simultaneamente. Além disso, eles são emitidos em todas as direções. Sendo assim, para direcionar este feixe são utilizados colimadores. Os colimadores direcionam o feixe para os cristais analisadores, que, por sua vez, têm a função de realizar a distinção dos comprimentos de onda através da dispersão do feixe da radiação. Assim, emprega-se o fenômeno da difração de Raios X, através do uso do cristal analisador.

Neste fenômeno, o feixe de raios X é difratado, ou seja, devidamente separado, quando seus comprimentos de onda e seus ângulos de incidência no cristal analisador obedecem à Lei de Bragg. O cristal analisador pode ser de diferentes materiais, a depender da distância interplanar requerida pelo comprimento de onda em análise. Por fim, um dos detectores coleta os dados e as contagens são registradas. O próprio software do equipamento faz o cálculo da concentração a partir das curvas de calibração e fornece o resultado que, conforme a programação pode ser em concentração ou mesmo nas intensidades de fluorescência (POTTS, 1987; HINRICHS, 2009).

Observando a Figura 2, pode-se inferir o princípio de funcionamento do espectrômetro WDSXRF. A radiação proveniente do tubo de raios X incide sobre a amostra e provoca a emissão de radiação característica. Esta radiação é direcionada pelo colimador (“*soller slits*”) para um cristal analisador que está em um ângulo θ com o feixe. Apenas os comprimentos de onda que obedecem à Lei de Bragg são difratados e chegam ao detector. (POTTS, 1987).

Figura 2 Diagrama esquemático de um Espectrômetro de FRX WDS



Fonte Traduzido de (POTTS, 1987)

3.3. METODOLOGIA EM USO

Um dos maiores problemas na análise de material de origem geológica é o efeito matriz. Quando as amostras não apresentam homogeneidade, as interferências de todos os elementos presentes levam a uma não proporcionalidade entre concentração e intensidade de fluorescência. Esse inconveniente fomentou inúmeras formas matemáticas de correção da matriz (POTTS, 1987).

Outra forma de amenizar esse problema é o uso dos padrões com matriz semelhante às amostras. Os resultados das análises e sua exatidão dependem da disponibilidade desses padrões e que eles se pareçam o mais possível - tanto química quanto fisicamente - com as amostras (SKOOG; HOLLER; NIEMAN, 2002).

O método em uso no laboratório atualmente é o método empírico, que é o que emprega as curvas de calibração com padrão externo, fazendo uso de Materiais de Referência Certificados (MRC) combinado com o ajuste matemático do software do equipamento. O laboratório conta com diversos MRC's de origem geológica para a calibração. As interferências espectrais são obtidas na literatura e inseridas no software (JOHNSON; HOOPER; CONREY, 1999).

Com esses dois vieses as curvas de calibração são construídas. A seguir são feitas as análises da linearidade destas. Através dos gráficos, observa-se de forma visual se existem pontos muito afastados da reta, ou seja, os pontos fora da curva. Nos casos que estes existam, são eliminados tanto do gráfico quanto do cálculo da equação, assim se obtém uma relação de proporcionalidade entre concentração e intensidade de fluorescência. Com o problema da proporcionalidade amenizado, as curvas de calibração assumem a forma linear e podem ser analisadas à luz das normas para a avaliação das figuras de mérito.

3.4. VALIDAÇÃO DE METODOLOGIAS

A validação tem o objetivo de confirmar que a metodologia desenvolvida se aplica ao uso pretendido atendendo às exigências analíticas pré-definidas (INMETRO, 2020).

Conforme a ISO 17025:

O laboratório deve validar métodos não normalizados, métodos desenvolvidos pelo laboratório e métodos normalizados utilizados fora de seu escopo pretendido ou modificados de outra forma. A validação deve ser tão abrangente quanto for necessária para atender às necessidades de uma determinada aplicação ou campo de aplicação (ABNT NBR; ISO/IEC, 2017).

Em metodologias desenvolvidas para análise quantitativa existe uma série de parâmetros que devem ser avaliados no intuito de confirmar se estas são adequadas. Os parâmetros de desempenho para a validação de acordo com o INMETRO são: Seletividade,

Linearidade/Faixa de trabalho/Faixa linear de trabalho/Sensibilidade; Limite de Detecção; Limite de Quantificação; Tendência/Recuperação; Precisão (repetibilidade, precisão intermediária e reprodutibilidade) e Robustez (INMETRO, 2020).

No presente trabalho, serão avaliados Linearidade/Faixa de trabalho/Faixa linear de trabalho/Sensibilidade; Limite de Detecção; Limite de Quantificação; Precisão (repetibilidade e precisão intermediária) e exatidão para os seguintes elementos: Bário, Cromo, Cobre, Nióbio, Níquel, Chumbo, Rubídio, Estrôncio, Zinco e Zircônio em materiais geológicos.

A linearidade de um método é quando o sinal analítico é diretamente proporcional à sua concentração, e a equação matemática que descreve esta dependência é conhecida como curva de calibração com a forma vista na equação (1) Tal equação é obtida pelo método dos mínimos quadrados (INMETRO, 2020; RIBEIRO *et al.*, 2008).

$$y = a + bx \quad (1)$$

A linearidade é tida como aceitável pelo INMETRO quando o coeficiente de correlação $r^2 \geq 0,90$. Um valor maior que 0,995 é usualmente requerido, mas isto depende da metodologia. A faixa linear de trabalho é o intervalo entre a menor e a maior concentração em que a curva de calibração permanece no regime de proporcionalidade e o procedimento apresenta um nível aceitável de precisão, exatidão e linearidade (INMETRO, 2020; RIBEIRO *et al.*, 2008).

A sensibilidade analítica é a capacidade que o método tem de detectar uma variação do sinal resposta para as variações na concentração do analito, sendo assim é a inclinação da curva de calibração (SKOOG *et al.*, 2014).

O Limite de Detecção (LD) é a menor concentração da espécie de interesse que pode ser detectada pela técnica instrumental, enquanto o Limite de Quantificação (LQ) é a mais baixa concentração que pode ser quantificada dentro dos limites de precisão e exatidão do método (RIBEIRO *et al.*, 2008).

Nesse estudo a metodologia aplicada para determinar o LD e o LQ será a estimativa pelo desvio padrão do branco, vista nas equações 2 e 3, conforme a norma (INMETRO, 2020).

$$LD = \bar{x} + t_{(n-1,1-\alpha)} \times s \quad (2)$$

Onde: \bar{x} = média dos valores dos brancos da amostra; t = abscissa da distribuição de Student, dependente do tamanho da amostra e do grau de confiança; s = desvio padrão amostral dos brancos da amostra (INMETRO, 2020).

$$LQ = \bar{x} + 10 \times s \quad (3)$$

Onde: \bar{x} é a média dos valores dos brancos da amostra; s é desvio padrão amostral dos brancos da amostra.

A Precisão avalia a reprodutibilidade das medidas realizadas, ou seja, é uma medida que fornece a dispersão dos valores obtidos em torno de um valor médio (RIBEIRO et al., 2008; SKOOG et al., 2014). Além de expressar os efeitos aleatórios de uma medida e fornece a incerteza desta em dadas condições (MENDITTO; PATRIARCA; MAGNUSSON, 2007). Pode ser avaliada em três níveis:

1) Repetibilidade é obtida a partir de ensaios em condições idênticas: dentro do próprio laboratório, por um mesmo analista e com a mesma instrumentação (INMETRO, 2020; RIBEIRO et al., 2008). O número mínimo de repetições para cada nível de concentração varia de acordo com diferentes documentos de validação, mas tipicamente são entre 6 e 15 por material (INMETRO, 2020).

2) Precisão intermediária: aquela dentro de um mesmo laboratório obtida por diferentes analistas, ou em diferentes dias, ou por equipamento diferentes (INMETRO, 2020; RIBEIRO et al., 2008). Deve-se definir exatamente quais condições serão variadas (podendo ser uma ou mais) Esta representa a variabilidade dos resultados em um laboratório (INMETRO, 2020).

3) Reprodutibilidade: é a comparação interlaboratorial, que fornece precisão dos resultados obtidos para uma determinada análise realizada seguindo a mesma metodologia em diferentes laboratórios (RIBEIRO et al., 2008).

A precisão pode então ser calculada pela estimativa do desvio padrão, representado por s , fornecido pela equação 4 (SKOOG et al., 2014):

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2}{N-1}} \quad (4)$$

Onde x_i é o valor obtido, \bar{x} é a média da amostra, $N - 1$ é o número de graus de liberdade, onde N é o número de amostras. A partir desse, podemos obter a variância da amostra, que é o desvio padrão elevado ao quadrado, s^2 .

Outra figura de mérito importante na precisão é o Desvio Padrão Relativo (DPR). Este também aparece na literatura com a sigla RSD proveniente do inglês “*relative standard deviation*”. Sua avaliação é importante, pois ele relaciona o desvio padrão absoluto com o valor da média, possibilitando uma análise mais clara da qualidade dos dados. Seu cálculo é feito pela divisão do desvio padrão pelo valor da média do conjunto de dados (SKOOG et al., 2014), conforme equação (5). Deste também deriva outro valor importante, o CV (coeficiente de variação), que é o DPR multiplicado por 100.

$$DPR = s_r = \frac{s}{\bar{x}} \quad (5)$$

Existe um debate quanto aos valores absolutos aceitos para o DPR em métodos de análise de componentes minoritários ou traço. A AOAC (Association of Analytical Chemistry) sugere que para concentrações entre $1 \mu\text{g.g}^{-1}$ e $0,1 \text{cg.g}^{-1}$ o desvio padrão fique entre 11% e 3,7% (INMETRO, 2020). Mas em outras, esse valor pode ser próximo a 20%, pois leva em consideração a complexidade da amostra. Em muitos casos o efeito matriz se torna cada vez mais significativo fazendo com que baixas concentrações do analito levem a desvios cada vez maiores (SKOOG *et al.*, 2014).

A exatidão indica a proximidade entre a média dos valores experimentais (\bar{x}) e a medida do valor verdadeiro (x_v), ou certificado, é expressa pelo erro (SKOOG *et al.*, 2014). Sua avaliação pode ser feita aplicando-se a metodologia a um padrão ou material de referência ou mesmo pela comparação com resultados de outras metodologias validadas (RIBEIRO *et al.*, 2008). Todos os parâmetros em uma validação são avaliados com o intuito de obter a exatidão da metodologia em análise.

Para avaliar a exatidão, a média e desvio padrão são comparados com os valores certificados dos MRC's. Existem algumas formas de se fazer essa avaliação, O erro na análise desses MRC's é melhor maneira de avaliar a tendência desse método (SKOOG *et al.*, 2014). Nesse sentido, podem ser usados o erro absoluto (equação 6), erro relativo (equação 7) e o erro normalizado (equação 8) (SKOOG *et al.*, 2014; INMETRO, 2020).

$$E = \bar{x} - x_v \quad (6)$$

$$E_r = \frac{\bar{x} - x_v}{x_v} \times 100\% \quad (7)$$

$$E_n = \frac{\bar{x} - x_v}{\sqrt{U_{lab}^2 - U_{ref}^2}} \quad (8)$$

Onde \bar{x} = valor obtido ou média aritmética de valores obtidos experimentalmente; x_v = valor admitido como verdadeiro (valor certificado do MRC); U_{lab} = incerteza expandida do resultado do laboratório e U_{ref} = incerteza do MRC.

O erro normalizado é adotado quando o valor certificado do MRC fica fora do intervalo obtido na incerteza expandida calculada para o laboratório ($x_i \pm U_{lab}$). O valor será aceito quando $|E_n| \leq 1$ (INMETRO, 2020).

Para cálculo da incerteza expandida U adotou-se a instrução da “*European Reference Materials*” (ERM). Esta calcula a incerteza combinada como a soma da raiz quadrada das variâncias das medidas do laboratório e do MRC. Já a incerteza expandida é o dobro da incerteza combinada (LINSINGER, 2010). As equações estão a seguir:

$$\Delta_m = |C_m - C_{CRM}| \quad (9)$$

Onde Δ_m é o erro absoluto, C_m a concentração medida pelo laboratório e C_{CRM} a concentração do Material certificado.

$$u_\Delta = \sqrt{u_m^2 + u_{CRM}^2} \quad (10)$$

Onde u_Δ é a incerteza combinada, u_m^2 é a incerteza (aproximada pelo desvio padrão absoluto) das medidas do laboratório e u_{CRM}^2 é a incerteza do MRC.

Por fim a incerteza expandida:

$$U_\Delta = 2 \times u_\Delta \quad (11)$$

Quando Δ_m for menor que U_Δ o valor obtido não é significativamente diferente do valor do certificado.

4. EXPERIMENTAL

4.1. MATERIAIS:

Materiais de Referência Certificados (MRC): no presente caso os materiais são amostras de diversos tipos geológicos (rochas e minerais) de diversos pontos ao redor do planeta. Na rotina do laboratório são empregados 19 MRC's na calibração do equipamento para a análise de elementos menores na metodologia denominada "TRAH".

As fontes provedoras desses materiais são Geological Survey of Japan (GSJ); United States Geological Survey (USGS); Centre de Recherches Petrographiques et Geochimiques – France (CRPG); Canadian Certified Reference Materials Project (CCRMP) (JOCHUM *et al.*, 2005). Os dados de identificação e proveniência dos materiais foram compilados na Tabela 1..

Tabela 1 Materiais de Referência Certificados empregados na calibração

| Fornecedor | MRC | Rocha/Mineral | Fornecedor | MRC | Rocha/Mineral |
|------------|---------|---------------------|------------|--------|-----------------------|
| GSJ | JG1-a | Granodiorito | USGS | DTS-1 | Dunito |
| | JGB-1 | Gabro | | SCO-1 | Folhelho |
| | JG-2 | granito | | STM-1 | Sienito |
| | JA-1 | Andesito | | PCC-1 | Peridotito |
| | JA-2 | Andesito | CRPG | MA-N | Granito |
| | JB-2 | Basalto | | BE-N | Basalto |
| | JR-1 | Riolito | | ZW-C | Zinnwaldita (mineral) |
| | JF-1 | Feldspato (mineral) | CCRMP | LKSD-3 | Sedimento de Lago |
| | JP-1 | Peridotito | | LKSD-2 | Sedimento de Lago |
| JB-1a | Basalto | | | | |

Fonte: (GOVINDARAJU, 1994; JOCHUM *et al.*, 2005)

As concentrações de cada um dos padrões estão listadas na Tabela 2 e foram obtidas do banco de dados da Geostandards e GeoReM.

Tabela 2 Concentração dos elementos de interesse nos MRC, em $\mu\text{g.g}^{-1}$ (ppm)

| Padrão | Y | Pb | Ni | Cu | Sr | Zr | Zn | Nb | Rb | Cr | Ba |
|---------------|-------|-------|------|------|-------|------|-------|------|-------|------|-------|
| JG-1a | 31,7 | 26,97 | 6,79 | 1,47 | 189 | 122 | 37,05 | 11,4 | 185 | 19,3 | 456,5 |
| MA-N | 0,4 | 29 | 3 | 140 | 84 | 25 | 220 | 173 | 3600 | 3 | 42 |
| JG-2 | 88,2 | 32,8 | 2,1 | 0,4 | 16 | 101 | 12,7 | 15 | 297 | 7,6 | 67 |
| JA-1 | 30,6 | 5,8 | 1,8 | 42,2 | 266 | 88,3 | 90,6 | 1,7 | 11,8 | 7,3 | 307 |
| JA-2 | 18,1 | 19,3 | 142 | 28,6 | 252 | 119 | 62,7 | 9,8 | 68 | 465 | 317 |
| JB-2 | 24,9 | 5,4 | 14,2 | 227 | 178 | 51,4 | 110 | 0,8 | 6,2 | 27,4 | 208 |
| JR-1 | 45,4 | 19,1 | 0,66 | 1,4 | 1,9 | 101 | 30 | 15,5 | 257 | 2,3 | 40 |
| JF-1 | 2,99 | 33,4 | 0,4 | 0,2 | 163 | 39,1 | 3,2 | 0,5 | 264 | 5,8 | 1680 |
| BE-N | 30 | 4 | 267 | 72 | 1370 | 260 | 120 | 105 | 47 | 360 | 1025 |
| STM-1 | 46 | 17,7 | (3 | (4,6 | 700 | 1210 | 235 | 268 | 118 | (4,3 | 560 |
| DTS-1 | 0,04 | 12 | 2360 | 7,1 | 0,32 | 4 | 46 | 2,2 | 0,058 | 3990 | 1,7 |
| JGB-1 | 10,75 | 1,9 | 25,4 | 86,8 | 321 | 33,5 | 111 | 2,8 | 4 | 59,3 | 63 |
| JP-1 | 0 | 0,114 | 2460 | 5,7 | 0,003 | 6,3 | 29,5 | 1,2 | 0 | 2970 | 17 |
| PCC-1 | 0,1 | 10 | 238 | 10 | 0,4 | 10 | 42 | 1 | 0,066 | 1730 | 1,2 |
| JB-1A | 24 | 7,2 | 140 | 55,5 | 443 | 146 | 82 | 27 | 41 | 415 | 497 |
| SCO-1 | 26 | 31 | 27 | 28,7 | 174 | 160 | 103 | 11 | 112 | 68 | 570 |
| LKSD-2 | 44 | 44 | 26 | 37 | 220 | 254 | 109 | 8 | 85 | 57 | 780 |
| LKSD-3 | 30 | 29 | 47 | 35 | 240 | 178 | 152 | 8 | 78 | 87 | 680 |
| ZW-C | 33 | 80 | 11 | 39 | 17 | 82 | 1050 | 198 | 8500 | 56 | 52 |

Fonte: (GOVINDARAJU, 1994; JOCHUM *et al.*, 2005)

Para o preparo de amostras é utilizado um aglutinante, que pode ser Ácido Bórico (H_3BO_3) P.A. Merck®, ou Cera para a FRX Merck®, a depender das características das amostras.

4.2. PREPARO DE AMOSTRA

Tipicamente as amostras geológicas se apresentam na forma bruta. Deve-se proceder seu preparo a fim de obter-se uma amostra representativa em pó com tamanho de partícula de 0,074 mm (200 sieve mesh). Para isso, primeiramente foi feita a fragmentação e o quarteamento seguidos de pulverização em moinho próprio para esse fim. O IGeo conta com um setor dedicado exclusivamente ao preparo de amostras.

Após cominuídas as amostras tiveram sua umidade eliminada, para isso uma porção significativa em torno de 10 g foi colocada em estufa a 105 °C por uma noite. Caso estas amostras apresentem elevada quantidade de matéria orgânica, uma etapa de calcinação deve

ser feita a fim de eliminar, além da matéria orgânica, outros compostos voláteis que podem interferir no momento da prensagem.

Uma etapa importante em qualquer análise quantitativa é a pesagem. Esta é feita em ambiente controlado, com temperatura em torno de 23 °C e umidade relativa inferior a 60 %. Tais cuidados são fundamentais para aumentar a exatidão do valor pesado, evitando adsorção de umidade e/ou variação do equipamento por eventuais dilatações térmicas. Para o preparo da pastilha prensada, uma balança de precisão com quatro casa decimais é usada. Primeiramente pesou-se $1,0000 \pm 0,0001$ g de ácido bórico ou cera em um frasco tarado. A seguir adicionou-se $5,0000 \pm 0,0001$ g de amostra no mesmo frasco. Esses dois materiais foram homogeneizados por agitação do frasco fechado.

A confecção da pastilha foi feita por prensagem. A prensa em uso é da marca Herzog e é específica para a confecção de amostras para a FRX. Procedeu-se colocando aproximadamente 5 g de ácido bórico na prensa para se formar uma base, em seguida a mistura de amostra e aglutinante homogeneizada foi adicionada ao êmbolo e a prensa foi acionada. A prensagem é programada no equipamento. Seu tempo de duração é 3 min e sua pressão máxima atingida é 300 kN. As pastilhas obtidas têm 3,5 cm de diâmetro e aproximadamente 0,5 cm de espessura, a depender da densidade do material em análise. Um exemplo das pastilhas e porta amostra pode ser visto na Figura 3 abaixo.

Figura 3 Amostras na forma de pastilhas prensadas e porta amostras RIX 2000



Fonte: Arquivo pessoal

Para a calibração do equipamento as pastilhas de MRC são permanentes. Por se tratar de um material estável, essas foram feitas há algum tempo e são mantidas em dessecadores para manter sua integridade. São utilizadas para a calibração do equipamento e também para a

verificação de qualidade da calibração. Foram preparadas nas mesmas proporções em que se preparam as amostras na metodologia, 5:1.

Para determinar LD e LQ foram confeccionadas amostras de branco: 10 pastilhas feitas somente com 1 g de ácido bórico e outras 10 somente com 1 g de cera, ambas sobre uma base de ácido bórico.

4.3. INSTRUMENTAL:

As análises foram feitas em um Espectrômetro de Fluorescência de Raios-X por Dispersão de Comprimento de Onda (WDSXRF) RIX 2000 da Rigaku®. O espectrômetro possui tubo de Raios X de Ródio (Rh) com anodo refrigerado. Sua aceleração máxima é de 60 kV e a corrente máxima é 80 mA, resultando em um limite de potência de 3 kW. Possui sete cristais analisadores planos (LiF200; LiF220, Ge, TAP, PET e RX35). Conta com dois detectores, um de cintilação e um de Fluxo (contador proporcional com mistura argônio metano)(RIGAKU, 1992). Pode ser visto na Figura 4.

Figura 4 Espectrômetro de Raios X RIX 2000 da marca Rigaku do Laboratório de Geoquímica



Fonte: arquivo pessoal

Para cada elemento existem condições específicas de análise, desde ângulos de medição de contagens até tipo de detector. Um exemplo são as linhas de raios X, as de maior interesse estão situadas na região entre 0,1 e 10Å. Para a dispersão nos comprimentos desejados são empregados os cristais analisadores, porém, nenhum monocristal é capaz de atuar na dispersão do feixe de forma eficiente em todo este intervalo, portanto se faz necessário o uso de múltiplos cristais intercambiáveis para cobrir todo o intervalo de interesse (SKOOG; HOLLER; NIEMAN, 2002). Nesse sentido, o equipamento em questão conta com

o conjunto de sete diferentes cristais. Um exemplo das diferentes condições para cada analito é visto na Figura 5:

Figura 5 Condições de medição para o Bário

The screenshot shows the 'Measuring Condition (Quant) - Ba01' software interface. The window title is 'Measuring Condition (Quant) - Ba01'. The interface is divided into several sections:

- Excitation:** Target (Rh), Tube Voltage (60), Tube Current (40), Primary Filter (OUT).
- Optics:** Attenuator (1/1), Slit (FINE), Crystal (LIF1), Detector (SC).
- PHA Setting:** L.L. (100), U.L. (300).
- Background Condition:** Background Calculation Method (1 or 2 points), Background Fitting Method (Linear).
- 2-theta_Time:** Includes a 'Setting...' button, a table for peak and background data, Meas. points (3), and BG coefficients (BG1: 0.00000e+000, BG2: 0.00000e+000).
- Intensity Integration - No:** Includes a 'Setting...' button and fields for Start, End, Time, and Step.

| | Peak | BG1 | BG2 |
|---------------|--------|--------|--------|
| 2-theta (deg) | 87.090 | 85.650 | 88.190 |
| Time (sec) | 60 | 20 | 20 |

Fonte: Captura de imagem do Software do equipamento.

No caso dessa metodologia desenvolvida, denominada TRAH, alguns destes parâmetros foram os mesmos para todos os elementos de interesse, contudo existe a possibilidade de variação conforme a necessidade.

Por exemplo, dependendo da massa atômica de cada elemento, uma tensão deve ser aplicada para que o comprimento de onda gerado esteja de acordo com a transição eletrônica desejada. A massa atômica também influencia em qual detector deve ser empregado. Além disso, o cristal analisador também vai depender do desejo de maior dispersão ou maior intensidade de reflexão, como no caso de terras raras, onde se deseja maior dispersão, se faz uso de um cristal como o LiF(220) (SALVADOR, [199-]).

Os parâmetros constantes foram: energia de 60 kV e 40 mA, filtro primário no modo “out”, atenuador na razão 1/1, tempo de contagem no pico de 60 s e no background de 20 s, e modo do “Slit” sendo “fine”. A Tabela 3 apresenta as condições instrumentais de operação que foram variadas para cada elemento: linhas espectrais de análise, cristal, detector e ângulos.

Tabela 3 Condições de análise para cada elemento

| Elemento | Linha espectral | crystal | Detector | Angulo | BK 1 | BK 2 |
|-----------|-----------------|---------|----------|--------|--------|--------|
| Ba | L α | LIF1 | SC | 87,090 | 85,650 | 88,190 |
| Cr | K α | LIF1 | SC | 69,320 | 68,400 | 70,790 |
| Cu | K α | LIF3 | PC | 45,125 | 44,125 | 45,625 |
| Nb | K α | LIF1 | SC | 21,395 | 20,920 | 23,200 |
| Ni | K α | LIF3 | PC | 48,795 | 46,940 | 49,570 |
| Pb | L β_1 | LIF1 | SC | 28,240 | 27,610 | 28,680 |
| Rb | K α | LIF1 | SC | 26,615 | 26,100 | 27,200 |
| Sr | K α | LIF1 | SC | 25,150 | 24,600 | 25,725 |
| Y | K α | LIF1 | SC | 23,790 | 23,050 | 24,420 |
| Zn | K α | LIF1 | SC | 41,785 | 41,100 | 42,400 |
| Zr | K α | LIF1 | SC | 22,454 | 21,820 | 23,210 |

Fonte: autoria própria

Alguns dos dados apresentados na tabela 3 podem ser vistos na figura 6, em uma captura do software. Além disso, pode-se ver o tempo total da análise por amostra, sendo este 32 min e 31s, tipo de amostra “*bulk*”, metodologia empírica, entre outros.

Figura 6 Visão geral da metodologia criada TRAH

The screenshot shows the 'Group Condition (Quant) - TRAH' window. It includes a menu bar (File, Help) and two tabs: 'Main' and 'Detailed'. The 'Detailed' tab is active, displaying the following information:

- Component Data**
- Sample Model:** Bulk
- Total Measuring Time:** 31min 31sec
- Analysis Method:** Empirical

Below this information are four buttons for configuration: 'Definition etc...', 'Digit/Unit...', 'Auto BG Subtraction...', 'Internal Std Correction...', 'Overlap Correction...', 'Calibration Constants...', 'Sensitivity Correction...', and 'Drift Correction...'. A 'Meas. Cond. List...' button is also present.

The 'Meas. Cond. List...' table contains the following data:

| No | Comp. | Def. | Digit | Unit | M.C. | Spectrum |
|----|-------|------|--------|------|------|----------|
| 1 | Fe | EMP | xx.xxx | wt% | Fe01 | Fe-KA |
| 2 | Mn | EMP | xx.xxx | wt% | Mn60 | Mn-KA |
| 3 | Ti | EMP | xx.xxx | wt% | Ti01 | Ti-KA |
| 4 | V | EMP | xxxx.x | ppm | V 01 | V -KA |
| 5 | Sn | EMP | xxxx.x | ppm | Sn01 | Sn-KA |
| 6 | Th | EMP | xxxx.x | ppm | Th01 | Th-LA |
| 7 | U | EMP | xxxx.x | ppm | U 01 | U -LA |
| 8 | Y | EMP | xxxx.x | ppm | Y 01 | Y -KA |
| 9 | Pb | EMP | xxxx.x | ppm | Pb01 | Pb-LB1 |
| 10 | Ni | EMP | xxxx.x | ppm | Ni01 | Ni-KA |
| 11 | Cu | EMP | xxxx.x | ppm | Cu01 | Cu-KA |
| 12 | Sr | EMP | xxxx.x | ppm | Sr01 | Sr-KA |
| 13 | Zr | EMP | xxxx.x | ppm | Zr01 | Zr-KA |
| 14 | Zn | EMP | xxxx.x | ppm | Zn01 | Zn-KA |
| 15 | Nb | EMP | xxxx.x | ppm | Nb01 | Nb-KA |
| 16 | Rb | EMP | xxxx.x | ppm | Rb01 | Rb-KA |
| 17 | Cr | EMP | xxxx.x | ppm | Cr01 | Cr-KA |
| 18 | Ba | EMP | xxxx.x | ppm | Ba01 | Ba-LA |

Fonte: Captura de imagem do Software do equipamento.

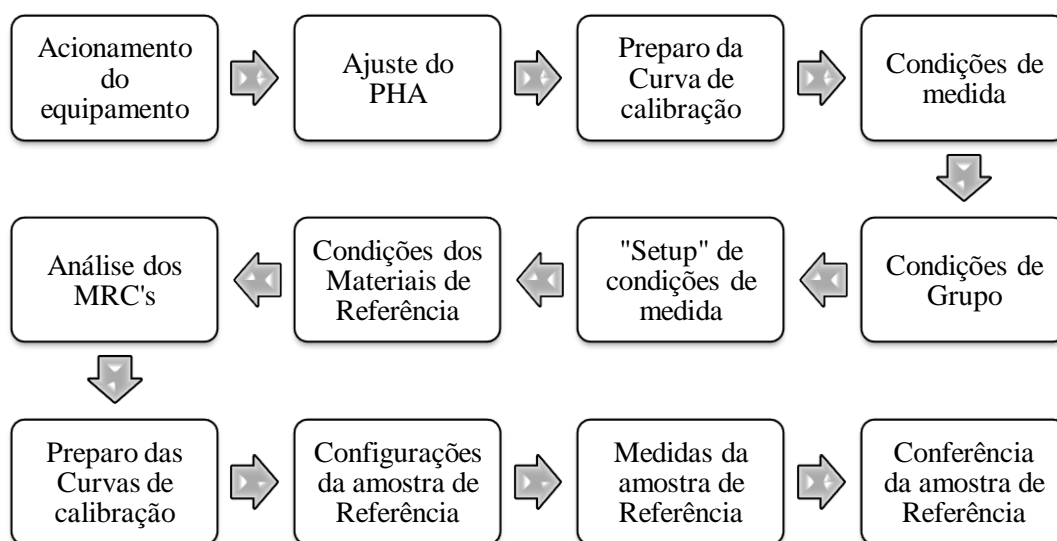
4.4. CALIBRAÇÃO DO ESPECTRÔMETRO E ANÁLISES

Na metodologia em uso são utilizados os 19 padrões vistos na Tabela 2. O tempo de calibração se entende por mais de 10 horas, pois cada padrão leva a aproximadamente 32 min para ser analisado na metodologia TRAH. Essa grande quantidade de padrões se dá em função do Efeito Matriz.

A calibração não é feita frequentemente, devendo o analista ter controle dos resultados e avaliar se uma nova calibração se faz necessária, sendo este mais um motivo para a determinação das figuras de mérito da metodologia. A calibração atual foi feita em março de 2022. Por ser uma metodologia não destrutiva, as pastilhas de MRC's são reutilizadas a cada calibração, sem novo preparo, para preservar o MRC. As pastilhas são armazenadas em dessecadores.

O programa analítico é feito no software do equipamento, nele se definem todos os parâmetros de análise, conforme tabela 3. Um fluxograma com as etapas de montagem de um programa de análise quantitativa pode ser visto no esquema da Figura 7. Neste programa também se inserem os dados de cada padrão, sua nomenclatura e a concentração certificada de todos os elementos a serem analisados. Além disso, se adicionam os dados para correção do efeito matriz.

Figura 7 Fluxograma das etapas de montagem do Programa para Análise quantitativa.



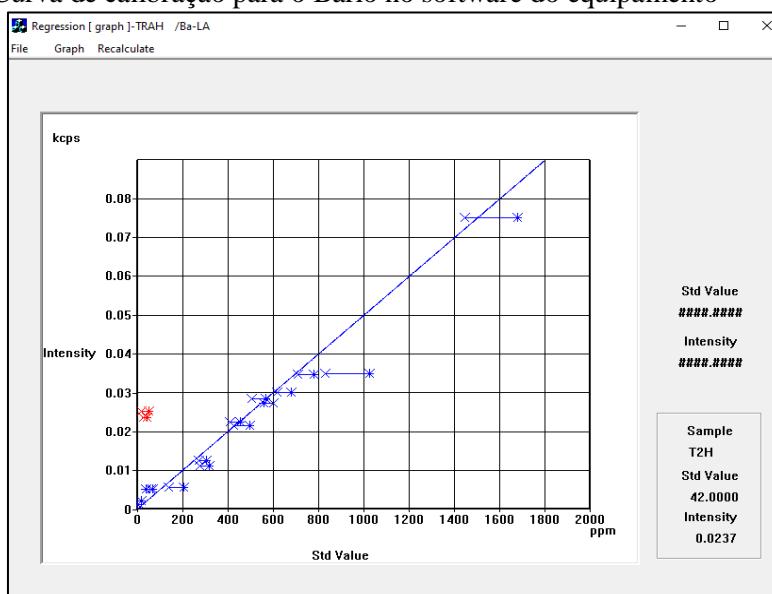
Fonte: adaptado de (RIGAKU, 1992)

Após o programa preparado, as análises dos MRC's são procedidas e as curvas de calibração podem ser analisadas. Estas são montadas pelo próprio software, e o operador tem

acesso para analisar pontos fora da curva e, assim, fazer os ajustes conforme a necessidade para manter a faixa de trabalho o mais linear possível.

Na sessão de “*Regression*” é possível realizar a análise de pontos fora da curva e ajustá-los, caso se julgue necessário. Os coeficientes da equação de ajuste linear são fornecidos pelo equipamento a cada ajuste feito. O ajuste pode ser visual ou mais analítico, analisando a tabela de resultados. Na Figura 8 podemos ver como exemplo a curva de calibração para o Bário. Os pontos em vermelho foram os pontos excluídos da análise por não obedecerem a uma tendência de linearidade.

Figura 8 Curva de calibração para o Bário no software do equipamento



Fonte: Captura de imagem do Software do equipamento.

Na curva do Bário é possível visualizar também a correção que o equipamento faz considerando o efeito matriz. Os pontos que são ‘ * ’ são ajustados e viram ‘ x ’, e no caso do Bário o ajuste foi realmente importante. Possibilitando a aproximação dos pontos da reta aumentando assim a linearidade e precisão analítica. Os valores dos coeficientes de correção da matriz são inseridos na fase de preparo do método.

Na área de recálculo do software obtêm-se os valores B e C que são coeficientes da equação linear obtida, onde B é o coeficiente angular e C o coeficiente linear. Nesse caso uma série de correções matemáticas é feita, e os valores finais recalculados podem ser vistos na Figura 9. Os valores em fundo azul são os que foram mantidos e os em fundo branco foram excluídos da curva.

Figura 9 Valores de concentração dos padrões e respectivas intensidade no software após eliminação dos pontos fora da curva (método visual).

| Calib. | Order | Lower Limit | Upper Limit | Fixed Point |
|--------|-------|-------------|-------------|---------------------------|
| Low | 1 | 0.0000 | 2000.0000 | <input type="radio"/> No |
| Middle | | | | <input type="radio"/> Yes |
| High | | | | |

| Sample | Std Value | Intensity | Calculated Deviation |
|--------|-----------|-----------|----------------------|
| T1H | 458.0000 | 0.0226 | 126.7813 -331.2187 |
| T2H * | 42.0000 | 0.0237 | 377.5107 335.5107 |
| T3H | 67.0000 | 0.0053 | -177.6476 -244.6476 |
| T4H | 307.0000 | 0.0126 | -26.9720 -333.9720 |
| T5H | 317.0000 | 0.0112 | -51.5505 -368.5505 |
| T6H | 208.0000 | 0.0057 | -103.4409 -311.4409 |
| T7H | 40.0000 | 0.0052 | -177.4306 -217.4306 |
| T8H | 1680.0000 | 0.0751 | 1054.1292 -625.8708 |
| T9H | 1025.0000 | 0.0349 | 363.8012 -661.1989 |
| T10H | 560.0000 | 0.0274 | 164.2210 -395.7791 |

Fonte: Captura de imagem do Software do equipamento.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Por padrão a avaliação da linearidade é feita observando o valor do coeficiente de correlação R^2 . O critério de aceitação comumente adotado é o do INMETRO de $R^2 > 0,90$. Infelizmente o software é antigo e não fornece o coeficiente de correlação R^2 , em vez disso, ele apresenta outro dado, denominado “Accuracy”, que também é empregado para apresentar a qualidade da curva e o ajuste dos pontos. Esse termo, segundo o fabricante, representa um erro, uma dispersão dos valores dos padrões e dos valores das análises no método empírico, portanto, quanto menor melhor (RIGAKU, 1992). Ele pode ser calculado pela equação a seguir:

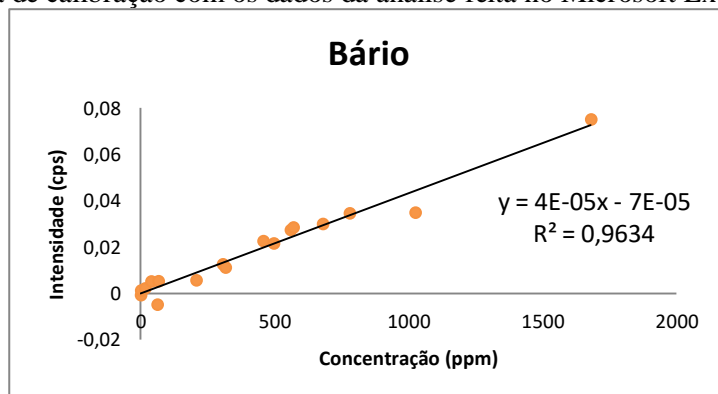
$$\sigma_d = \sqrt{\frac{(C_i - W_i)^2}{n - m}} \quad (12)$$

Onde C_i é a concentração do padrão, W_i é o valor de concentração obtido na análise da amostra, $(n - m)$ são os graus de liberdade, n é o número de padrões, e m é igual a 2 para formulas de ajuste linear e 3 para ajustes quadráticos. Em casos onde há correção de matriz, os valores dos coeficientes são adicionados.

Nesse cenário, a linearidade foi avaliada de forma visual no software do equipamento. Para fins de comparação, curvas no programa Microsoft Excel foram feitas para cada um dos analitos. E o ajuste linear pelo método dos mínimos quadrados que é o método do Excel. Nessas curvas também foram excluídos os mesmo pontos para que a comparação seja mais fiel à feita pelo software. O gráfico gerado e a respectiva equação bem como o coeficiente de correlação para o Bário podem ser vistos na Figura 10. Como o software realiza a correção do

efeito matriz, a curva no Excel apresentará diferenças significativas nos coeficientes da equação.

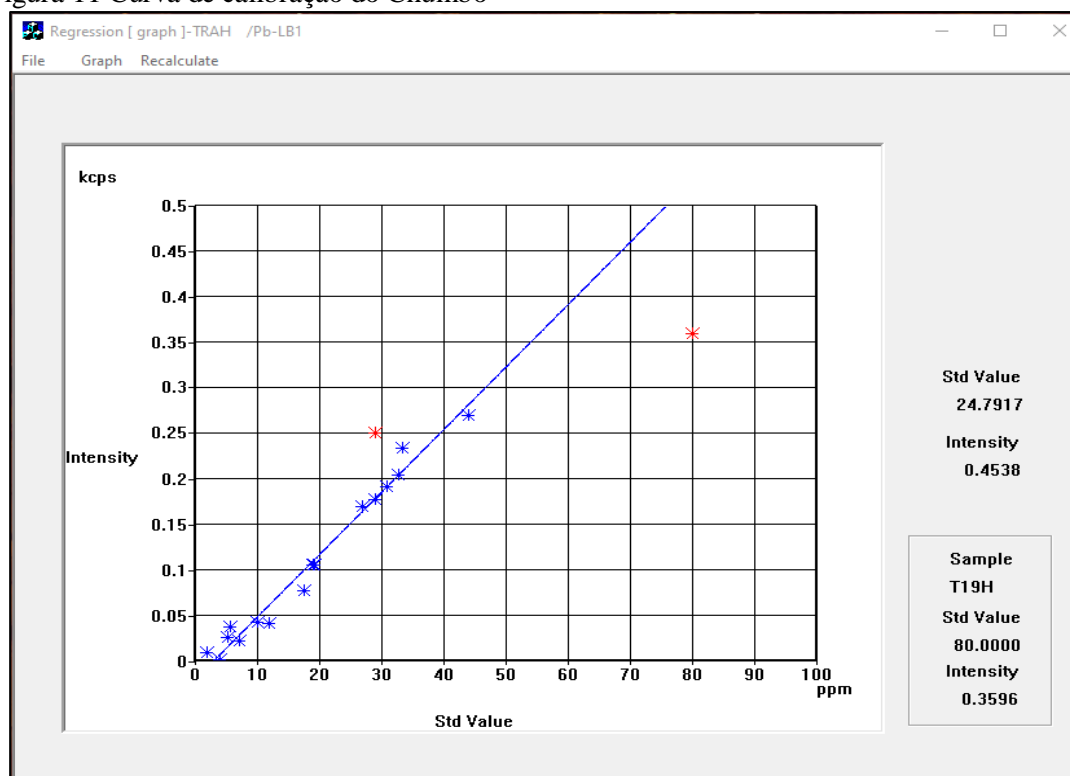
Figura 10 Curva de calibração com os dados da análise feita no Microsoft Excel



Fonte: autoria própria

No caso do Bário, a curva do Excel teve um R^2 de 0,96, o que é um valor aceitável pelas normas, mas certamente o valor de trabalho é ainda mais próximo de 1. As curvas de cada elemento feitas pelo software podem ser vistas no Apêndice A. Aqui apenas um exemplo na Figura 11 da curva para o Chumbo.

Figura 11 Curva de calibração do Chumbo



Fonte: Captura de imagem do Software do equipamento.

Os dados obtidos para cada um dos elementos são apresentados na Tabela 4. Os valores obtidos de R^2 também são apresentados. No caso de alguns elementos, o ajuste matemático feito pelo software foi muito significativo, assim optou-se por não fazer o cálculo

em função das muitas correções matemáticas necessárias, dado que seria somente uma estimativa e não o valor realmente empregado pelo software.

Tabela 4 Dados de calibração recuperados do software para cada elemento

| Elemento | B (Coef. angular) | C (Coef. linear) | Accuracy | R² (estimado) |
|-----------------|--------------------------|-------------------------|-----------------|---------------------------------|
| Bário | 0,0000 | -1,1361 | 20,6922 | 0,9634 |
| Cromo | 41,6964 | -1,5730 | 14,7692 | 0,9981 |
| Cobre | 10,7814 | -1,4106 | 3,6492 | - |
| Niobio | 6,2762 | 5,2779 | 4,5001 | 0,9651 |
| Níquel | 8,7465 | -4,5621 | 3,6669 | 0,9987 |
| Chumbo | 10,6608 | 3,2258 | 1,9788 | 0,9428 |
| Rubídio | 9,1361 | 2,7340 | 3,8679 | 0,9914 |
| Estrôncio | 10,7304 | 2,7552 | 10,3501 | 0,9627 |
| Ytrio | 6,2248 | -0,8155 | 3,6839 | - |
| Zinco | 9,555084 | -5,44462 | 2,9961 | 0,9885 |
| Zircônio | 5,9960 | 3,2575 | 7,4411 | 0,9753 |

Fonte: autoria própria

Nessa tabela também podemos analisar a sensibilidade da metodologia, através do valor B, coeficiente angular. Notamos uma baixíssima sensibilidade para o Bário, com coeficiente angular igual a zero. Os outros elementos apresentam uma sensibilidade em torno de 5 a 10 e o elemento mais sensível é o Cromo, com o valor de 41,6964. Com relação à dispersão (“accuracy”) vemos que o bário é o que apresenta o pior resultado dentre os elementos analisados e o chumbo apresenta o melhor.

Com respeito à faixa de trabalho, cada elemento teve seu valor estimado através dos limites de quantificação obtidos a partir do branco e dos valores máximos dos MRC’s adotados para confecção das curvas, podendo ser visto na tabela 5.

Tabela 5 Faixa de trabalho para os 11 elementos em ppm

| Elemento | Faixa de trabalho | Elemento | Faixa de trabalho |
|-----------------|--------------------------|-----------------|--------------------------|
| Y | 10,3 – 88,2 | Rb | 20 – 297 |
| Pb | 19,2 – 44 | Cr | 19,6 – 3990 |
| Cu | 35,2 – 227 | Ba | 274,5 - 1680 |
| Sr | 10,3 – 1370 | Nb | 6,9 – 268 |
| Zr | 8,5 – 260 | Ni | 50 - 2460 |
| Zn | 40,5 – 1050 | | |

Fonte: autoria própria

Para os Limites de detecção e quantificação foram analisadas as 10 pastilhas de cera e as 10 de ácido bórico. Como citado anteriormente, as estimativas de LD e LQ foram feitas

aplicando-se as equações (2) e (3). Os dados referentes a estas análises estão na tabela a seguir.

Tabela 6 Dados obtidos a partir dos brancos de amostras, valores em $\mu\text{g.g}^{-1}$ (ppm)

| | | Y | Pb | Ni | Cu | Sr | Zr | Zn | Nb | Rb | Cr | Ba |
|---------------------|-----------|----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| Branco ácido bórico | \bar{x} | -2,81 | 2,06 | 18,96 | 12,99 | 2,55 | 3,73 | 5,72 | 0,94 | 10,88 | 0,26 | 0,48 |
| | s | 0,46 | 1,21 | 1,42 | 1,44 | 0,78 | 0,48 | 3,48 | 0,32 | 0,36 | 1,41 | 27,40 |
| | CV % | -16,39 | 58,58 | 7,48 | 11,12 | 30,56 | 12,83 | 60,88 | 34,45 | 3,35 | 542,17 | 5708,87 |
| | LD | 3,86 | 4,81 | 22,20 | 16,28 | 4,33 | 4,82 | 13,66 | 1,68 | 11,71 | 3,47 | 62,96 |
| | LQ | 7,42 | 14,13 | 33,15 | 27,44 | 10,34 | 8,52 | 40,54 | 4,18 | 14,53 | 14,36 | 274,51 |
| Branco Cera | \bar{x} | -2,66 | 2,58 | 22,99 | 14,51 | 2,28 | 4,09 | 42,71 | 1,31 | 11,24 | 0,19 | -15,14 |
| | s | 0,76 | 1,66 | 2,70 | 2,07 | 0,54 | 0,36 | 25,36 | 0,56 | 0,88 | 1,94 | 33,56 |
| | CV % | -28,75 | 64,56 | 11,73 | 14,24 | 23,72 | 8,77 | 59,37 | 42,54 | 7,82 | 1025,69 | -221,58 |
| | LD | 4,40 | 6,37 | 29,14 | 19,22 | 3,51 | 4,91 | 100,53 | 2,58 | 13,25 | 4,61 | 61,37 |
| | LQ | 10,29 | 19,22 | 49,96 | 35,17 | 7,68 | 7,68 | 296,30 | 6,89 | 20,04 | 19,56 | 320,43 |

Fonte: autoria própria

Optou-se por realizar tal avaliação nos dois materiais em função de ambos serem utilizados no preparo de amostras a depender das características destas. Assim, tem-se os valores para as duas situações. Aqui podemos perceber como a metodologia tem baixa sensibilidade para o bário, dado que seu LQ foi o mais alto com valores maiores que $270 \mu\text{g.g}^{-1}$. Já o elemento com melhor sensibilidade, o Cromo, apresentou um LQ de acordo com o esperado para a metodologia, em torno de $15 \text{ a } 20 \mu\text{g.g}^{-1}$.

No que tange à precisão as avaliações foram feitas através da repetibilidade e da precisão intermediária. Para as confrontações da metodologia como MRC foi escolhido de forma arbitrária o padrão JG-1a, padrão de granodiorito proveniente do Japão.

Para a repetibilidade foram adotadas seis repetições da análise no mesmo MRC, com mesmo equipamento, analista e no mesmo dia. Esse número é o mínimo exigido pelo INMETRO. Os valores são apresentados na Tabela 7.

Tabela 7 Dados para o padrão JG-1a utilizados para avaliar a repetibilidade, em $\mu\text{g.g}^{-1}$ (ppm)

| JG-1a | | | | | | | | | | | |
|--------------|-------|-------|-------|-------|--------|--------|-------|------|--------|-------|--------|
| repetição | Y | Pb | Ni | Cu | Sr | Zr | Zn | Nb | Rb | Cr | Ba |
| 1 | 32,8 | 27,2 | 17,1 | 11,2 | 215,8 | 120,2 | 27,7 | 7,4 | 179,9 | 15,5 | 441,7 |
| 2 | 33,4 | 26,5 | 16,6 | 11,7 | 215,6 | 120,1 | 26,7 | 7,6 | 179,4 | 17,6 | 503,7 |
| 3 | 33,2 | 26,6 | 16,1 | 10,7 | 216 | 119,5 | 28,2 | 7,1 | 180,3 | 15,7 | 458,1 |
| 4 | 33,1 | 26,2 | 16,9 | 12,2 | 215,6 | 119,4 | 26,6 | 7,2 | 179,3 | 18,2 | 458 |
| 5 | 34 | 26,6 | 16,7 | 11,1 | 214,6 | 119 | 28,1 | 6,9 | 179 | 15,7 | 526,6 |
| 6 | 33 | 26,6 | 17,2 | 11,6 | 215 | 119,9 | 27,9 | 7,5 | 179,1 | 16,1 | 529,3 |
| MEDIA | 33,25 | 26,62 | 16,77 | 11,42 | 215,43 | 119,68 | 27,53 | 7,28 | 179,50 | 16,47 | 486,23 |
| s | 0,42 | 0,33 | 0,40 | 0,53 | 0,53 | 0,46 | 0,71 | 0,26 | 0,50 | 1,14 | 38,37 |
| CV (%) | 1,26 | 1,22 | 2,38 | 4,62 | 0,25 | 0,39 | 2,56 | 3,62 | 0,28 | 6,94 | 7,89 |

Fonte: autoria própria

Os critérios de aceitação para a repetibilidade se dão em função do CV. São adotados critérios de acordo com a concentração estimada dos analitos. No presente estudo a norma recomenda um CV entre 3,7% e 11%, pois os analitos ocorrem na faixa de 1ppm a 0,1% m/m. (INMETRO, 2020) Com esse critério adotado, todos os elementos ficaram abaixo de 11% e foram aceitos e considerados reprodutíveis.

Na avaliação da precisão intermediária, o mesmo padrão JG-1a é utilizado como controle. Foram selecionadas as últimas 10 análises deste para calcular média, desvio padrão, e coeficiente de variação. Dados podem ser vistos na Tabela 8.

Tabela 8 Leituras do padrão JG-1a para cálculos da precisão intermediária, em $\mu\text{g.g}^{-1}$ (ppm)

| Data | Y | Pb | Ni | Cu | Sr | Zr | Zn | Nb | Rb | Cr | Ba |
|------------|-------|-------|-------|-------|--------|--------|-------|------|--------|-------|--------|
| 17/03/2022 | 33,4 | 27,5 | 17,3 | 9,5 | 217,3 | 119,5 | 26,6 | 7,1 | 180,6 | 16,4 | 441 |
| 17/03/2022 | 33,4 | 27,8 | 17,4 | 10,6 | 216,6 | 120,5 | 27,22 | 6,8 | 180,3 | 17 | 477,1 |
| 18/03/2022 | 32,9 | 28 | 17,3 | 10,9 | 215,4 | 119,3 | 26,8 | 7,7 | 180,2 | 18,4 | 542,8 |
| 22/03/2022 | 33 | 27,5 | 16,1 | 10,3 | 215,7 | 119,4 | 28,4 | 7,2 | 179,1 | 20,2 | 499,9 |
| 23/03/2022 | 33,5 | 27,1 | 17,8 | 10,8 | 216,4 | 122,9 | 27,6 | 7 | 180,8 | 17,9 | 448,3 |
| 24/03/2022 | 32,9 | 27,3 | 16,6 | 9,2 | 216 | 121,3 | 27,1 | 7,1 | 180,1 | 14,7 | 432,6 |
| 25/03/2022 | 33,2 | 27,6 | 17,5 | 11,2 | 216,9 | 120,1 | 26,8 | 6,9 | 179,4 | 15,5 | 462,2 |
| 28/03/2022 | 33,7 | 28,6 | 18,5 | 11 | 216,5 | 119,7 | 27,5 | 6,5 | 180,1 | 20,3 | 470,2 |
| 29/03/2022 | 32,6 | 29,1 | 16,5 | 10,9 | 216,1 | 120,3 | 27,6 | 8 | 180,2 | 15,1 | 435,5 |
| 31/03/2022 | 33,9 | 26,9 | 17,6 | 10,7 | 215,9 | 120,9 | 27 | 6,9 | 180,5 | 19 | 491,5 |
| MEDIA | 33,25 | 27,74 | 17,26 | 10,51 | 216,28 | 120,39 | 27,26 | 7,12 | 180,13 | 17,45 | 470,11 |
| DESVPAD | 0,4 | 0,68 | 0,7 | 0,66 | 0,57 | 1,1 | 0,53 | 0,44 | 0,52 | 2,04 | 34,43 |
| CV (%) | 1,21 | 2,43 | 4,04 | 6,29 | 0,26 | 0,92 | 1,95 | 6,13 | 0,29 | 11,68 | 7,32 |

Fonte: autoria própria

Assim como para a repetibilidade a precisão intermediária se baseia no CV. Aqui foi adotado o critério de 15% de tolerância. Nesse caso, como podemos ver na Tabela 8, todos os elementos também foram considerados aceitos para a precisão intermediária.

Para avaliação da exatidão da metodologia foram calculados os erros com relação ao MRC JG-1a conforme as equações (6) e (7). Os valores são vistos na tabela 9, a seguir.

Tabela 9 Avaliação da exatidão no MRC JG-1^a, em ug.g⁻¹ (ppm)

| JG-1a | Y | Pb | Ni | Cu | Sr | Zr | Zn | Nb | Rb | Cr | Ba |
|--------------|-------|-------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|-------|--------|
| tabelado | 31,7 | 26,97 | 6,79 | 1,47 | 189 | 122 | 37,05 | 11,4 | 185 | 19,3 | 456,5 |
| Média (n=10) | 33,25 | 27,74 | 17,26 | 10,51 | 216,28 | 120,39 | 27,26 | 7,12 | 180,13 | 17,45 | 470,11 |
| erro | 1,55 | 0,77 | 10,47 | 9,04 | 27,28 | -1,61 | -9,79 | -4,28 | -4,87 | -1,85 | 13,61 |
| erro % | 4,89 | 2,86 | 154,20 | 614,97 | 14,43 | -1,32 | -26,42 | -37,54 | -2,63 | -9,59 | 4,89 |

Fonte: autoria própria

Um valor do erro relativo $\leq 5\%$ em alguns casos pode ser aceitável, sendo, no entanto este um valor de caráter indicativo. Nesse âmbito, pode-se afirmar que a metodologia é exata para os elementos Ítrio, Chumbo, Zircônio, Rubídio e Bário. Considerando que existem inconsistências na literatura quanto aos valores tabelados de alguns elementos desse MRC, adotou-se uma tolerância maior do erro relativo, igual a 15%. Sendo assim podem ser considerados exatos também: Estrôncio e Cromo. Já para os elementos que ficaram a cima de 15% considera-se que a metodologia não apresentou exatidão, são eles: Níquel, Cobre, Zinco e Nióbio.

Existem várias possíveis causas para essa discordância, desde a calibração do equipamento para estes elementos até problemas no preparo de amostras. Mas o que é determinante de fato é que o padrão selecionado não é adequado para o controle de todos os elementos em análise. As concentrações do padrão JG-1a para os elementos que apresentaram erro maior que o tolerado estão abaixo do limite de quantificação estabelecido anteriormente. Vide tabela a seguir.

Tabela 10 Comparação dos valores tabelados e Limites de quantificação estabelecidos na metodologia para o MRC JG-1a

| | Ba | Cr | Cu | Nb | Ni | Pb | Rb | Sr | Y | Zn | Zr |
|-----------------|--------|-------|-------|------|-------|-------|-------|-------|-------|--------|------|
| LQ ¹ | 274,51 | 14,36 | 27,44 | 4,18 | 33,15 | 14,13 | 14,53 | 10,34 | 7,42 | 40,54 | 8,52 |
| LQ ² | 320,43 | 19,56 | 35,17 | 6,89 | 49,96 | 19,22 | 20,04 | 7,68 | 10,29 | 296,30 | 7,68 |
| JG-1a | 458 | 18,6 | 1,3 | 12 | 6,4 | 27 | 180 | 185 | 31,6 | 38,8 | 121 |

Fonte: autoria própria

Onde LQ¹ é o limite de quantificação em ácido bórico e o LQ² em cera.

O que se nota é que existe uma inadequação entre a curva de calibração e as baixas concentrações de alguns elementos neste padrão. Com exceção do Nióbio, os outros

elementos reprovados na exatidão se encontram fora da faixa de trabalho das curvas feitas, e, portanto tal padrão não se adéqua para essa avaliação.

Com o intuito de sanar esse problema, foi escolhido um segundo padrão que apresenta os valores de concentração tabelados a cima dos limites de quantificação de todos os analitos. O escolhido foi o MRC de Andesito JA-2. Uma breve análise de erro absoluto e relativo foi efetuada neste padrão também. Os resultados, bem como os limites de quantificação, são vistos na tabela a seguir.

Tabela 11 Valores de erro para o padrão de Andesito JA-2, em $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ (ppm)

| JA-2 | Ba | Cr | Cu | Nb | Ni | Pb | Rb | Sr | Y | Zn | Zr |
|-----------------|--------|--------|-------|--------|--------|-------|-------|-------|-------|--------|-------|
| LQ ¹ | 274,51 | 14,36 | 27,44 | 4,18 | 33,15 | 14,13 | 14,53 | 10,34 | 7,42 | 40,54 | 8,52 |
| LQ ² | 320,43 | 19,56 | 35,17 | 6,89 | 49,96 | 19,22 | 20,04 | 7,68 | 10,29 | 296,30 | 7,68 |
| tabelado | 317 | 465 | 28,6 | 9,8 | 142 | 19,3 | 68 | 252 | 18,1 | 62,7 | 119 |
| analisado | 247,2 | 288,6 | 32,2 | 7,6 | 115,2 | 18 | 76,6 | 234,2 | 19,4 | 60 | 116,8 |
| Erro abs | -69,8 | -176,4 | 3,6 | -2,2 | -26,8 | -1,3 | 8,6 | -17,8 | 1,3 | -2,7 | -2,2 |
| Erro % | -28,24 | -61,12 | 11,18 | -28,95 | -23,26 | -7,22 | 11,23 | -7,60 | 6,70 | -4,50 | -1,88 |

Fonte: autoria própria

Uma questão a se considerar é que esse padrão foi analisado somente uma vez, não tendo uma média de valores nem desvio padrão, sugerindo assim que esses dados podem ser melhorados. Então o que pode ser feito é adotar esse padrão como novo padrão de controle, dado que seus valores tabelados ficam a cima dos limites de quantificação e apresenta um menor erro para os elementos anteriormente inaptos.

Para análise do erro normalizado, calcular a incerteza expandida é recomendado pela norma. Nesse caso foi feito conforme recomendado pela ERM também para o padrão de controle JG-1a. Esses dados podem ser expandidos para amostras e MRC's de composição semelhante. Os valores são vistos na tabela 12.

Tabela 12 Incerteza expandida U para os elementos de interesse no padrão JG-1a

| | Y | Pb | Ni | Cu | Sr | Zr | Zn | Nb | Rb | Cr | Ba |
|-----------------------|-------|-------|-------|------|-------|--------|------|------|------|-------|--------|
| Δ_m | 1,55 | 0,77 | 10,47 | 9,04 | 27,28 | 1,61 | 9,79 | 4,28 | 4,87 | 1,85 | 13,61 |
| u_Δ | 1,03 | 0,88 | 0,71 | 0,67 | 1,27 | 6,68 | 2,65 | 0,46 | 2,10 | 2,81 | 50,19 |
| U_Δ | 2,07 | 1,76 | 1,42 | 1,34 | 2,54 | 13,36 | 5,29 | 0,92 | 4,20 | 5,61 | 100,38 |
| $\Delta_m - U_\Delta$ | -0,52 | -0,99 | 9,05 | 7,70 | 24,74 | -11,75 | 4,49 | 3,36 | 0,67 | -3,76 | -86,77 |

Fonte: autoria própria

O critério para avaliação da incerteza é a comparação com o padrão através da ultima linha da tabela. Quando $\Delta_m < U_\Delta$, o valor da média obtido nas análises do MRC é tido como aceito. Na tabela podemos ver que os elementos Itrio, Chumbo, Zircônio, Cromo e Bário ficaram dentro desse intervalo. Já os elementos discrepantes pode-se então fazer o Erro normalizado, pela equação (8). E os valores calculados para todos os elementos estão na

tabela a seguir. O critério para avaliação do erro normalizado é que ele deve ser menor que 1 em módulo, $|En| \leq 1$. Vemos os resultados na tabela 13. Pelo erro normalizado, os valores seriam aceitos somente para Pb, Zr, Cr e Ba.

Tabela 13 Valores de erro normalizado En para todos os elementos

| | Y | Pb | Ni | Cu | Sr | Zr | Zn | Nb | Rb | Cr | Ba |
|----|-----|-----|-----|-----|------|-----|-----|------|-------|------|-----|
| En | 1,3 | 0,5 | 7,5 | 6,8 | 21,7 | 0,1 | 6,8 | -4,8 | -81,2 | -1,0 | 0,0 |

Fonte: autoria própria

Fazendo uma análise de todas as formas de erro e incerteza, bem como analisando o segundo padrão, concluiu-se que os elementos aprovados e tidos como exatos foram Ítrio, Chumbo, Zircônio, Cromo, Bário, Estrôncio, Cromo, Cobre e Zinco. Ou seja, somente Níquel e Nióbio não podem ser tidos como exatos na metodologia atual TRAH. Um resumo desses dados é visto na Tabela 14.

Tabela 14 Resumo das figuras de mérito para cada um dos analitos no JG-1^a

| | Y | Pb | Ni | Cu | Sr | Zr | Zn | Nb | Rb | Cr | Ba |
|-----------------------|-------|-------|-------|-------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| 'Accuracy' | 3,68 | 1,98 | 3,67 | 3,65 | 10,35 | 7,44 | 2,99 | 4,50 | 3,87 | 14,77 | 20,69 |
| R ² estim. | >0,9 | >0,9 | >0,9 | >0,9 | >0,9 | >0,9 | >0,9 | >0,9 | >0,9 | >0,9 | >0,9 |
| Sensib. | 6,22 | 10,66 | 8,75 | 10,78 | 10,73 | 5,99 | 9,55 | 6,28 | 9,14 | 41,70 | 0,00 |
| LD ¹ | 3,86 | 4,81 | 22,2 | 16,28 | 4,33 | 4,82 | 13,66 | 1,68 | 11,71 | 3,47 | 62,96 |
| LQ ¹ | 7,42 | 14,13 | 33,15 | 27,44 | 10,34 | 8,52 | 40,54 | 4,18 | 14,53 | 14,36 | 274,51 |
| LD ² | 4,4 | 6,37 | 29,14 | 19,22 | 3,51 | 4,91 | 100,53 | 2,58 | 13,25 | 4,61 | 61,37 |
| LQ ² | 10,29 | 19,22 | 49,96 | 35,17 | 7,68 | 7,68 | 296,3 | 6,89 | 20,04 | 19,56 | 320,43 |
| Tabelado | 31,7 | 26,97 | 6,79 | 1,47 | 189 | 122 | 37,05 | 11,4 | 185 | 19,3 | 456,5 |
| \bar{x} | 33,25 | 27,74 | 17,26 | 10,51 | 216,28 | 120,39 | 27,26 | 7,12 | 180,13 | 17,45 | 470,11 |
| s | 0,4 | 0,68 | 0,7 | 0,66 | 0,57 | 1,1 | 0,53 | 0,44 | 0,52 | 2,04 | 34,43 |
| CV | 1,21 | 2,43 | 4,04 | 6,29 | 0,26 | 0,92 | 1,95 | 6,13 | 0,29 | 11,68 | 7,32 |
| E | 1,55 | 0,77 | 10,47 | 9,04 | 27,28 | -1,61 | -9,79 | -4,28 | -4,87 | -1,85 | 13,61 |
| E% | 4,66 | 2,78 | 60,66 | 86,01 | 12,61 | -1,34 | -35,90 | -60,11 | -2,70 | -10,60 | 2,90 |
| U _Δ | 2,07 | 1,76 | 1,42 | 1,34 | 2,54 | 13,36 | 5,29 | 0,92 | 4,20 | 5,61 | 100,38 |
| En | 1,33 | 0,53 | 7,46 | 6,81 | 21,73 | 0,05 | 6,84 | -4,75 | -81,25 | -0,98 | -0,01 |

Fonte: autoria própria

Onde LD¹ e LQ¹ são referentes ao Branco de Ácido bórico e LD² e LQ² referentes ao branco de cera.

5. CONCLUSÃO

As figuras de mérito investigadas no presente estudo foram linearidade, faixa de trabalho, sensibilidade, limites de detecção e quantificação, precisão e exatidão. Cada elemento teve suas análises individuais avaliadas.

Ao analisar todos os dados pode-se concluir que a metodologia é sensível para todos os elementos com exceção do Bário. É reprodutível e apresenta precisão intermediária para todos os elementos. Visto que mesmo que haja erro, os resultados obtidos para todos os elementos do padrão são concordantes entre si, pois todos os valores do coeficiente de variação foram menores que 15%.

Já no que diz respeito à exatidão do método, nem todos os elementos em análise passaram nos testes. O valor de tolerância estabelecido para o erro relativo foi de 15%. Os elementos que podem ser afirmados que apresentaram exatidão nas dadas condições são Bário, Cromo, Chumbo, Rubídio, Ítrio, Estrôncio e Zircônio ao analisar o padrão JG-1a. Analisando o MRC JA-2, temos como exatos também os elementos cobre e zinco. Os reprovados nos testes obtiveram erro relativo maior que 15%. Esses elementos foram Níquel e nióbio. Sugere-se então adotar o MRC JA-2 como o padrão de controle a partir de agora.

Os problemas nos elementos inexatos podem ter origem em inúmeras fontes. Uma grande fonte de erro pode ser o efeito matriz que é muito importante nesta técnica. Assim como os valores de referência desses materiais. Por mais que haja inúmeras publicações com o intuito de estabelecer um valor único para esses dados, muitas delas discordam entre si, causando uma grande incerteza nos valores de referência.

Outras fontes de erro podem ser o preparo de amostra, e até mesmo a calibração da metodologia TRAH. Uma avaliação mais criteriosa dos parâmetros de calibração pode vir a melhorar tais dados, ou seja, sugere-se adotar critérios claros e reprodutíveis no momento de ajuste das curvas, como um cálculo ou alguma normatização.

Tendo em vista o tempo de pandemia, em que o equipamento pouco entrou em operação por praticamente dois anos, pode-se afirmar que a metodologia atendeu às expectativas em sua maior parte. Apesar de apresentar algumas inconsistências, a calibração na metodologia TRAH se mostrou aplicável por ser reprodutível e apresentar bom grau de exatidão.

Outra sugestão para aperfeiçoar a metodologia é, a partir dos dados de limites de quantificação, rever todos os MRC's empregados na construção das curvas. Podendo se eliminar e/ou incluir outros que se adequem mais aos limites da metodologia.

Uma avaliação periódica das figuras de mérito aqui determinadas deve ser adotada. A sugestão é que se faça a determinação desses valores toda vez que se fizer uma nova calibração e também avaliar periodicamente a cada mês para verificar se a calibração ainda está adequada.

6. TRABALHOS FUTUROS

Visando aperfeiçoar a metodologia, pretende-se refazê-la para os elementos Ni e Nb, reavaliando as curvas de calibração e até mesmo os MRC's empregados, seus valores de referência e efeitos de matriz que possam ter resultado na inexatidão destes. Além disso, estabelecer uma metodologia de análise de pontos fora da curva é extremamente importante, para que esta não seja dependente do operador e sua experiência. A norma utilizada sugere alguns métodos, dentre eles o teste de Grubbs.

Mostrou-se necessário também a reavaliação das curvas de calibração: sua construção, faixa de trabalho e MRC's empregados. Pretende-se fazer testes a partir de padrões com concentrações acima dos limites de detecção e também realizar o controle da exatidão com MRC's que se ajustem melhor ao escopo da curva. Com essas duas etapas, acredita-se que haverá aperfeiçoamento da metodologia para todos os elementos;

A partir desta experiência de validação e aperfeiçoamento visa-se expandi-la para todas as metodologias do laboratório. Validando a metodologia em uso para elementos maiores e também outras metodologias que estão em desenvolvimento ou que venham a ser desenvolvidas.

Algumas sugestões para controle de qualidade do laboratório como um todo são a adoção de gráficos de controle do desvio padrão dos MRC's e estabelecer um calendário de reavaliação das metodologias;

BIBLIOGRAFIA

ABNT NBR; ISO/IEC. **Requisitos gerais para a competência de laboratórios de ensaio e calibração**. [S. l.: s. n.], 2017.

BARREDA, M. F. G. *et al.* Determination of minor and trace elements in geological materials used as raw ceramic materials. **Boletín de la Sociedad Espanola de Ceramica y Vidrio**, [s. l.], v. 55, n. 5, p. 185–196, 2016.

GOVINDARAJU, K. Compilation of Working Values and Sample Description for 383 Geostandards. **Geostandards Newsletter**, [s. l.], v. 18, n. July, p. 1–158, 1994.

HINRICHS, R. **FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X**. Porto Alegre: [s. n.], 2009.

HITACHI. **Principle of XRF Analysis**. [S. l.], 2001. Disponível em: <https://www.hitachi-hightech.com/global/products/science/tech/ana/xrf/descriptions/#top>. Acesso em: 3 abr. 2022.

INMETRO, I. N. D. M. T. E. Q. Orientação sobre validação de métodos analíticos. **Inmetro**, [s. l.], p. 30, 2020.

JOCHUM, K. P. *et al.* GeoReM: A new geochemical database for reference materials and isotopic standards. **Geostandards and Geoanalytical Research**, [s. l.], v. 29, n. 3, p. 333–338, 2005.

LINSINGER, T. Application Note 1, ERM European Reference Materials. **European Comission Reference Materials**, [s. l.], p. 2–3, 2010.

MENDITTO, A.; PATRIARCA, M.; MAGNUSSON, B. Understanding the meaning of accuracy, trueness and precision. **Accreditation and Quality Assurance**, [s. l.], v. 12, n. 1, p. 45–47, 2007.

POTTS, P. J. X-ray fluorescence analysis: principles and practice of wavelength dispersive spectrometry. *In: A HANDBOOK OF SILICATE ROCK ANALYSIS*. Dordrecht: Springer Netherlands, 1987. p. 226–285.

RIBEIRO, F. A. D. L. *et al.* Planilha de validação: Uma nova ferramenta para estimar figuras de mérito na validação de métodos analíticos univariados. **Química Nova**, [s. l.], v. 31, n. 1, p. 164–171, 2008.

RIGAKU, C. **X-ray fluorescence spectrometer rix3100/2100/3001 operation manual**. [S. l.: s. n.], 1992.

SALVADOR, V. L. R. **ESPECTROMETRIA DE FLUORESCENCIA DE RAIOS-X**. São Paulo: [s. n.], [199-].

SALVADOR, V. L. R. Fluorescência de Raios X. *In: BRANCO, R. O. (org.). Química Forense sob olhares eletrônicos*. 1. ed. Campinas, SP: Milenium Editora Ltda,

2005. v. 1, p. 73–114.

SKOOG, D. *et al.* **Fundamentos de Química Analítica**. Tradução ded. São Paulo: Cengage Learning, 2014. v. 1

SKOOG, D.; HOLLER, J.; NIEMAN, T. **Princípios de Análise Instrumental**. Trad. 5^a Eed. [S. l.]: Bookman, 2002.

WEGNER, A. C. *et al.* High-precision laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry determination of trace elements in geological glasses by internal standardization. **Brazilian Journal of Geology**, [s. l.], v. 51, n. 3, 2021.

APÊNDICE A – CURVAS DE CALIBRAÇÃO OBTIDAS NO SOFTWARE

