

# **VALIDAÇÃO DO MÉTODO E AVALIAÇÃO DA INCERTEZA NA DETERMINAÇÃO DE MAIORES E MENORES CONSTITUINTES EM SOLOS E SEDIMENTOS POR WDXRF**

**Marcos A. Scapin, Ivone M. Sato, Vera L. R. Salvador e Valdirene O. Scapin**

Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN / CNEN - SP)  
Av. Professor Lineu Prestes 2242  
05508-000 São Paulo, SP  
mascapin@ipen.br

## **RESUMO**

A validação de métodos analíticos é um dos fatores importantes às todas atividades de química analítica e um requisito fundamental no sistema da qualidade de um laboratório analítico. Na validação de um método é necessário considerar todas as fontes de incerteza associada à medição. Neste artigo, são apresentados os testes estatísticos aplicados para a validação do método na determinação de Na<sub>2</sub>O, MgO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, K<sub>2</sub>O, CaO, MnO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, V, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Sr, Y e Zr em amostras de solo; utilizando a técnica de fluorescência de raios X com dispersão de comprimento de onda (WDXRF) com o método de parâmetros fundamentais. É apresentado um procedimento de preparação de amostra, em forma de pastilhas prensadas, que eliminam as fontes de incerteza provenientes da pesagem, granulometria, densidade e umidade. A acurácia do método foi avaliada com as amostras certificadas JB2, JP1 e JG1a da Geological Survey of Japan e CRM 2704 da NIST. Os resultados obtidos, em relação aos valores certificados, apresentaram os valores de Z-score de  $-2\sigma < z < 2\sigma$  para todos elementos, com exceção do Na<sub>2</sub>O, que apresentou um valor entre  $-3\sigma < z < 3\sigma$ ; comprovando a validade do método.

## **1. INTRODUÇÃO**

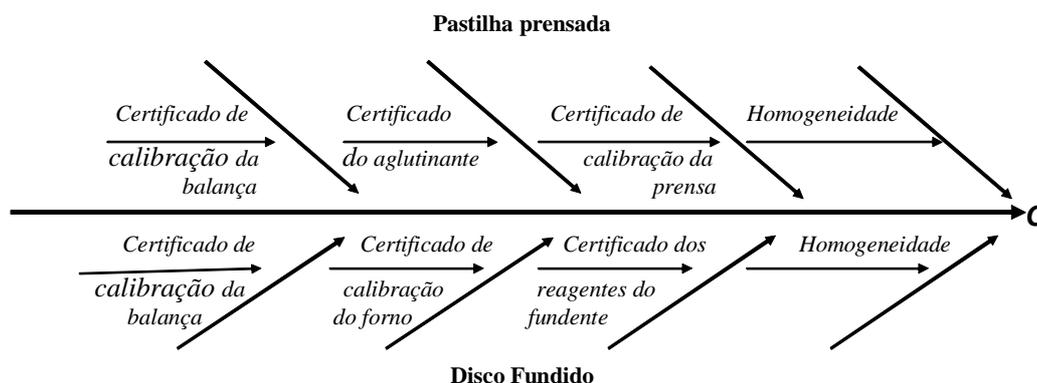
Quando uma medição é realizada, este resultado é somente uma aproximação ou estimativa do valor do mensurando. Sendo assim, a expressão completa que representará o valor de tal mensurando deverá incluir a incerteza de medição.

A incerteza é um parâmetro associado ao resultado de uma medição, e é caracterizada como a dispersão dos valores que podem ser razoavelmente atribuídos ao mensurando, segundo o Guia para a Expressão da Incerteza de Medição[1]. A estimativa de incerteza de medição é estabelecida a partir de identificação de variáveis que contribuem para incerteza e seus valores.

Na determinação de elementos em amostras de solo e sedimentos pela técnica de fluorescência de raios X, as fontes que contribuem para a estimativa da incerteza dependem do procedimento de preparação de amostra, do procedimento de medida e do instrumento utilizado.

Em relação à preparação de amostra, os procedimentos mais utilizados são o de disco fundido e pastilha prensada. Uma análise detalhada dos fatores, que influenciam o resultado analítico, pode ser representada no diagrama de causa e efeito, mais conhecida como espinha de peixe. Esta ferramenta é muito útil, pois facilita a identificação das possíveis fontes de incerteza na medição das grandezas medidas. A FIG. 1 mostra o diagrama de causa e efeito das fontes de incerteza associadas ao procedimento de preparação de amostra para disco fundido e pastilha

prensada. O vetor central representa o mensurando e as suas ramificações as contribuições dos diferentes fatores que afetam o resultado da análise.



**FIGURA 1. Diagrama de causa e efeito das fontes de incerteza associadas ao processo de preparação de amostra.**

Em relação aos métodos de medida, os mais utilizados são a de curva de calibração e o de parâmetros fundamentais; em ambos os casos a maior fonte de incerteza é a repetitividade das contagens de medidas.

O método de Parâmetros Fundamentais[3] baseia-se na determinação da sensibilidade instrumental para cada elemento ensaiado. Utilizando-se amostras “padrão” ou materiais de referências certificados, pode-se estabelecer uma correlação entre a sensibilidade instrumental e o número atômico do elemento, que são armazenadas em uma biblioteca[4]. A sensibilidade instrumental é um fator de conversão entre a intensidade medida e a teórica, e é função, principalmente, do sistema óptico do equipamento, da eficiência de reflexão do cristal analisador, tubo de raios X e sua condição de excitação e da eficiência das contagens do detector. Portanto, a sensibilidade experimental é distinta para cada linha de emissão fluorescente característica de elemento químico[2]. Dessa forma, por meio de dados armazenados na “biblioteca de sensibilidade”, é possível analisar os elementos de número atômico  $Z=8$  (oxigênio) a  $Z=92$  (urânio) em concentrações altas (percentuais) bem como no nível de traço.

Neste trabalho, apresentamos um procedimento de análise para amostras de solos e sedimentos com fontes de incerteza reduzidas na preparação das amostras, que eliminam as fases como a de pesagem, adição de aglutinantes e homogeneização. A determinação dos elementos maiores e menores constituintes e elementos traços foi realizada utilizando o método de parâmetros fundamentais[4]. A validação da metodologia foi realizada aplicando-se testes estatísticos para a determinação de limite de quantificação, Critério de Chauvenet, Critério de Cochran e ANOVA para avaliação da homogeneidade e teste Z-score para avaliação da exatidão.

## 2. EXPERIMENTAL

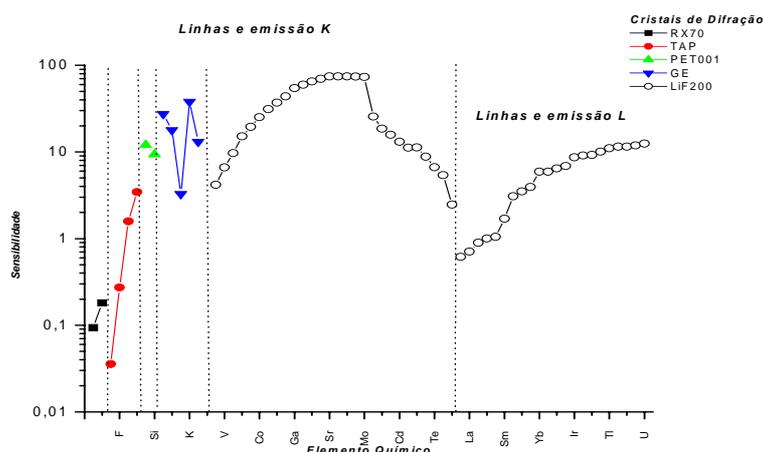
### 2.1. Preparação de Amostra

Quantidade de amostras entre 100 a 500mg são acondicionadas em um cilindro (suporte situado na própria prensa hidráulica) e quantidade entre 2 e 3g de ácido bórico são adicionadas à amostra. Esses materiais são compactados sob pressão de 5 ton. (100MpA) por

1 minuto, obtendo-se uma pastilha prensada de 20mm de diâmetro. As pastilhas prensadas, assim preparadas, eliminam as fontes de incerteza oriundas das etapas de pesagem (calibração de balança), introdução de impurezas (adição de material aglutinante) e homogeneidade na preparação de amostra.

### 2.1.1. Curva de Sensibilidade

Na FIG.2 é mostrada a relação entre a sensibilidade instrumental e o número atômico para as linhas de emissão K e L, obtidas para o espectrômetro da Rigaku Co., Modelo RIX 3000, por meio de amostras padrões e materiais de referencia certificados[5].



**FIGURA 2 – Relação entre a sensibilidade instrumental e o número atômico para as linhas de emissão K e L. (WDXRF – Rigaku Co, RIX 3000, 1996, tubo de Rh).**

### 2.1.2. Limite de Quantificação

O limite de quantificação para o Método de Parâmetros Fundamentais está relacionado com o de detecção instrumental, visto que o espectro contínuo e as linhas características emitidas pelos elementos são parâmetros de cálculo para a sensibilidade[6].

Portanto, cada pico espectral é constituído de uma área correspondente às intensidades de raios X característicos (denominada intensidade líquida) de um elemento  $i$  e uma fração correspondente ao *continuum* ou *background* (BG). O limite de quantificação LQ ( $\mu\text{g g}^{-1}$ ) para cada elemento  $i$  é diretamente relacionado com a intensidade do  $BG_i$  (cps) sob o pico desse elemento de acordo com Eq (1):

$$LQ_{\mu\text{g g}^{-1}} = \frac{3}{m} * \frac{\sqrt{BG_i}}{TBG} \quad (1)$$

Este limite pode ser expresso como uma concentração elementar ( $\mu\text{g g}^{-1}$ ), num nível de confiança de 95%, que resulta em uma intensidade líquida igual a três vezes a intensidade do BG (cps): onde;  $m$  = sensibilidade (quociente entre intensidade teórica e intensidade medida) determinada na curva de sensibilidade;  $BG_i$  = intensidade de radiação de fundo na

posição de pico expresso em contagem por segundo (cps) e  $T_{BG}$  = tempo total (tempo de contagem na posição de pico e background (s)).

A intensidade de BG foi calculada por meio da Eq (2).

$$BG_I = \frac{i_1(2\theta_3 - 2\theta_2) + i_3(2\theta_2 - 2\theta_1)}{2\theta_3 - 2\theta_1} \quad (2)$$

Onde:  $i_1, i_3$  = intensidade da radiação de fundo, à esquerda e à direita do pico, respectivamente;  $2\theta_2, 2\theta_1, 2\theta_3$  = posição de ângulo ( $2\theta$ ) de Bragg no pico, à esquerda e à direita do pico, respectivamente.

### 2.1.3. Validação do Método

Para a validação da metodologia e avaliação do modelo de algoritmo de parâmetros fundamentais instalado no espectrômetro (Rigaku Co. - Modelo RIX 3000), foram aplicados testes estatísticos aos resultados dos materiais de referência certificados JB2 (rocha ígnea – basalto), JP1 (rocha ígnea - peridotita) e JG1a (rocha ígnea - granodiorita) da Geological Survey of Japan (GSJ) e CRM-2704 – Buffalo River Sediment da NIST. Para a eliminação dos valores dispersos (outliers) foi aplicado o teste de rejeição do Critério de Chauvenet [7] (6 repetições) para os conjuntos de dados de cada elemento. Após a eliminação dos “outliers”, a média e o seu desvio padrão foram recalculados.

Posteriormente, foi aplicado o critério de Cochran[8], que se baseia na lei de distribuição da relação entre o valor da maior variância encontrada com a soma de todas as variâncias, como pré-requisito para análise das variâncias (ANOVA).

$$C < \frac{s_{\max}^2}{\sum s_i^2} \quad (4)$$

onde:

$C$  = valor tabelado do Critério de Cochran (nível de confiança 95%);  $s_{\max}^2$  = valor da maior variância;  $\sum s_i^2$  = somatória de todas as variâncias;

Comparando-se o valor calculado com o valor tabelado, verificou-se que  $C_{\text{tabelado}} < C_{\text{calculado}}$ , logo, não houve dispersão entre os resultados. Em seguida procedeu-se o cálculo da incerteza, segundo a Eq.(5).

$$U = \pm t_{n-1, \alpha/2} \frac{s}{\sqrt{n}} \quad (5)$$

$t_{n-1, \alpha/2}$  = valor tabelado da função distribuição t de Student;  $s$  = desvio padrão de replicatas;  $n$  = replicas

A avaliação da exatidão foi obtida calculando-se os valores de Z-score com base na variação dos desvios, segundo a Eq.(6), que pondera o desvio padrão da amostra certificada e o desvio padrão do laboratório[7]. Aceita-se como resultado satisfatório os valores dentro do nível de  $-3\sigma < z < 3\sigma$ .

$$z = \frac{\bar{x}_{\text{det}} - x_{\text{cert}}}{\sqrt{\sigma_{\text{det}}^2 + \sigma_{\text{cert}}^2}} \quad (6)$$

#### 2.1.4. Resultados e Discussão

Na TAB. 1 são apresentados os valores obtidos da média, incerteza (calculada para um nível de 95% de confiança), coeficiente de variação percentual (C.V. %), limite de quantificação e correspondentes valores certificados da amostra JB2 (rocha ígnea – basalto).

**Tabela 1. Valores certificados e determinados da amostra certificada (GSJ) JB2 (rocha ígnea – basalto)**

elemento	valor certificado %	incerteza certificada	valor Determinado %	incerteza determinado	C.V. %	Limite de Quantificação
SiO <sub>2</sub>	53,3	0,4	52,54	0,03	0,1	0,0005
TiO <sub>2</sub>	1,17	0,04	1,17	0,01	0,9	0,0015
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15,1	0,3	14,59	0,02	0,1	0,0005
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	14,2	0,5	13,77	0,01	0,1	0,0007
MnO	0,22	0,01	0,21	0,01	4,8	0,0007
MgO	4,6	0,2	4,54	0,02	0,4	0,0005
CaO	9,8	0,2	9,61	0,01	0,1	0,0006
Na <sub>2</sub> O	2,05	0,14	2,06	0,02	0,1	0,0005
K <sub>2</sub> O	0,42	0,04	0,41	0,01	0,9	0,0005
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,098	0,018	0,1002	0,003	0,1	0,0005
mg kg <sup>-1</sup>						
Sr	178	19	189	1,4	0,7	15
Zr	51	6	52	0,8	1,5	16
V	575	36	547	7,2	1,3	10
Y	25	3	27	1,2	4,4	15
Ni	16,6	6,7	17	0,6	3,5	8
Zn	108	11	106	2,6	2,5	13
Cr	28	5	30	0,5	1,7	7
Cu	225	16	219	3,4	1,6	9
Ga	17	3	18,0	0,5	2,8	9
Co	38	7	33	4,4	13,3	7

Os resultados mostram a eficiência do procedimento de preparação de amostra para a redução das fontes de incerteza e do algoritmo de parâmetros fundamentais utilizado para a determinação quantitativa dos compostos e elementos. Podemos observar que o grau de concordância entre as réplicas de amostras medidas em termos de coeficiente de variação percentual para os compostos constituintes são inferiores a 1%, com exceção ao MnO que apresentou um valor de 4,8%. Para os elementos menores constituintes e traço, a precisão, em termos de coeficiente de variação percentual é inferior a 5%, exceção ao Co, que apresentou um valor de 13,3%.

Na TAB. 2 são apresentados os valores de Z-score dos composto e elementos referentes aos materiais de referência GSJ, JB2, JP1, JG1a e NIST CRM 2704. Podemos observar que em todas as amostras os valores de Z-score estão entre  $-2 < Z < 2$ , com exceção de Na<sub>2</sub>O na amostra JG1a ( $Z=2,8$ ). Considerando que os valores entre  $-3 < Z < 3$  são aceitos, pode-se concluir que a metodologia proposta é precisa e exata e atendendo os requisitos metrológicos de um método de análise.

**Tabela 2. Valores calculados de Z-score para os mat6rias de refer6ncia - GSJ JB2, JP1, JG1a -NIST - CRM-2704.**

Composto	Valores Z-score				elemento	Valores Z-score			
	JB2	JP1	JG1a	NIST 2704		JB2	JP1	JG1a	NIST 2704
SiO <sub>2</sub>	-1,8	1,5	-0,6	0,5	Sr	0,6	***	0,3	***
TiO <sub>2</sub>	-0,03	0,1	0,2	0,7	Zr	0,1	***	0,4	***
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-1,7	2,0	-1,0	0,5	V	-0,8	***	***	2,1
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-0,9	0,0	1,0	0,4	Y	0,7	***	***	***
MnO	-0,5	-0,3	0,1	-2,0	Ni	0,1	-2,2	***	0,6
MgO	-0,2	1,7	0,3	1,3	Zn	-0,2	-0,3	***	-0,2
CaO	-0,8	1,3	-0,7	-0,7	Cr	0,3	-1,8	***	-0,9
Na <sub>2</sub> O	0,1	0,4	-2,8	-0,6	Cu	-0,3	***	***	-0,6
K <sub>2</sub> O	-0,2	1,2	1,3	1,0	Ga	0,4	***	***	***
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,7	1,4	1,5	-0,8	Co	-0,6	-0,2	***	-0,8
					Pb	***	***	0,1	-1,4

\*\*\*< Limite de Quantifica77o

### 3. CONCLUS77ES

A metodologia proposta permite determinar simultaneamente elementos maiores e menores e tra77o em matrizes geol77gicas (sedimentos e rochas) com um n77mero reduzido de fontes de incerteza na prepara77o de amostra. Os tratamentos estat77sticos aplicados aos materiais de refer6ncia JB2, JP1 e JG1a (Geological Survey of Japan) e CRM-2704 – Buffalo River Sediment (NIST) permitiram validar a metodologia.

### REFERENCIAS

- [1] Guia para a Express77o da Incerteza de Medida77o, ABNT, INMETRO, terceira edi777o brasileira em l77ngua portuguesa, 2003.
- [2] SHIRAIWA, T. e FUJINO, N., *Theoretical calculation of fluorescent X-ray intensities in fluorescent X-ray spectrochemical analysis*, Jpn. J. Appl. Phys, vol. 5, 886-899, 1966.
- [3] ROUSSEAU, R. M. and BOIVIN, J.A., *The Rigaku Journal*, vol. 13, N771, 1998.
- [4] KATAOKA, Y., *Standard less X-ray fluorescence spectrometry-fundamental parameter method using sensitivity library*, *The Rigaku Journal*, vol.6, 33-39, 1989.
- [5] SCAPIN, M. A., *Aplica777o da Difra777o e Fluoresc6ncia de Raios X (WDXRF): Ensaio em Argilominerias*. Mestrado, IPEN, 2003.
- [6] ROUSSEAU, R., *Detection limit and estimate of uncertainty of analytical XRF results*, *The Rigaku Journal*, vol. 18/ N772, 2001.
- [7] SANTOS, V.M., *Instrumenta777o e Medida; elementos de an77lises estat77sticas*, Universidade de Aveiro, 2001.
- [8] CHUI, Q. S. H., *Estat77stica b77sica aplicada 77 an77lise qu77mica*, Divis777o de Qu77mica, agrupamento de an77lises qu77mica, IPT, S77o Paulo, 1996.