



## **Efeito matriz e outras interferências frequentes em análises quantitativas geológicas de elementos traços por WDXRF**

Ceel Daniel da Silva<sup>1</sup>, Simone Patrícia Aranha da Paz<sup>2</sup>, Genilson Pereira Santana<sup>3</sup>

### **Resumo**

A fluorescência de raios X por dispersão de comprimento de onda (WDXRF) é uma excelente opção, frente a outras técnicas analíticas, na determinação da composição química de materiais geológicos. Contudo, as análises de elementos traços por WDXRF apresentam diversos problemas ocasionados pela mineralogia, tamanho das partículas, interferência espectral e efeito de matriz. O objetivo desse artigo é apresentar as principais dificuldades e soluções metodológicas encontradas no uso da técnica de WDXRF para análises quantitativas de amostras geológicas. As referências usadas neste trabalho foram buscadas na base de dados do *Google Scholar*, *Web of Science* e *Scopus*, totalizando 45 referências, além de livros especializados na área. Neste trabalho é constatado que a preparação das amostras é pré-requisito essencial para reduzir ou mesmo eliminar os problemas causados pelo tamanho das partículas e mineralogia. O uso de recursos computacionais é intrinsecamente importante para corrigir os efeitos da interferência espectral e o efeito de matriz, este último, seus efeitos negativos podem ser reduzidos com a aplicação de métodos matemáticos e/ou estatísticos, como métodos de coeficiente de influência empíricos (CIE) e parâmetros fundamentais (PF). Por fim, ao superar todos os problemas apresentados os resultados das determinações por WDXRF são confiáveis e suas curvas de calibração podem ser usadas por longos períodos.

**Palavras chaves:** WDXF, efeito de matriz, interferência espectral, correção do efeito de matriz.

**Matrix effect and other frequent interferences in quantitative geological analysis of trace elements by WDXRF.** X-ray fluorescence by wavelength dispersion (WDXRF) is an excellent option compared to other analytical techniques in determining the chemical composition of geological materials. However, the analysis of trace elements by WDXRF presents several problems caused by mineralogy, particle size, spectral interference and matrix effect. The objective of this article is to present the main difficulties and methodological solutions found in the use of the WDXRF technique for the quantitative analysis of geological samples. The references used in this work were searched in the Google Scholar database, Web of Science and Scopus, totaling 45 references, as well as specialized books in the area. In this work it is verified that the preparation of samples is an essential prerequisite for reducing or even eliminating problems caused by particle size and mineralogy. The use of computational resources is intrinsically important to correct the effects of spectral interference and matrix effect, the latter, its negative effects can be reduced with the application of mathematical and / or statistical methods, such as methods of empirical coefficient of influence (ECI) and fundamental parameters (FP). Finally, by overcoming all problems presented the results of the determinations by WDXRF are reliable and their calibration curves can be used for long periods.

**Keywords:** WDXF, matrix effect, spectral interference, matrix effect correction.

<sup>1</sup> Técnico CRPM/Manaus, aluno Mestrado Química/UFAM, Manaus, AM, E-mail: ceel.daniel@cprm.gov.br

<sup>2</sup> Professora, Instituto de Geociências, UFPa, Belém, Pará

<sup>3</sup> Professor Titular, Departamento Química/UFAM, Manaus, AM, E-mail: gsantana@ufam.edu.br



## 1. Introdução

A espectrometria de fluorescência de raios X (XRF) é uma técnica de análise instrumental multielementar, baseada na medida das intensidades dos raios X emitidos por elementos químicos presentes em uma amostra, quando irradiada por um feixe energético de raios X primários provenientes de uma fonte de excitação (JANSSENS, 2004; JENKINS et al., 1999). Mais especificamente, o fenômeno de fluorescência de raios X ocorre quando as vacâncias das camadas mais internas, cujo átomo sofrera inicialmente com a ejeção de elétrons promovida pelos raios X primários incidentes, são preenchidas por elétrons das camadas mais externas, ocorrendo liberação de fótons característicos do elemento (KLEIN; DUTROW, 2012).

A WDXRF começou a ser disponível comercialmente em meados da década de 1940, modernamente essa técnica é capaz de detectar e quantificar quase a totalidade dos elementos da tabela periódica, comumente a partir do flúor ao urânio. Além disso, a técnica possui uma grande capacidade de precisão e acurácia analítica, cuja medida quantitativa da faixa de concentração começa na ordem de poucas dezenas de ppm e vai até os 100% (HELSEN; KUCZUMOW, 2002; JENKINS et al., 1999).

A WDXRF é uma técnica rápida, que permite análises químicas da amostra sob a forma sólida, sem a necessidade das laboriosas etapas de abertura (solubilidade da amostra em meio líquido), embora também se possa fazer a análise sob a forma líquida nessa técnica. Por isso tem sido amplamente empregada, seja na pesquisa acadêmica ou industrial, destaque para as áreas de controle da qualidade, geologia, ciências dos materiais e ambientais (ARAI, 2006; BROUWER, 2010).

A despeito das características e qualidades da técnica de WDXRF, existem nela algumas desvantagens frente a outras técnicas analíticas convencionais. Isso devido ao fato de que em suas análises quantitativas, a intensidade da linha espectral característica de um elemento presente na amostra é relacionada com a sua concentração. Não obstante, nem sempre essa relação é linear, pois existem características físicas, químicas e mineralógicas da amostra que podem causar

esses desvios. Podem-se elencar como os principais fatores que contribuem para sua não linearidade: a mineralogia, o tamanho das partículas, a interferência espectral e o efeito de matriz (JENKINS et al., 1999; MARKOWICZ, 2008).

## 2. Metodologia

A metodologia empregada para este artigo foi baseada na pesquisa de palavras-chave nos principais sistemas de buscas acadêmicos, *Web of Science*, *Scopus* e *Google Scholar*. Contudo, o sistema de buscas escolhido para avaliar a quantidade de obras acadêmicas relativas ao assunto em questão foi o *Google Scholar*, pois seu mecanismo de busca oferece um refinamento de busca mais aprimorado e uma cobertura mais ampla, embora o *Web of Science* e *Scopus* forneçam resultados semelhantes (HARZING; ALAKANGAS, 2016).

As palavras-chave utilizadas neste estudo baseiam-se na problemática relativa à técnica de WDXRF em análises de amostras geológicas. Nesse caso, o refinamento da pesquisa foi levado em consideração à eliminação de outras palavras-chave (*EDXRF*, *EDS*, *energy dispersive*, *LIBS*, *stainless*, *cell*, *portable*, *alloys*, *polymer*, *bio*, *biological*, *human*, *liquid e oil*) que poderiam influenciar nos resultados da pesquisa. Resultados esses que estão dispostos na Tabela 1.

Tabela 1 – Número de citações por palavras-chave pesquisadas

Palavras-chave	Número de Citações	
	Total	2014-2018
"matrix effect"	97	34
"spectral interference"	28	13
"size effect"	13	1
"mineralogical effect"	6	1

Observa-se que diante do exposto pela Tabela 1 o número de citações que abordam cada um dos assuntos é relativamente escasso no meio acadêmico. Por isso a importância de se realizar um apanhado bibliográfico sobre as



dificuldades bem como as resoluções disponíveis para a técnica analítica de WDXRF.

### **3. Efeitos mineralógicos e de tamanho das partículas**

Os problemas de interferência relacionados aos efeitos da homogeneidade sobre a granulometria das partículas, bem como, da mineralogia são fatores que podem influenciar significativamente os resultados das análises quantitativas em materiais geológicos (JANSSENS, 2004; MARKOWICZ, 2008; NAGATA; BUENO; PERALTA-ZAMORA, 2001).

Uma amostra sendo homogênea significa que ao ser incidida por raios X primários, emitirá raios X secundários (radiação fluorescente), cujas intensidades de linha espectral representam todos os elementos presentes de forma homogeneamente distribuída em suas devidas proporções de concentração (BERTIN, 1975).

A intensidade dos raios X característicos emitidos de uma amostra também é afetada por sua granulometria, ou seja, quanto menores forem as partículas presentes em uma amostra, melhor será a distribuição da radiação incidente e maior será a intensidade dos raios X de fluorescência emitidas. Por exemplo, caso duas amostras tenham suas partículas quimicamente idênticas, porém forem diferentes em sua granulometria, então as intensidades fluorescentes emitidas podem diferir completamente (MÜLLER, 1972). A diferença na granulometria presente em uma amostra também poderá promover um efeito de sombreamento das partículas maiores sobre as partículas menores, fazendo com que aconteça uma má distribuição dos raios X incidentes (NAGATA; BUENO; PERALTA-ZAMORA, 2001).

Quanto aos efeitos mineralógicos, basicamente ocorrem quando o analito de interesse está presente em duas ou mais fases mineralógicas numa amostra, devido a esse fato o analito possui diferentes coeficientes de absorção para sua linha espectral (BERTIN, 1975).

Os efeitos granulométricos sobre as amostras acima descritos podem ser

contornados através de processos de trituração, peneiramento e posterior homogeneização (NAGATA; BUENO; PERALTA-ZAMORA, 2001). Já no caso dos efeitos mineralógicos, após essa mesma sequência de tratamentos poder-se-á utilizar um processo de fusão para eliminar tais efeitos (MÜLLER, 1972).

Quanto às técnicas de preparação de amostra, a bibliografia recomenda que, para a análise dos elementos maiores (concentrações superiores a 1%) utiliza-se o método de preparação em pastilhas fundidas. No caso de análises para os elementos traço, utiliza-se a preparação em pó prensado (JAGOUTZ; PALME, 1978; KLEIN; DUTROW, 2012; SKOOG et al., 2005).

O efeito de diluição promovido pelo fundente acarreta na eliminação dos problemas relativos (ou pelo menos os tornam negligenciáveis) em relação aos efeitos mineralógicos, entretanto, esse procedimento acaba prejudicando os limites de detecção devido aos efeitos do aumento da radiação de fundo (background) decorrente dos efeitos de espalhamento. Além disso, o método de preparação em pastilhas fundidas poderá acarretar em perdas dos elementos com tendência à volatilização. No caso em que o interesse for à análise de traços, a preparação em pó prensado é recomendada, devido ao efeito da intensidade do background ser em menor grau, a sensibilidade analítica é mais elevada. Vale mencionar que a técnica de preparação em pó prensado é mais barata e rápida (contudo, geralmente utiliza-se mais quantidade de amostra) que a preparação por pastilha fundida (JANSSENS, 2004; KLEIN; DUTROW, 2012; SCHMELING; RENÉ E. VAN GRIEKEN, 2002; SCHRAMM; DZIERZAWA, 2006).

### **4. Interferência espectral**

A interferência espectral ou sobreposição de linha espectral (*line overlaps*) ocorre quando linhas espectrais de dois (ou mais) elementos presentes na amostra estão tão próximas uma da outra que não conseguem ser resolvidas pelo detector do espectrômetro (MARKOWICZ, 2008; POTTS, 1992).

O problema de interferência espectral na técnica de WDXRF pode ser solucionado, sempre que possível, pela escolha de outra

linha espectral do analito de interesse (obviamente essa linha alternativa deve ser livre de interferentes e com sensibilidade suficiente para construção de uma curva analítica para esse elemento). Outra forma bastante usual para a correção da interferência espectral é a utilização de pacotes computacionais que levam em conta, em seu algoritmo de calibração, as intensidades medidas do elemento interferente em relação às intensidades medidas do analito de interesse (ASTM, 1999; PANALYTICAL, 2010).

Uma simplificação do cálculo da concentração corrigida da interferência espectral é mostrada na equação 1, que trata da análise de regressão das concentrações do analito. Essa interferência espectral é corrigida quando levado em conta que são conhecidas (uma vez que são utilizados materiais de referência) as concentrações do analito e de seu elemento interferente (ASTM, 1999).

$$C_i = a_0 + a_1 I_i + a_2 I_j \quad (1)$$

$C_i$  = concentração do analito;  $a_0$ ,  $a_1$ ,  $a_2$  = constantes;  $I_i$  = intensidade líquida medida do analito;  $I_j$  intensidade líquida medida do interferente.

Uma vez determinadas as constantes  $a_0$ ,  $a_1$ ,  $a_2$  pela regressão linear múltipla (MLR) a equação 1 poderá ser rearranjada sob a forma:

$$C_i = a_0 + a_1 [I_i + (a_2/a_1) I_j] \quad (2)$$

O termo  $a_2/a_1$  da equação 2 é chamado de fator de correção da sobreposição de linhas (*line overlap correction factor*). Por fim, com os valores das constantes obtidas inicialmente pela MLR e os valores medidos das intensidades das linhas características da amostra é possível obter a concentração do analito corrigida do efeito da interferência espectral.

## 5. Efeito de matriz

Em alguns casos, a excitação fluorescente de um elemento não resulta apenas da absorção da radiação primária proveniente do tubo de raios X, mas também da radiação fluorescente originária de outros elementos presentes na amostra (MÜLLER, 1972).

Quando um feixe de raios X se propaga através de uma amostra, sua

intensidade poderá ser modificada por efeitos causados pelos elementos presentes em sua matriz, coexistentes com a geração de raios X característicos, são eles: a absorção secundária (*absorption*) e o efeito de realce (*enhancement*) devido à emissão secundária (ARAI, 2006). Dessa forma os efeitos de realce e atenuação tendem a afetar a leitura das intensidades dos elementos afetados, no caso do realce a intensidade medida pelo detector será aumentada e o inverso acontece com efeito de atenuação onde a intensidade medida será reduzida (ROUSSEAU, 2006).

O efeito de matriz pode ser mitigado ou mesmo eliminado, através de métodos matemáticos e ou estatísticos. De acordo com a literatura os principais métodos utilizados são: os de coeficiente de influência empíricos, parâmetros fundamentais e os métodos quimiométricos de calibração multivariada (LU et al., 2010; MARTI, 1962; ROUSSEAU, 2006). Nesse presente artigo serão explanados os métodos de coeficiente de influência empíricos e parâmetros fundamentais, métodos esses disponíveis em pacotes computacionais do equipamento de WDXRF.

### 5.1. Métodos de correção do efeito de matriz

#### 5.1.1. Coeficientes de Influência Empíricos (CIE)

É um método de correção do efeito de matriz baseado nas relações empíricas entre as taxas de contagem dos fótons de raios X emitidos com as concentrações de amostras padrão (JANSSENS, 2014).

Os coeficientes de influência empíricos (coeficientes alfa) são obtidos experimentalmente por regressão linear múltipla (MLR), utilizando-se materiais de referência cujos elementos a serem medidos são conhecidos e devem cobrir a faixa de concentração de interesse da análise (ASTM, 2007; WANG; ZHAO; KOWALSKI, 1990).

Rousseau (2006) recomenda que seja empregado o algoritmo (equação 3) proposto por Lachance e Trail (1966), uma vez que os outros algoritmos existentes apresentam algum tipo de restrição ou são pouco precisos. Esse algoritmo pode ser baseado em termos de concentrações ou em termos de intensidades de seus elementos. As equações geradas pelos

algoritmos descritos abaixo, podem ser simultaneamente resolvidas através de pacotes computacionais.

$$C_i = C_{oi} + m_i I_i \left( 1 + \sum_j^n \alpha_{ij} C_j \right) \quad (3)$$

Caso se tenha realizado a correção de background do analito de interesse a equação 4 tornar-se:

$$C_i = m_i I_i \left( 1 + \sum_j^n \alpha_{ij} C_j \right) \quad (4)$$

Analogamente, em termos das intensidades o algoritmo obtém-se:

$$C_i = m_i I_i \left( 1 + \sum_j^n \alpha_{ij} I_j \right) \quad (5)$$

$i$  = subscrito do analito;  $j$  = subscrito que representa outros elementos pertencentes à matriz;  $n$  = subscrito que representa o número total de elementos de interesse pertencente à matriz;  $C_i$  = concentração do analito;  $C_{oi}$  = concentração equivalente de background do analito;  $C_j$  = concentração de um elemento  $j$  da matriz;  $I_i$  = intensidade líquida de pico do analito  $i$ ;  $I_j$  = intensidade líquida de pico do analito  $j$ ;  $n$  = número de elementos;  $m_i$  = coeficiente angular de calibração do analito  $i$ ;  $\alpha_{ij}$  = coeficiente alfa (coeficiente de influência) de  $j$  em  $i$  num modelo de concentração ou intensidade.

As suposições básicas para esse modelo são de que a amostra é homogênea, com espessura infinita (não há transmitância dos raios X incidentes, pois os mesmos são completamente absorvidos), de superfície plana e que os raios X incidentes podem ser descritos por um único comprimento de onda médio (CRISS; BIRKS, 1968).

Desde que não se tenham modificações na preparação de amostra, faixa de concentração de analitos e condições instrumentais, os coeficientes empíricos e a calibração por eles determinadas só precisam ser calculados uma única vez. Embora seja necessário o uso de amostras monitoras para a correção da curva de calibração (*drift correction*) uma vez que o próprio tubo e o detector do equipamento de XRF se degradam ao longo do tempo (BROUWER, 2010; ROUSSEAU, 2004).

Uma desvantagem desse método é a necessidade de uma quantidade razoavelmente alta de padrões de referência. Sendo recomendada nesse caso, a utilização de no mínimo 2 ( $N + 1$ ) padrões referência, onde  $N$  é o número de elementos a serem determinados ou idealmente três ou mais padrões para cada grau de liberdade utilizado (JENKINS et al., 1999; PANALYTICAL, 2010; ROUSSEAU, 2006).

### 5.1.2. Parâmetros fundamentais (PF)

É um método de correção do efeito de matriz baseado no cálculo das intensidades teóricas dos elementos presentes da amostra. Diferentemente do método dos coeficientes de influência empíricos, que considera o espectro incidente possa ser descrito por um único comprimento de onda médio, o método dos parâmetros fundamentais emprega toda a distribuição espectral primária (policromática). Nesse caso, o efeito de absorção da matriz e de fluorescência secundária (enriquecimento) entra para o cálculo da composição de cada analito por meio de cálculos iterativos complexos que são realizados por pacotes computacionais. A expressão da equação 6 é uma equação simplificada dessa relação que fora inicialmente desenvolvida por Sherman (1955), pois ela leva em conta as considerações de que a amostra seja homogênea, com espessura infinita, que sua superfície seja plana e especialmente de que o feixe primário incidente seja monocromático (BERTIN, 1975; CRISS; BIRKS, 1968; LEYDEN; GILFRICH, 1988; PANALYTICAL, 2010).

$$I_i = I_0 \omega_i g_L \frac{r_i - 1}{r_i} \frac{d\Omega}{4\pi} \frac{C_i \mu_i(\lambda_{pri}) \csc \varnothing}{\mu_M(\lambda_{pri}) \csc \varnothing + \mu_M(\lambda_i) \csc \psi} \quad (6)$$

Os parâmetros dessa expressão matemática são definidos como:  $i$  = subscrito do analito;  $I_i$  = Intensidade da linha espectral do analito;  $I_0$  = Intensidade do feixe primário com comprimento de onda efetivo  $\lambda_{pri}$ ;  $\lambda_{pri}$  = Comprimento de onda efetivo do raio X primário;  $\lambda_i$  = Comprimento de onda da linha espectral do analito;  $\omega_i$  = Rendimento fluorescente do analito;  $g_L$  = constante proporcional dependente do aparelho;  $r_i$  =



razão de borda de absorção (edge) do analito;  $C_i$  = Concentração do analito;  $d\Omega$  = Valor fracionário dos raios X fluorescentes que são direcionados ao detector;  $\mu_M(\lambda_{pri})$  = Coeficiente de absorção de massa da matriz para  $\lambda_{pri}$ ;  $\mu_M(\lambda_L)$  = Coeficiente de absorção de massa da matriz para a linha de analito  $\lambda_L$ ;  $\phi$  = Ângulo de incidência do feixe de raios X primário;  $\psi$  = Ângulo de saída do feixe fluorescente.

Por fim, há de se considerar que tanto os parâmetros fundamentais quanto os métodos dos coeficientes de influência empíricos, devem ser baseados nas intensidades líquidas da linha espectral do analito, ou seja, em intensidades já corrigidas de interferências espectrais e do efeito da radiação de fundo ou background (BECKHOFF et al., 2006; ROUSSEAU, 2013).

## 6. Aplicações da técnica de WDXRF em amostras geológicas

As amostras geológicas, que compreendem as rochas, solos e sedimentos, são comumente classificadas quanto a sua concentração, em elementos maiores cuja concentração varia em óxidos de 1 a 100%, em menores de 0,1 a 1% e elementos traços de 1 a 1000 ppm. Como mencionado anteriormente, a XRF é capaz de analisar esses níveis de concentrações com alta eficiência. Contudo, existe uma série de procedimentos que devem ser realizados e que dependem do objetivo analítico inicialmente proposto.

A utilização da técnica de WDXRF leva em conta o tipo de matriz geológica, os elementos de interesse, e seus interferentes, a serem analisados (maiores, traços, leves, pesados, voláteis e etc.), a preparação de amostras, as configurações do equipamento em relação à sensibilidade ótima de cada elemento (tensão, corrente, cristal difrator, detector, filtros e etc.) e a avaliação do uso das técnicas de correção do efeito matriz.

No tocante aos métodos de correção do efeito matriz na WDXRF, mencionados neste trabalho, existe a literatura menciona uma ressalva importante em relação a sua utilização em análises de elementos traços.

É que se faz necessária uma determinação completa de todos os elementos maiores presentes na amostra de interesse, mesmo que não sejam objetos do estudo proposto. A explicação está no fato de que os softwares de análise de WDXRF utilizam algoritmos de análises preditivos. A premissa dos algoritmos é trabalhar com a soma dos elementos maiores para obter a concentração ideal de 100% dos elementos presentes na amostra. Além disso, no caso de análises em pastilhas fundidas a perda ao fogo também deve ser levada em consideração. Caso seja utilizada uma matriz similar na construção da curva de calibração, conhecida como calibração empírica, a determinação de todos os elementos presentes na amostra pode ser prescindível (PANALYTICAL, 2010; ROUSSEAU; WILLIS; DUNCAN, 1996; ROUSSEAU, 2006; SMOLIŃSKI; STEMPIŃ; HOWANIEC, 2016).

Por fim, na Tabela 2 são citadas algumas literaturas mostrando o emprego de métodos de correção do efeito matriz dos coeficientes influência empíricos (CIE), parâmetros fundamentais (PF), bem como a não utilização da correção com a aplicação da calibração empírica (CE) na técnica de WDXRF para elementos traços em matrizes de origem mineral. Nota-se que esses métodos podem ser aplicados em diferentes matrizes minerais e elementos com diferentes concentrações. Além disso, a maior parte dos trabalhos consultados utiliza a preparação em pastilhas prensadas para análise de elementos traços, com algumas exceções (por exemplo, ter pouca amostra disponível).

## 7. Conclusão

Este trabalho mostrou que os problemas relacionados à técnica de WDXRF devem ser levados em consideração no desenvolvimento de metodologias quantitativas, especialmente para determinação da concentração de elementos traços. Dentre as variáveis estão os efeitos negativos causados pela granulometria e efeitos mineralógicos da



amostra. Nesse caso, a etapa de preparação das amostras é crucial para reduzir ou mesmo eliminar esses problemas. Em relação à interferência espectral, que é um problema que pode ser originado devido à falta de capacidade de resolução espectral do

equipamento, é recomendada a utilização de uma linha espectral alternativa quando possível, ou em último caso, a correção da interferência espectral deverá ser realizada por meio de recursos computacionais.

Tabela 2 – Artigos relacionados às análises de elementos traços em diversas matrizes geológicas

Matriz	Analito	Método		Referência
		Preparação	Correção	
Rochas Carbonatadas	U, S, V, Cu, Zn, Sr, Mo e Ce	Prensada	CE	(SARBAJNA, 2013)
komatiito	Sc, V, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Ba, Pb e Th	Prensada	CE	(VISWANATHAN; RAO; MAHABALESWAR, 2013)
Silicatos	Y	Prensada	CE	(GÁSQUEZ et al., 1997)
Rochas Diversas	Cs, Ba, La, Ce, Nd e Ta	Prensada	CIE	(SUVOROVA; KHUDONOGOVA; REVENKO, 2017)
Silicatos	Ba, Cr, Cu, Hf, La, Nb, Ni, Pb, Rb, Sr, Ta, Th, U, Y, Zn e Zr	Fundida	CIE	(KRISHNA; KHANNA; MOHAN, 2016)
Sedimento	Ba, Co, Cr, Ga, Hf, Pb, Rb, S, Sr, Th, V, Y, Yb, Zn e Zr	Prensada	CIE	(YONGQIANG; XIUHONG, 2014)
Solos e Sedimentos	As, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Ga, Mo, Nb, Ni e Pb	Prensada	CIE	(ZAMBELLO; ENZWEILER, 2002)
Minério de Ferro	V	Prensada	PF	(LANKOSZ et al., 1986)
Rochas Diversas	Rb, Sr, Ba	Fundida	PF	(BORKHODOEV, 2002)
Rocha Vulcânica	V, Sc, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Ba, La, Ce, Pb, Th e U	Prensada	PF	(TURHAN et al., 2017)
Sedimento	S, Zn e Pb	Prensada	PF	(GARCÍA; MUÑOZ-VERA, 2015)
Silicatos	Sc, V, Cr, Ni, Cu, Zn, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Ba, La, Ce, Nd e Pb	Fundida	PF	(MORI; MASHIMA, 2005)

Os recursos computacionais também são utilizados para solução dos problemas relacionados aos efeitos de matriz e estes podem ser reduzidos com a aplicação de métodos matemáticos e/ou estatísticos, mais especificamente: os métodos de coeficiente de influência empíricos (CIE) e parâmetros fundamentais (PF). Por fim, apesar de ser árdua a tarefa da calibração do equipamento de WDXRF, os resultados das determinações das concentrações dos elementos são confiáveis e as curvas de calibração obtidas podem ser usadas por longos períodos.

## 8. Referências

ARAI, T. Introduction. In: BECKHOFF, B. et al.

(Eds.). **Handbook of Practical X-Ray Fluorescence Analysis**. 1. ed. Berlin: Springer, 2006. p. 1–26.

ASTM. **Standard Practice for Correction of Spectral Line Overlap in Wavelength Dispersive X-Ray Spectrometry (E 1622 – 94)**, 1999.

ASTM. **Standard Guide for Correction of Interelement Effects in X-Ray Spectrometric Analysis**. ASTM International, p. 12, 2007.

BECKHOFF, B. et al. **Handbook of Practical X-Ray Fluorescence Analysis**. 1. ed. Berlin: Springer, 2006.

BERTIN, E. P. **Principles and Practice of X-Ray Spectrometric Analysis**. 2. ed. Boston,



MA: Springer US, 1975.

BORKHODOEV, V. Y. Accuracy of the fundamental parameter method for x-ray fluorescence analysis of rocks. **X-Ray Spectrometry**, v. 31, n. 3, p. 209–218, 2002.

BROUWER, P. **Theory of XRF**. 3. ed. Almelo: PANalytical B.V., 2010.

CRISS, J. W.; BIRKS, L. S. Calculation methods for fluorescent x-ray spectrometry. Empirical coefficients versus fundamental parameters. **Analytical Chemistry**, v. 40, n. 7, p. 1080–1086, 1968.

GARCÍA, G.; MUÑOZ-VERA, A. Characterization and evolution of the sediments of a Mediterranean coastal lagoon located next to a former mining area. **Marine Pollution Bulletin**, v. 100, n. 1, p. 249–263, 2015.

GÁSQUEZ, J. A. et al. Correction of Line Interference in X-Ray Fluorescence Trace Analysis. Application to Yttrium Determination in Silicate Rocks. **X-Ray Spectrometry**, v. 26, n. 5, p. 272–274, 1997.

HARZING, A. W.; ALAKANGAS, S. Google Scholar, Scopus and the Web of Science: a longitudinal and cross-disciplinary comparison. **Scientometrics**, v. 106, n. 2, p. 787–804, 2016.

HELSEN, J. A.; KUCZUMOW, A. Wavelength-Dispersive X-ray Fluorescence. In: GRIEKEN, R. E. VAN; MARKOWICZ, A. A. (Eds.). **Handbook of X-ray Spectrometry**. 2. ed. New York: Marcel Dekker, 2002. p. 110–212.

JAGOUTZ, E.; PALME, C. Determination of trace elements on small geological samples fused in lithium tetraborate with x-ray fluorescence spectrometry. **Analytical Chemistry**, v. 50, n. 11, p. 1555–1558, set. 1978.

JANSSENS, K. Chapter 4 X-ray based methods of analysis. In: JANSSENS, K.; RENÉ E. VAN GRIEKEN (Eds.). **Comprehensive Analytical Chemistry**. 42. ed. Amsterdam: Elsevier, 2004. p. 129–226.

JANSSENS, K. X-ray Fluorescence Analysis. In: GAUGLITZ, G.; MOORE, D. S. (Eds.). **Handbook of Spectroscopy**. 2. ed. Weinheim: Wiley, 2014. p. 451–506.

JENKINS, R. et al. **X-Ray Fluorescence Spectrometry**. 2. ed. New York: Wiley, 1999.

v. 152

KLEIN, C.; DUTROW, B. **Química dos Cristais de Silicatos Formadores de Rochas**. 23. ed. Porto Alegre: Bookman, 2012.

KRISHNA, A. K.; KHANNA, T. C.; MOHAN, K. R. Rapid quantitative determination of major and trace elements in silicate rocks and soils employing fused glass discs using wavelength dispersive X-ray fluorescence spectrometry. **Spectrochimica Acta - Part B Atomic Spectroscopy**, v. 122, p. 165–171, 2016.

LANKOSZ, M. et al. Correction of interelement effects in x-ray fluorescence analysis of iron ore. **International Journal of Radiation Applications and Instrumentation. Part**, v. 37, n. 12, p. 1205–1207, 1986.

LEYDEN, D. E.; GILFRICH, N. L. Development and comparison of fundamental parameters software for X-ray spectrometry. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, v. 7, n. 9, p. 321–327, out. 1988.

LU, A. et al. [Determination of Cr, Cu, Zn, Pb and As in soil by field portable X-ray fluorescence spectrometry]. **Guang pu xue yu guang pu fen xi = Guang pu**, v. 30, n. 10, p. 2848–2852, 2010.

MARKOWICZ, A. A. Quantification and Correction Procedures. In: POTTS, P. J.; WEST, M. (Eds.). **Portable X-ray Fluorescence Spectrometry: Capabilities for In Situ Analysis**. Cambridge: The Royal Society of Chemistry, 2008. p. 13–36.

MARTI, W. On the determination of the interelement effect in the X-ray fluorescence analysis of steels. **Spectrochimica Acta**, v. 18, n. 12, p. 1499–1504, dez. 1962.

MORI, Y.; MASHIMA, H. X-ray fluorescence analysis of major and trace elements in silicate rocks using 1: 5 dilution glass beads. **Bull. Kitakyushu Mus. Nat. Hist. Hum. Hist., Ser. A**, v. 3, p. 1–12, 2005.

MÜLLER, R. O. **Spectrochemical Analysis by X-Ray Fluorescence**. Boston, MA: Springer US, 1972.

NAGATA, N.; BUENO, M. I. M. S.; PERALTA-ZAMORA, P. G. Métodos matemáticos para correção de interferências espectrais e efeitos interelementos na análise quantitativa por fluorescência de raios-x. **Química Nova**, v.



24, n. 4, p. 531–539, ago. 2001.

PANALYTICAL. **Software SuperQ v.5.** Almelo: PANalytical, 2010.

POTTS, P. J. **A Handbook of Silicate Rock Analysis.** [s.l: s.n.]. v. 53

ROUSSEAU, R. How to Apply the Fundamental Parameters Method to the Quantitative X-ray Fluorescence Analysis of Geological Materials. **Journal of Geosciences and Geomatics**, v. 1, n. 1, p. 1–7, 2013.

ROUSSEAU, R. .; WILLIS, J. .; DUNCAN, A. . Practical XRF calibration procedures for major and trace elements. **X-ray Spectrometry**, v. 25, n. 4, p. 179–189, 1996.

ROUSSEAU, R. M. Some considerations on how to solve the Sherman equation in practice. **Spectrochimica Acta - Part B Atomic Spectroscopy**, v. 59, n. 9, p. 1491–1502, 2004.

ROUSSEAU, R. M. Corrections for matrix effects in X-ray fluorescence analysis-A tutorial. **Spectrochimica Acta - Part B Atomic Spectroscopy**, v. 61, n. 7, p. 759–777, 2006.

SARBAJNA, C. Determination of U, S, V, Cu, Zn, Sr, Mo, and Ce in Carbonate Rocks by Wavelength Dispersive X-Ray Fluorescence Spectrometry and Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry (vol 34, pg 31, 2013). **Atomic Spectroscopy**, v. 34, n. 2, p. 71, 2013.

SCHMELING, M.; RENÉ E. VAN GRIEKEN. Sample Preparation for X-ray Fluorescence. In: MARKOWICZ, A. A.; GRIEKEN, R. E. VAN (Eds.). . **Handbook of X-ray Spectrometry**. 2. ed. New York: [s.n.]. p. 942–989.

WANG, Y.; ZHAO, X.; KOWALSKI, B. R. X-ray fluorescence calibration with partial least-squares. **Applied Spectroscopy**, v. 44, n. 6, p. 998–1002, 1990.

YONGQIANG, W.; XIUHONG, P. Multi-element Determination in Stream Sediment by X-ray Fluorescence Spectrometry. v. 88, p. 1300–1301, 2014.

ZAMBELLO, F.; ENZWEILER, J. Multi-element analysis of soils and sediments by wavelength-dispersive X-ray fluorescence spectrometry. **Journal of Soils and Sediments**, v. 2, n. 1, p. 29–36, 2002.

SCHRAMM, R.; DZIERZAWA, H. Sample Preparation for X-ray Fluorescence Analysis. In: BECKHOFF, B. et al. (Eds.). . **Handbook of Practical X-Ray Fluorescence Analysis**. 1. ed. Berlin: Springer Berlin Heidelberg, 2006. p. 890–898.

SHERMAN, J. The theoretical derivation of fluorescent X-ray intensities from mixtures. **Spectrochimica Acta**, v. 7, n. x, p. 283–306, 1955.

SKOOG, D. A. et al. **Fundamentos de Química Analítica**. 8. ed. São Paulo: Pioneira Thomson Learning, 2005.

SMOLIŃSKI, A.; STEMPIN, M.; HOWANIEC, N. Determination of rare earth elements in combustion ashes from selected Polish coal mines by wavelength dispersive X-ray fluorescence spectrometry. **Spectrochimica Acta - Part B Atomic Spectroscopy**, v. 116, p. 63–74, 2016.

SUVOROVA, D.; KHUDONOGOVA, E.; REVENKO, A. X-ray fluorescence determination of Cs, Ba, La, Ce, Nd, and Ta concentrations in rocks of various composition. **X-Ray Spectrometry**, v. 46, n. 3, p. 200–208, maio 2017.

TURHAN, S. et al. A SURVEY ON ELEMENTAL DISTRIBUTIONS OF. v. 26, n. 3, p. 2087–2092, 2017.

VISWANATHAN, S.; RAO, K.; MAHABALESWAR, B. Wavelength-dispersive X-ray fluorescence spectrometric determination of Sc, V, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Ba, Pb, and Th in komatiites. **Journal of the Geological Society of India**, v. 82, n. 6, p. 621–627, 2013.