

## DETERMINAÇÃO DE METAIS TÓXICOS EM ARGILOMINERAIS POR ESPECTROMETRIA DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X (WDXRFS)

Marcos A. Scapin<sup>\*</sup>, Valdirene O. Scapin<sup>\*\*</sup>, Vera L. R. Salvador<sup>\*\*\*</sup>, Nelson B. Lima<sup>\*\*\*\*</sup>, Marlene S. M. Flues<sup>\*\*\*\*\*</sup> e Ivone M. Sato<sup>\*\*\*\*\*</sup>

Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - IPEN-CNEN/SP

Postal 11049

05422-970, São Paulo, Brasil

\* e-mail: [mascapin@net.ipen.br](mailto:mascapin@net.ipen.br)

\*\* e-mail: [voscapin@net.ipen.br](mailto:voscapin@net.ipen.br)

\*\*\* e-mail: [vsalvado@net.ipen.br](mailto:vsalvado@net.ipen.br)

\*\*\*\* e-mail: [nblima@net.ipen.br](mailto:nblima@net.ipen.br)

\*\*\*\*\* e-mail: [mflues@net.ipen.br](mailto:mflues@net.ipen.br)

\*\*\*\*\* e-mail: [imsato@net.ipen.br](mailto:imsato@net.ipen.br)

### RESUMO

A presença dos elementos Mn, Cr, Co, Ni, Cu, As, Se, Cd e Pb entre outros tem despertado grande interesse, pois são freqüentemente encontrados em materiais ambientais, tais como solos, sedimentos e águas. A emissão desses metais pode ser atribuída a fontes como indústrias, usinas termoelétricas, ocupação urbana e outras.

O estudo da contaminação dos solos e sedimentos por metais tóxicos é importante para a preservação e conservação desses recursos, uma vez que o solo é um componente chave do ecossistema para o crescimento das plantas, degradação e reciclagem da biomassa morta.

Desenvolveu-se um método para a determinação dos elementos citados acima, em argilominerais, utilizando-se a técnica de Espectrometria de Fluorescência de Raios X por Dispersão de Comprimento de Onda (WDXRFS) e empregando-se o método dos parâmetros fundamentais (FP). Este método permite calcular as intensidades fluorescentes teóricas a partir das intensidades medidas dos elementos presentes na amostra, utilizando-se da sensibilidade instrumental.

As amostras foram preparadas através da extração de precipitados por meio de desagregação física e posterior deposição por gravidade sobre substrato de quartzo, obtendo-se um filme fino.

A preparação de amostra na forma de filme fino praticamente elimina os efeitos de matriz e o método de Parâmetros Fundamentais dispensa o uso de curvas de calibração individuais, o qual torna a análise mais rápida.

O limite de determinação para o método desenvolvido é 1 µg/g, a exatidão é inferior a 10% e a precisão variou entre 0,3 a 2,4%..

## I. INTRODUÇÃO

O objetivo deste trabalho foi determinar metais tóxicos em argilominerais, propriamente na fração argila, que é obtida após processo de extração apresentado posteriormente. Esse material pode favorecer ou não a dispersão dos metais tóxicos no solo, dependendo de sua composição química.

Os argilominerais são aluminosilicatos hidratados com estrutura em camadas. Alguns outros tipos de minerais podem ocorrer na faixa granulométrica  $< 2\mu\text{m}$ , principalmente hidróxidos de Fe-Al e zeólitas. Estes minerais apresentam propriedades semelhantes às dos argilominerais quando na mesma fração granulométrica. Os argilominerais são os minerais mais abundantes da superfície da crosta terrestre, sendo formados pelo intemperismo de silicatos e constituindo a parte importante de solos, de rochas sedimentares continentais e de sedimentos de fundo oceânico.

A determinação precisa do tipo de argilomineral presente numa amostra representa um desafio analítico, que não pode ser resolvido com uma única análise, portanto após quantificação dos elementos presentes emprega-se outros métodos como difratometria de raios X, análises termodiferencial e termogravimétrica; além desses métodos são usados também a microscopia eletrônica de transmissão de varredura, absorção de infravermelho e espectrometria Mössbauer.

A técnica de espectrometria de fluorescência de raios X por dispersão de comprimento de onda (WD-XRFS) mostra-se eficiente na determinação dos elementos em argilominerais por apresentar características como rapidez nas análises multielementares e alta precisão e exatidão nos resultados.

A determinação dos elementos Cr, Mn, Co, Ni, Cu, As, Se, Cd e Pb foi realizada empregando o método de Parâmetros Fundamentais (FP), [1] em que foi obtida a curva de sensibilidade do equipamento (Figura 1).

O método consiste em calcular a intensidade teórica para os elementos químicos a partir de amostra de composição conhecida, (cuja composição podendo ser próxima ou não da amostra a ser analisada), submetida aos parâmetros instrumentais bem definidos como excitação do tubo de raios X e geometria óptica.

Relacionando-se a intensidade fluorescente teórica calculada e a intensidade fluorescente medida para cada elemento químico, pode-se obter uma curva de sensibilidade do equipamento e assim determinar a composição dos argilominerais e as impurezas.

## II. PARTE EXPERIMENTAL

Cálculo da Intensidade Fluorescente de Raios X Teórica. O método de Parâmetros Fundamentais foi apresentado em

1955 por Sherman [2] e passando por modificações em 1966 por Shiraiwa e Fujino [3]. Nestes últimos algoritmos foi introduzida uma correção para a radiação fluorescente secundária, devido ao advento dos modernos computadores, que possibilitaram cálculos mais refinados. Em 1968, Criss and Birks [4] conseguiram quantificar matematicamente a intensidade fluorescente em termos de parâmetros físicos fundamentais e parâmetros instrumentais, que são as bases para as correções do efeito da matriz. As maiores dificuldades encontradas referem-se às expressões que constavam de integrais múltiplas, laboriosas de serem resolvidas na prática. Outra dificuldade consistia também na obtenção do espectro primário do tubo de raios X com precisão. A partir de 1977, o método começou a ser utilizado para filmes finos e atualmente é utilizado para qualquer tipo de amostra.

O cálculo da intensidade fluorescente de raios X teórica baseia-se nos seguintes critérios [5]:

- todos elementos devem estar uniformemente distribuídos na amostra;
- a intensidade fluorescente característica é geralmente proporcional à concentração;
- os efeitos de intensificação ou absorção da matriz podem ser calculados usando-se o coeficiente de absorção de massa;
- a intensidade fluorescente de raios X proveniente da amostra é dependente da configuração do equipamento e das condições de medida.

Dessa forma, a intensidade fluorescente teórica é calculada por meio de relações matemáticas que levam em conta o coeficiente de absorção de massa, rendimento de fluorescência, coeficiente de absorção fotoelétrica, barreira de absorção, tensão aplicada ao tubo de raios X e a eficiência do equipamento.

Sensibilidade do Equipamento. A sensibilidade é uma função do sistema óptico do equipamento, da eficiência de reflexão do cristal analisador, da eficiência das contagens do detector e varia para cada elemento químico.

A curva de sensibilidade do equipamento é obtida utilizando-se a relação entre a intensidade fluorescente medida e a teórica em função de cada elemento químico. Para tanto, são utilizadas amostras puras de composição química bem conhecida e do programa de software de Parâmetros Fundamentais instalado no espectrômetro.

Na Figura 1 é mostrada a curva de sensibilidade obtida experimentalmente para o espectrômetro de fluorescência de raios X da Rigaku, modelo RIX 3000.

As condições de medidas foram: tubo de raios X (Rh – 3kW); excitação 50mA e 50kV; colimador grosso (450 $\mu\text{m}$ ), cristal analisador (LiF-200) e utilização de uma amostra padrão de Gabro (JGb-1) da Geological Survey of Japan.

Preparação das Amostras. As amostras foram preparadas na forma de filme fino, pó suportado sobre substrato de quartzo; esta preparação é normalmente usada para análises por difração de raios X [7]. Na determinação dos elementos pela técnica de fluorescência de raios X, foram necessárias

algumas modificações, cujo procedimento é apresentado abaixo:

- Pesa-se cerca de 30g de amostra;
- Transfere-se para almofariz de porcelana e adiciona-se 150ml de solução de hexametáfosfato de sódio  $5.10^{-8}$  M;
- Tritura-se levemente com pistilo de borracha;
- Transfere-se o sobrenadante para uma proveta de 1000ml;
- Repete-se o processo até que se atinja aproximadamente 900ml da proveta;
- Completa-se o volume à 1000ml;
- Agita-se;
- Repousa-se por 2 horas;
- Retira-se uma alíquota de 20ml com pipeta volumétrica numa altura de 10cm;
- Transfere-se o volume pipetado para um bequer de 25ml já contendo a lâmina de quartzo (limpa com álcool);
- Tapa-se com vidro relógio e deixa-se evaporar a temperatura ambiente até secar.

Na avaliação do método, este procedimento foi aplicado para as amostras certificadas de basalto (JB-3 e JB-2) da Geological Survey of Japan (GSJ).

### III. RESULTADOS E CONCLUSÕES

A dificuldade de se trabalhar com a fração argila em amostras de solo consiste na obtenção de uma pequena quantidade da amostra para análises químicas após o processo de separação.

O método desenvolvido permite uma determinação multielementar, utilizando uma pequena quantidade de massa (ao redor de 50mg).

A homogeneidade e granulometria da amostra, requisitos importantes na técnica de fluorescência de raios X, também são obtidos satisfatoriamente, uma vez que o material depositado encontra-se na faixa  $< 2\mu\text{m}$ .

Este método de preparação de amostra apresenta uma vantagem em relação aos métodos usuais como pastilha prensada e disco fundido por não apresentar fator de diluição, mostrando-se extremamente desejável para a determinação dos elementos presentes no nível de traço.

Na Tabela 1 encontram-se relacionados os teores certificados e os obtidos para as amostras padrão de Basalto JB-3 e JB-2 da GSJ.

A precisão do método foi calculada em termos de coeficiente de variação percentual e a exatidão em função do erro relativo percentual, constantes na Tabela 2.

A determinação dos elementos Cr, Mn, Co, Ni, Cu, As, Se, Cd e Pb por Método de Parâmetros Fundamentais na fração argila apresentou uma excelente precisão, cujos valores situaram-se entre 0,3 a 0,9% em termos de

coeficiente de variação percentual. Exceto para a determinação de Co na amostra JB-3 que apresentou um valor de 2,4%.

A exatidão do método variou entre 0,1 a 6,3% em termos de erro relativo percentual. Os resultados mostram a ausência de erro sistemático, indicando uma extração integral da fração argila.

Os resultados demonstram a eficiência do método de Parâmetros Fundamentais para a determinação dos elementos na fração argila em amostras de solo.

**TABELA 1.** Resultados de análise das amostras JB-3 e JB 2 (GSJ) por Método de Parâmetros Fundamentais

Amostra Elemento	JB-3		JB-2	
	Valor Certificado	Valor Determinado	Valor Certificado	Valor Determinado
	(%)	(%)	(%)	(%)
MnO	0,16	$0,17 \pm 0,01$	0,20	$0,21 \pm 0,01$
	$\mu\text{g/g}$	$\mu\text{g/g}$	$\mu\text{g/g}$	$\mu\text{g/g}$
Cr	60,4	$60,2 \pm 0,2$	27,4	$27,5 \pm 0,2$
Co	36,3	$38,3 \pm 0,9$	39,8	$41,7 \pm 0,2$
Ni	38,8	$37,9 \pm 0,2$	14,2	$14,3 \pm 0,1$
Cu	198	$203 \pm 2$	227	$227 \pm 1$
As	1,66	$1,7 \pm 0,1$	2,98	$2,8 \pm 0,1$
Se	0,08	$< 1$	0,18	$< 1$
Cd	0,082	$< 1$	0,14	$< 1$
Pb	5,5	$5,3 \pm 0,1$	5,4	$5,5 \pm 0,1$

**TABELA 2.** Valores de precisão e exatidão calculados para as amostras certificadas JB-3 e JB-2

Elemento	Precisão (%)		Erro Relativo (%)	
	JB-3	JB-2	JB-3	JB-2
Cr	0,3	0,9	0,3	0,4
MnO	0,3	0,9	6,3	5,0
Co	2,4	0,6	5,5	4,8
Ni	0,5	0,7	2,3	0,7
Cu	0,8	0,5	2,5	0,1
As	0,7	0,3	2,4	6,0
Se	--	--	--	--
Cd	--	--	--	--
Pb	0,5	0,5	3,6	1,9

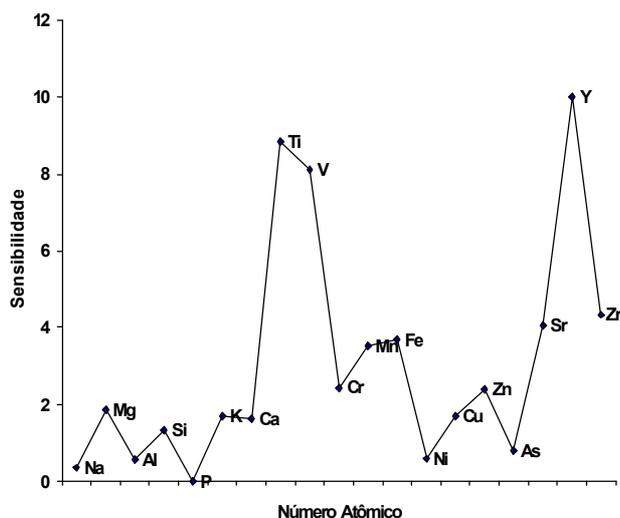


Figura 1. Curva de Sensibilidade

## REFERÊNCIAS

- [1] Kataoka, Y., **Standardless X-ray Fluorescence Spectrometry-Fundamental Parameter Method Using Sensitivity Library**, The Rigaku Journal, vol.6, 33-39, 1989.
- [2] Sherman, J., **The Theoretical Derivation of Fluorescent X-ray Intensities from Mixtures**. Spectrochim. Acta, vol. 7, 283-306, 1955.
- [3] Shiraiwa, T. and Fujino, N., **Theoretical Calculation of Fluorescent X-ray Intensities in Fluorescent X-ray Spectrochemical Analysis**, Jpn. J. Appl. Phys, vol. 5, 886-899, 1966.
- [4] Criss, J. W. and Birks, L.S., **Calculation Methods for Fluorescent X-ray Spectrometry**, Anal. Chem., vol.40, 1080-1086, 1968.
- [5] Lachance, G.R., **Defining and Deriving Theoretical Influence Coefficient Algorithm**, Adv. X-Ray Anal., vol. 31, 471-478, 1988.

[6] Savador, V.L.R.; Sato, I. M.; Scapin Jr, W.S.; Scapin, M. A.; and Imakuma, K. **Chemical Characterization of  $U_3Si_2$  Alloy by WD-XRF Technique Using Fundamental Parameters Method**. 4<sup>th</sup> Meeting on Nuclear Application. Poços de Caldas, MG, 1997.

[7] Moore, D. M. and Reynolds Jr, R. C. **X-ray Diffraction and the Identification and Analysis of Clay Minerals**, Published by Oxford University, New York 10016, 1997.

## ABSTRACT

The presence of toxic elements such as Mn, Cr, Co, Ni, As, Se, Cd and Pb have been awakening great interest, because they are frequently found in environmental materials like soils, sediments and waters. The emission of those metals can be, mainly, attributed to industries, thermoelectrical plants and urban occupation sources.

The study of the contamination of the soils and sediments for toxic metals is important for the preservation and conservation of those resources, once the soil is a component key of the ecosystem for the growth of the plants, degradation and recycling of the dead biomass.

A method for determination of those elements in clay minerals was established. It was used x-ray fluorescence spectrometry and Fundamental Parameters method (FP). This method allows to calculate the theoretical fluorescent intensities from the measured intensities of the elements present in sample, using instrumental sensitivity.

The clay fraction was obtained through mineral desegregation, being deposited by gravity on a quartz substrate.

This kind of sample preparation allows to obtain thin film samples, reducing drastically the matrix effects. The Fundamental Parameters method does not need the single element calibration curves, carrying a very fast analysis.

The method presented an accuracy lower than 10%, a precision between 0.3 to 2.4% and a determination limit at the 1  $\mu\text{g/g}$ .